

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Космінська Юлія Олександрівна

УДК 539.23:538.975; 001.891.573

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.07 – фізика твердого тіла
фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Ю. О. Космінська

Науковий консультант Перекрестов Вячеслав Іванович, доктор технічних наук,
професор

Суми – 2018

АНОТАЦІЯ

Космінська Ю. О. Процеси самоорганізації структурно-морфологічних характеристик та умов формування мікро- і наносистем. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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 з'ясуванню та систематизації механізмів і закономірностей самозбирання низькорозмірних систем Al, Ag, Cu, Ni, Ti та Si в самоорганізованих квазірівноважних стаціонарних умовах конденсації при дії низькотемпературної плазми на ростову поверхню у високочистому інертному середовищі. Основним результатом роботи є вперше сформульована й експериментально реалізована концепція систем повної самоорганізації, сутність яких полягає у взаємозалежних дисипативній самоорганізації квазірівноважних стаціонарних умов конденсації та консервативній самоорганізації росту низькорозмірних структур на підкладці.

Проведено огляд літератури щодо сучасного стану уявлень про процеси структуроутворення конденсатів методами фізичного осадження з газової фази на різних стадіях росту з використанням структурних зонних моделей. Розглянуто відомі методи та механізми формування пористості, самоорганізованого росту мікро- і наноструктур на підкладках та перспективи використання низькотемпературної плазми для реалізації самоорганізованого росту. Показано, що традиційні уявлення про структуроутворення базуються в основному на даних, отриманих при відносно великих пересиченнях осаджуваної пари, а процеси самоорганізації при конденсації слабколетких речовин у квазірівноважних стаціонарних умовах майже не досліджувались.

Для досягнення квазірівноважних стаціонарних умов конденсації в дисертаційній роботі розроблено та запатентовано ряд розпилювальних пристроїв нового типу у вигляді накопичувальних іонно-плазмових систем (НПС) на основі модифікованого магнетронного розпилення на постійному струмі з елементами порожнистого катоду та різною формою розпилювальних мішеней. Реалізовано методику роботи розпилювачів у високочистому інертному середовищі. Такий тип пристроїв є експериментальною реалізацією системи повної самоорганізації. Він дозволяє проводити осадження в прямих і обернених дифузійних потоках розпиленої речовини при безпосередній дії плазми на ростову поверхню, що приводить до зниження енергії десорбції адатомів до ефективного значення, водночас взаємозалежні зміни температури ростової поверхні, потоків речовини та відносного пересичення осаджуваної пари носять самоорганізований характер і мають головним результатом підтримання наднизьких стаціонарних значень відносного пересичення. В роботі вперше запропоновано математичні динамічні моделі самоорганізації квазірівноважних умов на основі аналізу фізичних процесів масоперенесення й балансу енергій, а також стандартної синергетичної схеми. Методом фазової площини при двовимірному й тривимірному представленні фазових портретів показана самоорганізація наднизьких стаціонарних пересичень на рівні $\sim 10^{-5} - 10^{-2}$.

На основі широкого експериментального матеріалу в роботі вперше визначено комплексну систему механізмів і закономірностей самоорганізації структури та морфології мікро- та наноструктур Al, Ag, Cu, Ni, Ti, Si, отриманих на початкових етапах росту та після тривалого осадження при наднизьких значеннях відносного пересичення осаджуваної пари при безпосередній дії плазми на ростову поверхню. Вперше отримано спектр різних високопористих структурних форм конденсатів ієрархічної будови, що виходять за межі традиційних структурних зонних моделей для іонно-плазмового способу переведення речовини

в паровий стан. При систематизації експериментальних результатів 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 відповідає формування тієї чи іншої структурної форми конденсатів. У межах кожної зони зміна технологічних параметрів не виликає зміну типу структуроутворення.

Показано, що самоорганізований ріст мікро- і наноструктур на підкладці відбувається шляхом поатомної конденсації на активних центрах ростової поверхні при реалізації максимально міцних хімічних зв'язків із поверхнею та реалізується за умов підтримання стаціонарності квазірівноважної конденсації. Макроскопічним критерієм стаціонарності є незмінність у часі наднизьких значень пересичення, а мікроскопічним критерієм є стабільність положення критичної енергії E_c в спектрі можливих енергій зв'язку адатомів з ростовою поверхнею. Стаціонарність є невід'ємним наслідком дисипативної самоорганізації в НПС та досягається за рахунок існування області накопичення атомів над поверхнею росту й використання підвищеного тиску робочого газу, при якому внаслідок термалізації звужується розподіл розпилених атомів за кінетичною енергією і посилюється рівномірність напрямків потрапляння атомів із парової фази на поверхню росту.

Проведено дослідження структуроутворення конденсатів Ag, Cu та Ni на початкових етапах росту. Встановлено, що, на відміну від традиційних уявлень про режим Фольмера-Вебера, у типових квазірівноважних умовах при $P_{Ar} = 3 - 10$ Па, $P_w = 3,4 - 28$ Вт, $T = 620 - 653$ К та дії плазми на ростову поверхню у високочистому інертному середовищі спостерігаються такі суттєві відмінності: 1) процеси зародження конденсатів характеризуються псевдоморфним ростом метастабільної аморфної фази на монокристалічних та ізотропних підкладках; так, аморфна фаза Ag формується протягом ~ 1 хв та існує до товщини $\sim 3,5$ нм, після якої відбувається перехід до формування кристалічних острівців; 2) реалізується ієрархічний ріст статистично однорідних систем нанокристалів Cu та Ni розмірами $\sim 20-40$ нм протягом 10-20 хв, в основі самоорганізації форми, розмірів і розміщення яких лежить величина концентрації активних центрів на поверхні підкладки, рівномірність розташування активних центрів вздовж поверхні та Оствальдівське дозрівання в сукупності з неповною термічною акомодациєю.

Встановлено, що при достатньо тривалій конденсації (30 хв – 10 год) квазірівноважне самозбирання дозволяє отримувати тривимірні сітки нанокристалів та високопористі шари різної архітектури, які виходять за межі відомих структурних зонних моделей та визначаються механізмами структуроутворення на основі взаємозалежних структурної та польової селективностей. Формування конденсатів зазначеного типу в умовах прояву структурної селективності зумовлено такою циклічною послідовністю процесів: 1) зародження та зрощування структурних фрагментів без вираженої коалесценції; 2) утворення областей з від'ємною кривизною в місцях зрощування структурних фрагментів, які можна розглядати як сукупність активних центрів для закріплення адатомів; 3) переорієнтація обмежених потоків конденсованої речовини в місця зрощування та повторна гомонуклеація нових структурних фрагментів, для яких повторюються зазначені процеси.

Для Si, Cu та Al експериментально та на основі математичних динамічних моделей показано, що при осадженні іонізованих потоків речовини в квазірівноважних умовах спільна конкурувальна дія електричного поля над ростовою поверхнею, локального розігріву поверхні та ефекту Гіббса-Томсона може служити основою для самоорганізації структурно-морфологічних характеристик конденсатів, а саме острівцевих систем аморфного Si, розвиненої поверхні Si та Cu, що може бути побудована набором еліпсоїдів обертання, та замкненої циклічної об'ємної пористості Al із однаковою формою пор.

Однією із загальних особливостей тривалої квазірівноважної конденсації при $P_{Ar} = 3 - 25$ Па та $P_w = 1,4 - 10,9$ Вт незалежно від типу металу встановлено перехід від атомарно-гладкої до атомарно-шорсткої ростової поверхні при зниженні пересичення. Цей перехід відповідає зміні тангенціального на нормальний ріст кристалів і спостерігається як перехід від огранених форм структурних елементів до округлих. При цьому мінімізується їх вільна енергія та зміщується критична енергія E_c в область більших значень енергії зв'язку адатомів для атомарно-шорсткої поверхні $E_c > E_{(210)}$ для ГЦК-гратки та $E_c > E_{(110)}$ для ГЦУ-гратки. Для спостереження такого переходу експериментально достатньо знизити пересичення шляхом встановлення підкладки з меншим коефіцієнтом теплопровідності при збереженні інших технологічних параметрів. При тривалій конденсації до 4–6 год поступове зниження пересичення внаслідок розігріву поверхневих шарів конденсату Си плазмою зумовлює зародження та ріст видовжених структурних фрагментів.

З метою показати, що представлена концепція повної самоорганізації притаманна не тільки НПС, а носить універсальний характер, було розглянуто формування вуглецевих нанотрубок у катодному конденсаті при плазмово-дуговому синтезі. На основі аналізу літературних даних були сформульовані фізична та математична моделі й показано, що в цьому випадку ріст нанотрубок також має характер самоорганізації, при якій зберігаються наявність малих стаціонарних пересичень $\sim 10^{-2}$ та інші особливості, що говорить на користь механізму росту з відкритим кінцем на основі поатомного закріплення з максимальними sp²-гібридизованими зв'язками, селективно відібраними підвищенням критичної енергії. Подібність селективного синтезу в плазмі магнетронного та дугового розрядів дозволила вперше узагальнити систему факторів, що визначають універсальні самоорганізовані квазірівноважні стаціонарні умови конденсації. До них відносяться наднизьке значення пересичення осаджуваної речовини $\sim 10^{-5} - 10^{-2}$, підтримання постійного значення пересичення у часі та положення критичної енергії зв'язку адатомів з ростовою поверхнею, висока температура ростової поверхні, наявність області накопичення осаджуваної речовини, зниження енергії десорбції адатомів до ефективного значення за рахунок дії фізичних, хімічних або комбінованих фізико-хімічних факторів на поверхню росту.

Результати роботи можуть бути застосовані в широкому спектрі практичних задач. Розвинені в роботі методики отримання мікро- і наносистем можуть бути застосовані для створення каталізаторів, надтонких фільтрів, мембран, елементів сенсорів, паливних комірок, сонячних елементів, систем доставки ліків та розчинів хімічних речовин. Конденсати з розвиненим рельєфом поверхні на основі металів з високою електропровідністю можуть бути застосовані для пристроїв на основі SEIRA та SERS ефектів. При використанні підкладок із упорядкованими активними центрами можна сформувати упорядковані масиви металевих наночастинок для задач наноплазмоніки на основі локалізованого плазмонного резонансу, наномагнетизму, каталізу, детерміністичного синтезу нанотрубок та нанодротів. Отримані конденсати металів можуть бути окислені для отримання пористих окислів для сенсорів та матеріалів з низькою діелектричною проникністю. Методика отримання ультратонкої аморфної фази може бути використана для зниження мінімальної товщини суцільних металевих покриттів на склі та полімерах. Фундаментальні закономірності структуроутворення в квазірівноважних стаціонарних умовах можуть бути застосовані для подальших досліджень з метою з'ясування механізмів селективного росту інших наноструктур типу фулеренів та нанотрубок, для яких ці механізми досі чітко не визначені, або створення нових типів структур шляхом варіації ступеню наближення до рівноваги за допомогою різних фізичних або хімічних процесів. Створені НПС можуть бути застосовані для синтезу як різноманітних мікро- і

наносистем на пласкі підкладки, так і захисних покриттів на внутрішніх поверхнях труб малих діаметрів. Принципи НПС можна використати для створення інших систем повної самоорганізації.

Ключові слова: структуроутворення, самоорганізація, самозбирання, осадження розпиленням, квазірівноважна конденсація, пересичення, пористість, низькорозмірні структури, мікро- та наносистеми, метали, кремній, вуглецеві нанотрубки

Список публікацій здобувача 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. V.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 ростову поверхню // *Металлофізика и Новейшие Технологии* 2016. Т.38, №8. С. 1103-1116.

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

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

5. Perekrestov V. I., **Kosminska Yu. O.**, Korniyushchenko A. S., Mokrenko A. A. Impact of selective processes on Al porous structures formation during self-organized quasi-equilibrium steady-state condensation // *Journal of Porous Materials*. 2013. V.20, N.4. P.967-974.

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

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

8. Olemskoi A. I., Yushchenko O. V., Borisyuk V. N., Zhilenko T. I., **Kosminska Yu. O.**, Perekrestov V. I. Hierarchical condensation near phase equilibrium // *Physica A. Statistical Mechanics and its Applications*. 2012. V.391, N. 11. P. 3277-3284.

9. Perekrestov V. I., **Kosminska Yu. O.**, Mokrenko A. A., Kononenko I. N., Korniyushchenko A. S. Structure formation mechanisms of low-dimensional porous titanium systems condensed under quasi-equilibrium steady-state conditions // *Vacuum*. 2011. V.86, N. 1. P.111-118.

10. Перекрестов В. И., Мокренко А. А., **Косминская Ю. А.**, Рубец Д. И. Формирование развитой поверхности никеля при квазиравновесной стационарной конденсации // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2011. №7. С.65-69. (Perekrestov V. I., Mokrenko A. A., **Kosminskaya Yu. A.**, Rubets D. I. Formation of Nickel Extended Surface upon Quasi-Equilibrium Steady-State Condensation // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2011. V.5, N.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. V.37, N.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. P. 105-115.

13. Перекрестов В. И., Кравченко С. Н., **Косминская Ю. А.**, Кононенко И. Н. Структура конденсатов системы Ni–Cu, полученных при ионном распылении составных стержней // *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. P. 40-53.

15. Dovbeshko G. I., Fesenko O. M., Romanyuk V. R., Perekrestov V. I., **Kosminska Yu. O.**, Kshnyakina S. I. Porous Al and Cu structures as infrared signal enhancers // *Functional Materials*. 2010. V.17, No 1. P.62-66.

16. Perekrestov V. I., Olemskoi A. I., **Kosminska Yu. O.**, Mokrenko A. A. Self-organization of quasi-equilibrium steady-state condensation in accumulative ion-plasma devices // *Physics Letters A*. 2009. V.373, N. 37. P. 3386-3391.

17. Перекрестов В. И., Олемской А. И., Корнющенко А. С., **Косминская Ю. А.** Самоорганизация квазиравновесных систем плазма-конденсат // *Физика твердого тела*. 2009. Т.51, № 5. С.1003-1009. (Perekrestov V. I., Olemskoi A. I., Kornuyshchenko A. S., **Kosminskaya Yu. A.** Self-Organization of Plasma-Condensate Quasi-Equilibrium Systems // *Physics of the Solid State*. 2009. V. 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., Kornuyshchenko A.S., **Kosminskaya Yu. A.** Regularities of Al layer structure formation near phase equilibrium in plasma-condensate system // *Physics of the Solid State*. 2008. V. 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., Kornuyshchenko 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. V. 53, No. 10. P.1364-1370.)

20. Перекрестов В. И., Корнющенко А. С., **Косминская Ю. А.**, Дешин Б. В. Структурообразование слоев меди при околоравновесной стационарной конденсации в накопительных ионно-плазменных системах // *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., Kornuyshchenko A. S., **Kosminskaya Yu. A.** Formation of Nanosystems under Near-Equilibrium Copper Condensation in an Ultrapure Inert Medium // *JETP Letters*. 2007. V.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., Kornuyshchenko A. S., **Kosminskaya Yu. A.** Single Crystal Aluminum Deposit

Formation on Isotropic Substrates by Means of Self-Organized Ion Sputtering // Technical Physics Letters. 2006. V.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 / В. І. Перекрестов, О. А. Мокренко, **Ю. О. Космінська**. № 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 / В. І. Перекрестов, **Ю. О. Космінська**, А. С. Корнющенко. № 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 / В. І. Перекрестов, **Ю. О. Космінська**, А. С. Корнющенко. №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. V.2. 02NTF26 (1-4).

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. V.5, №1. P. 01NTF04 (1-3).

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).

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. Корнющенко А. С., Латышев В. М., **Косминская Ю. А.**, Перекрестов В. И. Формирование 3D структур меди в стационарных условиях квазиравновесной конденсации // 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. **Kosminska Yu. O.**, Natalich V. V., Korniyushchenko A. S., Perekrestov V. I. Synthesis of one-dimensional metallic and carbon structures under near-equilibrium deposition conditions : International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (Lviv, 26-29 August 2015). Lviv, 2015. P. 103.

37. **Kosminska Yu. O.**, Davidenko T. O., Latyshev V. M., Perekrestov V. I. Role of self-organized low supersaturations in carbon nanofibers formation : 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.**, Latyshev 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. **Космінська Ю. О.**, Корнющенко А. С., Латишев В. М., Перекрестов В. І. Формування систем металевих нанокластерів незбалансованим магнетронним розпиленням : тези доповідей 5-тої Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (Одеса, 4-8 червня 2012 р.). Одеса, 2012. С. 143.

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

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

43. **Kosminska Yu. O.**, Mokrenko A. A., Dyoshin V. B., Perekrestov R. V. Self-organization of Cu and Ni nanosystems during quasi-equilibrium condensation at magnetron sputtering : 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. **Косминская Ю. А.**, Мокренко А. А., Дешин В. Б., Перекрестов В. И. Самоорганизация наносистем металлов при конденсации ионно-распыленного вещества вблизи термодинамического равновесия : тезисы II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2010: Беларусь–Россия–Украина» (Київ, 19-22 жовтня 2010 р.). Київ, 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. **Kosminska Yu. O.**, Mokrenko A. A., Dyoshin V. B., Perekrestov V. I. Sputter deposited porous and fractal metal structures produced under quasi-equilibrium conditions : 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. Перекрестов В. И., Олемской О. И., **Космінська Ю. О.**, Корнющенко А. С. Самоорганізація білярівноважної стаціонарної конденсації в накопичувальних іонно-плазмових системах : 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. И., 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 «Еврика-2008» (Львів, 19-21 травня 2008 р.). Львів, 2008. С. С22.

52. Перекрестов В. И., 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, які додатково відображають наукові результати:

56. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: пат. 37359 Україна: МПК С23С 14/35 / В. І. Перекрестов, **Ю. О. Космінська**, О. А. Мокренко, Б. В. Дьошин. № у 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 распылители. 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.

ABSTRACT

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 major result of the thesis is the novel concept of complete self-organization systems that is formulated and experimentally realized for the first time. The concept consists in interdependent dissipative self-organization of quasi-equilibrium steady-state condensation conditions and conservative self-organization of low-dimensional structure growth on substrates.

Modern knowledge on structure formation processes by PVD methods for different growth stages is reviewed with involvement of existing structure zone models. Known techniques and mechanisms of porosity formation, self-organized growth of micro- and nanostructures on substrates and opportunities of using low-temperature plasma for self-organized growth are considered. Traditional ideas on structure formation are shown to be based mainly on data obtained at relatively high supersaturations of deposited vapours. At the same time processes of self-organization at condensation of weakly volatile substances under quasi-equilibrium steady-state conditions has not nearly been studied.

In order to implement quasi-equilibrium steady-state conditions a new type of sputtering devices is developed and patented in this work. The new sputterers are called as accumulative ion-plasma systems (AIPS) and based on modified dc magnetron sputtering combined with hollow cathode

and different possible forms of sputtering targets. AIPS operate in highly pure inert ambient. Such type of sputterers is an experimental realization of the complete self-organization systems. AIPS allow depositing direct and back diffusive fluxes of sputtered substance under direct action of plasma onto the growth surface that results in decrease of adatom desorption energy to an effective value. Interdependent changes of the growth surface temperature, deposited fluxes and relative supersaturation are of self-organized character and result in maintaining extra low steady-state values of the supersaturation. Mathematical kinetic models of self-organization of quasi-equilibrium conditions are proposed for the first time which are based on analysis of physical processes of mass transfer and energy balance, as well as on standard synergetic scheme. By means of phase plane method with two- and three-dimensional representation of phase portraits self-organized value of supersaturation is found to be within the range of $\sim 10^{-5} - 10^{-2}$.

For the first time the complex system of mechanisms and regularities of self-organization of structure and morphology is determined for micro- and nanostructures of Al, Ag, Cu, Ni, Ti and Si growing at initial stages and during prolonged deposition at extremely low supersaturation under direct plasma action onto the growth surface. A wide spectrum of various highly porous structural forms of condensates with hierarchical structure beyond traditional structure zone models are deposited by ion-plasma sputtering approach for the first time. All the structural forms are systematized and divided into seven zones depending of working gas pressure ($P_{Ar} = 1 - 25$ Pa) and discharge power ($P_w = 1,4 - 73$ W). Within each zone variation of the technological parameters does not change structure type.

It is shown that self-organized growth of micro- and nanostructures goes by atom-by-atom condensation on active centres of the growth surface if the strongest chemical bonds with the surface are realized and if stationarity of quasi-equilibrium condensation is maintained. As a criteria of stationarity one can consider time-invariable extremely low supersaturation value on the macroscopic level and stability of the critical energy (E_c) position in the range of possible binding energies of atoms with the growth surface on the microscopic level. Stationarity is an integral consequence of self-organization in AIPS and is reached because of atom accumulation region above the growth surface, as well as increased argon pressure that thermalizes sputtered atoms, narrows their energy distribution and increases equiprobability of incident directions.

Structure formation at initial growth stages of Ag, Cu and Ni condensates is studied. In contrast with traditional ideas about Volmer-Weber mode, under typical quasi-equilibrium conditions at $P_{Ar} = 3 - 10$ Pa, $P_w = 3,4 - 28$ W, $T = 620 - 653$ K and plasma action onto the surface in highly pure inert ambient the following essential differences are observed: i) origination of condensates starts with pseudomorphic growth of metastable amorphous phase on monocrystalline and isotropic substrates; thus, amorphous Ag layer is formed during 1 min up to $\sim 3,5$ nm in thickness and is followed by formation of crystalline islands; ii) hierarchical and statistically homogeneous Cu and Ni nanocluster systems are grown $\sim 20-40$ nm in size during 10 – 20 min with tendency to self-organization of form, size and partly arrangement due to high density of active nucleation centres, their uniform distribution over substrate and Ostwald ripening in combination with partial thermal accommodation.

During long enough deposition (30 min – 10 h) quasi-equilibrium self-assembly allows fabricating 3D networks of nanoclusters and highly porous layers of various architecture which are beyond known structure zone models and are determined by structure formation mechanisms on the basis of interdependent structural and field selectivity. Under structural selectivity the condensates are formed through the following cyclic sequence of steps: i) origination and jointing of structural fragments without pronounced coalescence; ii) formation of negative curvature at fragment contact areas which can be considered as a set of active centres for adatom fixing; iii) reorientation of limited condensing fluxes onto contact areas and repeated homonucleation of new structural fragments.

On the basis of experimental results and mathematical modelling it is shown that, if depositing ionized fluxes under quasi-equilibrium conditions, mutual competitive action of electric field above the growth surface, local surface heating and Gibbs-Thomson effect can serve as a basis for self-organized structural and morphological features such as amorphous Si island systems, Si and Cu developed surface in the form of ellipsoids of revolution, and volumetric cyclic porosity of Al with closed pores similar in shape.

One of the general features of prolonged quasi-equilibrium condensation found is transition from faceted structural elements with atomically smooth growth surface to round-shaped structural elements with atomically rough growth surface which is induced by decrease of supersaturation in the range $P_{Ar} = 3 - 25$ Pa and $P_w = 1,4 - 10,9$ W independently from type of metal studied. The transition corresponds to change from tangential to normal crystal growth that is accompanied by free energy minimization and increase of the critical energy to the range of atom binding energies on atomically rough surface. It can take place under critical energy comparable to maximal binding energy on the planes akin to (210) for fcc lattice and (110) for hcp lattice. To observe such transition, one should only change substrate to one with lower thermal conductivity while keeping all other technological parameters the same. After long deposition about 4 – 6 h gradual decrease of supersaturation due to plasma heating of the layer top parts causes nucleation and growth of elongated structural fragments.

With the aim to show more universal character of the complete self-organization concept, not only inherent in AIPS, formation of multiwall carbon nanotubes (MWCNT) in cathodic deposits by plasma-arc synthesis is studied. Analyzing literature data, physical and mathematical model are formulated which show low steady-state supersaturation $\sim 10^{-2}$ and other features of self-organization. The results support open end growth mechanism based on atom-by atom fixing with the strongest sp²-hybridized bonds that are selectively chosen by increase in the critical energy. Similarity of selective synthesis in magnetron and arc discharge plasma allows generalizing the system of factors determining universal self-organized quasi-equilibrium steady-state conditions of condensation. Thus, it includes extremely low supersaturation of deposited substance $\sim 10^{-5} - 10^{-2}$, maintenance of both time-constant supersaturation value and critical energy position among atom binding energies with the growth surface, high growth surface temperature, existence of the accumulation region, as well as decrease of adatom desorption energy to an effective value by means of physical, chemical or combined factors acting onto the growth surface.

The obtained results can be used in variety of applications. The developed techniques for obtaining micro- and nanosystems can be used to create catalysts, ultralow filters, membranes, sensor elements, fuel cells, solar cells, drug and chemical solution delivery systems. Highly electroconductive condensates with developed surface relief can be used as substrates for SEIRA and SERS effects. In case of preliminary ordering of active centres on substrates one can deposit ordered arrays of metallic nanoparticles for nanoplasmonics and local plasmon resonance, nanomagnetism, catalysis, deterministic synthesis of nanotubes and nanowires. Fabricated metal condensates can be oxidized for obtaining porous oxides for sensors and low-k materials. The technique of ultrathin amorphous phase formation can be used for lowering minimal thickness of solid metal coatings on glass and polymers. Fundamental regularities of structure formation under quasi-equilibrium steady-state conditions can serve as a basis for further research with the aim either to study mechanisms of selective growth of other nanostructures, such as fullerenes and nanotubes, which are not exactly known so far, or to create new types of structures by varying the degree of proximity to equilibrium with the help of different physical or chemical processes. AIPS can be used to fabricate both various micro- and nanosystems onto flat surfaces and protective coatings onto inner surfaces of low diameter pipes. Principles of structure and functioning of AIPS can be used to create other complete self-organization systems.

List of publications by the thesis topic

1. Publications containing the main scientific results:

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. V.85. P. 37-48.
2. **Kosminska Yu. O.**, Perekrestov V. I., Zagaiko I. V. Effect of decrease in a threshold of percolation in ultrathin films of silver at quasi-equilibrium condensation and action of plasma on a growth surface // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2016. V.38, N.8. P. 1103-1116.
3. Perekrestov V. I., **Kosminska Yu. O.**, Korniyushchenko A. S., Latyshev V. M. Self-assembly of porous Cu structures during steady-state condensation of weakly supersaturated vapors // *Journal of Porous Materials*. 2014. V.21, N.6. P.1159-1167.
4. Perekrestov V., **Kosminska Yu.**, Mokrenko A., Davydenko T. Self-assembly of condensates with advanced surface by means of the competing field selectivity and Gibbs–Thomson effect // *Applied Surface Science*. 2014. V.298. P.171-175.
5. Perekrestov V. I., **Kosminska Yu. O.**, Korniyushchenko A. S., Mokrenko A. A. Impact of selective processes on Al porous structures formation during self-organized quasi-equilibrium steady-state condensation // *Journal of Porous Materials*. 2013. V.20, N.4. P.967-974.
6. Perekrestov V. I., **Kosminska Yu. O.**, Korniyushchenko A. S., Latyshev V. M. Self-organization of copper nanosystems under Volmer-Weber conditions during quasi-equilibrium condensation // *Physica B: Condensed matter*. 2013. V.411. P. 140-148.
7. Perekrestov V. I., Korniyushchenko A. S., **Kosminska Yu. O.**, Deshin V. B. Mechanisms of Al 3D-structures formation under conditions of quasi-equilibrium steady-state condensation // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2012. V.34, N.2. P.239-253.
8. Olemskoi A. I., Yushchenko O. V., Borisyuk V. N., Zhilenko T. I., **Kosminska Yu. O.**, Perekrestov V. I. Hierarchical condensation near phase equilibrium // *Physica A. Statistical Mechanics and its Applications*. 2012. V.391, N. 11. P. 3277-3284.
9. Perekrestov V. I., **Kosminska Yu. O.**, Mokrenko A. A., Kononenko I. N., Korniyushchenko A. S. Structure formation mechanisms of low-dimensional porous titanium systems condensed under quasi-equilibrium steady-state conditions // *Vacuum*. 2011. V.86, N. 1. P.111-118.
10. Perekrestov V. I., Mokrenko A. A., **Kosminskaya Yu. A.**, Rubets D. I. Formation of Nickel Extended Surface upon Quasi-Equilibrium Steady-State Condensation // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2011. V.5, N.4. P.667-671.
11. **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. V.37, N.6. P.538-540.
12. Mokrenko O. A., **Kosminska Y. O.**, Perekrestov V. I. Self-assembly of low-dimensional 3d titanium systems during quasi-equilibrium steady-state condensation // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2011. V.3, N.2. P. 105-115.
13. Perekrestov V. I., Kravchenko S. M., **Kosminska Y. O.**, Kononenko I. M. Structure of Ni-Cu condensates fabricated by ion sputtering of compound rods // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2011. V.33, N.2. P. 203-210.
14. Mokrenko A. A., **Kosminska Y. O.**, Perekrestov V. I. Influence of averaging of energy of the sputtered atoms on quasiequilibrium steady-state condensation // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2010. V.2, N.3. P. 40-53.

15. Dovbeshko G. I., Fesenko O. M., Romanyuk V. R., Perekrestov V. I., **Kosminska Yu. O.**, Kshnyakina S. I. Porous Al and Cu structures as infrared signal enhancers // *Functional Materials*. 2010. V.17, No 1. P.62-66.

16. Perekrestov V. I., Olemskoi A. I., **Kosminska Yu. O.**, Mokrenko A. A. Self-organization of quasi-equilibrium steady-state condensation in accumulative ion-plasma devices // *Physics Letters A*. 2009. V.373, N. 37. P. 3386-3391.

17. Perekrestov V. I., Olemskoi A. I., Korniyushchenko A. S., **Kosminskaya Yu. A.** Self-Organization of Plasma-Condensate Quasi-Equilibrium Systems // *Physics of the Solid State*. 2009. V. 51, No. 5. P.1060-1067.

18. Perekrestov V. I., Korniyushchenko A.S., **Kosminskaya Yu. A.** Regularities of Al layer structure formation near phase equilibrium in plasma-condensate system // *Physics of the Solid State*. 2008. V. 50, No. 7. P. 1357-1364.

19. Perekrestov V. I., Korniyushchenko 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. V. 53, No. 10. P.1364-1370.

20. Perekrestov V. I., Korniyushchenko A. S., **Kosminskaya Yu. A.**, Deshin B. V. Structure formation of copper layers at near-equilibrium steady-state condensation in accumulative ion-plasma systems // *Visnyk SumDU. Series: Physics, mathematics, mechanics*. 2008. N.1. P.43-57.

21. Perekrestov V. I., Korniyushchenko A. S., **Kosminskaya Yu. A.** Formation of Nanosystems under Near-Equilibrium Copper Condensation in an Ultrapure Inert Medium // *JETP Letters*. 2007. V.86, No.12. P.767-771.

22. Perekrestov V. I., Korniyushchenko A. S., **Kosminskaya Yu. A.** Single Crystal Aluminum Deposit Formation on Isotropic Substrates by Means of Self-Organized Ion Sputtering // *Technical Physics Letters*. 2006. V.32, No.10. P. 868-870.

23. Sputtering device for deposition of ultraporous coatings of metals of weakly volatile substances in vacuum onto flat substrates: pat. 92525 UA: IPC C23C 14/35, C23C 14/24, H01J 27/02 / V. I. Perekrestov, O. A. Mokrenko, **Yu. O. Kosminska**. № a 2008 14040; decl. 05.12.2008; publ. 10.11.2010, Bul. 21. 4 p.

24. Deposition method of ultraporous coatings of electroconductive materials: pat. 83371 UA, IPC C23C 14/35, C23C 14/34, C23C 14/22 / V. I. Perekrestov, **Yu. O. Kosminska**, A. S. Korniyushchenko. № a200601492; decl. 13.02.2006; publ. 27.08.2008, Bul. 13. 1 p.

25. Device for formation of vacuum condensates: pat. 80775 UA: IPC C23C14/35 / V. I. Perekrestov, **Yu. O. Kosminska**, A. S. Korniyushchenko. №200601412; decl. 13.02.2006; publ. 25.10.2007. Bul. 17. 1 p.

2. Publications of approbation character:

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. V.2. 02NTF26 (1-4).

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. V.5, №1. P. 01NTF04 (1-3).

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).
29. Perekrestov V. I., Davydenko T. O., **Kosminska Yu. O.** Mathematical model of critically low supersaturation self-organization at carbon nanofibers formation : Proceedings of the 23rd Int. Crimean Conference «Microwave & Telecommunication Technology» (Sevastopol, 8-13 September 2013). Sevastopol, 2013. P.808-809.
30. Korniyushchenko A. S., Latyshev V. M., **Kosminskaya Yu. A.**, Perekrestov V. I. Formation of copper 3D structures under stationary conditions of quasi-equilibrium condensation // Proceedings of the 23rd International Crimean Conference «Microwave & Telecommunication Technology» (Sevastopol, 8-13 September 2013), Sevastopol, 2013. P. 844-845.
31. **Kosminska Y. O.**, Korniyushchenko A. S., Latyshev V. M. Self-organization of copper nanoparticles on KCl (001) at quasi-equilibrium condensation : 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 : Proceedings of XVI International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, 15-20 May 2017). Ivano-Frankivsk, 2017. P. 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 : Proceedings of XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, 11-16 May 2015). Ivano-Frankivsk, 2015. P. 76.
36. **Kosminska Yu. O.**, Natalych V. V., Korniyushchenko A. S., Perekrestov V. I. Synthesis of one-dimensional metallic and carbon structures under near-equilibrium deposition conditions : International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (Lviv, 26-29 August 2015). Lviv, 2015. P. 103.
37. **Kosminska Yu. O.**, Davydenko T. O., Latyshev V. M., Perekrestov V. I. Role of self-organized low supersaturations in carbon nanofibers formation : 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.**, Latyshev 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. **Kosminska Yu. O.**, Korniyushchenko A. S., Latyshev V. M., Perekrestov V. I. Formation of metal nanocluster systems by unbalanced magnetron sputtering : Proceedings of 5th International scientific and technical conference «Sensor electronics and microsystem technologies» (Odesa, 4-8 June 2012). Odesa, 2012. P. 143.
41. **Kosminska Yu. O.**, Mokrenko O. A., Korniyushchenko A. S., Deshin V. B. Formation of two- and threedimensional metal nanosystems by means of quasiequilibrium condensation of ion-sputtered substance : Proceedings of II Ukrainian young scientist conference «Modern material science: materials and technologies» (Kyiv, 16-18 November 2011). Kyiv, 2011. P. 10.
42. **Kosminska Yu. O.**, Mokrenko A. A., Korniyushchenko A. S., Dyoshin V. B., Perekrestov V. I. Self-assembly of low-dimensional inorganic structures in vicinity to equilibrium during sputter deposition : Program and Abstracts for the EAM conference "Geometry of Interfaces" (Primosten, Croatia, 2-7 October 2011). Erlangen-Nuremberg, 2011. P. 91.
43. **Kosminska Yu. O.**, Mokrenko A. A., Dyoshin V. B., Perekrestov R. V. Self-organization of Cu and Ni nanosystems during quasi-equilibrium condensation at magnetron sputtering : Proceedings of XIII International conference on physics and technology of thin films and nanostructures, V.1 (Ivano-Frankivsk, 16-21 May 2011). Ivano-Frankivsk, 2011. P. 312.
44. **Kosminskaya Yu. A.**, Mokrenko A. A., Deshin V. B., Perekrestov V. I. Self-organization of metal nanosystems at condensation of ion-sputtered substance in vicinity of thermodynamical equilibrium : Proceedings of II International scientific conference «Nanostructured materials-2010: Belarus–Russia–Ukraine» (Kyiv, 19-22 October 2010). Kyiv, 2010. P. 807.
45. **Kosminska Yu. O.**, Perekrestov V. I., Mokrenko O. A. Conservative self-organization of low-dimensional systems of aluminium and silicon : Proceedings of II International conference «Modern problems of physics of condensed state» (Kyiv, 6-9 October 2010 p.). Kyiv, 2010. P. 43.
46. **Kosminska Yu. O.**, Mokrenko A. A., Dyoshin V. B., Perekrestov V. I. Sputter deposited porous and fractal metal structures produced under quasi-equilibrium conditions : 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. **Kosminskaya Yu. A.**, Perekrestov V. I. Quasiequilibrium steady-state condensation of aluminum onto atomically rough KCl surface : collected research papers of International scientific conference «Physical and chemical fundamentals of formation and modification of micro- and nanostructures», V.1 (Kharkiv, 21-23 October 2009 г.). Kharkiv, 2009. P. 73-75.
49. Perekrestov V. I., Olemskoi O. I., **Kosminska Yu. O.**, Korniyushchenko A. S. Self-organization of near-equilibrium steady-state condensation in accumulative ion-plasma systems : Proceedings of International conference «Nanostructured systems: technologies-structure-properties-applications» (Uzhgorod, 13-16 October 2008) Uzhgorod, 2008. P. 55.
50. Korniyushchenko A. S., **Kosminskaya Yu. A.** Selective processes at formation of porous metal layers in vicinity to phase equilibrium in the plasma-condensate system : Proceedings of III International scientific and technical conference «Sensor electronics and microsystem technologies» (Odesa, 2-6 June 2008). Odesa, 2008. P. 317.
51. Perekrestov V. I., Korniyushchenko A. S. **Kosminska Yu. O.** Regularities of structure formation of Al and Cu layers in vicinity to phase equilibrium in the plasma-condensate system: collected papers of International student and young scientist conference on theoretical and eksperimental physics «Eureca-2008» (Lviv, 19-21 May 2008). Lviv, 2008. P. C22.

52. Perekrestov V. I., Kornushchenko A. S., **Kosminska Yu. O.** Selective processes at decreased condensation coefficients : Proceedings of XI International conference on physics and technology of thin films and nanosystems, V.2 (Ivano-Frankivsk, 7-12 May 2007). Ivano-Frankivsk, 2007. P. 190.

53. Kornushchenko A. S., **Kosminskaya Yu. O.**, Perekrestov V. I. Formation of highly porous Al layers by self-organized ion sputterers : collected papers of Young scientist and PhD student conference of Institute of electron physics of NAS of Ukraine (Uzhgorod, 14-19 May 2007). Uzhgorod, 2007. P. 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. Perekrestov V. I., Kornushchenko A. S., **Kosminskaya Yu. A.** Fabrication of porous aluminum layers near phase equilibrium in plasma-condensate system : Proceedings of International conference HighMatTech-2007 (Kyiv, 15-19 October 2007). Kyiv, 2007. P. 253.

3. Publications containing additional scientific results:

56. Device for deposition of coatings in vacuum: pat. 37359 UA: IPC C23C 14/35 / V. I. Perekrestov, **Yu. O. Kosminska**, O. A. Mokrenko, V. B. Deshin. № u 2008 07821; decl. 09.06.2008; publ. 25.11.2008, Bul. 22. 3 p.

57. Perekrestov V. I., **Kosminskaya Yu. A.**, Kornushchenko A. S. Self-consistent ion sputterers. Functional possibilities and future application prospects // Compressor and power machine building. 2005. №2 (2). P. 89-92.

58. Latyshev V. M., **Kosminskaya Yu. A.**, Davydenko T. A. Investigation of carbon nanostructures under stationary quasi-equilibrium condensation : Proceedings of the 22nd International Crimean Conference «Microwave & Telecommunication Technology» (Sevastopol, 10-14 September 2012), Sevastopol, 2012. P.607-608.

59. **Kosminskaya Yu. A.** Allotrope selectivity under conditions close to equilibrium in the carbon plasma – condensate system: Proceedings of XII International conference of physics and technology of thin films and nanostructures, V.1 (Ivano-Frankivsk, 18-23 травня 2009 р.). Ivano-Frankivsk, 2009. P. 311-313.

60. **Kosminskaya Yu. A.**, Mokrenko A. A. Formation of carbon micro- and nanostructures at near equilibrium steady-state condensation : Proceedings of International conference «Nanostructured systems: technologies-structure-properties-applications» (Uzhgorod, 13-16 October 2008) Uzhgorod, 2008. P. 72.

61. **Kosminska Yu. O.**, Perekrestov V. I. Selective processes at formation of carbon layers by means of ion sputterers : collected papers of Young scientist and PhD student conference of Institute of electron physics of NAS of Ukraine (Uzhgorod, 14-19 May 2007). Uzhgorod, 2007. P. 140.

62. Perekrestov V. I., Kornushchenko A. S., **Kosminskaya Yu. A.** Selective processes of formation of Ni, Cu, Al, Ta and C layers at plasma-condensate interface : Proceedings of 8th International conference «Films and coatings – 2007» (Saint-Peterburg, 22-25 May 2007). Saint-Peterburg, 2007. P. 101-103.

ЗМІСТ

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	22
ВСТУП	23
РОЗДІЛ 1	
ПРОЯВИ САМООРГАНІЗАЦІЇ ТА МЕХАНІЗМИ РОСТУ	
КОНДЕНСАТІВ ПРИ ОСАДЖЕННІ З ПАРОВОЇ ФАЗИ	
(ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	
	36
1.1 Структурні зонні моделі	36
1.2 Процеси еволюції мікроструктури конденсатів.....	43
1.2.1 Нуклеація	43
1.2.2 Оствальдівське дозрівання.....	48
1.2.3 Режими росту конденсатів	49
1.2.4 Формування суцільної структури.....	51
1.2.5 Вплив енергії частинок, що падають на підкладку	54
1.3 Можливості формування пористої структури конденсатів металів	57
1.3.1 Методи отримання пористості шляхом «знизу-догори»	57
1.3.1.1. Скульптурні плівки при ковзному куті падіння потoku	57
1.3.1.2. Конденсати, отримані при стаціонарному осадженні надслабких потоків і опроміненні частинками з нетепловою енергією	60
1.3.2 Методи отримання пористих металів на основі підходу «згори-униз»	62
1.4 Самоорганізація та самозбирання структур на підкладці.....	63
1.4.1 Загальні уявлення про «само»-процеси	63
1.4.2 Самоорганізований ріст у режимі Странські-Крастанова	67
1.4.3 Самоорганізований ріст, керований поверхнею	69
1.4.4 Інші варіанти самоорганізації структур.....	75

1.5 Використання низькотемпературної плазми для самоорганізованого росту наноструктур.....	76
РЕЗЮМЕ	83
РОЗДІЛ 2	
МЕТОДИ І ТЕХНІКА ДОСЛІДЖЕНЬ	
2.1 Концепція створення квазірівноважних умов конденсації.....	87
2.2 Конструктивні особливості експериментальних установок для осадження конденсатів	94
2.3 Фізичні процеси в накопичувальних іонно-плазмових системах	101
2.4 Розрахунок розподілу енергії розпилених атомів залежно від тиску робочого газу.....	106
2.5 Вакуумні умови та методика очищення робочого газу.....	109
2.6 Параметри осадження та методи дослідження структурно-фазового стану, морфології та оптичних властивостей конденсатів	112
Висновки до розділу 2	114
РОЗДІЛ 3. МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ САМООРГАНІЗАЦІЇ КВАЗІРІВНОВАЖНОЇ СТАЦІОНАРНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ	
3.1 Аналітична динамічна модель самоорганізації наднизьких пересичень ..	116
3.1.1 Баланс енергії на підкладці	116
3.1.2 Баланс потоків	118
3.2 Модель на основі стандартної синергетичної схеми.....	121
3.2.1 Представлення розподілу потоків осаджуваної речовини.....	121
3.2.2 Самоорганізація потоків.....	124
3.2.3 Самоорганізація концентрацій	130
Висновки до розділу 3	132
РОЗДІЛ 4. ЗАКОНОМІРНОСТІ САМООРГАНІЗАЦІЇ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНОГО СТАНУ КОНДЕНСАТІВ Ag, Cu, Ni НА ПОЧАТКОВИХ ЕТАПАХ РОСТУ	
4.1 Зниження порогу перколяції у надтонких плівках Ag	133
4.1.1 Постановка експерименту	133

4.1.2 Особливості нуклеації при осадженні прямих парових потоків.....	136
4.1.3 Особливості нуклеації при осадженні зворотних парових потоків.....	138
4.2 Самоорганізований ріст систем нанокристалів Cu	141
4.2.1 Формування наносистем Cu на відколах (001) KCl	141
4.2.2 Формування наносистем Cu на скляних підкладках.....	150
4.3 Самоорганізований ріст систем нанокристалів Ni	152
4.4 Структурування конденсатів Ni-Cu при розпиленні стрижнів.....	155
Висновки до розділу 4	159

РОЗДІЛ 5. САМОЗБИРАННЯ КОНДЕНСАТІВ Cu ТА Si

З РОЗВИНЕНОЮ ПОВЕРХНЕЮ ЗА УЧАСТЮ ПОЛЬОВОЇ

СЕЛЕКТИВНОСТІ	161
5.1 Самозбирання острівцевих систем аморфного Si	161
5.2 Самоорганізація морфології поверхні конденсатів Si та Cu.....	165
Висновки до розділу 5	176

РОЗДІЛ 6. СЕЛЕКТИВНІ ПРОЦЕСИ САМООРГАНІЗОВАНОГО

РОСТУ КОНДЕНСАТІВ Al, Cu, Ni, Ti ПРИ ТРИВАЛІЙ

КВАЗІРІВНОВАЖНІЙ КОНДЕНСАЦІЇ..... 177 |

6.1 Формування 3D-структур Al із відкритою пористістю в обернених дифузійних потоках	177
6.1.1 Перехід між тангенціальним та нормальним ростом.....	177
6.1.2 Самозбирання структур Al при різних ступенях прояву структурної та польової селективностей	190
6.1.3 Систематизація закономірностей росту пористих структур Al	200
6.2 Самозбирання конденсатів Al із замкненою пористістю.....	207
6.3 Самозбирання пористих конденсатів Ti	214
6.4 Самозбирання пористих конденсатів Cu	224
6.4.1 Самозбирання структур Cu в обернених дифузійних потоках	224
6.4.2 Самозбирання структур Cu в прямих потоках.....	231
6.5 Самозбирання пористих конденсатів Ni.....	241
6.6 Дослідження ефекту SEIRA на пористих конденсатах Al та Cu.....	243

Висновки до розділу 6	247
РОЗДІЛ 7. МОДЕЛЬ САМООРГАНІЗАЦІЇ ПЛАЗМОВО-ДУГОВОГО СИНТЕЗУ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК	252
7.1 Передумови самоорганізації в плазмово-дуговому методі синтезу	252
7.2 Фізична модель процесів у дуговому розряді при синтезі ВНТ	255
7.3 Математична модель самоорганізації малих пересичень в прикатодній області дугового розряду	261
7.3.1 Баланс потоків	261
7.3.2 Баланс енергії на катоді	263
7.3.3 Баланс енергії на аноді	267
7.4 Розв'язок рівнянь моделі	269
7.5 Аналіз внеску факторів самоорганізації в загальний баланс потоків, енергії на катоді й енергії на аноді	276
7.6 Роль самоорганізації малих пересичень при формуванні БВНТ	279
Висновки до розділу 7	281
РОЗДІЛ 8. УЗАГАЛЬНЕННЯ ПРОЦЕСІВ САМООРГАНІЗАЦІЇ ПРИ КВАЗІРІВНОВАЖНІЙ СТАЦІОНАРНІЙ КОНДЕНСАЦІЇ	283
8.1 Механізми структуроутворення мікро- та наносистем в умовах самоорганізації наднизьких стаціонарних пересичень	283
8.2 Роль критичної енергії та критерій стаціонарності процесу	286
8.3 Перехід від несамоорганізованих до самоорганізованих систем	288
8.4 Роль області накопичення	291
8.5 Концепція взаємопов'язаних дисипативної й консервативної самоорганізацій з огляду на ріст мікро- та наносистем у квазірівноважних умовах	295
Висновки до розділу 8	298
ВИСНОВКИ	300
ПОДЯКИ	304
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	305
ДОДАТОК А	348
ДОДАТОК Б	361

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВНТ – вуглецеві нанотрубки

БВНТ – багатостінні вуглецеві нанотрубки

КРС – комбінаційне розсіяння світла

ЛГК – лужно-галоїдні кристали

МПЕ – молекулярно-променева епітаксія

НІПС – накопичувальна іонно-плазмова система

ПК – пар–кристал

ПЕМ – просвітлювальна електронна мікроскопія

ПРК – пар–рідина–кристал

РЕМ – растрова (скануюча) електронна мікроскопія

СЗМ – структурні зонні моделі

CVD – хімічне осадження з газової фази (chemical vapour deposition)

ІТО – оксид індія-олова (indium tin oxide)

PECVD – плазмо-хімічне осадження з газової фази (plasma enhanced chemical vapour deposition)

PVD – фізичне осадження парів (physical vapour deposition)

SEIRA – підсилене поверхнею інфрачервоне поглинання (surface enhanced infrared absorption)

SERS – підсилене поверхнею комбінаційне розсіяння (surface enhanced Raman scattering)

ТСО – прозорий провідний оксид (transparent conductive oxide)

ВСТУП

«...Що станеться, коли ми навчимося реально вибудовувати або укласти атоми поштучно в заданій послідовності ... Як тільки фізики створять пристрої, здатні оперувати окремими атомами, багато методів традиційного хімічного синтезу можуть бути замінені прийомами «атомного збирання»...»

(Р. Фейнман [1])

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 поатомне 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 впливає з того, що в живій і неживій природі самоорганізовані процеси забезпечують оптимальну ефективність і результативність функціонування систем.

Актуальність теми.

У теперішній час простежується зростаюча увага дослідників до вивчення і пошуку самоорганізованих фізичних, хімічних, біологічних та технологічних

процесів, що забезпечують формування мікро- і наносистем [2,3]. 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 [4–6], тобто таких, що самоорганізуються далеко від термодинамічної рівноваги чи поблизу неї, здатна привести до виникнення складних ієрархічних структур із новими властивостями [7,8]. 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.

Але поки що відома вкрай обмежена кількість варіантів самоорганізованого росту структур при конденсації металів, напівпровідників та вуглецю на підкладку методами PVD (фізичного осадження з газової фази). При цьому майже не досліджувались процеси самоорганізації при конденсації слабколетких речовин у квазірівноважних умовах. У той же час, взаємодія самоорганізованих процесів дисипативного та консервативного характеру [4–6], тобто таких, які самоорганізуються далеко від термодинамічної рівноваги або поблизу неї, здатна привести до виникнення складних ієрархічних структур з новими властивостями [7,8]. При реалізації цієї ідеї у процесах конденсації на підкладку методами PVD можна очікувати нові механізми формування та нові структурні форми і характеристики 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 [9–12], каталізаторів [13–15], біосумісних матеріалів [16], електродів електрохімічних елементів живлення [17,18], у паливних елементах [19], елементах наноплазмоніки [20] і т. д. Серед технологій отримання пористих металів найбільш поширені й вивчені методи

травлення сплавів [21–24] і шаблонні методи [25,26]. Перші ґрунтуються на хімічному або електрохімічному витравленні одного, рідше – декількох хімічних елементів зі сплаву металів [21, 27]. У шаблонних методах на першому етапі необхідно створити шаблон із бажаною структурою пор, а потім заповнити його порожні місця металом і видалити матеріал шаблону [25,26]. Отже, найпоширеніші технології формування пористих структур – складні багатоетапні процеси. У зв'язку з цим актуальна заміна вищезазначених підходів на самоорганізоване поатомне 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) [28,29], 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 [30, 31]. Такий характер пористості – результат малої довжини дифузійного пробігу внаслідок дуже обмеженої дифузійної рухливості адатомів ростовою поверхнею [29]. Проте ще не досліджували можливості формування пористості за умов обмеження довжини пробігу не коефіцієнтом поверхневої дифузії, а часом перебування адатомів 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 і 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/Cu₂O (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 й основні задачі досліджень.

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 отриманих результатів.

У рамках дисертаційної роботи розвинуто науковий напрям «*Фізика структуроутворення мікро- і наносистем за взаємопов'язаних дисипативної та консервативної самоорганізацій*» 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 отриманих 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 сформувані впорядковані масиви металевих кристалічних наночастинок для застосувань наноплазмоніки на основі локалізованого плазмонного резонансу, наномагнетизму, 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 НПС 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 і викладені в працях [35–96]. 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. Олемским 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. [32], Мокренка О. А. [33], Латишева В. М. [34]. Дослідження

методом РЕМ частково провели за технічної підтримки наукової групи проф. Г. Гіссена (Штутгартський університет, Німеччина). Також авторка особисто:

– у статті [35] 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 [36] провела дослідження методом ПЕМ зразків Ag, установила формування металеві аморфної фази й наявність її критичної товщини, підготувала текст статті;

– у статті [37] отримала серію конденсатів Cu, провела дослідження методом РЕМ, установила механізми та закономірності пороутворення, підготувала текст розділів 1, 2 і частину розділу 3;

– у статті [38] виконала математичне моделювання самоорганізації морфології поверхні методом фазової площини залежно від впливу польової селективності й ефекту Гіббса – Томсона, підготувала текст статті;

– у статті [39] сформулювала модельні подання квазірівноважної конденсації, провела дослідження конденсатів Al методом РЕМ, встановила замкнений характер пороутворення, підготувала текст статті;

– у статті [40] отримала серію конденсатів Cu на склі, провела дослідження методом ПЕМ розділу 3, підготувала текст розділу 2 і частину розділу 3;

– у статті [41] 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 [42] отримала серію конденсатів Cu, провела дослідження методом ПЕМ, підготувала текст розділу 2;

– у статті [43] 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 [44] отримала серію зразків конденсатів Ni та провела дослідження методом PEM, установила механізм самозбирання пористих систем, підготувала текст розділів 1, 4 та частково розділів 2 і 3;

– у статті [45] сформулювала математичну модель самоорганізації острівців Si, провела обчислення та аналіз моделі, підготувала частину тексту;

– у статті [46] провела дослідження методом PEM конденсатів Ti, установила механізми пороутворення, підготувала текст розділів 1, 4 та частково розділів 2 і 3;

– у статті [47] отримала серію зразків конденсатів Ni – Cu, установила залежність елементного складу від розміщення підкладок, підготувала частково текст розділів 2 і 3;

– у статті [48] 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 [49] отримала серію зразків конденсатів Al і Cu, провела дослідження методом PEM, установила залежність між морфологією поверхні та проявом ефекту SEIRA, підготувала текст розділу 2 і частково розділу 4;

– у статті [50] 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 [51] 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 [52] отримала серію конденсатів Al, провела рентгеноструктурний аналіз, частково підготувала текст розділів 3 і 4;

– у статті [53] провела рентгеноструктурний аналіз конденсатів Al, установила особливості структуроутворення на основі механізму структурної селективності; підготувала текст розділів 2, 4 і частину розділу 3;

– у статті [54] 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 [55] провела дослідження методом ПЕМ конденсатів Cu , установила механізм зрощування наноострівців з ефектом Гіббса – Томсона; підготувала текст частини розділів 2, 3;

– у статті [56] провела рентгеноструктурний аналіз конденсатів Al , підготувала частину тексту розділу 2;

– у працях [58–61] 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 [62,63] 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 семінарах [62–96]: 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., Примоштен, 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. Серед них: 8 статей у фахових виданнях України [36,42,45,46,48,49,54,57] та 15 статей у спеціалізованих закордонних журналах [35,37,51–53,55,56,38–41,43,44,47,50], із яких 21 стаття індексується наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection [35-53,55,56]; 3 патенти України на винахід [58–60] і патент України на корисну модель [61]; 7 статей у матеріалах конференцій [62,63,74,85,91–93], з яких 6 індексуються наукометричною базою Scopus [62,63,85,91–93], а також 28 тез доповідей на наукових конференціях [64–73,75–84,86–90,94–96].

Структура й 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.

РОЗДІЛ 1

ПРОЯВИ САМООРГАНІЗАЦІЇ ТА МЕХАНІЗМИ РОСТУ КОНДЕНСАТІВ ПРИ ОСАДЖЕННІ З ПАРОВОЇ ФАЗИ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Структурні зонні моделі

Закономірності та механізми росту конденсатів, синтезованих методами конденсації у вакуумному середовищі, а також типи результуючих структур є об'єктом активних досліджень останні декілька десятиріч років внаслідок активного розвитку нано- та тонкоплівкових технологій, пошуку нових матеріалів і структур з покращеними або новими функціональними можливостями. На основі варіацій методів PVD (фізичне осадження з газової фази), таких як термічне випаровування, електронно-променеве випаровування, лазерне випаровування, іонно-плазмове та магнетронне розпилення й подібних до них на даний момент накопичений багатий експериментальний матеріал. Окреме місце в системі знань про структуру вакуумних конденсатів займають структурні зонні моделі (надалі СЗМ), які схематично узагальнюють та систематизують експериментально отримані типи мікроструктур конденсатів, отриманих на аморфних або дезорієнтованих полікристалічних підкладках, залежно від технологічних параметрів синтезу. До СЗМ включають структури відносно товстих шарів (товщиною більше ста нанометрів), отриманих у процесі достатньо тривалої конденсації. Вперше концепцію СЗМ було викладено в роботі [97] для товстих плівок, отриманих термічним випаровуванням, потім розширено для методу іонно-плазмового розпилення [98,99]. Зараз час від часу в літературі з'являються роботи оригінального дослідницького та оглядового характеру, в яких СЗМ уточнюються, доповнюються та розширюються [28,30,31,100–109]. Це свідчить про постійний інтерес науковців до з'ясування фундаментальних закономірностей структуроутворення вакуумних конденсатів.

В основу СЗМ покладають не просто залежність мікроструктури від технологічних параметрів, а узагальнюють вплив параметрів на фундаментальні

процеси еволюції конденсатів, а саме атомарні дифузійні процеси на поверхні або в об'ємі, зародкоутворення, ріст острівців, їх зіткнення, коалесценцію та укрупнення, локальний ріст кристалів, ріст зерен, рекристалізацію в процесі росту. Так, основним узагальнюючим фактором розглядають термічний фактор, який у СЗМ відображається гомологічною температурою – температурою підкладки T_s , нормованою відносно температури плавлення T_m осаджуваного матеріалу [97,100,109]. Температурний вплив на кінетику адатомів характеризується Арреніусівською експоненціальною залежністю $\sim \exp(-E_a/kT_s)$ та відповідними енергіями активації E_a . Тому декілька температурних зон, яким відповідають свій ступінь прояву кінетичних процесів і відмінні особливості мікроструктури конденсатів. Згідно першої класичної моделі Мовчана-Демчишина [97], таких зон є три (рис. 1.1а). Зоні I відповідає наднизька рухомість адатомів, результатом якої є стовпчаста порожниста аморфноподібна структура з суттєвими механічними напруженнями. Надалі зі зростанням температури вище $T_s = 0,3T_m$ зростає рухомість адатомів так, що стають можливими поверхнева дифузія й ріст стовпчастих кристалів-зерен на основі змагальної текстури росту, що відповідає зоні II. При переході через $T_s = 0,5T_m$ до ще більш високотемпературної зони III починаються суттєві об'ємна дифузія й процеси об'ємної рекристалізації, у результаті чого зерна приймають рівноосний вигляд. В роботах [103,104] розглядають ще проміжну зону «Т» в температурному інтервалі $0,2T_m < T_s < 0,4T_m$ між зонами I та II, яка характеризується поверхневою дифузією атомів і одночасно ускладненою дифузією границь зерен, у результаті чого заповнюються порожнини між зернами, і вся структура є волокнистою та суцільною, без вираженого огранювання зерен (рис. 1.1б). При цьому зазначається, що в найбільш високотемпературній зоні III рекристалізація спричиняє рівноосну зеренну структуру лише за умови наявності домішок, які блокують ріст кристалів, а у високочистому середовищі розвивається текстурована структура, яка складається з стовпчастих кристалічних зерен з границями, перпендикулярними підкладці. Температури переходу між зонами залежать від осаджуваного матеріалу [110,111], табл. 4.9 в [112].

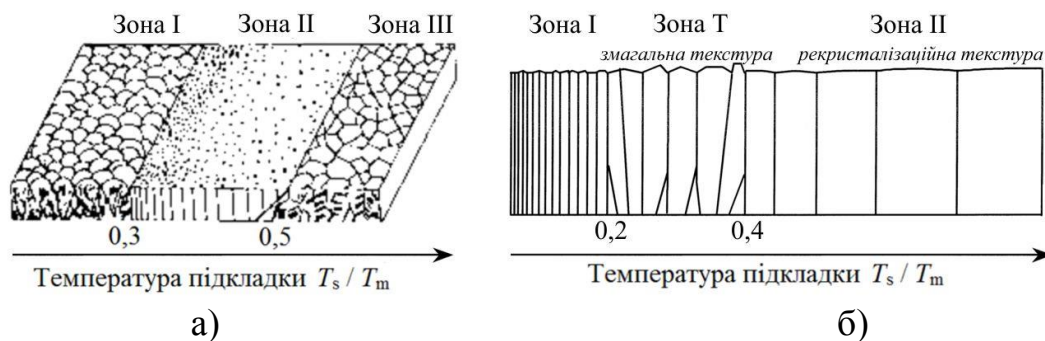


Рис. 1.1. Класична структурна зонна модель Мовчана-Демчишина [97] (а) та її варіація за Барна [103,104] (б)

Наведений розподіл структур по зонах постійно зазнає переглядів та доповнень. Це пов'язано з тим, що однієї лише температури підкладки замало, щоб оцінити можливі стани мікроструктури. Так, на структуроутворення впливає також потік енергії, що потрапляє на ростову поверхню внаслідок різних факторів, що змінює й реальну температуру поверхні, й атомарні процеси на ній. Цей фактор особливо важливий для тих технологій синтезу, в яких енергія атомів або іонів, що конденсуються, вища за теплову енергію при термічному або електронно-променевому осадженні, наприклад, як іонно-плазмове розпилення, магнетронне розпилення, енергетичне осадження у вигляді іонно-стимульованого осадження, високо потужного імпульсного магнетронного розпилення, вакуумно-дугового осадження з фільтрованої плазми і т.п.

Для методу розпилення Торнтон [98,99] поряд із температурною віссю ввів до СЗМ другу вісь тиску робочого газу яка враховує вплив тиску на енергію осаджуваних атомів (рис. 1.2). Оскільки тиск безпосередньо пов'язаний із середньою довжиною вільного пробігу атомів, то при низькому тиску розпилені атоми переміщуються до підкладки майже без зіткнень із частинками інертного середовища і їх енергія наближено характеризується розподілом Томпсона [113] із вираженим максимумом у точці $E_b/2$ та спадаючим високоенергетичним «хвостом» $\sim E^{-2}$ (E_b – енергія зв'язку атомів з поверхнею мішені, за яку можна прийняти когезійну енергію або енергію сублимації [114]). Максимум знаходиться в області декількох одиниць eV і приблизно на порядок вище енергії термічно

випаруваних атомів, а «хвіст» – в області декількох десятків еВ [112]. При високих тисках робочого газу зіткнення його частинок з розпиленими атомами стає суттєвими, внаслідок чого розпилені атоми термалізуються [115], тобто їх розподіл за енергією звужується та зміщується в область нижчих енергій [113]. Таким чином, технологічний параметр тиску робочого інертного газу виступає певним критерієм кінетичних факторів впливу на поверхню росту.

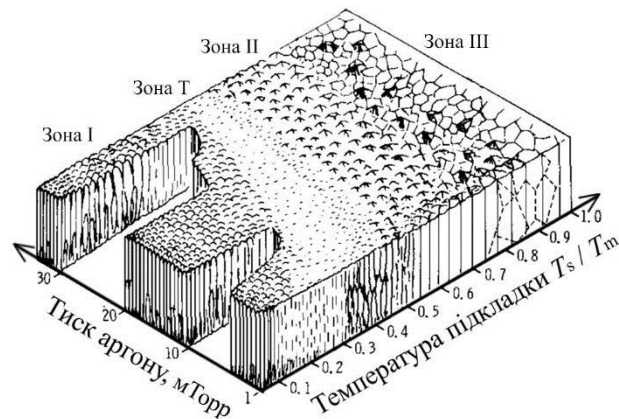


Рис. 1.2. Класична структурна зонна модель Торнтона [98,99]

У СЗМ Месьєра [106] та СЗМ Мах'ю [109] враховується вплив бомбардування конденсату енергетичними частинками виділенням у низькотемпературній зоні окремої підзони (Т за Месьєром та Ів за Мах'ю): посилення потоку енергії до ростової поверхні приводить до серії каскадних зміщень атомів, якими заповнюються порожнини між аморфноподібними стовпчастими зернами. Для низькоенергетичного впливу виділяють також окрему підзону М [107], в якій елементи структури наближаються до паралельних стовпців.

Однією з останніх запропонованих сучасних СЗМ, яка найбільш повно враховує вплив потоків енергетичних частинок, є модель, представлена Андерсом (рис. 1.3) в роботі [28] як суттєве розширення моделі Торнтона. Андерс замінює вісь гомологічної температури на вісь узагальненої температури, яка є сумою гомологічної температури та добавки за рахунок потенціальної енергії падаючих на підкладку частинок. Потенціальна енергія враховує енергію, що виділяється при конденсації та енергію рекомбінації іона за відрахуванням роботи виходу

електрону. Чим більший потік на підкладку іонізованих частинок відносно нейтральних частинок, тим більший внесок саме фактора потенціальної енергії.

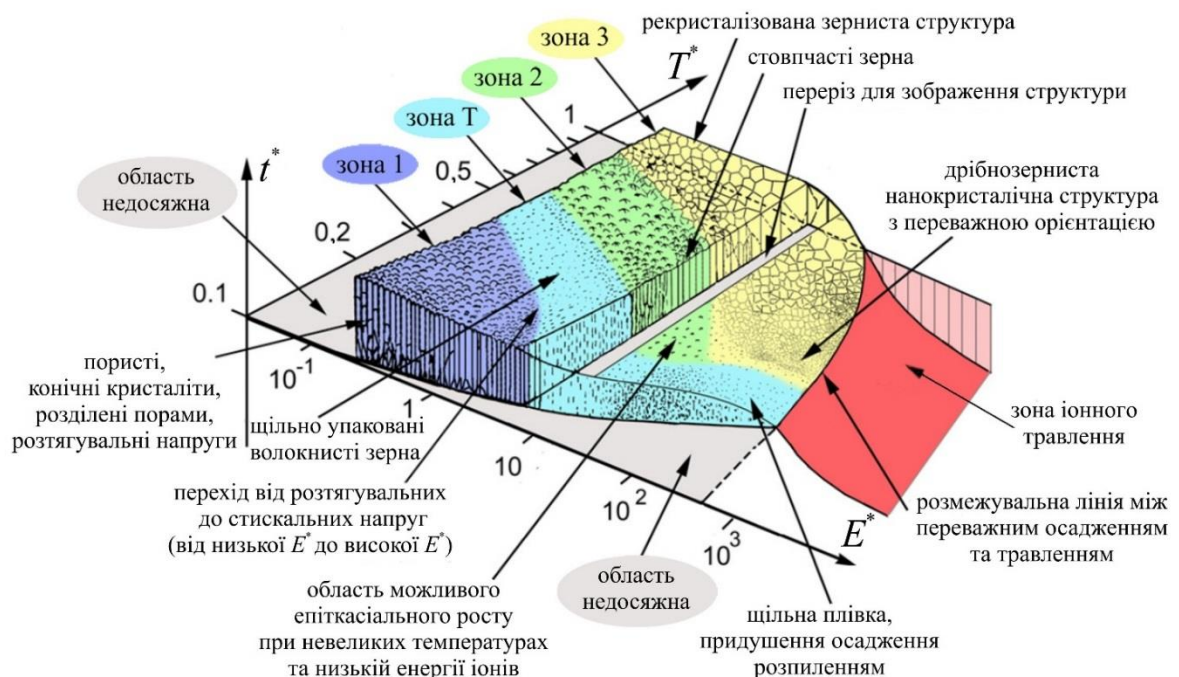


Рис. 1.3. Структурна зонна модель Андерса [28]

Вісь тиску з моделі Торнтон замінюється віссю потоку енергії, нормованого відносно когезійної енергії, який враховує вплив кінетичної енергії частинок, що бомбардують ростову поверхню, та процеси передачі моменту імпульсу та каскадних зміщень атомів мішені. Зазначається, що передача енергії будь-якої форми від бомбардувальних частинок до атомів мішені має в загальному результаті тепловий ефект та сприяє підвищенню гомологічної температури конденсату, внаслідок чого координати по осі температур частково залежать від координат по осі кінетичної енергії. Крім цього, Андерс додає ще третю вісь товщини. Для невеликих кінетичних енергій модель повторює схему чотирьох основних температурних зон на основі різної дифузійної рухомості адатомів. При підвищенні енергії зони деформуються, а їх відповідна структура змінюється в напрямку до нанокристалічної, збільшення ролі розпилення та переходу до зони іонного травлення. Доповнює цю модель Андерса споріднена модель, запропонована Шагіняном [116] для магнетронного розпилення, яка

ілюструє нерівномірність структури з товщиною, яка існує при підвищених енергіях осаджуваних атомів, внаслідок підвищення реальної температури поверхні в процесі конденсації.

На еволюцію структури шару можуть суттєво впливати домішки, як навмисно передбачені, так і забруднювальні, що потрапляють або з неідеально очищеної підкладки, або з робочого газового середовища. Детально вплив домішок у рамках СЗМ узагальнюється в роботах Барни та співавторів [104,105,117]. В процесі осадження домішкові частинки адсорбуються ростовою поверхнею, і надалі відбувається сегрегація, тобто виділення домішок на границях кристалічних зерен або їх розчинення в об'ємі кристалічної ґратки. Розділення фаз може також відбуватись на пізніх стадіях росту, як показано на основі двокомпонентної металеві системи Cu-Ag [118], у результаті спінодального розкладання. Активні домішки можуть бути як інгібіторами росту, що зменшують розмір зерен [119] та послаблюють текстуру, так і активаторами, що збільшують розмір зерен [105]. Такі домішки, як кисень, водяні пари, азот, вуглеводні, оксид вуглецю, які присутні в залишковій атмосфері, як правило, виступають саме інгібіторами. Показано [120], що співвідношення потоків домішкових та осаджуваних частинок на підкладку повинно бути не більше 10^{-4} , для того щоб небажані домішки не впливали на структуроутворення, тобто щоб вакуумні умови були «чистими». При цьому різні типи домішок по-різному взаємодіють з різними матеріалами конденсату. Наприклад, конденсат алюмінію більш схильний адсорбувати кисень, у той час як срібла – вуглець [121]. В [122] для конденсації Al в присутності кисню різної концентрації показано анізотропію впливу концентрації кисню на структуру й текстуру плівок. Кисень здатен розчинятись в зерні Al при попаданні на грані (001) або (011), а на грані (111) він залишається в адсорбованому стані та легко формує оксидну фазу з Al. У результаті оксид обмежує або зупиняє ріст кристалів Al з орієнтацією [111] і не впливає на кристали з орієнтацією (001) або (011).

З урахуванням домішок СЗМ зазнають змін і стають «реальними» СЗМ, які можна адаптувати до СЗМ мультифазних систем, зокрема для двокомпонентної

системи $A_{1-x}B_x$ з обмеженою розчинністю залежно від вмісту x другої компоненти [105]. СЗМ на рис.1.1б відповідає відсутності домішкової компоненти, $x = 0$. Зона III (рис. 1.1а) з'являється при $x > 2\%$. Завдяки процесам сегрегації другої компоненти і її виділення на границях зерен спостерігається зменшення розмірів зерен та підвищення густини границь.

Найсучасніші доповнення до СЗМ стосуються пористих скульптурних конденсатів (рис. 1.4), отриманих при косому куті падіння на підкладку осаджуваних потоків [30,101]. Ці структури є розвитком підходу, при якому дифузія адатомів має бути вкрай обмеженою внаслідок низьких температур, що дозволяє проявлятися ефектам затінення.

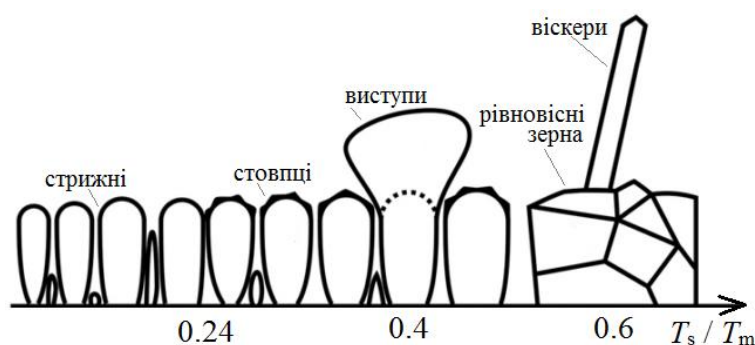


Рис. 1.4. СЗМ для конденсатів, отриманих осадженням при гострому куті падіння потоку на підкладку [30]

Таким чином, отримані структури відповідають класичній зоні I, температурні межі якої розширені до $T_s \approx 0,5T_m$. В роботі [101] зона I деталізується й розділяється на три підзони, серед яких у середній підзоні в приблизному температурному інтервалі $T_s \approx (0,1 - 0,2)T_m$ упорядкований характер змінюється на випадкову орієнтацію та спотворення форми стовпчиків. Це пояснюється конкуренцією внутрішньосарової дифузії адатомів терасами та міжсарової дифузії адатомів при зміні температури. Вище цієї температури характерний масштаб довжин поверхневої та об'ємної дифузії переважає над масштабом довжин затінення, тому пористість зникає [30], і водночас відбувається перехід до структури класичної зони III. Відмінною рисою

осадження при косому куті падіння є також можливість росту віскерів у високотемпературній зоні III (рис. 1.4). Обертання підкладки в різних режимах відносно падаючого потоку осаджуваної речовини дозволяє суттєво розширити геометрію скульптурних конденсатів [31] внаслідок зміни форми стрижнів та стовпців на гвинтоподібну, водночас їх взаємопаралельна форма зберігається.

В класичних та сучасних СЗМ майже не розглядається вплив на структуроутворення швидкості осадження або пересичення осаджуваних парів. СЗМ Андерса [28] вводить третю вісь товщини, яка дозволяє проілюструвати тільки зменшення товщини при збільшенні ролі ущільнення та розпилення, а також від'ємну товщину в режимі іонного травлення. В СЗМ Мах'ю [109] зазначається окремо, що структура зони Ia може бути отримана при дуже високих швидкостях осадження в області підвищених температурах. В цьому випадку рухомість адатомів є низька завдяки швидкому «похованню» під інтенсивним потоком осаджуваних атомів раніше, ніж адатом встигне мігрувати.

1.2. Процеси еволюції мікроструктури конденсатів

1.2.1. Нуклеація

В літературі широко освітлюється питання механізмів, задіяних у процесах еволюції конденсатів, отриманих різноманітними варіаціями методів PVD. До основних процесів відносять зародкоутворення, ріст острівців, зіткнення та коалесценція острівців, формування полікристалічних острівців та каналів, розвиток суцільної структури та ріст плівки. При цьому основи формування конденсату закладаються на стадії нуклеації.

Необхідною передумовою зародження конденсату є наявність відносного пересичення пари, яке більше від нуля ($\zeta > 0$) [123,124]. Значення пересичення ζ визначає, чи система перебуває в області метастабільних або нестійких станів. При великих значеннях пересичення періодичні флуктуації концентрації адсорбованих атомів (адатомів) на поверхні підкладки спричиняють утворення

нової фази. Іншими словами поверхнева концентрація адатомів приймає настільки велике значення, що існує велика ймовірність їх флуктуаційного об'єднання в надкритичний зародок. Після такого об'єднання залежно від температури і тиску формується той чи інший фазовий стан зародка. Для опису таких процесів використовуються різні нелінійні дифузійні рівняння [125–128].

У випадку малих пересичень зародження нової фази відбувається через утворення критичних зародків, які подолали активаційний бар'єр нуклеації за рахунок додатних флуктуацій вільної енергії. Для опису процесів нуклеації використовується класична теорія Беккера-Дерінга-Зельдовіча-Френкеля [123,124,129–135]. В основі теорії бар'єрної нуклеації лежать процеси дифузії адатомів, що зумовлюють їх об'єднання в кластери з відносно малою кількістю атомів. Однак внаслідок великого значення співвідношення поверхневої енергії до об'ємної такі утворення є нестійкими і в основному розпадаються під дією флуктуацій коливальної енергії атомів. Згідно з теорією бар'єрної нуклеації, вільна енергія утворення зародка проходить через бар'єрний максимум при певному (критичному) розмірі зародка. При збільшенні критичного зародка на один атом він стає стабільним і здатним рости і формувати острівця нової фази. Відповідно, необхідною умовою стійкості зародка і його подальшого росту є подолання активаційного бар'єру нуклеації [124,130,136]. Цей бар'єр є екстремумом аналітичної функції залежності вільної енергії F утворення зародка від розміру зародку та відносного пересичення, яка для дископодібної форми зародка має такий вигляд (в одиницях $k_B T$) [123,124]:

$$F(i) = 2\sqrt{ai} - i \ln(\xi + 1) + \ln\left(\frac{n_1}{n_0}\right), \quad (1.1)$$

де i – кількість частинок у зародку, що характеризує його розмір; n_1/n_0 – співвідношення поверхневої концентрації адатомів до концентрації вузлів ґратки; $a = \pi v(\sigma / k_B T)^2 / h$; v – об'єм, який займає один атом у зародку; σ – міжфазна енергія на одиницю довжини границі острівця; h – висота зародка-диска; T –

температура ростової поверхні. Функція $F(i)$ за виразом (1.1) має екстремум (максимум) в точці з координатами

$$i_c = \frac{a}{\ln^2(\xi + 1)}, \quad (1.2)$$

$$F(i_c) = \frac{a}{\ln(\xi + 1)} + \ln\left(\frac{n_1}{n_0}\right), \quad (1.3)$$

де i_c – це кількість атомів у критичному зародку, $F(i_c)$ – висота активаційного бар'єру нуклеації. З (1.2) та (1.3) випливає, що із ростом пересичення розміри критичного зародка та висота активаційного бар'єру зменшуються. Це є однією з причин прискореного формування нової фази при великих пересиченнях, а зі збільшенням метастабільності системи зародкоутворення стає більш ефективним. При цьому зародок росте шляхом приєднання до нього атомів з об'ємного дифузійного поля, а також шляхом приєднання адатомів, які дифундують по ростовій поверхні. Відповідно, швидкість зародкоутворення є функцією, залежною від відносного пересичення, та може бути записана як функція виду [124,131,136]:

$$I_{2d} \propto (\xi + 1) \sqrt{\ln(\xi + 1)} \cdot e^{-\frac{a}{\ln(\xi + 1)}}, \quad (1.4)$$

$$I_{3d} \propto (\xi + 1) \ln(\xi + 1) e^{-\frac{b}{\ln^2(\xi + 1)}}, \quad (1.5)$$

де I_{2d} та I_{3d} – швидкості утворення двовимірних та тривимірних зародків відповідно, які представляють собою кількість зародків, що зароджуються в одиницю часу на одиниці площі поверхні; a – параметр, введений вище у виразі (1.1); $b = 4\pi(\varepsilon/k_B T)^3 v^3 (2 + \cos \varphi)(1 - \cos \varphi)^2 / 3$; ε – міжфазна енергія на одиницю площі; φ – контактний кут зародка відносно поверхні підкладки.

При вивченні процесів зародкоутворення необхідно враховувати атомарний стан ростової поверхні. На реальній поверхні навіть монокристалічної підкладки

існують моносходинки росту, їх злами, дефекти та неоднорідності різного роду, які впливають на процеси утворення зародків [123]. При цьому вони сприяють значному зниженню висоти активаційного бар'єру нуклеації, зменшенню розмірів критичних зародків і тому слугують активними центрами зародження нової фази [124,137,138]. Так, при бомбардуванні монокристалічної підкладки потоками енергетичних частинок утворюються точкові дефекти, і в результаті при великих дозах атомно гладку поверхню можна перетворити на атомно шорстку й в рази підвищити кількість зародків [123,139]. При цьому можна реалізувати певну селективність зародкоутворення тільки на певній групі дефектів – за умови, що для них пересичення адсорбційного шару буде вище критичного, але нижче такого для інших місць бездефектної поверхні [123]. Розмір критичного зародку може зменшитись до одноатомного, тобто в такому випадку точкові дефекти типу "міжвузловий атом – вакансія" слугують активними місцями зародкоутворення, а пара "сконденсований атом – вакансія" є надкритичним зародком нової фази. Подібні результати можна отримати за умови використання вакуумних технологій конденсації з залученням плазми та потоків іонів та при зниженні критичного потоку [140].

Залежність кількості атомів у критичному зародку від пересичення можна якісно представити на рис. 1.5. Умовно можна виділити чотири зони пересичення, яким відповідають різні варіанти нуклеації. Перша з них відповідає великим пересиченням і, як результат, малим розмірам критичного зародка. За таких умов виключається прояв будь-яких селективних процесів при зародженні конденсату. Так у цьому випадку процес конденсації не чутливий до наявності на ростовій поверхні активних центрів і закріплення адатомів відбувається згідно до статистики Пуассона, тобто поблизу місця їх випадкового першого контакту з ростовою поверхнею.

Зона 2 відповідає відносно малим пересиченням, для яких характерне зазначене раніше явище бар'єрної нуклеації. При цьому, згідно з (1.2), кількість атомів у критичному зародку зростає зі зниженням пересичення.

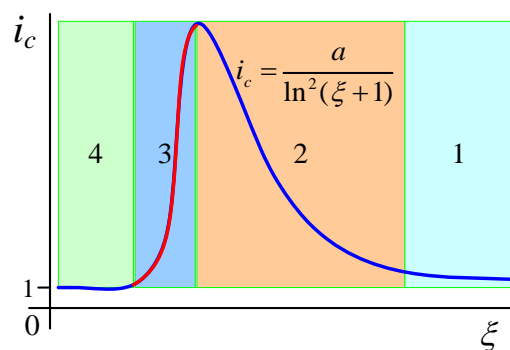


Рис. 1.5. Якісна залежність кількості атомів у критичному зародку від величини пересичення

Зона 4 відповідає критично малим значенням пересичення. В цьому випадку за умов Фольмера-Вебера закріплення окремих атомів на ростовій поверхні відбувається виключно на активних центрах підкладки. При цьому слід пам'ятати про те, що поатомне закріплення на ростовій поверхні може зумовлювати появу нових близько розташованих активних центрів. Такий механізм більшою мірою нагадує поатомне будівництво конденсату з переважним внеском у фазовий стан не тиску й температури, а кінетики процесу. З цієї причини конденсація за умов близьких до рівноваги може привести, наприклад, до формування алотропів вуглецю, які не властиві для термодинамічних умов, що використовуються в цьому технологічному процесі. У зоні 4 можна очікувати формування конденсатів у вигляді найрізноманітніших низькорозмірних 3D-систем, як, наприклад, при квазірівноважній конденсації водяної пари на віконному склі при плавному зниженні температури повітря й відповідному поступовому зниженні пересичення до значення, для якого виконується нерівність $\xi \gtrsim 0$. Очевидно, зона 3 відповідає області переходу від зони 2 до зони 4, а, отже, несе в собі ознаки прилеглих до неї зон.

Для сильно метастабільних систем у зоні 1 можна виділити деяке критичне значення пересичення ξ_{\max} , при якому критичний розмір зародка падає до 2-4 атомів і відбувається перехід до нестійкості системи (кордон спінодалі) [141,142]. Поблизу цього значення при $\xi \leq \xi_{\max}$ характер фазового переходу змінюється й описується континуальною теорією та рівняннями релаксації поля параметра

порядку [127,143]. Стає суттєвим вплив теплових флуктуацій на структуру зародків. При збільшенні пересичення до $\xi > \xi_{\max}$ критичний зародок стає одноатомним, а фазовий перехід набуває характеру спінодального розпаду, при якому теплові флуктуації руйнують структуру критичних зародків і ведуть до наростання періодичних флуктуацій концентрації речовини [125,127].

1.2.2. Оствальдівське дозрівання

Добре відомо, що після нуклеації настає стадія росту при взаємодії острівців, що відбувається або шляхом їх коалесценції по рідкоподібному та твердоподібному механізмам, або шляхом Оствальдівського дозрівання [124]. Необхідно відмітити, що Оствальдівське дозрівання має місце тільки в умовах низьких пересичень при $\xi \rightarrow 0$. В цьому випадку утворення нових острівців не спостерігається, а ті острівці, що вже утворилися, взаємодіють між через узагальнене самоузгоджене дифузійне поле. У результаті острівці докритичного розміру розчиняються в дифузійному полі, а надкритичні поглинають речовину й зростають, збільшуючи таким чином критичний розмір. Однією з необхідних передумов Оствальдівського дозрівання на монокристалічних підкладках є виконання такої нерівності [124,144,145]:

$$\left[\pi(\bar{r} + \lambda_i)^2 \right]^{-1} < n_i < (\pi\bar{r}^2)^{-1}, \quad (1.6)$$

де λ_i – довжина дифузійного пробігу, яка визначається масоперенесенням або вздовж поверхні підкладки, або вздовж сходинок; \bar{r} – середній радіус острівців; n_i – поверхнева концентрація острівців. Якщо ця умова не виконується, то острівці або встигнуть об'єднатися ще до настання стадії Оствальдівського дозрівання (при $n_i \geq (\pi\bar{r}^2)^{-1}$), або окремі адатоми, що знаходяться на поверхні підкладки, десорбуються, і узагальнене дифузійне поле стає неефективним (при

$n_i < [\pi(\bar{r} + \lambda_i)^2]^{-1}$). Отже, ріст острівців на стадії Оствальдівського дозрівання визначається поверхневою дифузією адатомів, дифузією атомів у газовій фазі, одновимірною дифузією уздовж сходинок та виходів дислокацій, емісією та засвоєнням атомів острівцями, випаровуванням та конденсацією.

1.2.3. Режими росту конденсатів

Механізми росту конденсатів та відповідні структури на початкових етапах росту добре вивчені для багатьох систем «підкладка-конденсат», і їх класично ділять на острівцевий (Фольмера-Вебера), пошаровий (Франка ван-дер-Мерве), проміжний (Странскі-Крастанова), що реалізуються залежно від характеру взаємодії матеріалу підкладки та конденсату на їх міжфазній границі, а також виділяють статистичне осадження [112,146].

Режим Фольмера-Вебера є тривимірним острівцевим режимом росту, при якому адатоми зв'язані між собою міцніше, ніж з підкладкою; ріст починається з утворення ізольованих тривимірних острівців з випадковим або епітаксіальним характером орієнтації; їх подальший ріст супроводжується коалесценцією і завершується формуванням суцільного полікристалічного або монокристалічного конденсату; режим спостерігається при конденсації на аморфні або полікристалічні підкладки з випадковою текстурою, конденсації металів або напівпровідників на діелектричні кристали MgO, SiO₂, лужно-галоїдні кристали та ін. Режим Фольмера-Вебера реалізується зазвичай на підкладках з аморфною структурою або полікристалічною з випадковою орієнтацією зерен. Використання таких підкладок є зручним для вивчення структуроутворення конденсатів, оскільки дозволяє виключити з розгляду орієнтувальний вплив структури підкладки. Умовою реалізації такого режиму є виконання нерівності [124]:

$$\sigma_s < \sigma_c + \sigma_{c-s} - const \cdot k_B T \ln(\xi + 1), \quad (1.7)$$

де σ_s – питома вільна енергія поверхні підкладки; σ_c – питома вільна енергія поверхні конденсату; σ_{c-s} – питома вільна енергія поверхні розділу "конденсат-підкладка".

При невиконанні умови (1.7) реалізується режим Франка-ван-дер-Мерве. Він є двовимірним пошаровим режимом росту, при якому зв'язок між адатомами та підкладкою переважає над зв'язком між самими адатомами або дорівнює йому; матеріал конденсату та підкладки мають споріднені кристалічні ґратки з малою невідповідністю параметрів ґраток, яка компенсується в процесі росту механізмами релаксації зростаючих пружних деформацій – появою дислокацій невідповідності або зростанням шорсткості; поверхня підкладки керує структурою та орієнтацією конденсату, і, таким чином, можливий гомо- та гетероепітаксціальний ріст металів на металах (Cd на W, Cu на Cu), металів на напівпровідниках (Fe на GaAs), напівпровідників на напівпровідниках ($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ на Si, GaAs на GaAs).

Режим Странскі-Крастанова розглядається як комбінація попередніх двох режимів, а саме: після формування одного або декількох моноатомних двовимірних шарів плівки відбувається перехід до тривимірного росту острівців; причиною такого переходу є мінімізація повної енергії системи, внаслідок чого в процесі росту енергетично вигідним стає утворення тривимірних острівців (In на Si, Ge на Si, InGaAs на GaAs, Si на Au).

В тих випадках, коли умови росту відповідають формуванню тривимірних острівців, виділяють додатково механізм конденсації «пар – рідина – кристал» (ПРК) вище критичної температури $\sim 2/3T_m$ та механізм «пар – кристал» (ПК) нижче цієї температури згідно робіт Палатника [147]. Для проміжного рідкого стану характерні каплеподібна об'ємна форма острівців, рідкоплинна поведінка та відсутність текстури. У відсутності проміжної рідкої фази для острівців характерна пласка двовимірна форма та поява текстури. Для легкоплавких металів, таких як Sn, Pb, Bi, зазначена температурна межа є достатньо чіткою [147,148], а для металів з підвищеною T_m (Au, Cu, Al, Ni, Cr) вона є розмитою [147,149]. Пояснюється поява проміжної рідкої фази проявом розмірних ефектів

[150], а саме зниженням температури плавлення частинок при зниженні розмірів острівців. При температурі нижче $\sim 1/3 T_m$ в [147] передбачається повернення до ПРК механізму, але прямих доказів не отримано. У випадку осадження легколетких металів при температурах, яким відповідає достатньо високий тиск їх насиченої пари, спостерігається ріст острівців з кристалічною огранкою, а класичні етапи росту, такі як ростова коалесценція та вторинне зародкоутворення, відсутні. Тобто, острівці зрощуються зі збереженням огранки та орієнтації відносно підкладки [147].

Змінювати характер зрощування острівців у суцільний шар на початкових етапах росту може наявність домішок, що адсорбуються на підкладку із робочої атмосфери. Як показано на прикладі осадження In в присутності C в роботі [105], домішки зупиняють коалесценцію, спричиняють формування кристалічних острівців округлої форми або появу вторинного зародкоутворення на поверхні вже сформованих острівців при температурах $T > T_m$. Це відбувається, якщо домішки покривають поверхню кристалів або повністю інкапсулюють їх.

1.2.4. Формування суцільної структури

Типові механізми еволюції структури полікристалічних плівок залежать від того, наскільки адатоми здатні долати енергетичні бар'єри таких процесів, як дифузія по поверхні підкладки або сформованих зерен, поверхнева дифузія між зернами, об'ємна дифузія, десорбція адатомів [151]. Степінь прояву цих процесів визначається технологічними параметрами осадження, основними з яких згідно [151] визначають такі:

- швидкість осадження, яка впливає на швидкість прибуття адатомів, час дифузії адатомів по поверхні до вбудовування в зародок або десорбції, чистоту плівок;
- температура підкладки, яка при підвищенні прискорює всі кінетичні процеси;
- залишковий тиск атмосфери, який впливає на чистоту плівок;

- тиск робочого газу при розпиленні та напруга зміщення, які впливають на кутовий розподіл та величину енергії осаджуваних атомів.

В роботі [109] Мах'ю представив узагальнення та детальну систематизацію механізмів еволюції структури і привів у відповідність до розширеної СЗМ.

При низьких температурах адатоми мають наднизьку дифузійну рухливість і не долають енергію активації поверхневої дифузії, що відповідає зоні Ia та «балістичному» осадженню, коли осаджувані атоми закріплюються в тих місцях підкладки, на які падають із парової фази. Як наслідок, реалізуються механізми формування підвищеної поверхневої шорсткості та самозатінення, і розвивається структура у вигляді стовпців, розділених пустотами, без кристалічного огранювання та близьких до аморфних або таких, що складаються з нанозерен. Відповідна атомістична картина представлена на рис. 1.6а. Єдиним фактором, який впливає на структуроутворення при настільки низьких температурах, є напрямок потоку осаджуваних атомів. Цей факт широко став використовуватися останнім часом для отримання скульптурних конденсатів. Балістичне осадження та зону Ia можна реалізувати також при підвищених температурах, але водночас потрібні надзвичайно високі швидкості осадження, для того щоб штучно створити низьку дифузійну рухомість адатомів за рахунок їх «поховання» під потоком падаючих атомів, перш ніж вони зможуть переміститись у більш стійке положення на ростовій поверхні. Зона Ia відома в літературі як єдина область, в якій методами PVD можна сформувати пористі конденсати, і тому останнім часом стала широко досліджуватись. Огляду цього питання присвячено окремий підрозділ 1.3.1.1 даної дисертації.

Пориста структура зони Ia зникає при підвищенні енергії бомбардувальних частинок. Пори заповнюються сконденсованими атомами внаслідок їх каскадних зміщень з попередніх положень (рис. 1.6б). Однак простим підвищенням температури до цієї зони (зона Ib) перейти не можна, оскільки при підвищенні температури долається енергетичний бар'єр активації поверхневої дифузії й адатоми стають здатними утворювати кристалічні острівці-зародки. Тому відразу відбувається перехід із зони Ia до зони Ic (рис. 1.6в). Стає енергетично

дозволеною поверхневою дифузією адатомів у межах одного вже сформованого зерна, але дифузія між зернами ще не дозволена. Зерна-кристаліти ростуть у вигляді огранених стовпців, розділеними не порами, а границями зерен. Змагальний характер росту стовпців визначається геометричним затіненням крупнішими стовпцями менших при наявності анізотропії падаючого потоку атомів. Результуючий габітус кристалітів формується завдяки анізотропії швидкості росту в різних кристалографічних напрямках, тобто визначається тими кристалографічними площинами, які характеризуються найнижчою швидкістю росту в перпендикулярному напрямку. Швидкість росту зменшується при зниженні коефіцієнту прилипання, що можливе для площин з мінімальною кількістю найближчих сусідів, при збільшенні дифузійної рухомості адатомів на цій площині, що сприяє латеральному росту зерен, і крім того, при наявності домішкових атомів-інгібіторів та повторного розпилення [104,152]. Рис. 1.6в ілюструє механізм «поглинання» низькошвидкісними площинами В високошвидкісну площину А.

При подальшому підвищенні температури долається бар'єр активації міжзеренної дифузії, й структура змінюється у відповідності до зони Т (рис. 1.6г). Особливості формування стовпчастої структури в основному зберігаються такими, як у зоні Іс, за деякими відмінностями. Так, зерна з найбільш нахиленими гранями відносно підкладки поглинають і переростають інші, оскільки саме такі грані мають найбільшу швидкість росту перпендикулярно підкладці з геометричних причин. Поверхня результуючого конденсату характеризується огранкою виступаючих зерен у вигляді літери V з площинами, що відповідають найнижчій кристалографічній швидкості росту. Таким чином, починаючи з цієї зони, з'являється переважна орієнтація зерен відносно підкладки. Аналітичні дані стосовно результуючого габітусу кристалів для конкретних кристалічних структур з урахуванням одно- або двоатомного стану газу, що конденсується, можна знайти в [109].

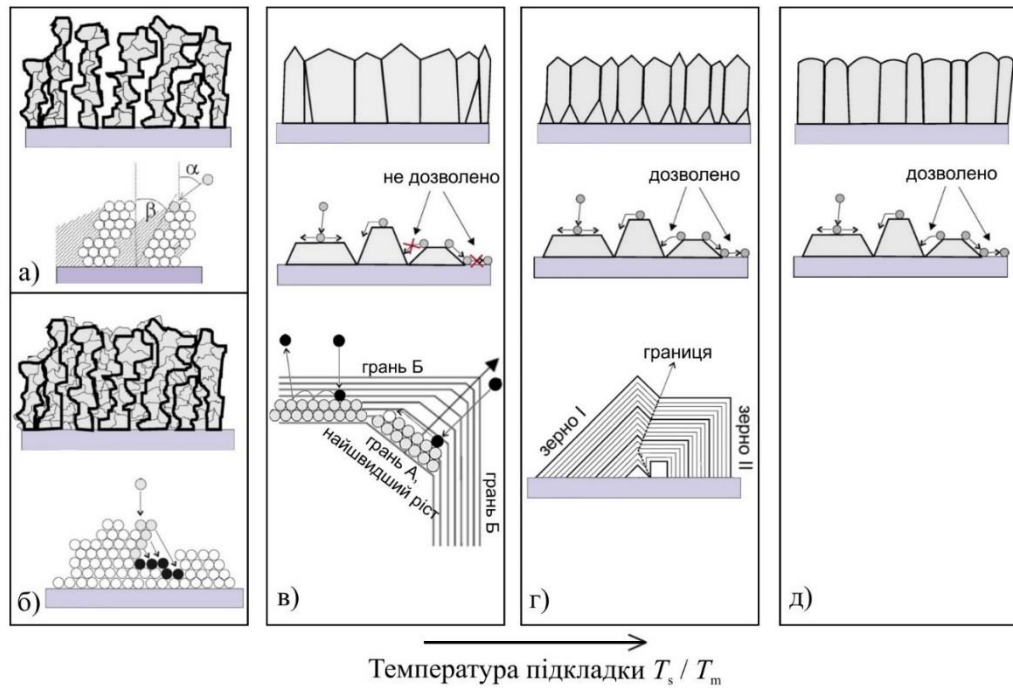


Рис. 1.6. Механізми формування мікроструктури [109]

В зоні найвищих температур стають можливими рекристалізація та реструктурування внаслідок того, що менш термодинамічно стабільні зерна розчиняються в більш стабільних за рахунок об'ємної міграції границь зерен. У результаті розвивається структура стовпців з границями, перпендикулярними підкладці, та поверхнею з мінімальною поверхневою енергією паралельно підкладці (рис. 1.6д).

Необхідно відмітити, що систематизація структур конденсатів у рамках різних СЗМ спирається на певні припущення щодо матеріалів, технології осадження, чистоти робочої атмосфери та швидкості росту [151]. При цьому на даний час немає жодної СЗМ, в якій би розглядалась залежність від швидкості росту або інтенсивності осаджуваного потоку.

1.2.5. Вплив енергії частинок, що падають на підкладку

В процесі осадження підкладка та ростова поверхня піддаються бомбардуванню потоками нейтральних та заряджених частинок осаджуваної речовини, частинок середовища та/або енергетичних частинок із додаткового джерела. Можна умовно виділити три діапазони кінетичних енергій падаючих

частинок за різними ознаками впливу на склад, структуру й властивості конденсатів через такі механізми, як посилення поверхневої дифузії адатомів, сабімплантація, розпилення, поверхневі та об'ємні атомні зміщення та перемішування при каскадних зіткненнях [112,153].

Так, при методах PVD, заснованих на термічному або електронно-променевому випаровуванні речовини, кінетична енергія осаджуваних частинок, що падають на ростову поверхню, складає в середньому $\sim 0,1-0,2$ еВ/част. [112,153], у результаті чого структуроутворення практично визначається температурою підкладки відповідно до класичних СЗМ.

Для технологій плазмового або іонно-променевого розпилення, а також опромінення підкладки пучком заряджених частинок енергія падаючих частинок є підвищена, а структуроутворення зазнає певних змін внаслідок кінетичних та термічних процесів взаємодії падаючих частинок з ростовою поверхнею. Це дозволяє контролювано впливати на густину, переважну орієнтацію, морфологію зерен, гладкість поверхні, внутрішні механічні напруги. Згідно з [116] при бомбардуванні ростової поверхні енергетичні атоми або іони спричиняють термічні та нетермічні ефекти, тобто ефекти, пов'язані зі зростанням температури та зіткненнями. Причому більша частина енергії, яку втрачає частинка, коли в кінці кінців зупиняється, стає теплом, яке може суттєво перевищувати теплоту конденсації [116,154].

В діапазоні енергій вище теплових і до $\sim 20-40$ еВ (більшість розпилених атоми мають в середньому енергію 5-10 еВ) [112] посилюється поверхнева дифузія адатомів, зменшується кількість структурних дефектів, формується добре виражена текстура конденсатів без сабімплантації та внесення структурних дефектів у такій кількості, яку можна експериментально виявити [117,155–157]. Верхня межа цього діапазону енергій визначається пороговою енергією зміщення атомів з вузла кристалічної ґратки, яка залежить від матеріалу [112,158,159], кристалографічної орієнтації [160,161], температури [162]. Значення енергії частинок у проміжку між енергіями поверхневого та об'ємного зміщення сприяє епітаксальному росту, оскільки дефекти в об'ємі не утворюються [163].

При енергіях вище $\sim 20-40$ eV до декількох кВ розглядають енергетичне осадження [102], при якому відбувається сабімплантація частинок у поверхню, ущільнення структури, поява стискальних напруг, що для металів спричиняє пластичну деформацію, а матеріалів з ковалентними зв'язками – реорганізацію зв'язків на висококоординовані, внаслідок мінімізації загальної енергії хімічних зв'язків та механічних напруг у системі. Основні процеси формування плівок йдуть під, а не над поверхнею. Сабімплантація атому супроводжується локальним розігрівом області атомарного масштабу при конденсації цього атому та наступній конденсації інших атомів [154,164], у результаті чого поверхня конденсату розігрівається, посилює поверхневу дифузію і сприяє формуванню щільної структури, а також може сприяти розігріву всього об'єму конденсату й підкладки. При кінетичних енергіях порядку 100 eV посилюється деформація стиснення, оскільки термічний пік швидко релаксує за час менше 1 пс і атоми не мають достатньо часу реорганізувати зв'язки; при більш високих енергіях порядку 1 keV область локального розігріву збільшується, атоми встигають перегрупуватися й відбувається релаксація напруг. В цілому, спостерігається дрібнодисперсна структура [154] та переважна орієнтація зерен, яка реалізується як найбільш термодинамічно стабільна при мінімізованих двохосьових механічних іонно-стимульованих напругах [165]. При енергіях порядку декількох десятків eV починаються також ефекти розпилення [112,153,166].

Потенціальна енергія падаючих частинок спричиняє практично такі ж ефекти, що й кінетична енергія, як описано вище, якщо в конкретній технології осадження використовуються достатньо інтенсивні потоки іонізованих частинок і найбільший внесок у потенціальну енергію з можливих вносить енергія рекомбінації іонів [164].

1.3. Можливості формування пористої структури конденсатів металів

1.3.1. Методи отримання пористості шляхом «знизу-догори»

1.3.1.1. Скульптурні плівки при ковзному куті падіння потоку

Як впливає з існуючих СЗМ, що розглянуті в розділі 1.1, область низьких температур, при яких поверхнева дифузія вкрай обмежена, відкриває можливість вирощування пористих полікристалічних конденсатів шляхом балістичного осадження за рахунок самозатінення. Цей напрямок отримав за останні роки бурхливого розвитку в зв'язку з, по-перше, фундаментальним науковим інтересом, що підкріплюється появою сучасних інформативних інструментальних методів дослідження, а також можливістю потенціальних застосувань в сенсорах та біосенсорах, сонячних елементах, оптичних елементах, паливних комірках та ін. [31]. Морфологія конденсатів визначається формуванням стовпчастих структурних елементів, що близькі до аморфного стану та геометрично можуть відхилятися від нормального напрямку відносно поверхні підкладки. До спектру отриманих структур відносять архітектури типу масивів наностовпців, в'язанок, крокв, зигзагів, s-подібних, c-подібних, спіралей, суперспіралей [31] (рис. 1.7). Для отримання пористої архітектури конденсатів та її варіювання використовують таку конфігурацію експерименту, при якій осаджуваний потік атомів падає на підкладку під малим (ковзним) кутом до її поверхні, а підкладку можна обертати. В зв'язку з таким механістичним підходом до керування потоками атомів основними параметрами осадження виступають кути, які визначають взаємну геометрію осаджуваних потоків та підкладки.

Потік атомів для такого експерименту створюють методами термічного випаровування [167], електронно-променевого випаровування [168], хімічного осадження з газової фази, посиленого плазмою (PECVD) [169], імпульсного лазерного осадження [170], осадження за схемою «пар-рідина-кристал» [171], магнетронного розпилення [172], високо-потужного імпульсного магнетронного розпилення [173], осадження з опроміненням іонами [174].

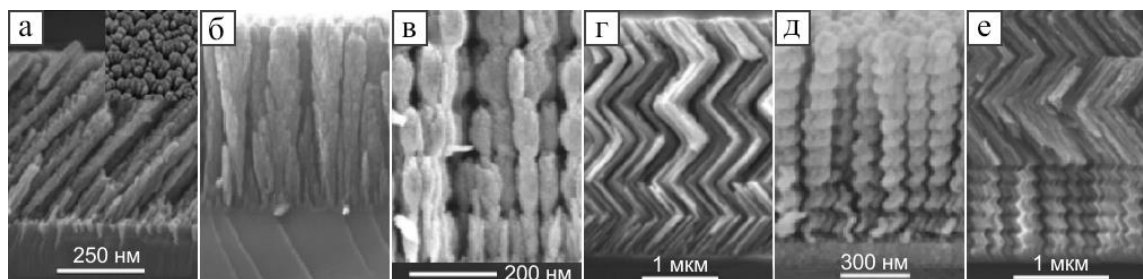


Рис. 1.7. Типові варіанти архітектури скульптурних плівок на прикладі TiO_2 [31]: а – похилені стовпці при осадженні під зенітним кутом 85° без обертання; б – вертикальні стовпці при швидкому азимутальному обертанні; в – стовпці зі змінною товщиною при азимутальному обертанні та зміні нахилу під двома значеннями полярного кута; г – стовпці типу «зигзаг» при азимутальному повороті «взад-вперед»; д – спіральні стовпці при постійному азимутальному обертанні; е – перехід між спіральними та зигзагоподібними стовпцями

Такі методи, як термічне та електронно-променеве випаровування, характеризуються майже точковим джерелом атомів та створюють достатньо вузько спрямовані потоки атомів, що дозволяє ефективно контролювати процес формування геометрії зразка за рахунок механізму самозатінення. Інші методи характеризуються різними можливими напрямками прибуття атомів з парової фази та додатковими енергетичними взаємодіями. Тобто, джерело атомів збільшене за розмірами, а напрямок їх руху набуває випадкового характеру внаслідок зіткнень з частинками робочого газу, зберігаючи водночас переважний напрямок руху. Тому ці два випадки досліджуються окремо. Крім того, найважливішим фактором, що відокремлює другу групу методів від першої, є термалізація атомів та співвідношення долі балістичних, частково термалізованих та повністю термалізованих атомів. Це впливає на хімічний склад багатокомпонентних плівок та еволюцію стовпців і текстур.

Температура підкладки поряд із напрямком падіння атомів вважається другим ключовим параметром структуроутворення, оскільки вона впливає на дифузійну рухомість адатомів і тому повинна знаходитись в межах першої критичної температури зони I в СЗМ, яка для металів складає близько 0,33, а

оксидів металів 0,5 [175]. В методах осадження з вищою кінетичною енергією атомів та/або при дії плазми на ростову поверхню будуть спостерігатись підвищення температури поверхні росту, і, відповідно, ефекти додаткової поверхневої перебудови. Так, у [176] підвищено ступінь кристалічності мідних стовпців. Для оцінки ступеню кристалічності необхідно брати до уваги дифузійну рухомість адатомів для заданих умов для кожного конкретного матеріалу металу окремо [177]. При результуючій температурі за межами зони I стовпчаста пориста структура зникає внаслідок пришвидшеної поверхневої дифузії. Але при одночасному збереженні кутного падіння атомів над поверхнею суцільного шару $> 80^\circ$ можуть рости віскери та нанодропи [178]. Зазвичай такі об'єкти для напівпровідникових матеріалів (Si, Ge, GaAs та ін.) ростуть за механізмом «пар-рідина-кристал» [179]. Сутність механізму полягає в тому, що відповідно до фазової діаграми напівпровідника з металевими домішками, формується зародок-крапля евтектичного рідкого сплаву (Au-Si, Au-Ge), поверхня якої є ідеально-шорсткою, тобто містить велику кількість активних місць приєднання адатомів, у результаті чого саме її поверхня служить переважним місцем захоплення адатомів. Адатоми створюють пересичений стан, і відбувається кристалізація, а крапля залишається на верхівці віскеру, що поступово росте. Атоми, що падають на бічну поверхню віскеру, повинні мати достатньо велику довжину дифузійного пробігу, набагато більшу за радіус віскеру, щоб мати змогу дістатися верхівки та вбудуватися в неї [178]. Ріст віскерів або нанодротів металів вивчений недостатньо, пропонуються пояснювальні підходи на основі електроміграції адатомів та міграції, зумовленої механічними напруженнями [178].

У випадку кутного падіння потоку осаджуваних атомів нанодропи Al, Cu, Ag, Au, Mn, Fe, Co, Ni, Ti, Cr та Zn ростуть без використання масивів наночастинок-каталізаторів [180]. Для металів з низькою температурою плавлення (Al, Cu) системи нанодротів формуються з більшою концентрацією та довжиною порівняно з такими як Ti, Cr. З цього правила випадає Zn, у якого низька температура плавлення, але в роботі [180] проявив мінімальну здатність до формування нанодротів. В роботі [180] робиться висновок про те, що механізм

такого «самокаталізу» повинен бути простим і універсальним, не критично залежним від кристалографічної структури або природи хімічних зв'язків.

В роботі [181] осадження Fe та Al проводилось під різними азимутальними кутами на підкладку з попередньо нанесеними борознами. Показано, що віскери ростуть тільки на тих ділянках поверхні, для яких зберігається ковзний кут падіння $\sim 85^\circ$.

Поряд із напрямком потоку атомів, використання попередньо структурованої поверхні підкладки в якості своєрідного шаблону також дозволяє керувати структуроутворенням. Такі поверхні повинні містити масиви неоднорідностей, що виступають над пласкою поверхнею і штучно затінюють деякі ділянки поверхні, наприклад, видовжені пагорби або грані [182], поверхні з рельєфом різної геометрії, отриманих методами літографії [183–185].

В даному технологічному підході швидкість осадження також розглядається як важливий фактор структуроутворення. Низькі швидкості осадження в умовах низьких температур сприятимуть дифузії атомів на більші відстані, у результаті формуються зародки більшого розміру, відповідно стовпці також ростуть більші за розміром та мають зменшений кут нахилу β до нормалі (рис. 1.7). Підвищення швидкості осадження зменшує розміри, збільшує кут нахилу, а дуже високі її значення зумовлюють придушення падаючими атомами дифузійних процесів аж до ефекту «поховання» [186].

1.3.1.2. Конденсати, отримані при стаціонарному осадженні надслабких потоків і опроміненні частинками з нетепловою енергією

Альтернативна можливість росту пористих конденсатів металів та вуглецю показана в серії робіт [187–191] для умов, коли ростова поверхня опромінюється енергетичними частинками в процесі нарощування з енергіями нижче порогу атомного зміщення з рівноважних положень. При цьому осаджувались стаціонарні відносно слабкі потоки речовини. В основу експериментів було покладено два варіанти технологічних рішень. Перший варіант полягав у планарному магнетронному розпиленні на постійному струмі при низьких

потужностях розряду ($\sim 3-5$ Вт), і в цьому випадку близькість до рівноваги стимулювалась опроміненням ростової поверхні потоком вторинних електронів магнетронного розпилювача [187,188]. Другий варіант реалізовано за допомогою розпилювальних пристроїв на основі порожнистого катода, в яких конденсати формувались всередині порожнистого катода й ростова поверхня опромінювалась потоком іонів плазми, а потужність розряду була вищою (45-900 Вт) [189–192]. Ці два способи стимуляції переходу атомів у робоче газо-плазмове середовище дозволили реалізувати селективний просторово-розподілений ріст конденсатів у вигляді систем слабкозв'язаних кристалів та тривимірних пористих лабіринтових структур. Степінь схильності того чи іншого матеріалу до селективного росту визначалась за допомогою кореляційного коефіцієнту [192], що прямо пропорційний до коефіцієнту розпилення та обернено пропорційний до граничної енергії розпилення, температури плавлення й температури, при якій рівноважний тиск становить однакове значення (10^{-2} Па) для всіх матеріалів, що порівнюються. Для вуглецю із найнижчим кореляційним коефіцієнтом фазова та структурна селективність забезпечувалась додатковим розкладанням парів ацетону в робочій атмосфері. Механізмами селективного росту були визначені польова селективність, тобто фокусування потоків іонів на виступаючі частини конденсату неоднорідним електричним полем, а також структурна селективність, тобто анізотропія швидкості росту в різних кристалографічних напрямках та переважне зародження кристалів у місцях зрощування інших кристалів [192]. Умовою селективного росту на атомарному рівні було запропоновано вважати деяку критичну енергію зв'язку атомів з поверхнею, яка повинна знаходитись в інтервалі енергій зв'язку атомів на моносходинках різних кристалографічних площин [190].

Для конденсатів хрому було з'ясовано, що особливістю етапу зародження конденсатів у таких умовах є формування аморфної фази. Аморфна фаза стабілізується докритичними товщинами ($\sim 2-4$ нм) та невеликою кількістю домішок [187].

1.3.2 Методи отримання пористих металів на основі підходу «згори-униз»

Широко поширеними є методи отримання пористих металів шляхом «згори-униз» або комбінацією підходів «згори-униз» та «знизу-догори». До першого варіанту слід віднести селективне хімічне або електрохімічне травлення суцільних сплавів [16,21,23,24,193–196] або окислів металів [197], а до другого – шаблонні методи осадження [27,198–204].

При селективному травленні відбувається видалення атомів одного хімічного елементу із об'єму суцільного матеріалу більш складного хімічного складу. Часто метод селективного травлення використовується для отримання пористих благородних металів, наприклад, платини [23], золота [16,24,194,195]. В якості витравлюваних елементів використовуються «менш благородні» метали: мідь [23], срібло [24,194], цинк [195]. При цьому можна отримувати схожі морфології пористих структур та контролювати розмір пор шляхом зміни співвідношення кількості елементів у початковій сполуці (наприклад, зі збільшенням концентрації Cu від 15 до 35 ат. % розмір пор зменшувався зі 120 нм до 45 нм [21]), або температурою процесу травлення [27].

Основні стадії шаблонного методу полягають у виборі відповідного шаблону з бажаною структурою пор, заповненні порожнин шаблону вихідним матеріалом, отриманні пористого матеріалу шляхом видалення шаблону. Самі шаблони часто виготовляються на основі щільноупакованих колоїдних кристалів полімерних або кварцових нано-, мікрометрових сферичних частинок. Найбільш простим способом отримання колоїдного кристала є осадження частинок з колоїдного розчину під дією гравітації та його вдосконалені варіанти [198]. При цьому основна задача полягає у рівномірному й щільному заповненні пустот, яка може бути розв'язана електрохімічним осадженням [199,200], яке проводять в звичайній трьохелектродній комірці, де робочим електродом виступає електропровідна підкладка з шаблоном, а допоміжним – електрод з осаджуваного металу. Іони металів проникають в пустоти шаблону й осідають на його

поверхнях. Типова пориста структура, що отримується після видалення шаблону, складається зі сферичних частинок. Зазвичай шаблони видаляються зануренням зразків у відповідні розчинники, відпалом або піролізом, проте високі температури в останніх випадках можуть призвести до усадки пор.

Крім методів заповнення шаблонів, існує ще метод співосадження, в якому заповнення пустот шаблону відбувається одночасно з його формуванням. Його особливість полягає у меншій кількості технологічних етапів та можливість формування макро- і мезопор різного розміру [204].

1.4. Самоорганізація та самозбирання структур на підкладці

1.4.1. Загальні уявлення про «само»-процеси

При синтезі різного роду матеріалів, твердотільних та молекулярних структур часто спостерігаються процеси упорядкування та формування паттернів, які можна описати в термінах явищ самоорганізації та самозбирання. Обидва явища передбачають виникнення колективного упорядкування на основі динамічних взаємодій компонент складної системи. В науковій літературі зустрічається досить розмите розуміння та застосування цих термінів внаслідок їх міждисциплінарного характеру та невизначеності. Частіше всього під самозбиранням розуміють молекулярне самозбирання, а під самоорганізацією – упорядковане утворення дисипативних структур далеко від рівноваги [205]. Однак існує багато прикладів із наукової літератури, які суттєво розширюють цей перелік та застосування термінів «само». Нижче розглядаються основні характеристики "само"-процесів та їх прояви при осажденні конденсатів із парової фази.

Зараз сформульовано три загальні концепції самоорганізації – дисипативна, консервативна та континуальна – причому консервативна самоорганізація та самозбирання мають багато спільних ознак.

Г. Хакен, основоположник синергетики, дав визначення процесу самоорганізації як набуття системою просторової, часової, просторово-часової або функціональної структури через внутрішні процеси без специфічного втручання ззовні [4,206]. Під специфічним втручанням мається на увазі таке, що безпосередньо скеровує та має упорядкованість своїм прямим результатом, як, наприклад, використання шаблонів. Основними умовами самоорганізації є віддаленість від рівноваги та те, що система має бути складною, складатись із багатьох частин, які взаємодіють між собою [4]. Надалі свій розвиток ця ідея у І. Пригожина та послідовників отримала як дисипативна самоорганізація у відкритих системах, тобто така, що проявляється далеко від термодинамічної рівноваги в дисипативних структурах, які потребують зовнішнього притоку енергії та відтоку ентропії [207–210]. По суті такий тип самоорганізації представляє собою нерівноважні фазові переходи типу "порядок-безпорядок" і описується параметром порядку та керувальними параметрами. При переході керувального параметра, пов'язаного з притіканням енергії або речовини ззовні, через деяке критичне значення система спонтанно переходить в стан макроскопічної упорядкованості, який існує, поки енергія неперервно притікає в систему. Необхідними первинними елементами дисипативної самоорганізації є наявність позитивного та негативного зворотного зв'язку, а також колективна нелінійна взаємодія між числовими мікроскопічними компонентами [211]. Взаємодія між внутрішніми та зовнішніми факторами також вважається такою, що відображається в процесах самоорганізації [205]. Похідними ознаками від вищезазначених є посилення флуктуацій, біфуркація та мультистабільність [211]. Крім цього, існують суперечки з приводу розуміння того, чи повністю система самоорганізується завдяки внутрішнім процесам, чи все ж таки на це впливають зовнішні чинники. Деякі автори вважають, що самоорганізація обов'язково відбувається без централізованого контролю та керувальних темплатів (лекал) [212], інші – що темплатний контроль все ж таки існує, хоч і непрямий [205]. Насправді, все залежить від змісту, який вкладається у поняття темплатів. Згідно [205], всі види зовнішніх джерел упорядкованості можна вважати темплатами,

оскільки дисипативна самоорганізація відбувається у відкритих системах, які обмінюються речовиною і енергією з навколишнім середовищем і так чи інакше обмежені своєрідними зовнішніми темплатами в більш широкому сенсі зовнішніх умов, а не повноцінних шаблонів.

Консервативна самоорганізація проявляється через самовільні процеси упорядкування в закритій системі, яка знаходиться в рівноважних або близьких до рівноважних умовах [3,213,214]. Цей термін використаний Ж.-М. Леном для характеристики процесів спонтанного формування добре виражених супрамолекулярних структур (супермолекул та супрамолекулярних ансамблів) із окремих компонентів [5]. В живій природі існує багато прикладів «само»-процесів – самозбирання нуклеїнових кислот, матричний біосинтез білків, формування просторової структури білків-ферментів та ін. [6]. Багато фізичних процесів також підлягають під визначення самоорганізації – такі як кристалізація, рекристалізація при спіканні, мартенситні перетворення, утворення феромагнітної та сегнетоелектричної структури [214]. За Леном консервативна самоорганізація охоплює випадки колективних нековалентних взаємодій та частково перекривається із поняттям самозбирання, причому самозбирання охоплює більш широкий спектр взаємодій – ковалентні й нековалентні, на молекулярному, міжмолекулярному та надмолекулярному рівнях, тобто є більш широким поняттям [5]. В будь-якому разі, консервативна самоорганізація й самозбирання проходять поблизу рівноваги в напрямку мінімізації вільної енергії Гіббса, їх складові компоненти не повинні змінюватися, а результуюча структура повинна мати нову якість і відрізнятися від звичайної суми компонентів.

Оскільки процеси самозбирання та самоорганізації охоплюють широкий клас фізичних та хімічних процесів, поки що немає єдиної точки зору щодо чітких меж цих понять, їх спільних рис та відмінностей [205]. При цьому можна сформулювати загальний висновок про те, що самозбирання та консервативна самоорганізація є дуже близькими поняттями і характеризують процес упорядкування в рівноважних або білярівноважних умовах. Дисипативна самоорганізація, навпаки, відноситься до умов, далеких від рівноважних.

Крім цього, існують приклади процесів, в яких складно провести грань між консервативною та дисипативною самоорганізацією або в яких спостерігається взаємодія обох само-процесів у білярівноважних та сильно нерівноважних умовах. Наприклад, утворення магнітних доменів та кристалізація розглядалися класично як самоорганізація, але ці структури залишаються упорядкованими і поблизу рівноваги [215], у той час як класичні самоорганізовані (дисипативні) структури руйнуються. Також самозбирання може супроводжуватися нерівноважними умовами, тобто присутністю постійних потоків тепла та хімічних реакцій [7]. Зустрічаються ідеї про те, що рівноважні та нерівноважні процеси працюють на різних просторово-часових рівнях і можуть допомагати один одному; це посилює ступінь ієрархії та складності системи, у результаті чого утворюються надскладні ієрархічні структури. Так, у роботах [7,8] проілюстровано самозбирання мідних та срібних наночастинок, пасивованих вуглеводнями, у полістирольній матриці. В основному, приклади подібних процесів відносяться до молекулярної біології та полімерних систем [216], але вчені сходяться у думці, що підхід використання самоорганізованих технологій з використанням збирання «знизу-нагору» і нелінійних моделей і систем є надзвичайно перспективним для матеріалознавства та нанотехнологій [2,8,205,214,217].

Альтернативна концепція континуальної самоорганізації стосується питань еволюції індивідуальних біологічних систем і надалі не розглядається [218].

Оскільки область супрамолекулярної хімії є джерелом ідей стосовно самозбирання складних структур або консервативної самоорганізації, то має сенс розглянути ще одне з її центральних понять – селективність, під яким розуміють здатність молекул розрізняти одна одну та зв'язуватись за принципом хазяїн – гість (у кожного хазяїна – свій гість). При цьому виділяють два види селективності – термодинамічну та кінетичну [219]. Термодинамічну селективність визначають через співвідношення констант рівноваги процесу зв'язування одних молекул відносно інших. Це означає, що така селективність реалізується за принципами комплементарності та жорсткої передорганізації

форми і структури молекул, що зв'язуються, при формуванні найміцнішого хімічного зв'язку. Інший вид селективності, кінетичний, реалізується без жорсткої передорганізації й у відсутності максимально міцних зв'язків, а полягає у тому, що реалізується така структура, процеси формування якої найбільш швидкі. У супрамолекулярній хімії це означає найбільшу швидкість перетворення субстратів, що конкурують, у ході хімічних реакцій. Проводячи аналогію із формуванням структури в процесі осадження із пари, можна очікувати прояви обох видів селективності, однак на сьогодні добре вивчений лише кінетичний варіант, наприклад, формування габітусів кристалів на основі різних швидкостей росту граней в різних кристалографічних напрямках. Селективність на основі максимально міцних хімічних зв'язків у тонких плівках і наносистемах залишається мало вивченою.

1.4.2. Самоорганізований ріст у режимі Странскі-Крастанова

Одним із проявів самоорганізації при конденсації пари є формування системи наноострівців у режимі Странскі-Крастанова в напівпровідникових гетероепітаксціальних системах та системах «метал-напівпровідник», розузгоджених за параметром ґратки, таких як Ge/Si, $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$, InAs/GaAs, (In, Ga)N/GaN та ін. [220–224]. Для осадження, як правило, використовують методи МПЕ та газофазної епітаксії з металоорганічних сполук. Відомо, що релаксація пружних напруг у перенапруженому змочувальному шарі може відбуватись шляхом формування тривимірних острівців, якщо параметр розузгодження більший за 2% замість уведення дислокацій невідповідності [225]. Класичним та найбільш вивченим прикладом самоорганізації такого роду є конденсація парів Ge на підкладку Si (001) [224,226,227]. Результируюча форма острівців Ge визначається балансом між релаксацією пружних напруг та мінімізацією вільної поверхневої енергії [224,228]. В процесі росту зі збільшенням кількості осадженої речовини острівці змінюють свою форму з пірамідальної на основі (105) граней на куполоподібну на основі граней (105),

більш високоіндексних (113), (15 3 23) та з верхівкою (001) [220,221,229,230]. При цьому подальша еволюція острівців виявляє появу додаткових граней та «суперкуполів» [231]. Еволюція форми і розподілу острівців є предметом досліджень з точки зору того, які саме процеси за це відповідають – кінетичні чи термодинамічні. Вважається, що форма острівців, яка спостерігається, відображає рівноважну форму для даного розміру острівця, а кінетичні процеси визначають розподіл за розмірами [232]. Перехід між пірамідальною та куполоподібною формами описується в термінах стрибкоподібної зміни хімічного потенціалу острівців при збільшенні їх об'єму [220]. В умовах експерименту МПЕ при високих температурах підкладки та низьких швидкостях осадження [232], що відповідає низьким пересиченням, спостерігається поступове укрупнення більших за розміром «куполів» та танення менших «пірамідок» за механізмом Оствальдівського дозрівання. При цьому зменшення розмірів пірамідок супроводжується перетворенням на зрізані пірамідки та зникненням огранки взагалі [232]. При переході «пірамідка-купол» розподіл острівців за розмірами є вузьким для крупних острівців з широким «хвостом» маленьких, зникаючих острівців, але може перетворюватись на бімодальний, що відображає існування різних форм острівців при різних розмірах та більш швидкий ріст більш стабільних «куполів» [220]. Така поведінка відрізняється від звичайного укрупнення зерен у процесі росту, при якому розподіл за розмірами є зазвичай унімодальним та супроводжується плавною, а не стрибкоподібною зміною хімічного потенціалу острівців [220,232]. Деталі структуроутворення за механізмом Странскі-Крастанова активно вивчаються в сучасних роботах залежно від умов отримання на основі використання новітніх методів експериментальних досліджень, таких як високороздільна електронна мікроскопія та рентгенівське розсіяння в умовах ковзного падіння [224,233–236]. Незвичайним результатом є отримання замість наноострівців ізольованих нанодротів Ge довжиною декілька сотень нм та висотою до 2 нм на поверхні Si(001), видовжених уздовж напрямків [100] та [010] [237]. Причиною такого незвичного росту стали технологічні рішення – осаджувати первинний змочувальний шар менше критичної товщини

(4,5 моношари при температурі 570°C), а подальший перехід до тривимірних острівців виконувати після осадження шляхом термічного відпалу при температурі нижче ніж температура осадження. Нанодропи в перерізі представляли собою ті ж самі пірамідки, які зазвичай формуються без переривання осадження [238]. За таку поведінку відповідає зниження поверхневої енергії в комбінації з енергією релаксації пружних напруг за рахунок зниження ймовірності нуклеації, ретельний контроль швидкості створення адатомів із змочувального шару та їх рухомість, а також заморожування перемішування Si та Ge.

1.4.3. Самоорганізований ріст, керований поверхнею

Інший варіант самоорганізованого формування наноструктур передбачає використання поверхні підкладки в якості темплату, якщо поверхня є структурно анізотропною та містить атомарні неоднорідності різного типу [239,240]. Так, анізотропія та реконструкція поверхні підкладки приводить до анізотропії енергетичних бар'єрів активації дифузії та енергії латеральних зв'язків, у результаті чого створюється складний поверхневий потенціальний рельєф, який може бути використаний для формування системи наночастинок з тенденцією до однакового розміру, форми та упорядкованого розташування. Подібний варіант росту в літературі вважається також самоорганізованим, хоча такий тип самоорганізації безпосередньо керується специфікою структури та властивостей поверхні, яка по суті виконує роль шаблонного фактору, що керує потоками речовини. При цьому підкладка повинна бути монокристалічною [241], а самоорганізований ріст на ізотропних підкладках (в режимі Фольмера-Вебера) досі не спостерігався.

Можна виділити такі підходи до керованої самоорганізації:

- ріст на віцинальних високоіндексних поверхнях;
- ріст на реконструйованих поверхнях;
- ріст при взаємодії з упорядкованими фазами адсорбатів;

- ріст на поверхнях, які містять підповерхневу приховану сітку дислокацій;
- ріст на механічно напружених поверхнях внаслідок вбудованих наноструктур;
- ріст на підкладках, механічно деформованих іззовні.

Ріст у режимі Странскі-Крастанова вивчається на низькоіндексних поверхнях та в комбінації з високоіндексними віцинальними поверхнями підкладки. Віцинальні поверхні отримують сколюванням поверхні під малим кутом відносно високосиметричної площини кристалу. Отримані таким шляхом поверхні характеризуються високими індексами Міллера та представляють собою набір вузьких терас, розділених моноатомними сходинками; а якщо сходинки також представляють собою високоіндексні площини, то наявні й злами сходинок [242]. Саме такі неоднорідності поверхні, як моносходинки або місця їх перегину (зламу) виступають активними місцями адсорбції, нуклеації та росту наноточок або нанодротів. Таким чином, якщо ці активні місця створюють регулярний енергетичний рельєф на поверхні, а нуклеація придушується на інших ділянках поверхні, то на них можна очікувати самоорганізований ріст наноструктур [243].

Закономірності утворення наноострівців Ge на поверхнях Si(113), Si(331), Si(1 1 10) при МПЕ повторюють режим Странскі-Крастанова, але їх геометрична форма залежить від типу поверхні підкладки [226,244,245]. На Si(113) спостерігається ріст наноточок з переходом до нанодротів, видовжених у напрямку $[3\bar{3}2]$, при перевищенні деякої критичної кількості осажденного Ge. Така анізотропія пов'язана із тим, що вказаний напрямок є напрямком найвигіднішої релаксації пружних напруг згідно оцінок теорії пружності [244]. На поверхні Si(331) спостерігається ріст когерентних наноточок без вираженої анізотропії росту, оскільки в даному випадку напруга в змочувальному шарі менше й не має сильного орієнтуючого впливу. В даній системі спостерігається додатковий тип самоорганізації, який полягає у когерентному вертикальному розташуванні острівців один над одним при пошаровому нарощуванні багаторівневої системи Ge острівців, вкритих проміжними шарами Si, на Si(113). Причиною цього є

створення нижніми острівцями поля підвищених механічних напруг в області над собою. Ця область служить найбільш енергетично вигідним місцем захоплення адатомів і місцем росту нових острівців, у результаті чого й реалізується селективність росту надгратки. Ріст Ge на високоіндексній поверхні Si(1 1 10) відбувається вигляді одновимірних «наносмуг» Ge з добре вираженою огранкою на основі сімейства площин (105) без вираженого суцільного змочувального шару, що є наслідком мінімізації поверхневої енергії, а не релаксації пружних напруг [226,245].

Режим самоорганізованого росту наноострівців та їх макроскопічних надграток спостерігається також у металевих системах, наприклад, Ag та Cu на Au(7 8 8) та Au(23 23 21) [246]. Для цього важливо, щоб віцинальна поверхня була стабільною.

Віцинальні поверхні не тільки однокомпонентних кристалів, а й сполук типу CdTe та GaAs також можуть бути використані в якості темплатів для вирощування низькорозмірних наноструктур, упорядкованих за схемою сходів та шахівниць [243].

Прояви самоорганізованого росту нанокристалів активно вивчаються на реконструйованих поверхнях [224,247]. Класична реконструкція поверхні Si(111)-7×7 активно досліджувалась останнім часом на предмет отримання високоупорядкованих масивів металевих нанокристалів In, Pb, Mn, Al, Ga, Na, Au, Zn, Co когерентно до суперструктури при підвищеній температурі підкладки [248–256]. Поверхня Si(111)-7×7 представляє собою періодичну суперструктуру з періодом у 7 разів більше періоду ґратки [257]. В рамках моделі «димерів – адатомів – дефектів пакування» [258] вона може бути описана ромбоєдричною коміркою, одна половина якої містить дефект пакування, а інша – ні, і, відповідно, характеризується різними значеннями енергії адсорбції. Для більшості металів при збільшенні кількості осажденої речовини спочатку нанокристалів формуються переважно в області комірки з дефектом пакування, а при досяганні рівня порядку 0,24 моношари нанокристали рівномірно ростуть на обох частинах комірки [248]. Таким чином реалізується термодинамічна селективність

росту. В той же час упорядковане розташування нанокристалів Cd може не залежати від наявності дефекту пакування [248], що пов'язано із притягальною взаємодією кластерів, індукованою перенесенням заряду між атомами Cd та Si.

Реконструйована поверхня $Au(111)-22\times\sqrt{3}$ також представляє інтерес для дослідників, оскільки характеризується великим розміром поверхневої комірки суперструктури [224,259] та дозволяє отримувати стійкі результати при різних температурах конденсації [224]. Суперструктура складається з ГЦК та ГЦУ доменів, розділених дефектами пакування, причому найбільш вивчений варіант реконструкції типу «зигзаг». Формування наночастинок при конденсації атомів Co на таку поверхню характеризується нуклеацією лише на періодичних зламах [247]. При послідовному формуванні nanoострівців Co та проміжного шару Au можна отримати мультишарові системи із вертикальним упорядкуванням nanoострівців у матриці Au [260].

Реконструйована поверхня $Au(111)-22\times\sqrt{3}$ внаслідок трикратної симетрії може містити три типи доменів «зигзаг» розміром до 100×100 нм², розвернутих на 120° [261,262]. Таким чином, отримання упорядкованих наноструктур на більших площах ускладнюється. Тому виконують пошук альтернативних поверхонь-темплатів з одним варіантом симетрії. До таких відносяться віцинальні поверхні $Au(677)$ або $Au(788)$, які складаються з регулярної системи терас $Au(111)$, розділених моносходинок зі зламами. Можна формувати систему з дальнім порядком nanoострівців на краях сходинок та між двома сусідніми близько розташованими зламами [262]. На прикладі системи Co/Au(788) показано, що існує деяка область температур, оптимальна для самоорганізації, а саме при температурах нижче 130 К та вище 480 К упорядкування порушується внаслідок або слабкої дифузії атомів Co, або початку суттєвої дифузії атомів Au відповідно [262]. Тому умовою самоорганізованого росту та підкладках, поверхні яких виконують роль темплатів завдяки своїй атомарній структурі, є стабільність структури поверхні та термічна енергія адатомів, яка б забезпечила достатню дифузійну рухомість і водночас селективність закріплення тільки на вибіркових місцях нуклеації.

Для двошарових систем «плівка – підкладка», які характеризуються розузгодженням параметрів кристалічної ґратки $\sim 3\%$, може спостерігатись утворення сітки граничних дислокацій невідповідності як наслідок часткової релаксації пружних напруг. Дислокації створюють навколо себе поле залишкових механічних напруг, яке здатне проникати в плівку на глибину до декількох нм [224]. При осадженні третього шару на таку систему під дією цього поля спостерігається тенденція до самоорганізованого росту наноструктур, як показано для систем Со-наночастинки / Ag(001) / MgO(001)-підкладка [263], Fe-наночастинки / MgO / Fe на MgO(001)-підкладці [264], Ni-наночастинки / CoO(001) / Ag (001)-підкладка [265] та ін. [224]. Дислокації розташовуються періодично в одному або двох напрямках з періодом до ~ 10 нм [263–265]. Відповідно, поле механічних напруг також є періодичним з областями розтягувальних та стискувальних напруг, перші з яких є більш енергетично вигідні для адсорбції порівняно зі стискувальними, а дифузійний бар'єр є нижчим для останніх [263]. Тому нуклеація відбувається саме в областях розтягувальних напруг. При кімнатній температурі наночастинки ростуть в режимі Фольмера-Вебера з упорядкуванням відповідно до дислокацій, причому їх розподіл за розмірами звужується порівняно з неупорядкованим осадженням [264].

Упорядкувальними властивостями поверхонь можна керувати також шляхом створення упорядкованого шару адсорбату, як показано на системі Au / N / Cu(001) [266], у результаті чого при осадженні Au був отриманий ріст регулярної упорядкованої системи наноточок висотою в два моноатомні шари.

В серії робіт [267–270] досліджувався процес зародження та росту масивів квантових точок PbTe та Sn в режимі Фольмера-Вебера на деформованих та недеформованих поверхнях (111) BaF₂ та (0001) GaSe. Осадження проводилось при малих пересиченнях парової фази в умовах, близьких до термодинамічної рівноваги, методом «гарячої стінки». Подібний експеримент цікавий тим, що розігріті підкладки розташовуються всередині квазізамкненого об'єму з розігрітими стінками, внаслідок чого адатоми, що десорбуються з поверхні, залишаються в зоні конденсації, створюючи область термодинамічної рівноваги.

Надлишковий тиск у цій області перешкоджає проникненню залишкової атмосфери в область конденсації й сприяє мінімізації небажаних домішок. Під дією механічного навантаження на поверхні кристалів формується наномасштабний деформаційний рельєф у вигляді системи лінійних дефектів [267,270] та нанопорожнин [267]. Рельєф може бути в тому числі упорядкованим у результаті самоорганізації дислокацій [270]. Такий рельєф є причиною самоорганізованого росту, оскільки виступає системою активних центрів зародкоутворення та сприяє упорядкованому формуванню масивів наноострівців вздовж сходинок та вертикальних наностовпців. На недеформованій поверхні упорядкування не спостерігалось [270]. Нанопорожнини, які формуються в результаті розриву ковалентних зв'язків всередині зовнішнього шару кристалу та інтеркалювання у нього вільних атомів Pb^{2+} и Sn^{2+} , виступають областями локального посилення пересичення й в результаті прискореної нуклеації наноструктур [267]. Окремо в цих роботах після переривання осадження конденсат піддавали термічному відпалу при температурі конденсації з метою організувати Оствальдівське дозрівання наноострівців, у результаті чого зменшувалась латеральна густина острівців та змінювалась їх геометрична форма.

Нарешті, в огляді Барни [271] ідея про самоорганізований ріст при осадженні узагальнюється на всі процеси еволюції структури конденсатів, включаючи одно- і багатокомпонентні суцільні полікристалічні металеві тонкі плівки. В цій роботі зазначається, що структуроутворення шляхом поатомної забудови і фундаментальні явища, які супроводжують структуроутворення, мають природу таку, що самоорганізується, включаючи атомарні процеси (адсорбція, десорбція, об'ємна та поверхнева дифузії, взаємодія адатомів між собою та з ростовою поверхнею, можливі хімічні реакції) та нуклеацію, ріст кристалів та зерен. Це пояснюється тим, що текстура, морфологія поверхні, форма й розмір зерен залежать один від одного, а шлях формування структури на кожному етапі росту визначається процесами і результатом попереднього етапу [271]. При цьому це не пов'язується з ідеєю про самоорганізовані технологічні рішення, а

ззначається важливість безпосереднього контролю атомарних процесів технологічними параметрами.

1.4.4. Інші варіанти самоорганізації структур

Було запропоновано підхід, протилежний до осадження, який полягає у розкладанні тонких плівок при відпалі під дією високих температур. В основі лежать процеси плавлення плівки, осадженої попередньо на монокристалічну поверхню, і наступна кристалізація систем тривимірних острівців з унімодальним розподілом за розмірами, які формуються як наслідок зменшення поверхневої енергії [272]. Альтернативним варіантом цього підходу є розкладання суцільної твердотільної плівки без використання переходу в рідкий стан [273,274]. Цей варіант досліджувався і як недолік, що ускладнює виробництво твердотільних пристроїв, і як шлях синтезу наноструктур та упорядкованих каталізаторів росту нанодротів. Процес може супроводжуватись іонним бомбардуванням [275].

Елементи субтрактивної самоорганізації структур на поверхні спостерігають також у рамках технологічного підходу «згори-униз» при використанні розпилення іонними пучками [276]. За рахунок кінетики розпилення, процесів поверхневої дифузії атомів та укрупнення структурних елементів, селективного розпилення в разі комплексних сполук можна формувати системи наноточок, наноліній [277], пористі структури клітинного типу [277], структури з пеоріодичним розподілом точкових дефектів дисипативного характеру [278].

Наразі активно досліджуються синтез та властивості 2D-матеріалів, які мають товщину лише один атом, класичним прикладом яких є графен. В зв'язку із очевидною періодичністю їх структури, стовідсотковим співвідношенням поверхні до об'єму їх використовують в якості темплатів для самоорганізації та самозбирання різноманітних гетероструктур з використанням таких об'єктів, як неорганічні наноструктури, що самовирівнюються на основі ван-дер-Ваальсових взаємодій, органічні молекули, інші 2D-матеріали, періодичні наноструктури на

основі двовимірного муарового періодичного потенціалу [279]. Крім цього, на основі 2D-матеріалів реалізують желатинюванням 3D-макроскопічне самозбирання пористих архітектур [280].

Аналіз загальних процесів самоорганізації показав, що вони мають супроводжуватись формуванням складних ієрархічних структур з різною ступінню ієрархічності [8]. В сучасних роботах розвиваються напрямки по створенню ієрархічних багатокомпонентних неорганічних метаматеріалів [281], мезокристалів, що складаються із ізольованих наноблоків, гранулярних текстур або біомінералів [282], молекулярних та гібридних структур, побудованих на принципах біоміметики [283], двовимірних та тривимірних масивів колоїдних частинок [284], дискретних гібридних органічно-неорганічних нанооб'єктів та високорівневих наноструктурних сіток [285]. В основному, ці напрямки задіюють хімічні або комбіновані фізико-хімічні шляхи синтезу.

1.5 Використання низько-температурної плазми для самоорганізованого росту наноструктур

Системи типу «плазма-тверде тіло», в яких плазма безпосередньо впливає на процеси росту конденсатів, вважаються надзвичайно перспективними для нанотехнологій [286], оскільки на даний час довели можливість формування широкого спектру різноманітних наноструктур. Технології на основі плазми дозволяють синтезувати об'єкти, які також вважаються самоорганізованими – напівпровідникові квантові точки, масиви наночастинок та нанодротів [287,288], вуглецеві нанотрубки з контрольованою хіральністю [289], масиви наноструктур, графен та його похідні, наноалмази, гібридні матеріали, ієрархічні метаматеріали [281]. Це означає, що процеси структуроутворення при дії плазми на поверхню росту супроводжуються селективністю формування архітектури конденсату та хімічних зв'язків.

З плазми передається ростовій поверхні суттєві енергія та момент імпульсу. Згідно [286], якщо новий матеріал поступає на поверхню достатньо швидко для

того, щоб система не встигла перейти в рівноважний стан з мінімумом вільної енергії, то система вважається нерівноважною. Ступінь нерівноважності визначається швидкостями процесів динамічної перебудови схеми потоків матеріалу в об'ємі та на поверхні. В результаті система буде самоорганізованою, якщо ця перебудова відбувається сама по собі без зовнішніх специфічних дій. Автори цієї роботи приходять до висновку про те, що саме швидкість поверхневої дифузії адатомів визначатиме те, наскільки швидко система буде врівноважуватись. Тому самоорганізація може бути такою, що контролюється саме поверхневою дифузією як кінетичним фактором, а також більш специфічною в результаті дії плазми. Оскільки ключовим процесом покладається поверхнева дифузія, то важливим параметром виступає кінетичний бар'єр $E_{dif}(n_{na}, E_{ad})$, який залежить від концентрації сусідніх атомів n_{na} та енергії адгезії E_{ad} , яка, у свою чергу, представляє енергію зв'язку та є різною для різних граней [290]. Тоді кінетичний бар'єр E_{dif} та температура поверхні визначають разом частоту перескоків ω як

$$\omega(n_{na}, E_{ad}, T) = \nu_D \exp\left[-\frac{E_{dif}(n_{na}, E_{ad})}{k_B T}\right], \quad (1.10)$$

де ν_D – частота спроб; k_B – константа Больцмана.

Зі зменшенням температури кінетичний бар'єр E_{dif} повинен також бути зменшеним, для того щоб зберегти таку ж частоту перескоків ω для більш високих температур. При невисокому E_{dif} процеси релаксації й формування наноструктур відбуватимуться найбільш швидко, що суттєво при проявах самоорганізації при низьких температурах [291].

Потоки поверхневої дифузії J_D визначатимуться першим законом Фіка у вигляді

$$J_D = -\chi \cdot \nabla \mu(r), \quad (1.11)$$

де χ – феноменологічний коефіцієнт; $\nabla\mu(r)$ – градієнт хімічного потенціалу, який по суті є рушійною силою самоорганізації, керованої дифузією, тобто зі збільшенням градієнту хімічних потенціалів, тим далі система знаходиться від рівноваги і тим більш ефективною має бути самоорганізація, як зазначається у [286]. З іншого боку, зі збільшенням градієнту зростає швидкість подачі матеріалу, що повинно зумовлювати зменшення розміру зерен та флуктуаційне зародкоутворення, що нівелює керувальний вплив структури підкладки, і таким чином, навпаки, повинно зменшувати прояви самоорганізації.

Коефіцієнт поверхневої дифузії визначається величиною потенціального дифузійного бар'єру E_{sd} , який представляє собою різницю між мінімальним та максимальним значеннями періодичної поверхневої потенціальної енергії:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{sd}}{k_B T}\right), \quad (1.12)$$

де D_0 – максимальний коефіцієнт дифузії.

Вплив плазми на конденсат у процесі росту буде врахований наступними змінами наведених вище параметрів. В плазмових методах конденсації електричне поле над поверхнею росту є результатом безпосереднього контакту плазми з поверхнею і може бути змінене, керуючи напругою зміщення. Плазма розігріває ростову поверхню, що згідно виразу (1.3) збільшує частоту дифузійних пересkokів. Крім цього, дифузійний бар'єр E_{sd} повинен зменшуватись внаслідок таких специфічних взаємодій, як перенесення електричного заряду та поляризація напівпровідникових квантових точок при наявності електричного поля [292]. Як наслідок, зменшується й енергія адгезії (зв'язку) атома з поверхнею, що контактує з плазмою. Як приклад, у роботі [293] показано на основі моделювання методом молекулярної динаміки, що електричне поле над поверхнею росту здатне прискорювати ріст та покращувати упорядкування одностінних вуглецевих нанотрубок.

Так, коефіцієнт дифузії під дією електричного поля збільшується до ефективного значення

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{sd} - E_{pol}}{k_B T}\right), \quad (1.13)$$

де E_{pol} – зменшення дифузійного бар'єру внаслідок поляризації.

Якщо врахувати, що в плазмових методах поверхня підлягає бомбардуванню іонами, то частота дифузійних пересkokів має залежати від енергії та потоку іонів. Це враховується зменшенням кінетичного бар'єру на деяку величину δE у формулі (1.3) в наступному вигляді:

$$\omega(n_{na}, E_{ad}, T) = v_D \exp\left[-\frac{E_{dif}(n_{na}, E_{ad}) - \delta E}{k_B T}\right]. \quad (1.14)$$

Величина потоку іонів може бути достатня для суттєвого підвищення температури поверхні росту. Крім цього, потік іонів плазми, як правило, не є моноенергетичним і характеризується певним розподілом за енергіями. Тому іони з підвищеними енергіями, що перевищують поріг атомного зміщення з рівноважних положень, здатні розпилювати конденсати. Розпилення зумовлює два основних ефекти: ефективна дифузія без суттєвого перенесення маси вздовж поверхні, що має місце при високих енергіях порядку кВ та селективній розпилювальній ерозії деяких ділянок, та посилення або придушення дифузії [286].

Таким чином, плазма впливає на поверхневу дифузію, яку можна умовно розділити на дифузію з суттєвим переміщенням маси (при осадженні з парової фази) та без переміщення (при розпиленні). Вплив плазми враховується зменшенням енергетичних дифузійних бар'єрів до ефективних значень. В цей же час до сих пір не враховувалась можливість зниження бар'єрів не тільки поверхневої дифузії, а й десорбційного бар'єру.

Відомо, що вуглецеві нанотрубки широко синтезуються за допомогою CVD-технологій, але неможливість контролювати розмір, розташування, структуру та інші характеристики нанотрубок, отриманих цим методом, призвела до появи альтернативного підходу комбінації CVD та плазми (PECVD та його варіанти) [294]. При цьому можливий синтез у присутності металевих наночастинок-каталізаторів на підкладці та без них [295]. Простий CVD-синтез є низькотемпературним (< 1073 K). Найчастіше в якості каталізаторів виступають Fe, Ni, Co, Pd, Au [289,296,297]. Адсорбція вуглецю з парової фази наночастинками спричиняє утворення пересиченої фази та початок росту структури нанотрубки на поверхні наночастинок. Надалі можливі варіанти, коли наночастинка залишається на поверхні (при діаметрі наночастинок менше 5 нм) або фіксується на кінчику нанотрубки (для наночастинок набагато більших 5 нм) [298]. В першому випадку ріст нанотрубки починається з формування «шапочки», у чому й вважається головна роль наночастинок. Шапочка поступово піднімається над поверхнею каталізатора в результаті добудовування атомами вуглецю з об'єма наночастинок [294,299]. При плазмових технологіях можливе використання плазмових джерел на постійному струмі, радіочастотних або мікрохвильових. Плазма впливає на поверхню підкладки, забезпечує дисоціацію газофазних прекурсорів вуглецю на хімічно активні радикали та іони, знижує температуру синтезу до температур нижче 873 K, звужує розподіл нанотрубок за розмірами та хіральністю [294]. Головним результатом, що відрізняє саме метод PECVD, є виражена взаємопаралельна орієнтація одностінних нанотрубок перпендикулярно поверхні підкладки. Було запропоновано комплексне пояснення цього явища, до якого входить баланс механічних напруг, електричне поле над підкладкою, кінетичні процеси, пов'язані з травленням, вирівнювання в процесі росту [286]. Причому в це явище вносить суттєвий внесок саме електричне поле, оскільки при зміні його напрямку електронно-мікроскопічні дослідження показали зміну структури нанотрубок на зигзагоподібну [300].

Знайдено, що використання плазми при її взаємодії з поверхнею росту також дає ряд переваг для формування упорядкованих масивів наночастинок з

тенденцією до однакової форми та розмірів. Причому плазму використовують як у підході «згори-униз», так і «знизу-догори», і в їх комбінації. Перший варіант передбачає осадження випаровуванням або розпиленням крізь попередньо підготовлені маски прямими методами з використанням сфокусованих іонних пучків [301,302], лазерних променів [303] або масок, отриманих самозбиранням колоїдних наносфер [304] або пористих анодно-алюмінієвих мембран [305]. Мінімумально можливий розмір пор накладає обмеження на розмір наночастинок у масиві (мінімальний розмір $\sim 50-100$ нм [306]). Через пори в масці реалізують або реактивне іонне травлення з використанням плазми, у результаті чого на підкладці формується відповідний рельєф [307], або осадження іонно-розпиленої або лазерно-випарованої речовини, у результаті чого на підкладці упорядковано ростуть масиви наночастинок та нанодротів [287,308]. Переваги використання плазми полягають в можливості контролю над енергією та потоками іонів осаджуваної речовини з метою оптимізації їх проходження крізь пори в масці. Це подовжує термін служби мембран завдяки більш тривалому збереженню відкритості пор порівняно з методами термічного, електронного променевого випаровування або CVD.

Плазма також сприяє упорядкованому формуванню наночастинок на підкладці в безмасочних методах при випадковій нуклеації. Так, у роботі [306] досліджено вплив плазми на самоорганізацію наноточок Ni розміром 10-50 нм на підкладці Si(100) на основі порівняльного експерименту з неіонізованими та іонізованими потоками Ni та числового моделювання. Потоки Ni отримувались методами магнетронного розпилення на прямому та радіочастотному струмі в класичних планарних конфігураціях. Потужність розряду складала 300 Вт, тиск аргону ~ 4 Па. АСМ-дослідження морфології поверхні показали, що у випадку взаємодії плазми магнетронного розряду із поверхнею спостерігалась суттєво посилена тенденція до упорядкованого розташування наноточок Ni, формування напівсферичної форми та звуження їх розподілу за розмірами. Було запропоновано механізм тенденції до самоорганізації розмірів наноточок на основі розподілу поверхневого дифузійного поля адатомів навколо кожної

окремої наноточки під дією електричних зарядів на поверхні, а саме електричного заряду наноточок, який має місці при їх безпосередньому контакті із плазмою. Електричне поле притягує атоми за рахунок їх дипольного моменту, залежного від їх поляризованості. Цей вплив враховується зменшенням енергетичного бар'єру дифузії й відповідно збільшенням коефіцієнту дифузії. Таким чином, потоки атомів розподіляються навколо наноточок і створюють картину адсорбційних зон, яка характеризується параметром адсорбції $\sigma = S_{nd} / S_{az}$, де S_{nd} – площа поверхні, зайнятої наноточкою, а S_{az} – площа зони адсорбції навколо цієї точки. Математичні модельні обчислення показали, що у випадку взаємодії із плазмою σ має менший розкид за величиною і збільшується зі збільшенням розміру наноточок. Це означає, що менші наноточки отримують більші потоки речовини і таким чином швидше ростуть і наздоганяють більших, що й сприяє звуженню розподілу за розміром.

В роботі [309] комплексними методами числового моделювання досліджено ще один фактор впливу плазми на поверхню росту, який може сприяти росту наноструктур з підвищеною поверхневою концентрацією та контрольованою морфологією, звуженню розподілу за розмірами. Цей фактор полягає у фокусуванні іонних потоків неоднорідним електричним полем над нанорельєфом поверхні та наноструктурами, що викликає перерозподіл потоків та селективність росту модельних об'єктів – провідних нановістрів, непровідних nanoострівців, наностінок та нанопорожнин. Про прямі експерименти, які би повторили промодельовані структури, у літературі не доповідається.

Для отримання масивів наночастинок використовують підхід нуклеації наночастинок в об'ємі з подальшою їх конденсацією на підкладку. В роботі [310] досліджувався процес двовимірного самозбирання попередньо сформованих у магнетронному розряді наночастинок Ag на підкладці Si, яке спостерігалось після обробки зразків плазмою суміші $O_2 + Ar$. При самозбиранні розмір наночастинок збільшувався, розподіл за розмірами звужувався, а сам цей процес характеризувався насиченням, причому зі збільшенням концентрації кисню в плазмі кінцевий розмір наночастинок зростав. Запропоновано механізм

самозбирання, ключовим фактором в якому є Оствальдівське дозрівання наночастинок срібла, яке полягало у транспорті срібла в атомарному або молекулярному вигляді між частинками через поверхню або об'єм парової фази під дією рушійних капілярних сил. Хімічна реакція окислення срібла прискорювала дозрівання.

РЕЗЮМЕ

Виходячи з літературних даних, під самоорганізованим ростом розуміють в основному ріст острівців у режимі Странскі-Крастанова та ріст, керований неоднорідностями підкладки різного характеру. А самоорганізований ріст металевих конденсатів у режимі Фольмера-Вебера під дією плазми на ростову поверхню спостерігався дуже мало й обмежується формуванням систем наноострівців внаслідок поляризаційних ефектів під дією електричного поля та внаслідок Оствальдівського дозрівання в процесі пост-обробки киснево-аргоною плазмою. Тому квазірівноважні умови конденсації в системі "плазма-конденсат" представляють собою перспективний напрямок для з'ясування нових механізмів самоорганізованого росту низькорозмірних систем.

Існує невизначеність з приводу того, які саме ефекти, пов'язані з конденсацією пари на підкладку, вважати самоорганізованими, а також яке співвідношення понять самоорганізації та самозбирання. Часто в літературі ці поняття застосовуються без чіткого визначення або доведення самоорганізованого характеру процесу, наприклад, у роботі [105] звучить теза про те, що будь-який варіант росту плівок на підкладках потрібно вважати самоорганізованим, незважаючи на те, що в основному тривала конденсація в більшості випадків зумовлює формування суцільних плівок. Аналіз літератури дозволяє зробити висновок про те, існує два варіанти самоорганізації: дисипативна самоорганізація за Г. Хакеном і І. Пригожиним, а також консервативна самоорганізація за Ж.-М. Леном. Перший варіант реалізується далеко від термодинамічної рівноваги, а другий – поблизу рівноваги або при рівновазі. Також можна зробити висновок

про те, що поняття самозбирання в застосуванні до росту конденсатів на підкладках можна в однаковій мірі замінювати поняттям консервативної самоорганізації. Крім того, ці дві самоорганізації можуть впливати одна на одну, у результаті чого з'являється можливість виникнення складних ієрархічних систем. Експериментальному дослідженню цього положення на основі вивчення механізмів самозбирання конденсатів у квазірівноважних умовах, що самоорганізуються, присвячена ця дисертаційна робота.

Механізми самоорганізованого росту можна узагальнено назвати селективністю, наслідуючи термінологію Ж.-М. Лена й супрамолекулярної хімії. Так, виділяють кінетичну й термодинамічну селективності, причому раніше при дослідженнях росту конденсатів в основному вивчались такі варіанти, як анізотропія росту кристалітів у різних кристалографічних напрямках (кінетична селективність), формування текстури плівок (кінетична селективність), а також декорування та самоорганізований ріст, керований підкладкою (елементи термодинамічної селективності). В цій дисертаційній роботі ставиться задача вивчати польову й структурну селективності у їх взаємному впливі, які по суті є проявами кінетичної та термодинамічної селективностей відповідно. Оскільки в квазірівноважних умовах відбувається поатомне закріплення адатомів на ростовій поверхні тільки за умови утворення ними максимально можливих хімічних зв'язків, то можна очікувати переважно прояв термодинамічного варіанту селективності.

Реалізація селективних механізмів структуроутворення повинна розширити уявлення про можливі варіанти структур відносно товстих конденсатів металів, отриманих методами PVD, які відображені в сучасних структурних зонних моделях. Всі існуючі структурні зонні моделі не враховують наближення до термодинамічної рівноваги, залежність від пересичення або швидкості росту. До сих пір відома лише низькотемпературна й низькоенергетична область технологічних параметрів, в якій можна отримати пористі конденсати металів і яка активно розвивається останніми роками як напрямок скульптурних тонких плівок. В цій області структури є результатом дифузії, сильно обмеженої

довжиною вільного пробігу по поверхні. Важливо те, що такі плівки є структурно нерівноважні й з часом повинні змінювати свої властивості. В той же час при дифузії адатомів, обмеженій часом перебування на підкладці, за умови утворення максимально міцних хімічних зв'язків при квазірівноважній конденсації можна очікувати формування більш рівноважних пористих структур.

Для системи "пар-конденсат" або при використанні таких технологій, як МПЕ, наближення до рівноваги або малі пересичення досягаються виключно за рахунок підвищеної температури ростової поверхні при досить слабких осаджуваних потоках і можуть бути реалізовані тільки для відносно легких речовин. Для слабколетких матеріалів типові для експерименту температури ростової поверхні відповідають занадто низькому рівноважному тиску пари, при якому швидкість зародження конденсату буде нехтувано мала. Щоб проводити осадження при типових для магнетронного розпилення тисках ~ 1 Па, потрібні вищі температури, які для цих матеріалів вищі за температури плавлення. Це ілюструє необхідність штучного підвищення леткості.

Так, у системах "хімічно активне середовище-конденсат", які є основою при розкладанні метало-органічних сполук, електролітичному осадженні або рідкофазній епітаксії, близькість до рівноваги додатково стимулюється зворотними процесами, що викликають перехід слабо зв'язаних з ростовою поверхнею адатомів у навколишнє середовище. З цієї точки зору хімічні методи дозволяють отримати малі пересичення при конденсації слабколетких речовин і, як наслідок, у порівнянні з МПЕ вони є більш універсальними.

В даній дисертаційній роботі пропонується реалізовувати наближення до рівноваги в системах типу "плазма-конденсат", в яких плазма виконує роль активного середовища, тобто малі пересичення підтримуються розігрівом ростової поверхні потоком плазми, прямою або опосередкованою передачею імпульсу (енергії) адатомам від частинок плазми та неповною термічною акомодациєю адатомів, що мають первинну кінетичну енергію декілька еВ. Результат цих дій пропонується врахувати зниженням енергії десорбції до деякого

ефективного значення. Необхідно відмітити, що раніше дію плазми враховували лише зменшенням енергетичного бар'єру поверхневої дифузії.

Спільним для викладених вище підходів є проблема підтримання стаціонарності конденсації при малих пересиченнях, що зазвичай підтримується громіздкою і дорогою системою керування. Тому ще однією задачею цієї роботи є створити розпилювальні пристрої, які відповідають концепції системи "плазма-конденсат" і квазірівноважній стаціонарній конденсації в чистому інертному середовищі. В таких пристроях самоорганізація наднизького стаціонарного пересичення для слабколетких речовин слугуватиме основною передумовою самоорганізованого росту низькорозмірних систем.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ І ТЕХНІКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Концепція створення квазірівноважних умов конденсації

Розвиток нанотехнологій, пов'язаних з конденсацією речовини, зводиться до вирішення двох основних проблем: забезпечення умов конденсації, близьких до термодинамічної рівноваги, та підтримання стаціонарного режиму конденсації. Внаслідок чутливості квазірівноважного процесу конденсації до вибору технологічних параметрів, розв'язання проблеми стаціонарності повинно досягатися підтриманням постійного пересичення [311]. В зв'язку з цим для отримання різних наносистем при переході речовини в конденсований стан найбільш широкого поширення набули такі технології, як МПЕ, конденсація при розкладанні метало-органічних сполук, електролітичне осадження, рідкофазна епітаксія.

Загальновідомо, що процес конденсації можливий при додатному значенні різниці хімічних потенціалів $\Delta\mu > 0$ частинок, що знаходяться в паровому й конденсованому стані. Очевидно, що стаціонарна конденсація поблизу рівноваги характеризується незмінними в часі досить малими і усередненими по всій ростовій поверхні значеннями $\Delta\mu$.

Процеси зародження нової фази на поверхні підкладки при малих відхиленнях від рівноваги мінімізують флуктуаційне об'єднання адатомів у кластери. Іншими словами, малі значення $\Delta\mu$ створюють передумови для формування структури конденсатів за допомогою вбудовування окремих атомів у ростову поверхню. При цьому початковий етап формування нової фази пояснюється кінетичною теорією бар'єрної нуклеації, як показано у розділі 1.2.1 цієї дисертації.

Для системи "плазма-конденсат", для якої характерна дія плазми на ростову поверхню, $\Delta\mu$ при малому відхиленні від рівноваги в першому наближенні визначається співвідношенням [123]:

$$\Delta\mu = (\Omega_v - \Omega_c)(P - P_e) - (S_v - S_c)(T_p - T), \quad (2.1)$$

де Ω_v і Ω_c – питомі об'єми, що припадають на одну частинку в парі й конденсаті відповідно; S_v і S_c – ентропії частинок у парі й конденсаті відповідно; $\Delta P = P - P_e$ – відхилення тиску осаджуваної пари P від його рівноважного значення P_e (абсолютне пересичення); $\Delta T = T_p - T$ – відхилення температури плазми T_p від рівноважного значення температури T , яка відповідає температурі ростової поверхні.

Значення рівноважного тиску парів можна визначити на підставі співвідношення [312]:

$$P_e = A(T) \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right), \quad (2.2)$$

де E_d – енергія десорбції адатомів; $A(T) = \exp(\alpha + \beta T + \gamma/T)$ – температурно-залежний коефіцієнт; α , β і γ – постійні, що характеризують речовину.

Зі співвідношення (2.1) випливає важливий висновок про те, що в міру збільшення температури плазми T_p знижується $\Delta\mu$, тобто система "плазма-конденсат" наближається до рівноваги. У більшості випадків у цій дисертаційній роботі осадження речовини проводиться при підвищеному тиску робочого газу. У зв'язку з цим необхідно відзначити, що система "плазма-конденсат" вигідно відрізняється від системи "пар-конденсат". Так, дифузійний характер переміщення розпиленних атомів в області плазми зумовлює їх термалізаційні ефекти при їх кінетичній енергії порядку декількох одиниць еВ [166]. Тим самим знижується ймовірність термічної акомодатії адатомів на ростової поверхні [313,314]. При цьому в системі "плазма-конденсат" можлива передача енергії від частинок плазми до адатомів. Внаслідок зазначених причин, у системі "плазма-конденсат" порівняно з системою "пар-конденсат" підвищується ймовірність ревіпаровування адатомів, тобто знижується $\Delta\mu$. Врахувати вплив цих двох

факторів можна зниженням енергії десорбції адатомів E_d до деякого ефективного значення E_{def} , тобто [43,50]:

$$E_{def} = E_d - \delta E, \quad (2.3)$$

де δE – зниження енергії десорбції, яке можна розглядати як стохастичну величину, що характеризується середнім значенням $\langle \Delta E \rangle$ та дисперсією $\sigma_E^2 \equiv \overline{(\delta E - \langle \Delta E \rangle)^2}$, водночас усереднення проводиться по всій ростовій поверхні й по зіткненням частинок плазми. Оскільки при підвищених тисках робочого газу енергія розпилених атомів і інших частинок плазми усереднюється [113,166], то це викликає зниження дисперсії σ_E^2 , яке, у свою чергу, визначає більш високу стаціонарність процесу конденсації.

Паралельно з перерахованими вище процесами під дією плазми відбувається розігрів ростової поверхні до температури T , що також наближає систему до рівноваги. Отже, надлишкову енергію плазми можна врахувати заміною E_d на E_{def} в співвідношенні (2.2) і використанням температури ростової поверхні T в співвідношеннях (2.1) і (2.2), значення якої визначається впливом плазми. Тоді можна покласти, що різниця $T_p - T = 0$. Після підстановки (2.2) і (2.3) в (2.1) різниця хімічних потенціалів пару й конденсату матиме такий вигляд:

$$\Delta\mu = (\Omega_v - \Omega_c) \left(P - A(T) \exp\left(-\frac{E_d - \langle \Delta E \rangle}{k_B T}\right) \right). \quad (2.4)$$

Оцінити усереднене зменшення енергії десорбції $\langle \Delta E \rangle$ можна, прирівнюючи праві частини рівностей (2.1) і (2.4):

$$\langle \Delta E \rangle = k_B T \ln \left(1 + \frac{(S_v - S_c)(T_p - T)}{A(T)(\Omega_v - \Omega_c)} \exp\left(\frac{E_d}{k_B T}\right) \right). \quad (2.5)$$

Як і слід було очікувати згідно (2.5), при збільшенні температури плазми T_p значення $\langle \Delta E \rangle$ зростає. Умовно кажучи, вплив плазми на поверхню росту підвищує летючість речовини, що стимулює наближення системи до рівноваги.

В зв'язку з введенням ефективної енергії десорбції, середній час життя адатома на поверхні до моменту десорбції запишеться так:

$$\tau_{ad} = \frac{1}{\nu_0} \exp\left(\frac{E_d - \langle \Delta E \rangle}{kT}\right), \quad (2.6)$$

де $\nu_0 \approx 10^{14} \text{ c}^{-1}$ – частота коливань адатомів на поверхні.

З рівності (2.6) випливає, що час життя адатома на поверхні в системі "плазма-конденсат" зменшується. Це означає, що процеси дифузії адатомів по поверхні будуть обмежені. Це нагадує випадок формування пористих, але структурно нерівноважних конденсатів у низькотемпературній області СЗМ, які описані в розділах 1.1 та 1.3.1.1. Тільки у випадку квазірівноважної конденсації в системі "плазма-конденсат" обмежується не дифузійна довжина внаслідок низьких температур, а малий час життя внаслідок активної десорбції назад у парову фазу. Таким чином, в останньому випадку можна також очікувати просторово-селективний ріст конденсатів. На рис. 2.1 схематично показано основу селективності росту при низькому пересиченні, якщо враховувати його флуктуації вздовж деякої координати ростової поверхні x .

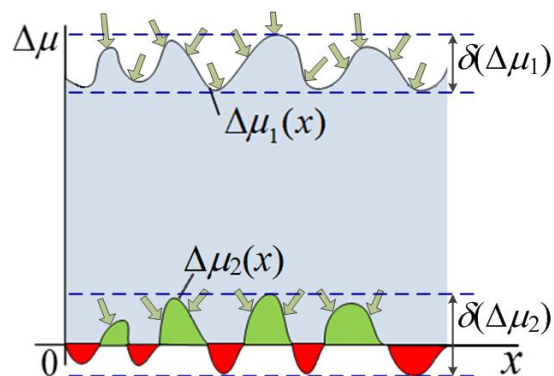


Рис. 2.1. Залежність різниці хімічних потенціалів $\Delta\mu$ від координати ростової поверхні x при високих ($\Delta\mu_1$) та низьких ($\Delta\mu_2$) пересиченнях

При високому пересиченні його флуктуації внаслідок зміни морфології поверхні, перерозподілу осаджуваних потоків та інших факторів набагато менші за його величину $\Delta\mu(x)$ і тому суттєвого впливу на структуроутворення не мають. Однак при дуже малому пересиченні флуктуації стають з ним сумірні:

$$\frac{\delta(\Delta\mu_2(x))}{\Delta\mu_2(x)} \gg \frac{\delta(\Delta\mu_1(x))}{\Delta\mu_1(x)}. \quad (2.7)$$

Це викликає появу локальних областей ростової поверхні з додатнім та від'ємним знаками пересичення, що й означає селективність нарощування конденсату тільки в областях з $\Delta\mu > 0$.

Оскільки тепер можна вважати $T_p - T = 0$, рівність (2.1) можна переписати в спрощеному вигляді [123]:

$$\Delta\mu \cong k_B T \frac{\Delta P}{P_e} = k_B T \cdot \xi, \quad (2.8)$$

де $\xi = \Delta P / P_e$ – відносне пересичення, яке визначає ступінь наближення системи до термодинамічної рівноваги. Видно, що $\Delta\mu$ представляє собою ξ з точністю до множника $k_B T$. Відносне пересичення ξ можна записати у вигляді:

$$\xi = \frac{n - n_e}{n_e}, \quad (2.9)$$

де n і n_e – поточна й рівноважна концентрації атомів осаджуваної речовини безпосередньо над поверхнею росту.

Таким чином, відносне пересичення, визначене рівністю (2.9), буде надалі виступати критерієм близькості системи до термодинамічної рівноваги.

Для того щоб досягти в експерименті малих значень відносного пересичення ξ , важливо задіяти такі фактори, кожен з яких по-своєму сприяє наближенню до рівноваги:

- збільшення температури ростової поверхні T ;
- зменшення інтенсивності осаджуваного потоку J_c (що еквівалентно зниженню концентрації n в (2.9) або тиску P в (2.1));
- зниження енергії десорбції E_d (що еквівалентно підвищенню рівноважної концентрації n_e в (2.9) або рівноважного тиску P_e в (2.2));
- підвищення енергії осаджуваних атомів до рівня порядку одиниць еВ нижче порогу атомного зміщення;
- додатковий розігрів ростової поверхні з боку магнетронних розпилувачів дією потоком вторинних електронів (приблизно на 30-50%), вплив на адатоми частинок плазми з підвищеною енергією, що знижує ймовірність їх повної термічної акомодатії на ростовій поверхні.

Важливе значення для досягнення квазірівноважних умов має властивість леткості осаджуваного матеріалу. Летким речовинам властиві малі енергії десорбції, які підвищують n_e та сприяють зниженню чутливості пересичення до зміни температури T , що спрощує досягнення стаціонарності конденсації при більш високих осаджуваних потоках.

Середня енергія іонно розпилених атомів на порядок перевищує середню енергію термічно випаруваних і становить приблизно 5-8 еВ, що відповідає температурі частинок ~ 38000 К. Поряд з цим відомо [312], що для неповної термічної акомодатії необхідна енергія конденсованих атомів, яка відповідає температурі понад 6000 К. Отже, неповна термічна акомодатія сприяє ревіпаруванню адатомів і тим самим дозволяє досягти важливо для слабо летючих матеріалів.

Для системи "пар-конденсат" або при використанні МПЕ малі пересичення досягаються виключно за рахунок підвищеної температури ростової поверхні при досить слабких осаджуваних потоках і, відповідно, можуть бути реалізовані тільки для речовин, що мають відносно високу леткість. В табл. 2.1 наведено

довідкові дані для Ag, Al, Cu, Ni, Ti та Si, які досліджуються в даній дисертаційній роботі, по відповідності рівноважного тиску пари і температури. З табл. 2.1 випливає, що для цих матеріалів типові для експерименту температури ростової поверхні відповідають занадто низькому рівноважному тиску пари, при якому швидкість зародження конденсату буде нехтувано мала. Щоб проводити осадження при типових для магнетронного розпилення тисках ~ 1 Па, потрібні вищі температури, які для цих матеріалів вищі за температури плавлення. Це ілюструє необхідність штучного підвищення леткості.

Так, у системах "хімічно активне середовище-конденсат", які є основою при розкладанні метало-органічних сполук, електролітичному осадженні або рідкофазній епітаксії, близькість до рівноваги додатково стимулюється зворотними процесами, що викликають перехід слабко зв'язаних з ростовою поверхнею атомів у навколишнє середовище. З цієї точки зору хімічні методи дозволяють отримати малі пересичення при конденсації слабколетких речовин і, як наслідок, у порівнянні з МПЕ вони є більш універсальними.

Таблиця 2.1 – Порівняльна таблиця характеристик леткості деяких металів та кремнію (за довідковими даними [315])

Рівноважний тиск, Па	Матеріал					
	Ag	Al	Cu	Ni	Si	Ti
	Рівноважна температура, К					
$1,3 \cdot 10^{-6}$	847	958	955	1200	1265	1335
1,3	1300	1490	1530	1800	1905	2010
–	Температура плавлення, К					
	1235 К	935 К	1357 К	1726 К	1687 К	1943 К

В даній дисертаційній роботі наближення до рівноваги відбувається в системі "плазма-конденсат" за допомогою модифікацій магнетронного розпилення, де плазма виконує роль активного середовища, тобто малі

пересичення підтримуються розігрівом ростової поверхні потоком плазми, прямою або опосередкованою передачею імпульсу (енергії) адатомам від частинок плазми та неповною термічною акомодациєю адатомів, що мають первинну кінетичну енергію декілька еВ. Результатом цих дій є зазначене вище зниження енергії десорбції.

Спільним для викладених вище технологій є проблематика підтримання стаціонарності конденсації при мінімальних пересиченнях, які зазвичай підтримуються громіздкою і дорогою системою керування.

Тому в даній дисертаційній роботі створені розпилювальні пристрої, які описані нижче й відповідають концепції системи "плазма-конденсат" і квазірівноважній стаціонарній конденсації. Їх робота заснована на самоорганізації наднизьких стаціонарних значень пересичення для слабколетких речовин як першопричині самоорганізації на ростовій поверхні низькорозмірних систем.

2.2. Конструктивні особливості експериментальних установок для осадження конденсатів

Осадження конденсатів проводилося в вакуумних установках ВСА-350 та ВУП-5М, укомплектованих стандартними магнетронними розпилювачами, а також спеціально розробленими накопичувальними іонно-плазмовими системами (НПС). Особлива конструкція НПС дозволила реалізувати умови, близькі до термодинамічної рівноваги, тим самим забезпечивши самозбирання широкого спектру низькорозмірних структур. Основу НПС становить планарний магнетрон на постійному струмі, поєднаний з порожнистим катодом [50]. За наявності порожнистого катода відбувається ряд фізичних процесів, які детально розглядаються в розділі 2.3 і в сукупності представляють собою ефект порожнистого катода [316,317]. Основними проявами цього ефекту є значне збільшення струму розряду та посилення стабілізації струму в області низьких тисків робочого газу. При цьому стрибкоподібний перехід між тліючим і дуговим розрядом практично відсутній. Порожнистий

катод сприяє концентрації плазми і особливому кільцевому характеру масоперенесення в його об'ємі, що дозволяє реалізувати квазірівноважні умови для слабколетких речовин при конденсації відносно інтенсивних потоків.

Зараз вже відомий ряд розпилювальних пристроїв на основі ефекту порожнистого катода. В одній частині пристроїв порожнистий катод використовується лише для підтримки стабільності розряду та формування іонного пучка, а конденсація проводиться за межами порожнистого катода [318–321]. Інша частина пристроїв [322–326] використовує порожнистий катод для безпосереднього осадження речовини всередині об'єму катода або поблизу нього й послужила прототипами для пристроїв, які розроблені в даній дисертаційній роботі й розглядаються далі. При проведенні експериментів по отриманню конденсатів були знайдені оптимальні варіанти конфігурацій розпилювачів з точки зору матеріалів, з яких виготовляються корпуси порожнистого катода, та геометричних розмірів конструктивних елементів. Так, корпус порожнистого катода повинен бути виготовлений з такого ж матеріалу, що й розпилювальна мішень, що дозволяє уникнути небажаного забруднення конденсату й поліпшити технологічність процесу. Крім того, співвідношення геометричних розмірів розпилювача має бути таким, щоб забезпечити створення високоіонізованої плазми безпосередньо поблизу ростової поверхні, що дозволяє максимально наблизити систему "плазма – конденсат" до термодинамічної рівноваги.

На рис. 2.2 схематично зображено конструкцію розробленої та запатентованої НПС на основі порожнистого катода, комбінованого з магнітною системою [58].

При роботі пристрою попередньо в робочому об'ємі вакуумної камери, де знаходиться пристрій з підкладкою, на яку необхідно нанести конденсат, створюється технологічний вакуум порядку 10^{-4} Па. Після досягнення необхідного вакууму в камері роблять напуск робочого газу (будь-який інертний газ) до 20 – 40 Па. Для отримання сполук з різним хімічним складом у камеру проводиться напуск інших газів та змінюють робочу мішень.

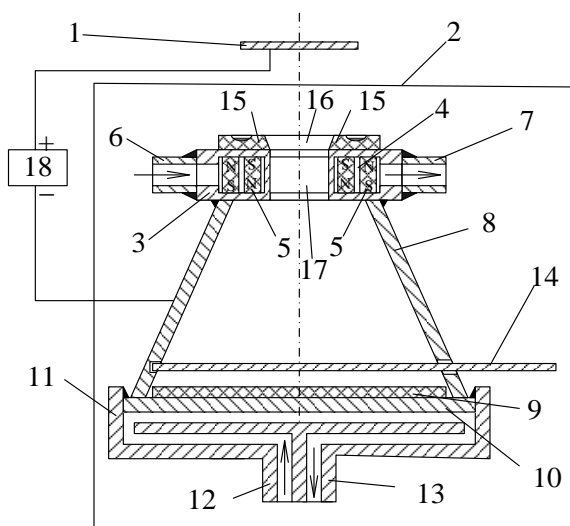


Рис. 2.2. Схематичне зображення НПС на основі порожнистого катода, комбінованого з магнітною системою: 1 – анод; 2 – катодний вузол; 3 – корпус магнетрона; 4 – охолоджуюча система магнетрона; 5 – магнітна система; 6, 7, 12, 13 – патрубки для подачі води; 8 – корпус полого катода; 9 – підкладка; 10 – охолоджуюча система підкладки; 11 – підставка для порожнистого катода; 14 – заслінка; 15 – мішень; 16 – отвір у мішені; 17 – отвір у магнетроні; 18 – високостабільне джерело живлення

Після напуску робочого газу в об'єм камери між анодом 1 і катодом 2 подають напругу від постійного джерела живлення 18. Над поверхнею мішені 15 виникає тліючий розряд, зумовлений рядом причин: між анодом 1 та катодом існує область схрещених електричного та магнітного полів, що зумовлює виникнення магнетронного ефекту, який локалізує зону ерозії, та підсилює струм розряду, крім того в об'ємі порожнистого зрізаного конусу 8 виникає підвищений тиск, викликаний спрямованим рухом іонів робочого газу, а також розпилених атомів, які, рухаючись, взаємодіють з іонами та стінками порожнистого зрізаного конусу 8, утворюючи вторинні електрони, які виштовхуються з через отвори 16 та 17. Це сприяє утворенню плазми в об'ємі порожнистого катода. Електрони спричиняють іонізацію робочого газу й стабілізацію розряду. Встановлена мішень 15 розпилюється та розігрівається під дією іонів плазми та вибитих з поверхні порожнистого корпусу 8 катода вторинних електронів, внаслідок чого, по-перше,

відбувається термоемісія електронів з поверхні розпилювальної мішені 15, що підсилює стабільність розряду. По-друге, позитивні іони, утворені в розряді, також сприяють розпиленню мішені 15. Практично вся розпилена речовина акумулюється біля мішені 15 та в порожнистому зрізаному конусі 8. Таке накопичення зумовлює конденсацію розпиленних атомів біля зони ерозії та в середині катоду. Майже вся розпилена речовина та інертний газ у порожнистому катоді переходять в іонізований стан.

Відкриттям заслінки 14 контролюють процес осадження речовини на поверхню підкладки 9. Дія плазми на ростову поверхню підкладки 9 зумовлює повторне випаровування речовини та подальшу іонізацію і повернення на ростову поверхню. За рахунок накопичування розпиленої речовини в порожнистому зрізаному конусі 8 і повторного випаровування та конденсації атомів створюються умови для накопичення речовини поблизу підкладки 9, у результаті якої на ній відбувається контрольоване формування низькорозмірних систем розпилюваної речовини, у тому числі надпористих шарів металів та інших слабколетких речовин.

На рис. 2.3 зображена схема розробленої та запатентованої НПС для конденсації речовини за допомогою обернених дифузійних потоків [57,60].

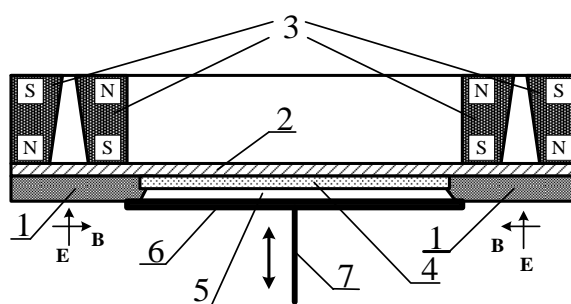


Рис. 2.3. НПС на основі зворотних дифузійних потоків: 1 – розпилювальна мішень, 2 – тримач мішені, 3 – магнітна система, 4 – підкладка, 5 – отвір, 6 – заслінка, 7 – штанга

Відмінністю такої конструкції НПС від попередньої на рис. 2.2 є циліндрична форма катодного вузла з системою магнітів 3, розташованих під

розпилювальною мішенню 1, та центральний отвір у мішені для розташування підкладки 4. Під дією бомбардування мішені 1 іонами відбувається її розпилення. Так як, процес конденсації проводять при підвищених тисках робочого газу, що перевищує 5 Па, то розпилена речовина під дією зворотної дифузії повертається знову на мішень 1 та осаджується на підкладку 4, яка кріпиться безпосередньо на тримачі 2, що охолоджується водою.

Оскільки підкладка 4 і тримач 2 мішені 1 являють собою одне ціле й знаходяться під від'ємним потенціалом розпилювальної мішені 1, то ростова поверхня опромінюється потоками іонів робочого газу й розпиленого матеріалу. При цьому енергія іонів завдяки дифузійному руху усереднюється та зменшується до значень, що не перевищують порогову енергію розпилення уже сконденсованого матеріалу (~5-20 eV). Це дозволяє проводити формування шарів при знижених коефіцієнтах конденсації (при наближенні до фазової рівноваги) в об'ємному дифузійному полі, що є необхідною передумовою селективного зародження та росту структурно рівноважних конденсатів. При цьому подібні селективні процеси підсилюються завдяки флуктуаціям напруженості електричного поля безпосередню над поверхнею росту. Чітка визначеність зони розпилення області схрещених електричних і магнітних полів, та зони осадження, яка знаходиться у центрі підкладки, забезпечують повний контроль над процесом конденсації а також, умови в яких відбувається конденсація, дозволяють отримувати шари з різною архітектурою. Завдяки дії обернених дифузійних потоків на поверхню росту створюються умови безпосередньої взаємодії ростової поверхні з висококонцентрованою плазмою, при якій ті атоми, що не створили достатньо міцних хімічних зв'язків, будуть повторно випаровуватись та розпилюватись, що й дозволяє керувати архітектурою утворюваних шарів [59].

На рис. 2.4 представлена розроблена модифікація розпилювальної системи, в якій наближення до рівноваги відбувається при дії потоків частинок плазми на ростову поверхню і яка побудована на основі циліндричного порожнистого катоду та розпилювальної мішені-стрижня. На рис. 2.4а представлений

поздовжній перетин [46], а також на рис. 2.4в фотографія пристрою під час роботи.

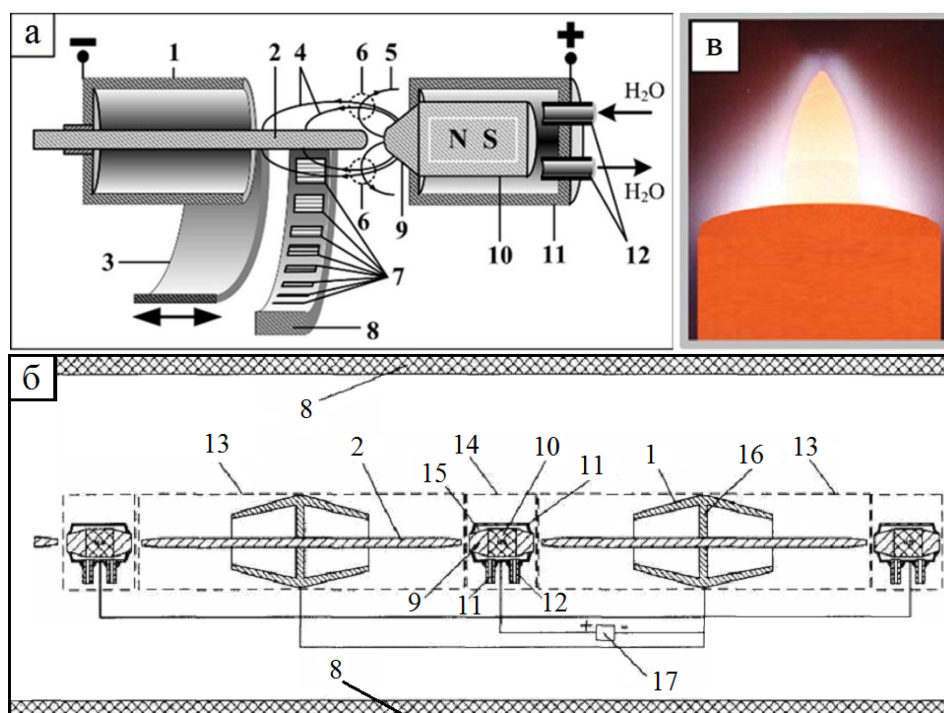


Рис. 2.4. Поздовжній переріз односекційного (а) та багатосекційного (б) розпилювача стрижнів, а також фотографія пристрою під час роботи (в): 1 – порожнистий катод, 2 – розпилювальний стрижень, 3 – заслінка, 4 – силові лінії електричного поля, 5 – силові лінії магнітного поля, 6 – область схрещених електричного й магнітного полів, 7 – підкладки, 8 – підкладкотримач (труба), 9 – магнітопровід, 10 – постійний магніт, 11 – корпус анода, 12 – патрубки для підведення й відведення води, 13 – катодний вузол, 14 – анодний вузол, 15 – водоохолоджувана система, 16 – основа корпусу катода, спільна із іншим корпусом, 17 – джерело живлення

До числа основних конструктивних елементів, що входять до складу розпилювальної системи на рис. 2.4, слід віднести порожнистий катод 1, складений розпилювальний стрижень 2 та магнітну систему 9-10, розташовану в аноді 11. Розпилювальний стрижень може бути суцільним однокомпонентним, складатись з двох напівциліндрів або більшої кількості складових частин, виготовлених з різних матеріалів. Крім цього, пристрій забезпечений тримачем

підкладок 8, в який вмонтований нагрівач. Необхідно відмітити, що можлива односекційна (рис. 2.4а, в) та багатосекційна (рис. 2.4б) конструкція розпилювача.

Робота пристрою заснована на ефекті порожнистого катода [317] і магнетронному ефекті [166]. Останній з них визначається замкнутою областю 6, в якій перетинаються силові лінії електричного 4 і магнітного поля 5. Сукупний вплив цих двох ефектів підтримує й стабілізує відносно високі струми розряду.

На рис. 2.5 представлені вольт-амперні характеристики (ВАХ) цього пристрою, отримані при різних тисках високоочищеного аргону. Як випливає з рис. 2.5, всі ВАХ можна умовно розділити на дві категорії. До першої з них відносяться ВАХ, отримані при відносно низькому тиску робочого газу (5 Па). Вони характеризуються лінійною залежністю щодо малих струмів розряду при досить великих напругах. При цьому температура неохолоджуваного катодного вузла не перевищувала 220-280 °С, а малі струми розряду не дозволяли реалізувати необхідні для проведення експерименту швидкості розпилення стрижня.

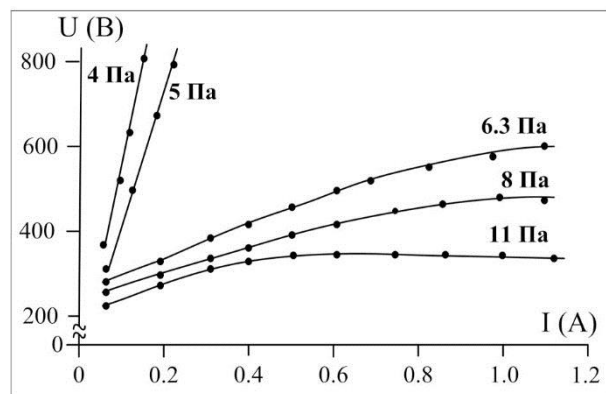


Рис. 2.5. ВАХ розпилювача стержнів при різних тисках аргону

При підвищенні тиску робочого газу понад 6,3 Па відбуваються якісні зміни в характері роботи розпилювача. У цьому випадку важливу роль у формуванні розряду починають грати процеси, що визначають самоузгоджені зміни струму розряду й температури катодного вузла. Так, підвищення тиску аргону підсилює розігрів катодного вузла за допомогою зростання струму розряду. У свою чергу, відповідно до рівняння Річардсона-Дешмана, підвищення температури катодного

вузла зумовлює експоненціальне зростання емісії електронів, що підсилює іонізацію робочого газу й розпиленних атомів. Це сприяє подальшому зростанню іонної складової струму й температури катодного вузла. В остаточному підсумку такі взаємозалежні процеси викликають відхилення від лінійності ВАХ і встановлення досить високих струмів розряду при відносно низькій напрузі (див. рис. 2.5). При цьому необхідно відзначити, що температура розігріву порожнистого катода істотно поступається температурі розігріву стрижня (див. рис. 2.4в). Так, пірометричні дослідження показали, що температура порожнистого катода при потужності розряду 420 Вт може досягати 670 °С, а розпилювального стрижня – 920 °С, причому з утовщенням стінок порожнистого катода його температура істотно знижується. Скоріше за все, цей температурний розрив визначається переважним іонним бомбардуванням стрижня. При потужності розряду, яка перевищує 320 Вт, швидкість розпилення стержня стає настільки значною, що його речовиною покривається поверхня порожнистого катода. Тим самим виключається попадання речовини порожнистого катода на підкладки.

2.3. Фізичні процеси в накопичувальних іонно-плазмових системах

В системах типу "низькотемпературна плазма – конденсат" ріст низькорозмірних структур на підкладці відбувається при безпосередній взаємодії плазми та поверхні росту, потенціал якої відповідає потенціалу катода. Тому для вивчення процесів структуроутворення необхідно розуміти фізичні явища, що відбуваються й в прикатодній області газового розряду, і безпосередньо на ростовій поверхні. Фізичні процеси взаємодії плазми та поверхні твердого тіла активно досліджуються [316,327,328], але поки що уявлення про ці процеси не є достатньо повними. Це набуває особливого значення для дослідження процесів, пов'язаних із самоорганізацією в таких системах. Найбільший інтерес представляє масоперенесення речовини в прикатодній області, в об'ємі

порожнистого катода та поблизу ростової поверхні, що впливає на селективність закріплення адатомів.

На рис. 2.6 наведено схематичне представлення перерізу НПС з основними процесами масоперенесення та розподілом температур поблизу поверхні росту. НПС можна розглядати як суміщений з порожнистим катодом магнетронний розпилювач, який працює в умовах підвищеного тиску високочистого аргону ($P_{Ar} = 10 - 30$ Па). При цьому стабілізація й підвищення струму розряду визначаються ефектом порожнистого катода й магнетронним ефектом [166,316], останній з яких локалізує зону ерозії.

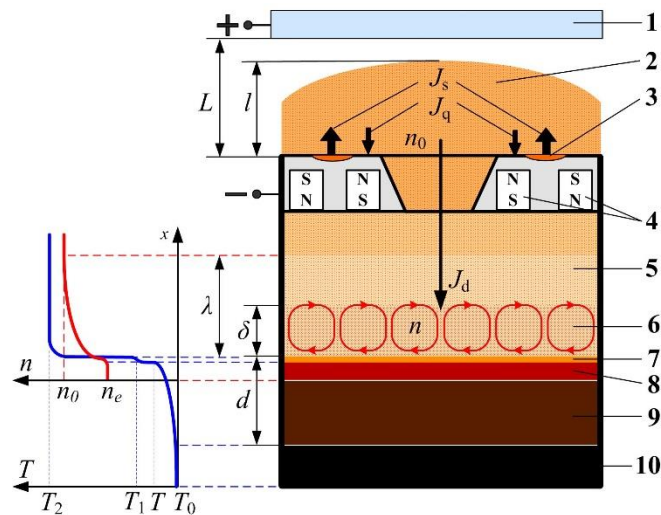


Рис. 2.6. Перетин осесиметричної НПС: 1 – анод; 2 – область термалізації розпилених атомів; 3 – зона ерозії; 4 – система магнітів; 5 – порожнистий катод; 6 – область кільцевого масоперенесення; 7 – шар адатомів; 8 – конденсат; 9 – підкладка; 10 – холодильник), а також графік якісного розподілу температури поблизу поверхні росту при стаціонарному режимі роботи [50]

Важливою особливістю роботи НПС є ефект порожнистого катода, сутність якого полягає у тому, що електрони, емітовані з поверхні катода, при взаємодії з електричним полем утворюють пучок, перпендикулярний до поверхні катода. Взаємодія цих електронів з атомами робочого газу й розпиленої речовини забезпечує високу ступінь іонізації останніх [317,329,330]. У результаті

інтенсивної іонізації речовини всередині порожнистого катода утворюється область негативного об'ємного заряду, який компенсує позитивний об'ємний заряд простору прикатодного падіння потенціалу та сприяє наближенню межі плазми до основи порожнистого катода, а, отже, й до поверхні підкладки. При цьому іони, що гальмуються в зустрічному електричному полі, більш ефективно іонізують газ і збільшують густину плазми, яка "притискається" до основи катода. Явище проникнення плазми всередину порожнистого катода викликає падіння напруги в прикатодному розрядному проміжку за рахунок осциляції значної кількості швидких електронів всередині катода. Розташування області низькотемпературної плазми в безпосередній близькості до ростової поверхні сприяє її додатковому розігріву внаслідок опромінення швидкими частинками плазми [317] і реєвипаровуванню атомів з поверхневого шару. Експериментальні дані, наведені в роботі [330], свідчать про ефективність використання іонного бомбардування в якості альтернативи інтенсифікації реєвипаровування шляхом підвищення температури. Це підтверджується тим, що використовувана в даній роботі НПС [58] дозволяє створити квазірівноважні умови конденсації.

Відомо, що ефект порожнистого катода може супроводжуватися істотним збільшенням густини струму порівняно зі струмом розряду між двома плоскими електродами [317,329,331]. Тому можна вважати, що більш високі струми додатково стабілізують газовий розряд, тим самим підвищують стаціонарність процесу конденсації в цілому. Комбінація планарного магнетрона на постійному струмі й порожнистого катода як основи для НПС забезпечила отримання тліючого газового розряду в широкому діапазоні тисків робочого газу 0,5-30 Па при відносно низькій напрузі між електродами не більше 500 В.

Іонно-розпилені атоми мішені мають широкий розподіл по енергіях з максимумом поблизу половини енергії зв'язку атомів з поверхнею і вилітають під різними кутами виходу відносно поверхні мішені. Вилітають з поверхні катода переважно нейтральні атоми в основному стані, а іони складають не більше 5% від емітованих частинок. Деяка доля частинок може розпилюватися у вигляді атомних кластерів [113]. Для полікристалічних мішеней кутовий розподіл

частинок представляє собою суперпозицію розподілів від по-різному орієнтованих поверхневих монокристалів мішені. При нормальному падінні бомбардувальних іонів плазми кутовий розподіл наближається до косинусоїдального [113,166]. В цілому, енергетичні та кутові розподіли розпиленних атомів є взаємозалежними і визначаються масою бомбардувальних іонів, їх енергією та всіма відомими технологічними параметрами [113,166].

Розподіл іонів по енергіях пов'язаний безпосередньо з розподілом потенціалу в прикатодній області, початковим енергетичним спектром розпиленних атомів і частинок плазми. При цьому необхідно зазначити, що енергія розпиленого атома, що вилетів з поверхні, істотно перевищує середню енергією атомів робочого газу в плазмі. Таким чином, у результаті послідовних зіткнень емітованого атома з частинками плазми відбувається зменшення його енергії і, у кінцевому рахунку, це сприяє переходу до його ізотропного руху. Відзначимо, що описані процеси сильно залежать від фізичних властивостей робочого газу й розпиленних атомів [316]. У разі, коли енергія емітованих з поверхні мішені швидких атомів не перевищує кілька десятків еВ, зіткнення між атомами плазми можна вважати пружними.

Важливим першим етапом самоорганізації є накопичення конденсованої речовини біля ростової поверхні. В роботі [115] показано, що розпилені за допомогою магнетронів атоми через взаємодію з робочим газом підвищеного тиску втрачають свою енергію (термалізуються) і подальше їх переміщення відбувається за допомогою дифузії. Згідно [115], довжина термалізації оцінюється співвідношенням $l \sim (T_{Ar} + \Delta T) / T_{Ar} P_{Ar}$, де T_{Ar} – температура нерозігрітого робочого газу, ΔT – її приріст під дією розряду. Отже, з підвищенням P_{Ar} і при зниженні потужності розряду або ΔT довжина термалізації l убуває. Тому при тиску робочого газу $P_{Ar} = 20-40$ Па, потужності розряду, яка не перевищує 100 Вт, і виконанні нерівності $L \geq 4l$ (L – відстань мішень-анод (рис. 2.6)) потоком нетермалізованих атомів у напрямку анода можна знехтувати [115,166]. Інтенсивні зіткнення атомів забезпечують усереднення їх енергії, що проявляється

в спаданні дисперсії σ_E ефективної енергії десорбції (2.3). Це, у свою чергу, на мікрорівні підвищує стаціонарність процесу конденсації.

Як впливає з рис. 2.6, розпилений потік речовини J_s в основному конденсується на прилеглий до зони ерозії поверхні у вигляді потоку J_q і частково дифундує в порожнистий катод (потік J_d). Відзначимо, що в початковий момент роботи розпилувальної системи всередині порожнистого катода знаходиться тільки плазма інертного газу. У момент включення системи концентрація атомів розпиленої речовини на вході в порожнистий катод n_0 визначається дрейфовим потоком J_e , пов'язаним з наявністю електричного поля поблизу вхідного отвору, і потоком J_p , обумовленим перепадом тиску в порожнистому катоді й в області спостереження n_0 . У результаті зміна концентрації атомів на вході в порожнистий катод n_0 визначається таким виразом:

$$\dot{n}_0 \propto (J_s - J_d - J_q) - (J_e - J_p). \quad (2.10)$$

Тут і далі точка над символом означає похідну за часом. При відносно малому об'ємі порожнистого катода J_e і J_p швидко врівноважуються, і подальше переміщення розпиленої речовини в порожнистий катод буде відбуватися тільки за рахунок взаємної дифузії. На підставі цілком допустимого припущення про істотне перевищення J_s і J_q над дифузійним потоком J_d , можна вважати, що при зміні останнього концентрація n_0 залишається постійною. Накопичення термалізованих атомів біля мішені й супроводжуюча його взаємна дифузія приведуть до заповнення порожнистого катода плазмою розпиленої речовини до рівня, необхідного для початку конденсації, а за відсутності останньої (це можливо для сильно летючих речовин) до тиску, порівнянного з загальним тиском у порожнистому катоді. Коли починається конденсація на підкладку, істотне зменшення концентрації атомів в об'ємі порожнистого катода не спостерігається, оскільки розпилені атоми продовжують дифундувати в об'єм катода, і, крім цього, атомами повторно реєвипаровуються з підкладки внаслідок

опромінення ростової поверхні зарядженими частинками плазми з відносно високою енергією (порядку декількох eV).

Вплив плазми на ростову поверхню спричиняє те, що переважна кількість адатомів розпиленої речовини знову реєвипаровується, а в подальшому повторно іонізується і, під дією електричного поля, повертається на ростову поверхню [316]. Подібний кільцевий механізм масоперенесення додатково акумулює речовину в безпосередній близькості до ростової поверхні. Для розуміння мінімізації стаціонарного пересичення припустимо, що під дією плазми ростова поверхня досягла температури, при якій в силу накопичення конденсованої речовини стала виконуватися нерівність $n \geq n_c$. Незначне пересичення зумовлює початок бар'єрної нуклеації. При цьому за рахунок термічної акомодатії адатомів відбувається помітне підвищення температури ростової поверхні, а також у силу "розриву" кільцевих потоків масоперенесення знижується осаджуваний потік, що автоматично зменшує пересичення до критичної позначки. Самоузгоджена зміна цих процесів і є найбільш важливою ланкою самоорганізації стаціонарної квазірівноважної конденсації.

Кільцевий рух розпилених частинок лежить в основі механізму масоперенесення речовини на межі розділу плазма – конденсат [316], а, отже, є ключовим елементом технології селективного росту конденсатів. Однак реалізувати такий ріст можливо тоді, коли існує лише досить обмежений набір варіантів закріплення адатомів на ростовій поверхні з підвищеними енергіями хімічних зв'язків. Таким чином, знаючи енергетичний спектр адатомів як деяку функцію від основних технологічних параметрів, можна наближено прогнозувати підсумкову структуру конденсату.

2.4. Розрахунок розподілу енергії розпилених атомів залежно від тиску робочого газу

В дисертаційній роботі експерименти по осадженню конденсатів проводились в умовах підвищеного тиску робочого газу (аргону) $\sim 1 - 25$ Па,

очищеного за спеціальною методикою [332], описаною в розділі 2.5. Відомо, що тиск впливає на довжину вільного пробігу та енергію розпилених частинок. Особливий інтерес представляє значення енергії розпилених частинок, що досягають ростової поверхні, оскільки ця енергія визначає значення коефіцієнта термічної акомодатії, а, у кінцевому підсумку, і близькість до термодинамічної рівноваги. Крім цього, енергетичний розподіл атомів сильно впливає на стаціонарність процесу конденсації [48]. Для уточнення впливу підвищення тиску в цьому підрозділі наведені модельні уявлення про взаємодію розпилених атомів з частинками плазми та результати розрахунку на їх основі розподілу по енергіях розпилених атомів при заданому тиску робочого газу та його еволюція залежно від кількості зіткнень. Детально розрахунки описані в додатку В.

Для магнетронного газового розряду густина плазми може досягати $10^{17} - 10^{19} \text{ м}^{-3}$ [8]. При цьому можна вважати, що електрони та іони плазми знаходяться в термодинамічній рівновазі [8,9]. За умови достатньої розрідженості газу можна розглядати лише парні зіткнення атомів та потенціал їх взаємодії у вигляді потенціалу Леннарда Джонса. Для такої моделі має місце рівняння стану ідеального газу, а середня довжина вільного пробігу λ_{fp} для частинок плазми визначається як [112]:

$$\lambda_{fp} = \frac{k_B T_p}{\sqrt{2} \sigma_r P_\Sigma}, \quad (2.11)$$

де σ_r – загальний поперечний переріз, що враховує перетин взаємодій і обмін імпульсами між частинками, що стикаються, а також процеси збудження й іонізації; P_Σ – сумарний тиск, що створюється розпиленими атомами і атомами робочого газу.

На основі виразу (2.11) побудовані графіки залежності λ_{fp} від тиску аргону (рис. 2.7), з яких випливає, що при тисках вище 2,5 Па зниження λ_{fp} суттєво уповільнюється незалежно від енергії частинок. Тому можна зробити висновок про суттєве підвищення стаціонарності процесу конденсації зі збільшенням P_{Ar} .

Покладаючи, що процес стаціонарний і параметри не змінюються у часі, можна застосувати статистичний опис частинок плазми функцією розподілу по енергіях $f(E_{pl})$ [333], яка впливає з розподілу Максвелла за швидкостями:

$$f(E_{pl}) = 4\sqrt{\frac{2E_{pl}}{\pi}} \left(\frac{n_{\Sigma}}{2P_{\Sigma}}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{n_p E_{pl}}{P_p}\right), \quad (2.12)$$

де E_{pl} – енергія частинки плазми, $n_{\Sigma} = n_{Ar} + n_{Me}$ – сумарна концентрація атомів аргону та розпилених атомів.

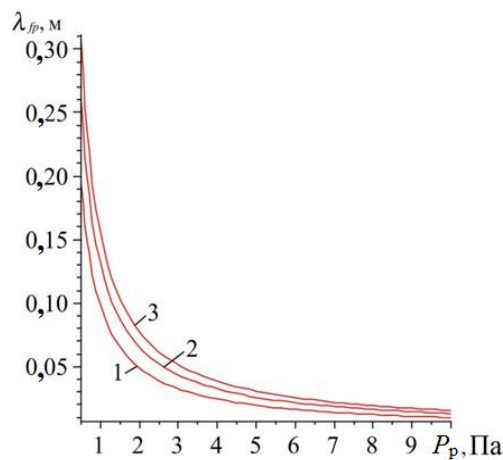


Рис. 2.7. Залежність довжини вільного пробігу розпиленних атомів у плазмі Ar від тиску робочого газу при різних енергіях атомів: 2 еВ (1); 20 еВ (2); 100 еВ (3), водночас σ_T має значення $60 \cdot 10^{-20}$, $45 \cdot 10^{-20}$ і $38 \cdot 10^{-20}$ м² згідно [334]

Виходячи з законів збереження енергії та імпульсу, можна записати енергію розпиленого атома E_k' після зіткнення [316]:

$$E_k' = \frac{2}{\left(\sqrt{\mu_k} + \frac{1}{\sqrt{\mu_k}}\right)^{-2}} \cdot \left\{ E_k \frac{\left(\sqrt{\mu_k} + \frac{1}{\sqrt{\mu_k}}\right)}{2} + E_g + \sqrt{E_k E_g} \left(\sqrt{\mu_k} + \frac{1}{\sqrt{\mu_k}}\right) \cos \varphi_v + \right. \quad (2.13)$$

$$\left. \cos \chi \left(\frac{E_k}{\sqrt{\mu_k}} + E_g \sqrt{\mu_k} - 2\sqrt{E_k E_g} \cos \varphi_v \right)^{\frac{1}{2}} \times \left(E_k \sqrt{\mu_k} + \frac{E_g}{\sqrt{\mu_k}} + 2\sqrt{E_k E_g} \cos \varphi_v \right)^{\frac{1}{2}} \right\},$$

де E_k – енергію розпиленого атома до зіткнення; E_g – середня енергія атомів робочого газу; $\mu_k = m_k / m_a$; φ_v – кут між напрямком швидкостей атомів металу й газу; χ – кут розсіяння, що визначається потенціалом Леннарда Джонса [316].

Розрахунок енергетичного розподілу розпилених атомів залежно від кількості їх зіткнень з частинками плазми проведено на основі методу Монте-Карло з використанням в якості випадкових величин таких змінних, як кут зіткнення й енергія частинки плазми (рис. 2.8). Розрахункові результати підтверджують те, що при русі розпиленого атома в плазмі підвищеного тиску відбувається його термалізація, яка проявляється у звуженні енергетичного спектра енергій і одночасно з цим зниженні дисперсії σ_E , зниженні їх середньої енергії. Це є ключовим фактором для підвищення стаціонарності квазірівноважної конденсації. При цьому після повної термалізації розпилених атомів їх рух може бути описано рівняннями дифузії.

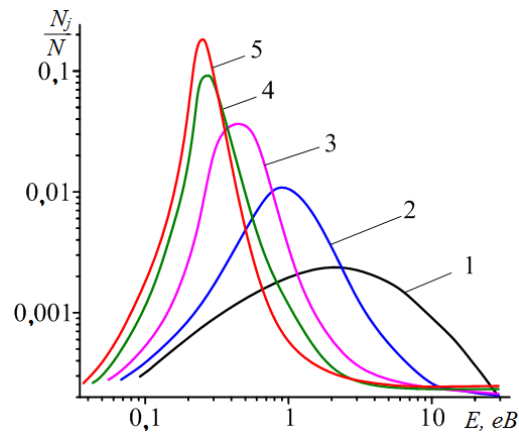


Рис. 2.8. Розподіл за енергіями розпилених атомів після взаємодії з атомами плазми при 10 Па: початковий розподіл (1); розподіл після взаємодії з плазмою (2 – 5) (2, 4, 7 і 13 зіткнень розпиленого атома з частинками плазми відповідно)

2.5. Вакуумні умови та методика очищення робочого газу

В дисертаційній роботі використовувалась спеціальна методика очищення робочої атмосфери безпосередньо в робочій камері з метою мінімізації впливу хімічно активних залишкових газів на чистоту конденсатів. Так, сутність методики очищення полягає в такому. В робочому об'ємі вакуумної камери

попередньо створювався технологічний вакуум порядку 10^{-4} Па. З метою зменшення концентрації хімічно активних залишкових газів проводився прогрів внутрішніх елементів вакуумної камери протягом 8 годин. Після попереднього знегажування робочого об'єму дифузійний насос відсікався від обсягу вакуумної камери і проводився напуск аргону. В подальшому за допомогою двох додаткових планарних магнетронних розпилювачів проводилося тривале розпилення титана протягом 26 – 30 годин, пари якого конденсувалися на внутрішню поверхню вакуумної камери. Добре виражені гетерні властивості титану [335] були передумовою для глибокого очищення робочого газу. При цьому осадження конденсатів за допомогою НПС проводилось тільки після глибокого очищення, яке в подальшому тривало протягом усього технологічного процесу.

Вакуумна камера була укомплектована мас-спектрометром залишкових газів MX7304A, абсолютна чутливість якого становить не гірше 10^{-12} Па. Це дозволило встановити, що в процесі очищення робочого газу ефективно поглинаються такі залишкові гази, як O_2 , N_2 , H_2 , H_2O , CO і CO_2 , а також вуглеводні й продукти їх розкладання. Тривале розпилення титану у відсутності напуску робочого газу в камеру дозволило зменшити парціальний тиск залишкових газів до величини $\sim 8 \cdot 10^{-8}$ Па при тиску $Ar \sim 10 - 20$ Па (рис. 2.9).

Слід зазначити, що швидкість поглинання аргону конденсатом титану на два порядки нижче швидкості поглинання хімічно активних газів [332]. Експериментально встановлено, що при тривалому відкачуванні шляхом розпилення титану (~ 10 годин) без напуску газу зміна тиску аргону в камері становила менше 0,1 Па. З огляду на цей факт вдалося реалізувати задовільну стаціонарність технологічного процесу.

З аналізу спектру залишкових газів у камері, наведеного на рис. 2.10, випливає, що повністю позбутися від вуглеводнів, а також їх похідних не вдалося. Так, встановлено, що на завершальному етапі очищення в якості основних складових хімічно активних залишкових газів присутні H_2 , CH_4 , N_2 , H_2O , CO_2 , а також їх похідні (рис. 2.10).

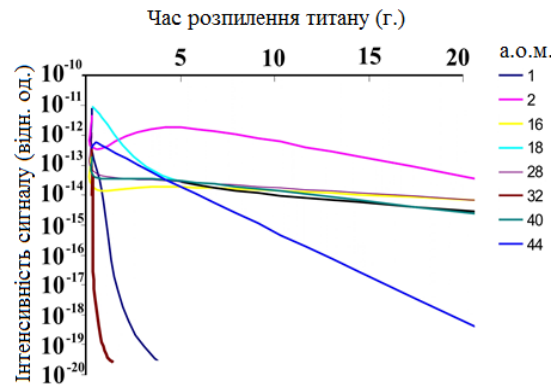


Рис. 2.9. Графіки зміни складу залишкових газів залежно від часу осадження титану

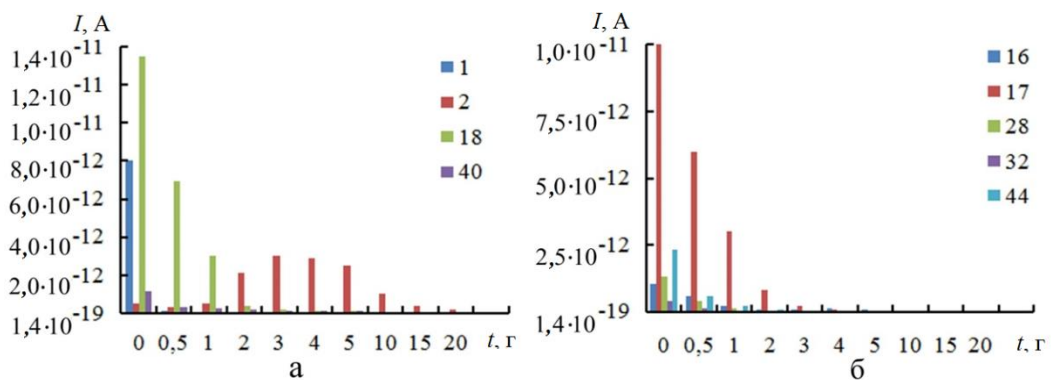


Рис. 2.10. Зміна складу залишкових газів у робочій камері залежно від часу розпилення титану: (а) – Н (1), Н₂ (2), Н₂О (18), Аг (40); (б) – СН₄ (16), Н₂О (17), N₂ (28), СО (28), СО₂ (44), О₂ (32)

Найбільш вагомий внесок компонент у сумарний тиск вносять вуглеводні й продукти їх розкладання. Це пов'язано з тим, що в установці використовується відкачування дифузійним насосом. Поряд з цим досить швидко поглинаються розпиленням титаном кисень, а також атомарні водень і азот. Висока чистота робочого газу підтверджується також тим, що отримані в цих умовах плівки титану мають фазовий склад, що відповідає α -Ті, і питомий опір, порівняно з питомим опором масивного титана. Підвищена концентрація Н₂ і відсутність атомарного водню підтверджує істотно більш інтенсивне поглинання газів в атомарному вигляді. Тому в силу відсутності молекулярного кисню можна стверджувати, що й атомарний кисень присутній нехтувано малих кількостях. З іншого боку, сумарна інтенсивність кисневмісних компонент з масовими числами

17, 18, 28 і 29 становить всього лише 12% від сумарної інтенсивності всіх залишкових газів.

Подальші дослідження отриманих конденсатів показали їх високу чистоту й відсутність таких домішкових фаз, як оксиди, нітриди, а також сполуки з продуктами розкладання вуглеводнів. Таким чином, методика непроточного очищення аргону показала себе надійною та такою, що забезпечує необхідну чистоту та відтворюваність експерименту.

2.6. Параметри осадження та методи дослідження структурно-фазового стану, морфології та оптичних властивостей конденсатів

При осадженні конденсатів за допомогою НПС використовувались такі основні технологічні параметри: потужність розряду 1,4 – 73 Вт, що дозволило забезпечити близькі до рівноважних тиски пари розпилювального матеріалу безпосередньо поблизу ростової поверхні; тиск аргону 1 – 25 Па, що дозволило варіювати енергію осаджуваних частинок та інтенсивність зворотних дифузійних потоків. В якості підкладок використовувалися свіжі відколи KCl (001), ситал, скло, PMMA/скло, Cr/скло. Свіжі відколи KCl отримувалися безпосередньо у вакуумі перед нанесенням конденсатів методом зламу видовжених добре закріплених кристалів у місцях попереднього насичення. Для очищення всіх видів підкладок від адсорбованих на поверхні домішок виконувався прогрів підкладок при температурах $\sim 400 - 620$ К. В установці була передбачена можливість нагріву підкладкотримача до температури ~ 970 К. Вимірювання температури виконувалося за допомогою термопари хромель – алюмель з виведенням інформації на цифровий прилад. Абсолютна похибка вимірювання температури складала не гірше ± 1 К.

Структура, фазовий і елементний склади конденсатів досліджувалися за допомогою растрової електронної мікроскопії (PEM-102Э і FE-SEM Hitachi 4800, PEMMA-102 з використанням рентгенівського мікроаналізу), просвічувальної електронної мікроскопії (PEM-100К і PEM-125К), мікродифракції електронів,

рентгеноструктурного аналізу (з використанням рентгенівських дифрактометрів 2xD5000 X-ray diffractometer (Siemens) і ДРОН-4).

Для дослідження конденсатів методами ПЕМ і мікродифракції електронів відділення їх від підкладок з відколів KCl проводилося розчиненням останніх у дистильованій воді. Сформовані острівцеві структури зміцнювалися аморфними вуглецевими суцільними шарами і потім відділялися від підкладок за допомогою розчинення останніх у воді. За наявності шару полімеру він відокремлювався від підкладки разом з плівкою. При використанні скляних підкладок відрив конденсатів проводився в кілька етапів. На першому з них на укріпленій графітоподібний вуглецем конденсат наносилася крапля розчиненого у воді желатину. Після висихання розчину желатин разом з конденсатом відокремлювався від підкладки. На заключному етапі желатин розчинявся в теплій воді й конденсат закріплювався на предметній сітці.

Досліджувана в ПЕМ площа плівок зазвичай мала розміри $\sim 10^{-2}$ мм². З цієї причини для дослідження фазового складу використовувався режим мікродифракції електронів з діаметром пучка 1 мкм, причому в процесі мікродифракційних досліджень селекторна діафрагма, як правило, не використовувалася.

Для розрахунку постійної просвічувального електронного мікроскопа використовувалася електронограма еталонного зразка у вигляді плівки Al. Ідентифікація аморфної фази проводилася з залученням темнопольових досліджень.

Товщина надтонких конденсатів визначалася безпосередньо в просвічувальному електронному мікроскопі на ділянках їх розривів і згортання. Товщина конденсатів, отриманих при тривалій конденсації, визначалась в растровому електронному мікроскопі на основі поперечних зламів.

Дослідження зразків у видимій ділянці спектру здійснювалося за допомогою монохроматора ДМР-4 (ЛОМО). Дослідження ІЧ поглинання *n*-НБК та його підсилення на поверхні отриманих зразків проводили за допомогою ІЧ фур'є-спектрометра IFS-66 (Bruker) в області 400-4000 см⁻¹ у геометрії на

відбивання та пропускання. Обробку спектрів здійснено за допомогою програм Opus-5.5 та OMNICS.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Запропоновано досліджувати самоорганізований ріст конденсатів у квазірівноважних умовах за допомогою систем "плазма – конденсат", а саме НПС та незбалансованого магнетронного розпилення. Розроблені НПС, побудовані на основі комбінації магнетронного розпилення та порожнистого катода, є інструментом для осадження розпиленої речовини в квазірівноважних умовах за рахунок дії потоків заряджених частинок плазми на ростову поверхню безпосередньо в процесі нарощування. Ці системи мають більш широкі можливості переведення твердої речовини в пароподібний стан порівняно з класичними розпилювальними системами, оскільки реалізують механізми самоорганізації низьких стаціонарних пересичень для слабколетких речовин.

2. Макроскопічним критерієм квазірівноважних умов конденсації є різниця хімічних потенціалів конденсату й осаджуваних потоків або відносне пересичення. Сформульовані основні необхідні умови для реалізації квазірівноважних умов у системі "плазма – конденсат", до яких вперше включено вплив плазми як зменшення енергії десорбції адатомів до деякого ефективного значення.

3. Встановлено, що у використовуваних розпилювальних системах забезпечується формування зворотних дифузійних потоків розпиленої речовини в разі використання підвищеного тиску робочого газу ($\sim 4\text{--}25$ Па). Це сприятиме накопиченню речовини поблизу ростової поверхні. Також при підвищеному тиску робочого газу усереднюється енергія осаджуваних атомів при взаємодії з частинками плазми, що сприятиме стаціонарності процесу осадження.

4. Для дослідження самоорганізованого росту конденсатів слабколетких речовин у квазірівноважних умовах обрано Al, Ag, Cu, Ni, Ti та Si з огляду на їх дуже різну леткість, а також відмінності типу кристалічних ґраток. В якості

матеріалу підкладок для з'ясування відмінностей зародження та росту конденсатів обрано монокристалічні відколи (001) KCl, полікристалічні (нержавіюча сталь) та аморфні (скло, ситал) з огляду на їх різний структурний стан поверхні та різну теплопровідність.

5. Для дослідження структуроутворення конденсатів при поатомному самозбиранні залежно від ступеню наближення до рівноваги можна варіювати такі основні технологічні параметри, як потужність розряду, тиск робочого газу (аргону), комбінація яких визначатиме баланс інтенсивності осаджуваних потоків, температуру розігріву ростової поверхні, енергію осаджуваних частинок і в результаті – відносне пересичення розпиленої речовини в паровому стані над ростовою поверхнею. Додатковим параметром керування самозбиранням конденсатів виступає напруженість електричного поля над ростовою поверхнею.

6. В зв'язку з тим, що при малих пересиченнях структуроутворення має бути надзвичайно чутливим до домішок, буде застосована методика очищення робочої атмосфери на основі гетерних властивостей титану для мінімізації впливу залишкових хімічно активних газів.

По цьому розділу дисертації отримано патенти на винахід [58–60], патент на корисну модель [61] та опубліковано основні результати в статтях [43,48,57,62].

РОЗДІЛ 3

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ САМООРГАНІЗАЦІЇ КВАЗІРІВНОВАЖНОЇ СТАЦІОНАРНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ

3.1 Аналітична динамічна модель самоорганізації наднизьких пересичень

3.1.1. Баланс енергії на підкладці

НПС, за допомогою яких реалізуються умови квазірівноважної стаціонарної конденсації, характеризуються самоузгодженими змінами основних технологічних параметрів процесу, як показано в розділі 2.3. На основі аналізу фізичних процесів у НПС (рис. 2.5, розділ 2.3) в цьому розділі створюється математична модель самоузгоджених змін температури ростової поверхні (T), відносного пересичення (ζ) та осаджуваного потоку (J_c), у результаті яких відбувається самоорганізація наднизьких стаціонарних значень відносного пересичення [43,50].

Для ізотропної в структурному та температурному відношенні ростової поверхні отримаємо вираз, що визначає зміни температури ростової поверхні від часу. Нехай всі частинки плазми, що взаємодіють з поверхнею, передають енергію в середньому $\sim k_B(T_2 - T_1)$, де T_2 і T_1 – температура плазми і адатомів відповідно. Тоді в першому наближенні енергія, що підводиться в одиницю часу до одиниці ростової поверхні з боку плазмового потоку, визначається таким співвідношенням:

$$\dot{E}_1 = \theta \chi (T_2 - T), \quad (3.1)$$

де $\theta \equiv (T_2 - T_1) / (T_2 - T) \approx 1 - T_1/T_2 = const$ – коефіцієнт термічної акомодатії адатомів, що записаний при умові $T \ll T_2$ (постійність θ забезпечується пропорційністю температур T і T_1 температурі T_2); χ – параметр, що визначається

добутком константи Больцмана на потік плазми, що діє на ростову поверхню; тут і далі точка над символом означає диференціювання за часом.

Швидкість підведення енергії до ростової поверхні за рахунок повної термічної акомодатії сконденсованих атомів визначається таким виразом:

$$\dot{E}_2 = k_B (T_2 - T) J_c. \quad (3.2)$$

При цьому конденсований потік J_c прямо пропорційний різниці поточної n та рівноважної n_e концентрацій над ростовою поверхнею:

$$J_c = \frac{\delta}{\tau} (n - n_e), \quad (3.3)$$

де τ – середній час руху розпилених атомів по кільцю масоперенесення поблизу ростової поверхні; δ – середня довжина кільцевої траєкторії, а відношення δ / τ визначає середню швидкість руху конденсованих атомів.

Швидкість відведення енергії від ростової поверхні до холодильника 10 (рис. 2.5) в одиницю часу за допомогою теплопровідності підкладки і конденсату визначається таким співвідношенням:

$$\dot{E}_3 = -\frac{\eta}{d} (T - T_0), \quad (3.4)$$

де T_0 – температура холодильника; d – сумарна товщина підкладки і конденсату; η – ефективний коефіцієнт теплопровідності двошарової системи "підкладка-конденсат".

Враховуючи вирази (3.1)-(3.4), а також теплоємність ростової поверхні c , зміна температури ростової поверхні у часі визначиться таким рівнянням:

$$\dot{T} = (\dot{E}_1 + \dot{E}_2 + \dot{E}_3) / c. \quad (3.5)$$

В розгорнутому вигляді диференціал зміни температури ростової поверхні може бути записаний таким чином:

$$c\dot{T} = \left[\left(\chi\theta T_2 + \frac{\eta}{d} T_0 \right) + \frac{k_B n_e \delta}{\tau} T_2 \xi \right] - \left[\left(\chi\theta + \frac{\eta}{d} \right) + \frac{k_B n_e \delta}{\tau} \xi \right] T. \quad (3.6)$$

Вираз (3.6) визначає зміну температури ростової поверхні залежно від технологічних параметрів процесу конденсації (тиску аргону P_{Ar} , потужності розряду P_w , часу осадження t_d), параметрів плазми (T_2), рівноважної концентрації n_e , а також пересичення ξ . Доданки у першій квадратних дужках правої частини виразу (3.6) містять залежність від температури ростової поверхні тільки через рівноважну концентрацію n_e , у той час як у других квадратних дужках – і через n_e , і через множник T окремо. Крім цього, у вираз (3.6) входить множник ξ , рівняння для якого буде знайдене нижче.

3.1.2. Баланс потоків

Необхідно відмітити, що зміна концентрації розпилених атомів n над ростовою поверхнею повинна враховувати факт конденсації речовини на всій внутрішній поверхні катода площею S , а також те, що надходження атомів всередину порожнистого катода відбувається через дифузійний потік J_d через отвір площею s , водночас $S > s$. Швидкість зміни концентрації n буде визначатись різницею вхідного й вихідного потоків розпиленої речовини з області, що безпосередньо прилягає до ростової поверхні. При цьому цілком обґрунтовано можна вважати, що товщина цієї області складає $\sim \delta/\pi$. Виходячи з цього, швидкість зміни концентрації конденсованих атомів над ростовою поверхнею буде визначатись таким виразом:

$$\dot{n} = \frac{\pi}{\delta} \left(\frac{s}{S} J_d - J_c \right). \quad (3.7)$$

Очевидно, стаціонарний режим конденсації повинен спостерігатись при $\dot{n} = 0$. Тоді, згідно (3.7), для цього випадку справедлива рівність:

$$sJ_d = SJ_c. \quad (3.8)$$

Якщо $s < S$, то буде виконуватись нерівність $J_c < J_d$.

Дифузійна складова осаджуваного потоку визначається рівнянням Онзагера:

$$J_d \cong -\frac{D}{\lambda}(n - n_0), \quad (3.9)$$

де λ – характерна відстань, на якій концентрація розпилених атомів змінюється від значення n_0 до n (рис. 2.5); D – коефіцієнт взаємної дифузії, температурна залежність якого має вигляд $D \sim T_2^{1.5}$ [115].

Спираючись на визначення відносного пересичення за виразом (2.8), його зміна у часі може бути представлена в такому вигляді:

$$\dot{\xi} = \frac{\dot{n}n_e - \dot{n}_en}{n_e^2}. \quad (3.10)$$

При цьому рівноважну концентрацію n_e можна записати через рівноважний тиск пари за формулою (2.2) в такому вигляді

$$n_e = \frac{A(T)}{k_B T} \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right), \quad (3.11)$$

де E_d – енергія десорбції; $A(T) = \exp(\alpha + \beta T + \gamma/T)$ – температурно-залежний коефіцієнт (розділ 2.3); α , β і γ – постійні, що характеризують речовину [315].

Властиві летким речовинам малі енергії десорбції підвищують n_e , а також дозволяють вираз (3.11) розвинути в ряд, що знижує чутливість пересичення до

зміни T і спрощує отримання стаціонарного процесу конденсації при більш високих осаджуваних потоках. Підставляючи вирази (3.7), (3.9), (3.11) у (3.10), можна отримати таку залежність пересичення від часу:

$$\dot{\xi} + B(T)(1 + \xi)\dot{T} = \frac{s}{S} \frac{D}{\lambda \delta} \xi_0 - \left(\frac{1}{\tau} + \frac{s}{S} \frac{D}{\lambda \delta} \right) \xi, \quad (3.12)$$

де введено температурно-залежний коефіцієнт $B(T)$

$$B(T) = \beta - \frac{1}{T} + \frac{E_d/k_B - \gamma}{T^2} \quad (3.13)$$

та пересичення на вході у порожнистий катод

$$\xi_0 = (n_0 - n_e)/n_e. \quad (3.14)$$

Таким чином, система диференціальних рівнянь (3.6) і (3.12) описує самоузгоджену зміну таких основних параметрів системи, як температура ростової поверхні та відносне пересичення в процесі самоорганізації умов квазірівноважної конденсації. Цю систему рівнянь можна доповнити третім рівнянням, що описує зміну у часі конденсованого потоку J_c , якщо взяти похідну від формули (3.3). В результаті, це рівняння матиме такий вигляд:

$$\dot{J}_c = \frac{s}{S} \frac{D}{\lambda \tau} n_0 - J_c \left(\frac{s}{S} \frac{D}{\lambda \delta} + \frac{1}{\tau} \right) - \frac{n_e}{\tau} \left(\frac{s}{S} \frac{D}{\lambda} - \delta \cdot B(T) \cdot \dot{T} \right). \quad (3.15)$$

При підстановці числових значень параметрів, що входять в цю систему й відповідають конкретному експерименту, можна побудувати фазові портрети системи та провести аналіз методом фазової площини, і це застосовується у наступних розділах дисертації. Система має єдиний стаціонарний стійкий

розв'язок, який відповідає фізичному змісту параметрів системи і характеризує стаціонарний режим конденсації при наднизьких значеннях пересичення. Таким чином, побудова фазових портретів, а також отримані експериментальні результати підтверджують факт самоорганізації наднизьких пересичень.

3.2. Модель на основі стандартної синергетичної схеми

В цьому підрозділі розвинута альтернативна математична модель самоорганізації умов квазірівноважної стаціонарної конденсації на основі синергетичної схеми самоорганізації [51] відповідно до стандартного синергетичного підходу Олемського-Хоменка [336]. В основу цієї моделі покладено уявлення про те, що наявність плазми спричиняє таке підвищення енергії адатомів, що їх конденсація підвищує температуру ростової поверхні, збільшення якої, у свою чергу, компенсується десорбцією адатомів. У результаті забезпечується селективний режим конденсації, у процесі якої адатоми закріплюються на активних центрах ростової поверхні.

3.2.1. Представлення розподілу потоків осаджуваної речовини

При квазірівноважній конденсації при малих значеннях пересичення система незначно віддалена від рівноваги, поблизу якої забезпечується самоорганізований хід конденсації. Це виражається в тому, що на ростовій поверхні закріплюються тільки ті адатоми, що утворюють найбільш міцні хімічні зв'язки. У результаті термодинамічний потенціал системи набуває мінімального значення, як це має місце для енергії пружних напруг на межі поділу конденсат-підкладка [337]. В рамках запропонованої в цьому розділі синергетичної схеми проводиться аналіз кінетичної картини самоорганізації потоків, термодинамічної картини розподілу концентрації осаджуваної речовини.

Самоорганізований режим квазірівноважної стаціонарної конденсації в рамках даного підходу розглядається для НПС із розподілом потоків, показаним на рис. 3.1. Детально фізичні процеси в НПС розглянуті в розділі 2.3.

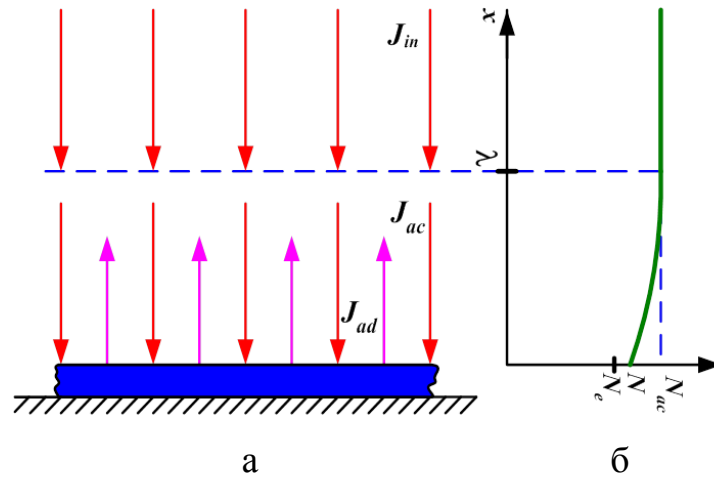


Рис. 3.1. Розподіл потоків речовини в НПС у приповерхневому шарі (а) та розподіл концентрацій в приповерхневому шарі (б)

Стаціонарний процес адсорбції, у ході якого концентрація осаджуваної речовини в накопичувальній системі зберігається незмінною ($\dot{N}_{ac} = 0$), забезпечується за умови, що дифузійні потоки, зумовлені притоком через вхідний отвір і адсорбцією на підкладку, врівноважують один одного:

$$J_{in} = J_{ad}. \quad (3.16)$$

Адсорбція іонів осаджуваної речовини на ростовій поверхні забезпечується процесами, що протікають в катодному просторі тліючого розряду. Товщина прикатодного шару, де відбувається основне падіння потенціалу, визначається дебаївською довжиною екранування λ , яка поряд з коефіцієнтом дифузії D задається такими рівностями [333,338]:

$$\lambda^2 = \frac{\varepsilon T_p}{4\pi e^2 N_i}, \quad (3.17)$$

$$D = \frac{\sigma T_p}{e^2 N_i}, \quad (3.18)$$

де ε , σ – діелектрична проникність і провідність плазми; T_p – температура плазми, виміряна в енергетичних одиницях; e , N_i – заряд і сумарна концентрація іонів осаджуваної речовини і інертного газу в системі накопичення.

Концентрація атомів осаджуваної речовини на верхній межі прикатодного шару зводиться до накопиченого значення N_{ac} . Нижня межа цього шару представляє собою ростову поверхню, на якій об'ємна концентрація атомів становить N (в квазірівноважних умовах її значення $N \geq N_e$ несуттєво перевищує рівноважну концентрацію N_e). Завдяки умові (3.16) потік, що адсорбується, зводиться до дифузійної складової, яка визначається співвідношенням Онзагера:

$$J_{ad} \equiv D |\nabla N| \cong \frac{D}{\lambda} (N_{ac} - N). \quad (3.19)$$

На початку конденсації, коли реалізуються рівноважні умови, цей потік має значення

$$J_{ac} = \frac{D}{\lambda} (N_{ac} - N_e), \quad (3.20)$$

величина якого несуттєво перевищує стаціонарний потік (3.20):

$$J_{ac} - J_{ad} \ll J_{ac}. \quad (3.21)$$

Умову квазірівноважності

$$N - N_e \ll N_e \quad (3.22)$$

забезпечує висококонцентрована плазма, наявність якої настільки підвищує температуру ростової поверхні, що наближає до фазової рівноваги не тільки сильнолеткі речовини, але й метали та напівпровідники з низькою леткістю.

З рис. 3.1 випливає, що приплив осаджуваної речовини забезпечується дифузійною складовою (3.20), дія якої компенсується зустрічним потоком (3.19) адатомів, випаруваних з підкладки під впливом плазми. Оскільки самоорганізація обумовлена процесами, що протікають на ростовій поверхні, то далі можна перейти від об'ємної концентрації N до поверхневої $n \equiv N \cdot a$, де масштабний фактор a визначений рівністю (3.31). Як відомо, дослідження процесу самоорганізації може бути досягнуто в рамках пари спряжених уявлень [339]. Тому надалі розглядатиметься картина самоорганізації на основі потоків і концентрацій.

3.2.2. Самоорганізація потоків

Процес самоорганізації визначається абсолютним пересиченням $n - n_e$ адатомів на ростовій поверхні, де його спадання забезпечується потоком десорбції J , а приріст – дифузійною складовою J_{ad} , яка визначається потоком адсорбції (3.19).¹ У відсутності конденсату, коли всі адатоми випаровуються з підкладки, для першої складової виконується умова $J = -J_{ac}$, де накопичений потік J_{ac} визначений рівністю (3.20). Для дифузійної компоненти рівняння неперервності $\dot{n}/a + \nabla \mathbf{J}_{ad} = 0$, в якому дія джерела визначається оцінкою $|\nabla \mathbf{J}_{ad}| \cong J_{ad} / \lambda \cong (D / \lambda^2)(n - n_e) / a$, дає $\dot{n} \cong -(D / \lambda^2)(n - n_e)$. Під дією обох складових потоку зміна концентрації $n(t)$ описується таким рівнянням:

$$\dot{n} = \frac{n_e - n}{\tau} - J, \quad (3.23)$$

де час релаксації τ визначається рівностями

¹ Оскільки потік десорбції J спрямований від ростової поверхні, то його величина $J < 0$, а значення адсорбційного потоку $J_{ad} > 0$.

$$\tau \equiv \frac{\lambda^2}{D} = \frac{\varepsilon}{4\pi\sigma}, \quad (3.24)$$

друга з яких враховує співвідношення (3.17), (3.18). В стаціонарному режимі, коли $\dot{n} = 0$ і відсутня самоорганізація ($J = -J_{ac}$), встановлюється пересичення

$$n_{ac} - n_e = \tau J_{ac}, \quad (3.25)$$

яке задається дією потоку накопичення (3.16) протягом часу релаксації τ . Згідно рівнянню (3.23), з відхиленням від стаціонарного стану пересичення (3.25) досягається в результаті дебаївської релаксації з часом (3.24).

Процес самоорганізації ініціюється тим, що з ростом пересичення $n - n_e$ конденсовані адатоми передають ростовій поверхні надлишок своєї енергії, збільшуючи її температуру T . Це посилює випаровування атомів осаджуваної речовини, яке забезпечується зростанням потоку десорбції, що компенсує початкове пересичення². Представлення послідовної картини квазірівноважного процесу конденсації вимагає самоузгодженого опису часових залежностей концентрації адатомів $n(t)$, температури ростової поверхні $T(t)$ і потоку десорбції $J(t)$. В рамках синергетичного підходу рівняння еволюції містять дисипативні внески зазначених величин і доданки, що представляють позитивний і негативний зворотний зв'язок, баланс яких забезпечує процес самоорганізації [336]. Так, у рівнянні (3.23) внесок дисипації представляє перший доданок у правій частині, а другий дає лінійний зв'язок між швидкістю зміни концентрації й потоком десорбції. Подібним чином описується зміна температури ростової поверхні:

$$\tau_T \dot{T} = -T - a_T n J, \quad (3.26)$$

² Підвищення температури підкладки T посилює також випаровування атомів інертного газу, проте це лише незначно змінює температуру плазми T_p і не позначається на потоці J .

де τ_T – відповідний час релаксації, $a_T > 0$ – константа зв'язку. На відміну від рівняння (3.23), тут покладається, що дисипація спричиняє релаксацію температури не до кінцевого, а до нульового значення; останній доданок представляє нелінійний зв'язок концентрації й потоку, який зменшує швидкість зміни температури. Для забезпечення самоорганізації потрібно компенсувати негативні зв'язки в виразах (3.23), (3.26) додатної складової в рівнянні еволюції потоку:

$$\tau_J \dot{J} = -(J_{ac} + J) + a_J n T, \quad (3.27)$$

де τ_J – відповідний час релаксації потоку накопичення до протилежного значення $-J_{ac}$, $a_J > 0$ – константа зв'язку, що забезпечує ріст потоку за рахунок взаємного впливу концентрації адатомів і температури ростової поверхні.

Рівняння (3.23), (3.26), (3.27) представляють синергетичну систему Лоренца, у рамках якої пересичення $n - n_e$ зводиться до параметра порядку, температура ростової поверхні T – до спряженого поля, потік десорбції J – до керувального параметра [336]. В стані динамічної рівноваги, коли відсутня залежність від часу, рівняння (3.23) дає постійне пересичення (3.25), величина якого визначається потоком накопичення (3.16). Відповідно, рівняння (3.26) спричиняє залежність $T = a_T n |J|$, згідно з якою температура ростової поверхні підвищується в результаті взаємного збільшення концентрації адатомів і потоку їх десорбції. І нарешті, рівняння (3.27) визначає стаціонарний потік $J = -J_{ac} + a_J n T$, величина якого підвищується від значення $-J_{ac}$, яке визначається системою накопичення, завдяки спільному зростанню концентрації адатомів і температури.

Зазвичай при конденсації виконуються адіабатичні умови

$$\tau_T, \tau_J \ll \tau, \quad (3.28)$$

які означають, що в ході еволюції системи температура $T(t)$ і потік $J(t)$ слідує за зміною концентрації адатомів $n(t)$. Завдяки цьому в рівняннях (3.26), (3.27) можна знехтувати часовими похідними, і можна отримати прості залежності:

$$T = a_T J_{ac} \frac{n}{1 + a^4 n^2}, \quad (3.29)$$

$$J = \frac{-J_{ac}}{1 + a^4 n^2}, \quad (3.30)$$

де введений характерний розмір

$$a \equiv (a_T a_J)^{1/4}. \quad (3.31)$$

Рівності (3.29), (3.30) показують, що зростання концентрації адатомів спричиняє спочатку лінійне збільшення температури ростової поверхні, яке при $n = a^{-2}$ виходить на насичення, що відповідає максимальному значенню $T_{\max} = \sqrt{a_T / a_J} J_{ac} / 2$. При цьому потік десорбції зростає від значення $J_{\min} = -J_{ac}$ до $J_{\max} = -J_{ac} / 2$.

Підстановка виразу (3.30) в рівняння (3.23) показує, що адіабатична еволюція системи описується рівнянням Ландау-Халатнікова

$$\tau \frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial n}, \quad (3.32)$$

в якому ефективний потенціал має вигляд

$$F = \left(\frac{n^2}{2} - n_e n \right) - \frac{\tau J_{ac}}{a^2} \arctg(a^2 n). \quad (3.33)$$

Відповідно до рис. 3.2а, його мінімальне значення F_0 досягається в стаціонарній точці n_0 , положення якої визначається таким рівнянням:

$$(n_0 - n_e)(1 + a^4 n_0^2) = \tau J_{ac}. \quad (3.34)$$

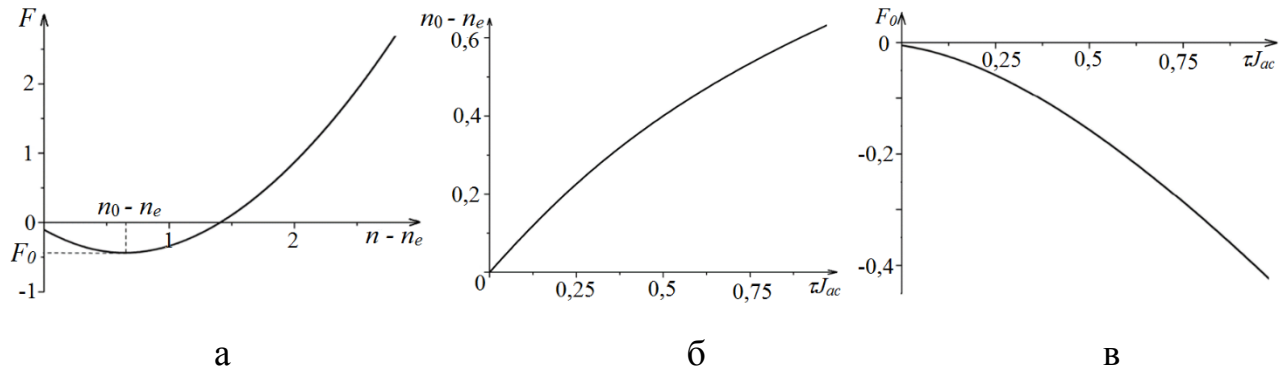


Рис. 3.2. Залежності ефективного потенціалу від пересичення (а), залежності стаціонарного значення пересичення від накопиченого потоку J_{ac} і часу релаксації τ (б) та стаціонарне значення ефективного потенціалу залежно від накопиченого потоку J_{ac} та часу релаксації τ (в) при $a = 1$, $n_e = 0,1$, $\tau J_{ac} = 1$

Розв'язок рівняння (3.34) наведений на рис. 3.2б і показує, що з ростом накопиченого потоку J_{ac} і часу релаксації τ стаціонарне значення пересичення n_0 зростає від рівноважного значення n_e спочатку лінійно, а потім це зростання сповільнюється. Оскільки пересичення набагато менше рівноважного значення ($n_0 - n_e \ll n_e$), то в останньому співмножнику рівняння (3.34) концентрацію можна прийняти рівноважною, у результаті чого стаціонарне пересичення набирає вигляду

$$n_0 - n_e \leq \frac{\tau J_{ac}}{1 + a^4 n_e^2} \leq \tau J_{ac}. \quad (3.35)$$

Згідно рис. 3.2в, стаціонарне значення ефективного потенціалу (3.33) монотонно спадає з ростом накопиченого потоку J_{ac} , часу релаксації τ і рівноважної концентрації n_e . Така поведінка представляється оцінками

$$F_0 \cong -\frac{n_0^2}{2} \cong -\frac{1}{2}(n_e + \tau J_{ac})^2. \quad (3.36)$$

Знаменник у (3.35) описує ефект самоорганізації, яка відповідно до принципу Ле-Шательє пригнічує пряму дію потоку.

Згідно рівностям (3.29), (3.30) і останній оцінці (3.35), у стаціонарному стані абсолютне значення потоку десорбції $|J_0|$ і температура ростової поверхні T_0 приймають значення

$$|J_0| = \frac{n_0 - n_e}{\tau} \leq J_{ac}, \quad T_0 = \frac{a_T}{\tau} n_0 (n_0 - n_e) \leq a_T n_e J_{ac}. \quad (3.37)$$

Звідси випливає, що самоорганізований процес конденсації протікає так, що потік десорбції J_0 практично компенсує накопичений потік J_{ac} , слабо змінюючи початкову температуру ростової поверхні $T_{ac} = a_T n_e J_{ac}$. Оскільки різниця

$$J_c \equiv J_{ac} + J_0 = J_{ac} - |J_0| \quad (3.38)$$

забезпечує приплив осаджуваної речовини до конденсату, то її малість ($J_c \ll J_{ac}$) відображає квазірівноважний характер процесу самоорганізації. З іншого боку, оцінки (3.35), (3.37) показують, що стаціонарні величини n_0 , $|J_0|$, і T_0 визначаються не розпилувальною мішенню, розташованою поза межами порожнистого катода, а потоком накопичення J_{ac} в його об'ємі. Оскільки величина J_{ac} залежить тільки від конструкції розпилувальної системи, то процес конденсації зберігає стаціонарний режим незалежно від роботи розпилувача.

3.2.3. Самоорганізація концентрацій

Розвинута картина самоорганізації може бути альтернативно описана через концентрацію ν кільцевих масоперенесення (рис. 3.3), кожне з яких є результатом адсорбованого потоку J_{ac} на підкладку, потоку десорбції з підкладки J за відрахуванням малої долі J_c від J_{ac} , що конденсується. Кільцеві потоки не роблять внесок у конденсацію. Тоді підвищення концентрації ν кільцевих потоків компенсує збільшення температури ростової поверхні при конденсації адатомів. Оскільки ν монотонно зростає з пересиченням, то можна використовувати її замість потоку десорбції J , що забезпечує перехід від викладеного вище кінетичного уявлення до термодинамічного [339].

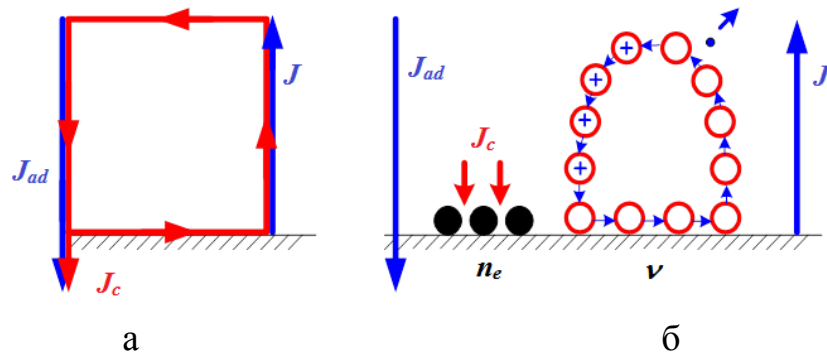


Рис. 3.3. Формування кільцевих потоків поблизу ростової поверхні (а) та розділення атомів на конденсат n_e та компоненту пересичення ν (б)

Дотримуючись стандартної синергетичної схеми [336], розглянемо самоузгоджену зміну концентрацій адатомів n і кільцевих потоків ν зі зміною температури ростової поверхні T . Часові залежності цих величин визначаються системою

$$\tau \dot{n} = (n_e - n) + \nu, \quad (3.39)$$

$$\tau_T \dot{T} = -T + b_T n \nu, \quad (3.40)$$

$$\tau_\nu \dot{\nu} = (\nu_{ac} - \nu) - b_\nu n T, \quad (3.41)$$

яка зводиться до рівнянь (3.23), (3.26) і (3.27) при заміні v на $\tau|J|$ (тут також перенормовані константи зворотного зв'язку b_T і b_v). Використання рівностей (3.20), (3.24) виражає накопичення кільцевих потоків

$$v_{ac} \equiv \tau J_{ac} = \lambda(N_{ac} - N_e). \quad (3.42)$$

Величина v_{ac} визначає поведінку системи. В адиабатичних умовах $\tau_T, \tau_v \ll \tau$ рівняння (3.40), (3.41) дають залежності вигляду (3.29), (3.30)

$$T = b_T v_{ac} \frac{n}{1 + b^4 n^2}, \quad (3.43)$$

$$v = \frac{v_{ac}}{1 + b^4 n^2} \quad (3.44)$$

з характерним масштабом $b \equiv (b_T b_v)^{1/4}$.

Зі збільшенням концентрації адатомів n від нуля до граничного значення b^{-2} температура конденсату T досягає максимальної величини $T_{\max} = \sqrt{b_T / b_v} v_{ac} / 2$, а концентрація кільцевих потоків v спадає від накопиченого значення v_{ac} до $v_{ac}/2$. Підстановка (3.44) у вираз (3.39) спричиняє рівняння Ландау-Халатнікова (3.32) з ефективним потенціалом (3.33), де замість τJ_{ac} слід взяти накопичену концентрацію кільцевих потоків (3.42). У результаті приходимо до співвідношень

$$v_0 = n_0 - n_e \leq \frac{v_{ac}}{1 + a^4 n_e^2} \leq \lambda \left(N_{ac} - \frac{n_e}{a} \right), \quad (3.45)$$

перше з яких показує, що концентрація кільцевих потоків зводиться до пересичення адатомів зі стаціонарним значенням, яке визначається накопиченою концентрацією іонів осаджуваної речовини N_{ac} відносно рівноважного значення n_e/a . Згідно (3.17) і (3.18) ріст сумарної концентрації іонів N_i в системі накопичення спричиняє спадання дебаївської довжини екранування, що, у свою чергу, зменшує стаціонарне пересичення (3.45).

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. На основі двох різних підходів до математичного моделювання процесів у НПС показано, що самоорганізація в НПС полягає у самоузгоджених змінах температури ростової поверхні конденсату, концентрації осаджуваних атомів або відносного пересичення над ростовою поверхнею та інтенсивності потоку осаджуваних атомів. Результатом таких змін є самоорганізація стаціонарного режиму роботи системи, при якому реалізуються наднизькі стаціонарні значення відносного пересичення.

2. Ключовим фізичним процесом, який відповідає за самоорганізацію, є кільцевий характер масоперенесення над ростовою поверхнею. Наявність кілець масоперенесення приводить до накопичення осаджуваної речовини до рівня, що відповідає наднизьким значенням пересичення, і допомагає їх підтримувати.

3. Можливі два варіанти виходу НПС у стаціонарний робочий режим роботи, які відрізняються проходженням через малі від'ємні пересичення або через його підвищені значення за межами квазірівноважності.

4. Режим самоорганізації технологічних умов конденсації в НПС відноситься до дисипативної самоорганізації.

5. Диференціальні рівняння математичної моделі самоузгоджених змін технологічних параметрів дозволяють кількісно оцінювати параметри стаціонарного режиму роботи НПС та ступінь наближення до рівноваги для різних матеріалів підкладки, різних рівноважних тисків осаджуваних матеріалів, геометрії НПС та параметрів плазми.

Результати роботи за цим розділом дисертації опубліковані в статтях [43,50,51].

РОЗДІЛ 4

ЗАКОНОМІРНОСТІ САМООРГАНІЗАЦІЇ СТРУКТУРНО- МОРФОЛОГІЧНОГО СТАНУ КОНДЕНСАТІВ Ag, Cu, Ni НА ПОЧАТКОВИХ ЕТАПАХ РОСТУ

4.1. Зниження порогу перколяції у надтонких плівках Ag

4.1.1. Постановка експерименту

Розв'язання проблеми формування надтонких суцільних металевих плівок є важливою ланкою при створенні цілого ряду пристроїв. Зокрема, такі плівки можуть бути використані в сонячних елементах в якості прозорих провідних шарів як альтернатива ІТО й ТСО [340]. Крім цього надтонкі металеві шари застосовуються для посилення поглинання сонячної енергії [341], а також для створення метаматеріалів, сенсорів та різноманітних функціональних елементів, які працюють на основі плазмонного резонансу [342]. Для визначення властивостей надтонких суцільних металевих плівок, механізмів та умов їх формування необхідне детальне вивчення початкового етапу росту плівок. Слід окремо відмітити, що це також важливо для з'ясування механізмів, відповідальних за високу адгезію плівок.

Добре відомо, що початковий етап росту металевих плівок на діелектричних підкладках зазвичай відбувається у відповідності до умов Фольмера-Вебера [343,344]. У випадку формування парових потоків шляхом термічного випаровування металів у вакуумі енергія випаруваних атомів становить $\sim 0,1$ еВ, що визначає такі основні класичні етапи зародження й росту плівки: 1) утворення об'ємних надкритичних зародків-острівців; 2) коалесценція та зрощування острівців; 3) формування системи каналів у вигляді довгастих порожніх місць на підкладці; 4) вторинне зародкоутворення й заростання каналів, які зумовлюють до утворення суцільної неперервної плівки. В цьому випадку можна говорити про те, що товщина неперервної плівки співрозмірна висоті первинних надкритичних

зародків. В якості критерія формування суцільної плівки може виступати поріг перколяції, або ефективна товщина плівки, при якій остання стає провідною. Наприклад, поріг перколяції для золота та срібла залежить від технологічних умов їх отримання, і мінімальне його значення складає 8-14 нм при осадженні термічно випаруваних атомів на скло при кімнатних температурах [345], що не завжди є достатньо малим для розв'язання зазначених вище задач.

Процес нуклеації плівки в умовах Фольмера-Вебера при конденсації слабкопересичених іонно-розпиленних парів Ti або Al відрізняється від такого процесу при термічному випаровуванні [39,346] та може проходити у два етапи. На першому етапі утворюється неперервна надтонка аморфна плівка, яка на подальшому етапі конденсації переходить у кристалічний стан із зародженням окремих об'ємних кристалів. Очевидно, за таких умов класичні етапи зародження плівок відсутні. В цьому випадку доцільно зробити висновок про те, що зазначена відмінність є наслідком підвищеної енергії іонно-розпиленних атомів. Так, відомо [166,347], що розпилені атоми мають розподіл по енергіям із максимумом в області декількох одиниць еВ та широким «хвостом» до декількох десятків еВ. Оскільки зародження плівки починається саме з формування надтонкого аморфного шару, то можна вважати, що в порівнянні з класичними етапами росту плівок тут має місце зниження порогу перколяції по аморфній фазі. Цей факт може мати важливе значення з наукової та прикладної точок зору. Також слід відмітити, що на цей час відсутні роботи, в яких зазначений ефект був досліджений для шляхетних металів.

Виходячи з цього, основна мета цієї частини дисертаційної роботи полягає у з'ясуванні механізму зародження плівок срібла за умов осадження іонно-розпиленних атомів у високочистому інертному середовищі, близькості цього процесу до термодинамічної рівноваги та дії плазми на поверхню росту.

Для осадження плівок срібла використовувався магнетронний розпилювач срібла типу НПС, описаних у розділі 2, із двома варіантами розташування підкладок. Схематичне зображення осесиметричного перерізу розпилювача наведено на рис. 4.1. В першому варіанті підкладка може бути розташована в

положенні 2 на аноді 1, що обладнаний автономним нагрівачем. При цьому для більш інтенсивної дії плазми на підкладку 2 використовувався магнетронний розпилювач із незбалансованим магнітним полем. У другому варіанті підкладка розташовується в положенні 6 в порожнині розпилювача.

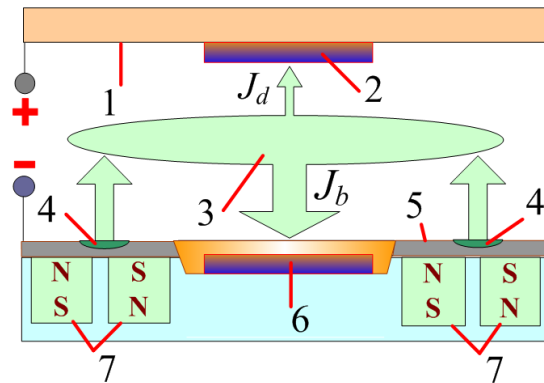


Рис. 4.1. Схематичне зображення магнетронного розпилювача з двома варіантами розміщення підкладок: 1 – анод; 2 – підкладка, розташована на аноді; 3 – зона взаємодії розпилених атомів з робочим газом; 4 – зона ерозії розпилювальної мішені; 5 – розпилювальна мішень з Ag; 6 – підкладка, розташована в порожнині магнетронного розпилювача; 7 – магнітна система магнетронного розпилювача

Розпилені атоми мають широкий спектр енергій ($\sim 1-30$ еВ). При отриманні плівок тиск робочого газу аргону складає величину ~ 3 Па. Такому тиску відповідає довжина вільного пробігу розпилених атомів з енергіями 2-20 еВ у межах 40-55 мм [48]. Оскільки відстань між мішенню 5 та підкладкою 2 складає 90 мм, то очевидно, що деяка частина розпилених атомів при зіткненні з частинками робочого газу буде змінювати напрямок руху на протилежний та потрапляти на підкладку 6 (рис. 4.1). При цьому слід враховувати можливість іонізації атомів Ag, розсіяних на аргоні, та їх подальше прискорення в напрямку підкладки 6 під дією електричного поля магнетронного розпилювача. В цьому випадку можна говорити про те, що окремі розпилені атоми Ag, потрапляючи на підкладку 6, будуть мати енергію більше 100 еВ. Такі енергії не виключають імплантацію атомів Ag в приповерхневий шар підкладки. В подальшому парові

потоки, які осаджуються на підкладку 2, скорочено будемо називати «прямими», а потоки, що осаджуються на підкладку 6 – «зворотними». На рис. 4.1 прямі та зворотні потоки позначені відповідно через J_a та J_b .

Близькість до рівноваги при конденсації прямих потоків, перш за все, визначалась малою потужністю магнетронного розпилювача ($P_w = 5,1$ Вт), що дозволяло формувати достатньо слабкі парові потоки. Відносне пересичення також знижувалося за рахунок розсіяння парового потоку на аргоні, а також завдяки підвищеним значенням температури підкладки. Так, для більшості експериментів $T_c = 633$ К.

Для частини експериментів підкладки KCl перед нанесення срібла покривались полімером PC403 або ma-N405 методом центрифугування. Необхідність вивчення структуроутворення конденсатів на полімерах викликана тим, що на їх основі виготовляють таку морфологію поверхні, яку сумісно із тонким провідним шаром можна використовувати для створення функціональних елементів плазмоніки.

4.1.2. Особливості нуклеації при осадженні прямих парових потоків

Проведені дослідження механізмів зародження залежно від чистоти поверхні підкладок, температури підкладки та часу осадження. Як відмічалось вище, для цього в якості підкладок використовувались відколи KCl, отримані безпосередньо перед конденсацією у вакуумі та заздалегідь у повітрі. Порівняльний аналіз електронно-мікроскопічних досліджень конденсатів показав, що умови проведення сколювання суттєво не впливає на процес зародження. Поряд із цим, температура підкладок у значній мірі визначає початковий етап росту конденсатів. Про це свідчать ПЕМ-зображення структур (рис. 4.2), що отримані при осадженні слабких парових потоків ($P_w = 5,1$ Вт) на підкладки, нагріті до високих ($T_c = 633$ К) та низьких ($T_c = 308$ К) температур.

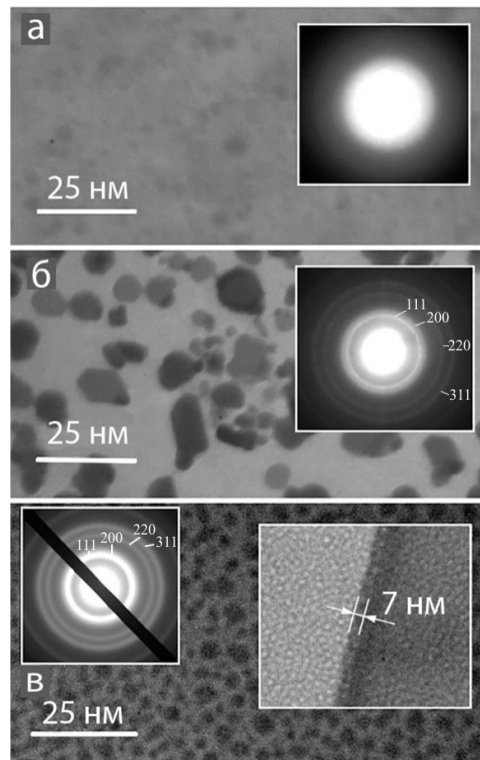


Рис. 4.2. ПЕМ-зображення та електроннограми конденсатів Ag, отриманих при різній температурі та протягом різного часу осадження: а – $t = 60$ с, $T_c = 633$ К; б – $t = 120$ с, $T_c = 633$ К; в – $t = 120$ с, $T_c = 308$ К

Так, конденсація Ag при $T_c = 633$ К визначається добре вираженими двома етапами (рис. 4.2а, б). Як показують електроннографічні дослідження, на першому етапі формується тонкий аморфний шар (рис. 4.2а). Другий етап різко контрастує з першим і характеризується тим, що на поверхні аморфної фази зароджуються й ростуть окремі відносно великі кристали, частина з яких має добре виражену кристалічну огранку. Параметри кристалічної ґратки цих кристалів, обчислені на основі електроннограм, добре узгоджуються з параметрами ГЦК ґратки Ag. Поряд з цим, при формуванні низькотемпературних конденсатів ($T_c = 308$ К) не спостерігались ні два різко відмінні етапи, ні присутність аморфної фази з товщиною, що дозволяла би відокремити її від підкладки без повного руйнування. Можна припустити, що в цьому випадку спочатку формується надтонка й структурно неупорядкована плівка, яка у міру нарощування конденсату поступово переходить у дрібнодисперсний полікристал (рис. 4.2в). Про малі розміри кристалів свідчить значне розширення ліній на електроннограмах (вставка на рис.

4.2в). На основі вивчення торця згорнутої плівки в ПЕМ (вставка на рис. 4.2в) було встановлено, що товщина конденсату складає приблизно 7 нм. Оскільки час формування для аморфної фази (рис. 4.2а) вдвічі менший ніж для конденсату на рис. 4.2в, то можна говорити про те, що товщина аморфної плівки в цьому випадку складає величину не більше 3,5 нм.

За наявності на відколах КСІ полімерного шару зародження конденсатів при $T_c = 633$ К відбувається також у два етапи (рис. 4.3), які дуже подібні до випадку без полімеру. Однак, на відміну від конденсації на відколи КСІ без полімеру, перехід до формування обмежених кристалів спостерігається не на всій ростовій поверхні (рис. 4.3). Можливо, затримка в переході до росту кристалів на окремих ділянках ростової поверхні обумовлена неоднорідністю попередньо нанесеного полімерного шару.

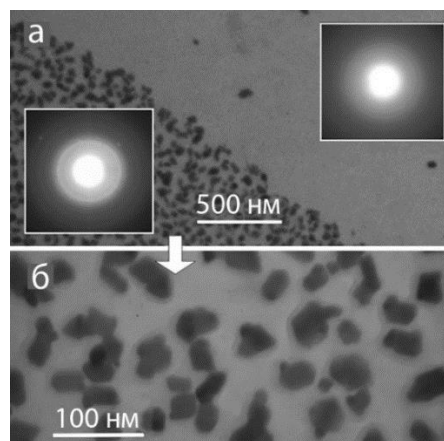


Рис. 4.3. ПЕМ-зображення та електронограми конденсатів Ag, сформованих на поверхні полімеру при $t = 120$ с, $T_c = 633$ К: а, б – зображення структури при різних збільшеннях

4.1.3. Особливості нуклеації при осадженні зворотних парових потоків

Процеси зародження плівок Ag при осадженні зворотних парових потоків на відколи КСІ незначно відрізняються від процесів при осадженні прямих потоків. Так, спочатку на поверхні підкладки зароджується неперервний аморфний шар, на якому згодом ростуть кристали Ag (рис. 4.4). Оскільки вже після 60 с осадження

сформована плівка без руйнування відокремлюється від підкладки, можна припустити, що при осадженні зворотних потоків швидкість нарощування аморфного шару вище, ніж при осадженні прямих потоків. При цьому кристали, сформовані на аморфній фазі, не мають кристалічну огранку (рис. 4.4б). Ці відмінні особливості, скоріш за все, пов'язані з більш інтенсивною дією іонізованих атомів плазми з поверхнею росту.

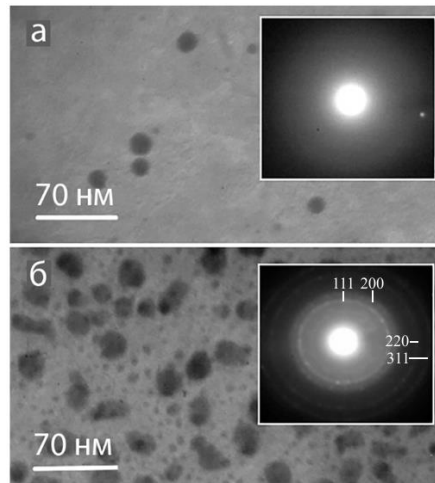


Рис. 4.4. ПЕМ-зображення та електроннограми конденсатів Ag при зворотних парових потоках, при а – $t = 60$ с, б – $t = 90$ с

Важлива особливість отриманого аморфного стану полягає в тому, що під дією електронного променя безпосередньо в електронному мікроскопі його кристалізація не спостерігалася. Таку метастабільність аморфної фази можна пояснити її псевдоморфним ростом при реалізації адатомами достатньо міцних хімічних зв'язків. Відмітимо, що в умовах малих пересичень флуктуаційне об'єднання адатомів у докритичні зародки малоімовірно. В зв'язку з цим кожен атом окремо повинен встановити з поверхнею підкладки достатньо міцні хімічні зв'язки. Так, конденсація можлива при умові перевищення енергії хімічних зв'язків сконденсованого атома критичної енергії десорбції [50], яка визначається співвідношенням

$$E_c = k_B T \ln \left(\frac{A(T)}{nk_B T} \right), \quad (4.1)$$

де $A(T)$ – параметр, що залежить від температури, n – поточна концентрація осаджуваних атомів над поверхнею росту. Детально роль критичної енергії обговорюється в розділі 6.1.

На основі виразу (4.1) можна стверджувати, що при зниженні n та збільшенні T , або, іншими словами, з наближенням до термодинамічної рівноваги, спостерігається підвищення E_c . Вслід за цим підвищенням спостерігається ріст енергії хімічних зв'язків сконденсованих атомів E_b . Однак створити досить міцні хімічні зв'язки між атомами Ag та підкладкою при виконанні умов Фольмера-Вебера не представляється можливим. Для розуміння механізму утворення аморфної фази розглянемо представлені на рис. 4.5 модельні уявлення про основні стадії цього процесу. Перша початкова стадія формування аморфної фази визначається тим, що в приповерхневий шар підкладки імплантуються високоенергетичні атоми (рис. 4.5а). При цьому не виключено, що частина атомів закріплюється на структурних дефектах підкладки, а всі атоми, що мають слабкі хімічні зв'язки з поверхнею підкладки ($E_b < E_c$) реєвипаровуються.

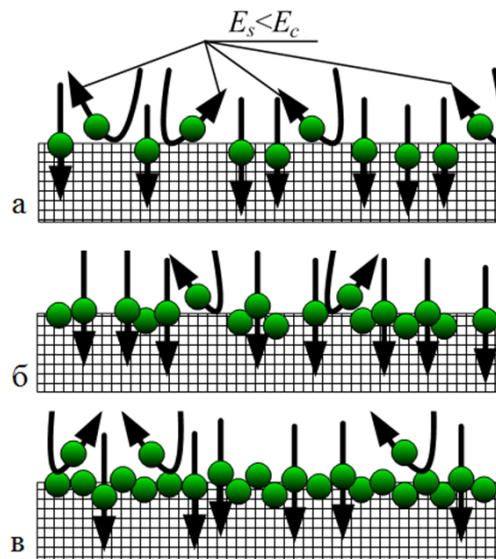


Рис. 4.5. Модельні уявлення про стадії зародження білярівноважних конденсатів Ag

Продовження цих процесів на наступних двох стадіях спричиняє утворення міцно зв'язаного з підкладкою базового неупорядкованого шару (рис. 4.5б, в), який в подальшому стає основою для псевдоморфного росту аморфної фази. Зі

збільшенням товщини аморфного шару до деякого критичного значення спостерігається стрибкоподібний або плавний перехід у більш рівноважний кристалічний стан.

4.2. Самоорганізований ріст систем нанокристалів Cu

4.2.1. Формування наносистем Cu на відколах (001) KCl

Питання самоорганізації статистично однорідних функціональних наносистем є ключовими ланками в розвитку нанотехнологій. Найчастіше для отримання монодисперсних острівцевих шарів використовують близькі до рівноважних умови Странські-Крастанова. В цьому випадку самоорганізація статистичної однорідності є наслідком мінімізації енергії пружних напруг, що виникають в змочувальному шарі [337]. З наближенням системи до термодинамічної рівноваги відбувається перехід від флуктуаційного об'єднання адатомів, яке визначає утворення надкритичних зародків, до їх поатомного закріплення на активних центрах ростової поверхні. Так, в умовах Франка-ван-дер-Мерве спостерігається пошаровий ріст монокристалів при закріпленні адатомів на моносходинках росту, що зароджуються та переміщуються [124]. Поряд з цим можливість реалізації монодисперсних острівцевих наносистем металів на основі механізму Фольмера-Вебера до теперішнього часу майже не вивчена. Загальноприйнято вважати, що зародження конденсатів металів в умовах Фольмера-Вебера засноване на таких етапах, як утворення статистично неоднорідного шару надкритичних зародків, зрощення або коалесценція острівців, утворення каналів і подальший перехід до суцільної неперервної плівки [147]. Слід підкреслити, що всі зазначені етапи супроводжуються інтенсивним вторинним зародкоутворенням, яке, у свою чергу, є наслідком досить великих пересичень. Останнє твердження засноване на тому, що зазвичай механізм конденсації згідно Фольмера-Вебера досліджувався на підставі осадження парів металів, низька летючість яких істотно ускладнювала отримання близьких до

рівноважних умов. Кінцевим підсумком конденсації досить пересичених парів є утворення суцільних полікристалічних або епітаксіальних шарів [147].

На прикладі осадження гранично слабких парових потоків Al і Ti раніше був зафіксований перехід до утворення високопористих тривимірних структур у вигляді слабо зв'язаних один з одним нанокристалів [346,348]. Однак і в цьому випадку будь-які ознаки самоорганізації монодисперсних острівцевих структур не помічені. В подальшому було встановлено, що причина переходу до тривимірних високопористих утворень зумовлена граничним наближенням до фазової рівноваги в системі "навколишнє середовище – конденсат" [349]. При цьому відбувається не тільки добре виражений просторово розподілений ріст конденсату, але також спостерігається й прояв фазової селективності [189,350].

Зародження конденсату в умовах гранично малих пересичень засноване на бар'єрній нуклеації, уявлення про яку розвинені в рамках нерівноважної термодинаміки і описуються кінетичною теорією [124,134]. Процеси, що відбуваються водночас, визначають граничну мінімізацію вільної енергії, яка, у свою чергу, може викликати самоорганізацію однакової форми і розмірів острівців, а також певного порядку в їх взаємному розташуванні.

Беручи до уваги викладене вище, мета цієї частини дисертаційної роботи полягає у виявленні умов самоорганізації наносистем міді на основі білярівноважної конденсації в умовах Фольмера-Вебера. Реалізація необхідних технологічних умов здійснювалася за допомогою розпилення міді магнетронним розпилювачем на постійному струмі в незбалансованій конфігурації при тиску аргону 10 Па, підвищеній температурі підкладки ($T_c = 653$ К) і зниженні потужності розряду (P_w) до рівня, який ще дозволяє спостерігати скінченну швидкість надкритичного зародкоутворення. При цьому граничне наближення до рівноваги додатково стимулювалося впливом на ростову поверхню потоком вторинних електронів. В якості підкладок використовувалися свіжі відколи KCl і скло.

Зародкоутворення в безпосередній близькості до рівноваги можливе тільки на активних центрах, що мають максимальні енергії хімічних зв'язків [123].

Виходячи з цього, необхідно відзначити, що на відколах (100) ЛГК високою активністю характеризуються аніонні вакансії (Cl^-), утворення яких відбувається при опроміненні кристалів елементарними частинками [351]. Значна кількість подібних активних центрів у нашому випадку може виникнути при опроміненні відколу КСІ потоком вторинних електронів, що виходять із магнетрона [166]. В силу дискретності спектра максимально можливих енергій хімічних зв'язків можна стверджувати, що існує критична енергія хімічних зв'язків E_c , нижче числового значення якої закріплення атомів на ростовій поверхні представляється малоімовірним процесом. Очевидно, прямування пересичення до нуля визначає збільшення числового значення E_c , що в граничному випадку може обмежити спектр активних центрів єдиною можливим варіантом і відповідним закріпленням адатомів переважно на аніонних вакансіях.

Аналіз структури острівцевих систем, отриманих у таких екстремальних умовах, показав, що в початковий період їх формування на локальних ділянках свіжих відколів КСІ утворюються тонкі шари Cu , на яких у подальшому відбувається гомонуклеація нанокристалів (рис. 4.6а).

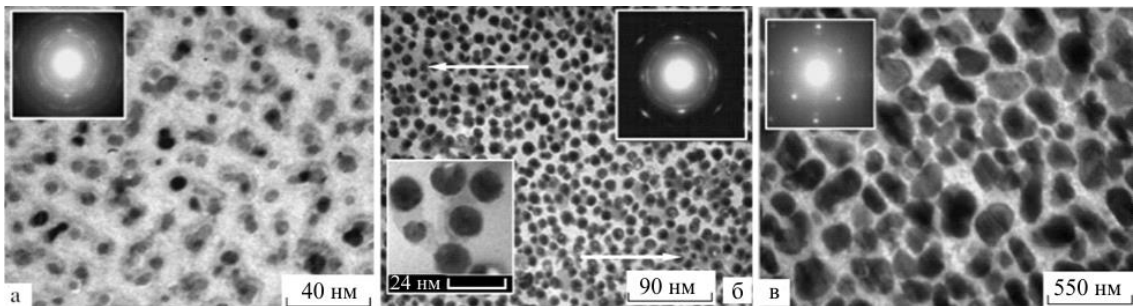


Рис. 4.6. Структура острівцевих конденсатів міді: а та б – $P_w = 24$ Вт, час осадження 8 і 12 хв відповідно, в – $P_w = 28$ Вт, час осадження 5 хв

Можна припустити, що формування на локальних ділянках тонких базових шарів відбувається на скупченнях аніонних вакансій, які, по суті, являють собою атомно-шорстку поверхню калію. Для цих умов не можна виключити утворення змочувального шару.

На основі електронограми, представленої на рис. 4.6а, були встановлені два варіанти текстури зародження, при яких (011) і (001) Cu \parallel (001) KCl. У зв'язку з цим необхідно зазначити, що подальше зростання тонкого шару в напрямках, перпендикулярних (011) або (001) Cu є досить проблематичним, оскільки атоми, що знаходяться на цих площинах у положенні адатома, мають відносно слабкі енергії хімічних зв'язків [123] або енергії, які можуть поступатися значенню E_s .

Необхідно підкреслити, що атоми в субкритичних кластерах малих розмірів менше 10 нм розташовуються не так, як властиво атомам об'ємних кристалів. У результаті порушується відповідність між хімічною валентністю атомів кластера й оточуючим його числом найближчих сусідів. Наслідком таких відхилень є відмінність макроскопічних властивостей кристалів і кластерів. Очевидно, в основі подібного розмірного ефекту є баланс між мінімізацією вільної поверхневої енергії кластеру та енергії невеликих пружних деформацій внутрішніх зв'язків. При цьому кінетика поетапного формування надкритичних кластерів шляхом додавання атомів суттєво відрізняється від чисто флуктуаційного зародкоутворення при великих пересиченнях. У зв'язку з цим для розуміння росту субкритичних зародків необхідно врахувати немонотонність зміни густини поверхневої енергії залежно від кількості атомів у кластері [352]. В умовах граничної мінімізації вільної енергії, або квазірівноважної конденсації, формування кластерів має відбуватися в суворій послідовності, яка визначається використанням локальних мінімумів густини вільної поверхневої енергії. Такий варіант росту знижує роботу по формуванню кластерів і можливий при узгодженому одночасному вбудовуванні в певні ділянки ростової поверхні чітко визначеної кількості атомів. Еволюція нанокристалів у цьому випадку проходить ряд відносно стійких до розкладання метастабільних станів. Очевидно, подібний механізм структуроутворення можливий при високій стаціонарності процесу й рівноймовірному надходженні речовини на різні сторони зростаючих кластерів, а також є основою самоорганізації однакової форми кластерів.

Відомо [352], що нанокристали ГЦК металів можуть формуватися на основі ікосаедричної, гексагональної або ГЦК структур. У нашому випадку

електронографічні дослідження на рис. 4.6 і 4.12 на зародження нанокристалів з ГЦК граткою, параметри якої близькі до масивного стану міді. Це пояснюється гомонуклеацією, яка копіює структуру базового тонкого шару. Кластери з ГЦК структурою можна отримати на основі огранки на базі площини (210) (рис. 4.7). Мінімізація вільної енергії в цьому випадку визначається округлими формами і найбільш міцними хімічними зв'язками для атомів, що знаходяться в положенні адатома на площині (210) [123].

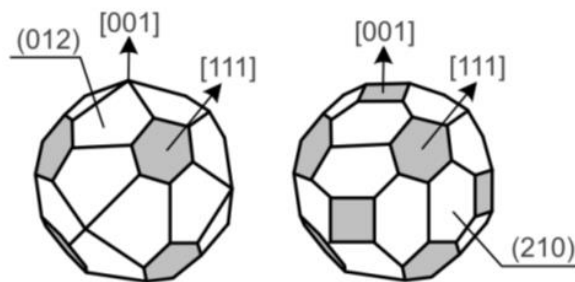


Рис. 4.7. Габітуси кластерів міді (світлі грані побудовані на основі площини (210))

При збільшенні часу конденсації в технологічних умовах попереднього експерименту площа тонкого базового шару зростає (вказано стрілками на рис. 4.6 б), що пояснюється подальшим підвищенням концентрації аніонних вакансій. Враховуючи досить повільний процес конденсації та аналізуючи динаміку зміни дисперсності кластерних структур (рис. 4.6а, б) і відповідних їм гістограм (рис. 4.8а, б), можна зробити висновок про важливу роль в самоорганізації статистичної однорідності дозрівання по Оствальду. При цьому характер розподілу нанокристалів за розмірами, як результат дозрівання по Оствальду, добре узгоджується з теоретичним розподілом $g(u)$, знайденим для механізму дозрівання шляхом поверхневої дифузії [353]:

$$g(u) = u^2(1 - u_*)^{-\frac{28}{9}}(u + 2)^{-\frac{17}{9}} \exp\left(-\frac{2/3}{1 - u}\right), \quad (4.2)$$

де u – розмір нанокристалів, віднесений до максимально можливого. Середнє відхилення від середньої відстані між кластерами в процесі їх росту знизилось від

45 % до 18 % (рис. 4.8а, б). Додатковим фактором, що підтверджує дозрівання по Оствальду, є також зниження концентрації кластерів у процесі їх формування приблизно на 10-17%.

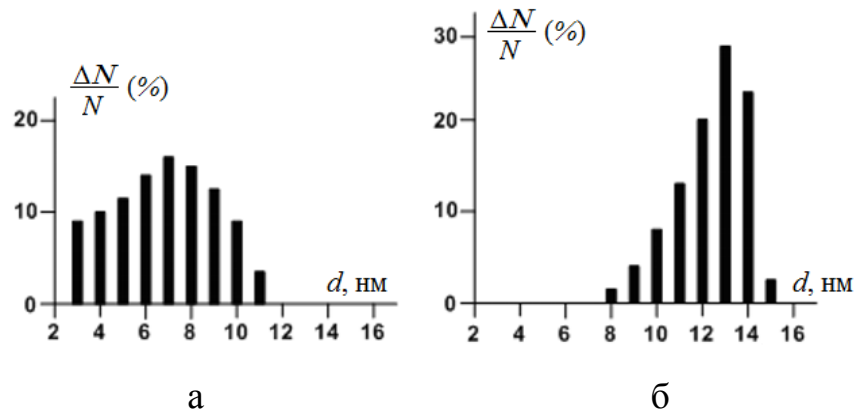


Рис. 4.8. Розподіл острівців за розмірами для структур: а – на рис. 4.6а, б – на рис. 4.6б

Однак необхідно відзначити, що в нашому випадку дозрівання по Оствальду є наслідком не тільки зниження пересичення й відповідного збільшення розміру критичного зародка [354], але також і стимулюючого впливу на ростову поверхню конденсованих атомів і вторинних електронів, що мають підвищені енергії. У зв'язку з цим вимикання магнетронного розпилювача повинно спричиняти певне заморожування процесу дозрівання по Оствальду.

Навіть при незначному підвищенні потужності розряду процес кластероутворення порушується переходом до епітаксіального росту достатньо крупних острівців (рис. 4.6в).

У формуванні високопористих наносистем важливе місце займає специфіка переходу до структури, яка представляє собою систему взаємозв'язаних кластерів. Для розуміння суті процесів, що водночас відбуваються, розглянемо модель області зрощування двох кластерів (рис. 4.9), у центральній частині якої умова рівноваги визначається відомим співвідношенням Херрінга [123]:

$$\mu_v - \mu_c = \frac{\Omega_c}{R_1} \left(\alpha + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \beta_1^2} \right) - \frac{\Omega_c}{R_2} \left(\alpha + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \beta_2^2} \right), \quad (4.3)$$

де μ_v і μ_c – хімічні потенціали пари і конденсату відповідно; Ω_c – питомий об'єм атома в кристалі; R_1 , R_2 , β_1 і β_2 – радіуси кривизни ті відповідні кути в області зрощування (рис. 4.9).

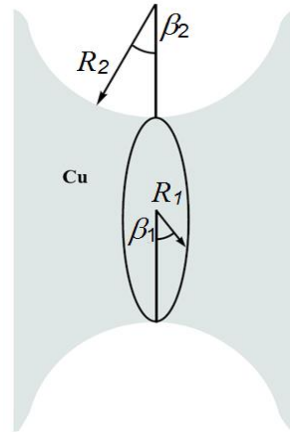


Рис. 4.9. Геометрична модель області зрощування: R_1 – радіус додатної кривизни, R_2 – радіус від'ємної кривизни

Для спрощеної ізотропної моделі обидві похідні у виразі (4.3) обертаються в нуль, тобто:

$$\Delta\mu_{vc} = \alpha\Omega_c \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right), \quad (4.4)$$

Якщо водночас $R_1 > R_2$, умова рівноваги (4.4) буде виконуватися навіть у випадку $\mu_c > \mu_v$. Отже, у безпосередній близькості до рівноваги момент контакту острівців є сигналом для переорієнтації дифузійних потоків і відповідного більш прискореного росту конденсату в області зрощування. При цьому залежно від структурного стану контактної поверхні може статися або потовщення перешийка (рис. 4.10а), або зародження нових кластерів (вказано стрілками на рис. 4.10б). Таким чином, у цьому випадку загальновідомий варіант ростової коалесценції неможливий внаслідок граничної мінімізації поверхневої енергії кластерів. Іншими словами, початковий момент коалесценції повинен супроводжуватися

істотним підвищенням поверхневої енергії, що є нездоланим потенційним бар'єром на шляху цього процесу.

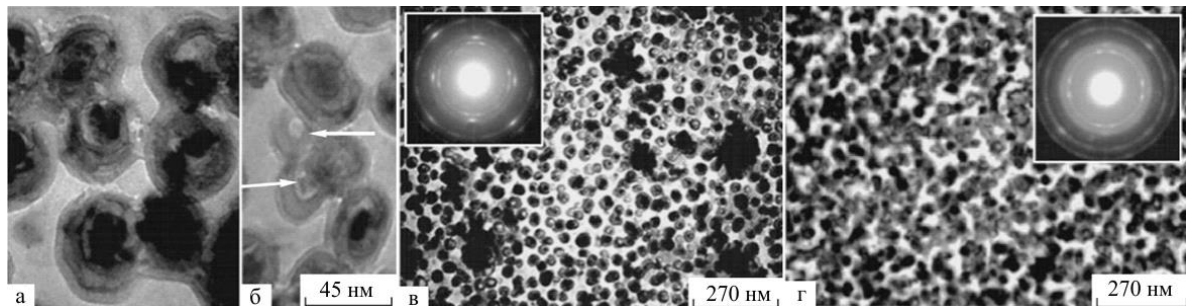


Рис. 4.10. Варіанти формування наносистем по закінченню часу осадження 20 хв ($P_w = 24$ Вт)

В окремих випадках, у силу нерівномірності розподілу активних центрів по поверхні підкладки, може спостерігатися яскраво виражений переважний ріст ділянок з підвищеною густиною кластерів, що знаходяться в контакті між собою (рис. 4.10в). При цьому перерозподіл дифузійних потоків блокує ріст інших ділянок конденсату. Крім того, більш рівномірний розподіл кластерів, а також специфіка переважної конденсації речовини на межі їх зрощування визначають формування тривимірних сіткових структур (рис. 4.10г).

У міру подальшого нарощування конденсатів кількість границь зрощування кластерів зростає, що також збільшує число активних центрів з підвищеною енергією хімічних зв'язків. Оскільки слабкий осаджуваний потік значною мірою витратиться на заповнення новостворених активних центрів, ріст кластерів пригнічується. При певному співвідношенні густини активних центрів і площі кластерів може наступити динамічна рівновага, яке стабілізує середні розміри кластерів на певному рівні. Отже, на мікрорівні відбувається низка послідовних змін у кінетиці конденсації, яка змінює локальні пересичення. У зв'язку з цим пересичення тільки на макрорівні може характеризувати стаціонарність процесу, а незмінність положення критичної енергії E_c в спектрі можливих енергій хімічних зв'язків є більш універсальною характеристикою стаціонарності.

Таким чином, кінцевим результатом початкового етапу росту наносистем Cu на відколах KCl є формування пористої тривимірної сітки нанокристалів, слабо зв'язаних один з одним. Поблизу рівноваги утворення нанокристалів відбувається лише на активних центрах, що характеризуються максимальними енергіями хімічних зв'язків. Подальша структура конденсату суттєво залежить від поверхневої концентрації активних центрів – аніонних вакансій Cl⁻. Цю концентрацію можна цілеспрямовано зменшити шляхом зниження інтенсивності опромінення підкладки потоком вторинних електронів магнетронного розпилювача. Так, у додатковій серії експериментів по конденсації Cu на відколі KCl було підведено до підкладки від'ємне зміщення –150 В, що відповідно знижувало утворення вакансій Cl⁻, при збереженні всіх інших технологічних параметрів відповідними попередньому основному експерименту. У результаті спостерігається утворення сітки зв'язаних нанокристалів (рис. 4.11), але на відміну від сіток на рис. 4.10г, сітка формується вздовж площини підкладки, тобто має двовимірний характер і слідує режиму агрегації, обмеженої дифузією [355].

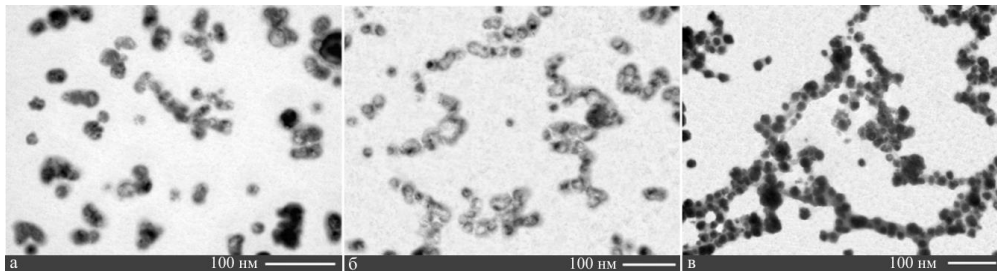


Рис. 4.11. Послідовність формування двовимірної сітки нанокристалів Cu при наявності від'ємного зміщення 150 В на підкладці ($P_w = 24$ Вт): а – час осадження 10 хв, б – час осадження 12 хв, в – час осадження 14 хв.

Це пояснюється зменшеною кількістю активних центрів нуклеації, малою концентрацією нанокристалів та вторинним зародкоутворенням, що відбувається в основному поблизу первинних нанокристалів. В цьому випадку також відсутні ознаки класичної ростової коалесценції, а в місцях контакту нанокристалів спостерігається або утовщення перешийка, або утворення нових нанокристалів.

4.2.2. Формування наносистем Si на скляних підкладках

Конденсація міді на скло при технологічних умовах попереднього експерименту дозволила встановити принципово інший механізм структуроутворення. Перш за все це пов'язано з тим, що поверхнева концентрація активних центрів на склі суттєво поступається концентрації активних центрів на відколах КСІ і залишається практично незмінною під дією потоку вторинних електронів та іонів. Цей факт на етапі нуклеації сприяє формуванню шару окремих нанокристалів різного розміру й з малою поверхневою концентрацією (рис. 4.12а). Просторова відокремленість кластерів не дозволяє реалізувати умови дозрівання по Оствальду. У міру незалежного від сусідів росту кластерів їх округлі форми змінюються на чітко виражену огранку (рис. 4.12б). Такі зміни, перш за все, обумовлені збільшенням радіуса кривизни ростової поверхні нанокристалу, що, згідно з (4.3), сприяє підвищенню пересичення. При цьому швидкість росту окремих кристалів визначається їх текстурою зародження і, як наслідок, приймає вкрай нерівномірний характер.

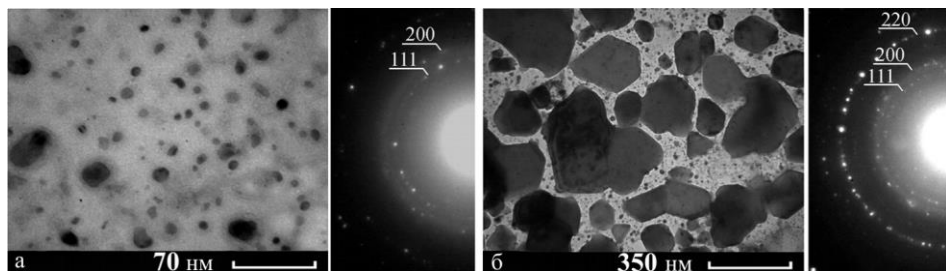


Рис. 4.12. Структура конденсатів Si отриманих на склі при $P_w = 24$ Вт, $P_{Ag} = 10$ Па, $T_c = 653$ К: а – час осадження 8 хв, б – час осадження 16 хв.

Так, перевагу в рості отримують кристали, для яких найбільш щільно упакована базова площина (111) паралельна поверхні підкладки, що пов'язано з мінімізацією вільної енергії межі розділу конденсат-підкладка. Встановлення такої текстури переважного росту впливає з порівняльного аналізу електроннограм, представлених на рис. 4.12а і 4.13б, на підставі якого можна

зробити висновок про те, що в міру нарощування конденсату відбиття 220 посилюються. Крім цього, як впливає з мікроструктури, представлені на рис. 4.12б, кути огранки кристалів в основному складають 60° або 120° . У зв'язку з тим, що енергія зв'язку атома в положенні адатома на площині (111) у порівнянні з іншими площинами приймає найменші значення [52], зростання кристалів відбувається переважно в площині підкладки. В кінцевому підсумку на поверхні скла формуються окремі досить великі монокристали (рис. 4.12б), зрощення яких є передумовою структуроутворення крупноблочного полікристала з аксіально-симетричною текстурою.

Такий механізм структуроутворення зумовлений низкою поверхневою концентрацією активних центрів, що унеможлиблює усереднення розмірів кристалів шляхом дозрівання по Оствальду. Відомо, що для ефективного проходження стадії Оствальдівського дозрівання поверхнева концентрація нанокристалів n_{nc} та їх середній радіус \bar{r} повинні задовольняти такій нерівності [124,356]:

$$\left[\pi (\bar{r} + \bar{\lambda}_{ad})^2 \right]^{-1} < n_{nc}, \quad (4.5)$$

де $\bar{\lambda}_{ad}$ – середня довжина вільного пробігу адатомів по поверхні підкладки.

Для конденсату на рис. 4.12а, тобто на стадії нуклеації поверхнева концентрація й середній радіус складають $n_{nc} = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ нм}^{-2}$ та $\bar{r} = 7,1 \text{ нм}$. В такому випадку умова (4.5) повинна виконуватись при $\bar{\lambda}_{ad} > 14,9 \text{ нм}$, що є занадто великою величиною для квазірівноважної конденсації в умовах Фольмера-Вебера. З цієї причини умова дозрівання по Оствальду порушується, і відбувається різношвидкісний ріст кристалів незалежно один від одного.

Можна провести аналогічну оцінку для формування наносистем міді на відколах КСІ для попереднього підрозділу 4.2.1. На початковій стадії росту (рис. 4.6а) $n_{nc} = 73 \cdot 10^{-4} \text{ нм}^{-2}$ та $\bar{r} = 3,45 \text{ нм}$. За таких даних умова (4.5) виконується при $\bar{\lambda}_{ad} > 3,2 \text{ нм}$, що представляється реальним для квазірівноважної конденсації. Таким чином, для реалізації самоорганізації нанокристалів за механізмом

Оствальдівського дозрівання необхідні умови достатньо великої кількості активних центрів нуклеації.

4.3. Самоорганізований ріст систем нанокристалів Ni

Як показали експерименти на прикладі конденсації міді, результати яких викладені в попередньому підрозділі 4.2, самозбирання в умовах Фольмера-Вебера носить достатньо складний характер. Так, за відсутності необхідних передумов пошарового заповнення адатомами поверхні підкладки, відбувається нуклеація роз'єднаних об'ємних кластерів, зрощення яких, а також повторна гомогенна нуклеація сприяють формуванню низькорозмірних пористих систем. Очевидно, подібний механізм структуроутворення вельми чутливий до найменших змін технологічних параметрів. Отже, досить відтворене самозбирання можна отримати при стаціонарних малих пересиченнях. Складність реалізації умов самозбирання низькорозмірних систем нікелю, перш за все, визначається його малою летючістю (розділ 2.1, табл. 2.1). При цьому згідно рівності (2.4) пересичення є досить чутливим параметром по відношенню до енергії десорбції й при малих її значеннях прямує до нуля. Як показали результати проведених експериментів по конденсації міді (підрозділ 4.2), факторів, що наближують систему "плазма-конденсат" до рівноваги, достатньо для реалізації слабких пересичень.

Отримання конденсатів нікелю проводилось у вакуумній камері, укомплектованої трьома магнетронами на постійному струмі й мас-спектрометром залишкових газів, при підвищеному тиску аргону ($P_{\text{Ar}} = 4,9$ Па). Перш за все, у роботі була експериментально підібрана така гранично мала потужність розряду ($P_{\text{w}} = 3,4$ Вт) незбалансованого магнетронного розпилювача нікелю, при якій з'являлися перші ознаки зародження конденсату.

На підставі дифракції електронів і ПЕМ-досліджень встановлено, що при $P_{\text{Ar}} = 4,9$ Па, $P_{\text{w}} \sim 3,4$ Вт і $T_{\text{c}} = 620$ К початковий етап формування конденсатів Ni на відколах KCl характеризувався утворенням шару розрізнених кластерів

округлої форми. Оцінка ефективної середньої швидкості нарощування, яка визначалася з умови рівномірного розподілу сконденсованої маси речовини по всій поверхні підкладки, становила приблизно $0,013 \pm 0,003$ нм/с. Відповідно ефективна товщина конденсату, представленого на рис. 4.13, становить 3 - 4.8 нм. На основі кінетичної теорії газів і приблизного значення сумарного тиску CO й H₂O була проведена оцінка спрямованого на ростову поверхню потоку кисневмісних газів. Він склав $6,8 \cdot 10^{14}$ с⁻¹. Поряд з цим потік конденсованих атомів нікелю, визначений на основі швидкості нарощування конденсату, склав приблизно $1,1 \cdot 10^{18}$ с⁻¹. Отже, осаджуваний потік атомів нікелю більш ніж на чотири порядки перевищує потік на підкладку кисневмісних залишкових газів. Цей факт додатково вказує на дуже малу ймовірність утворення окислів нікелю.

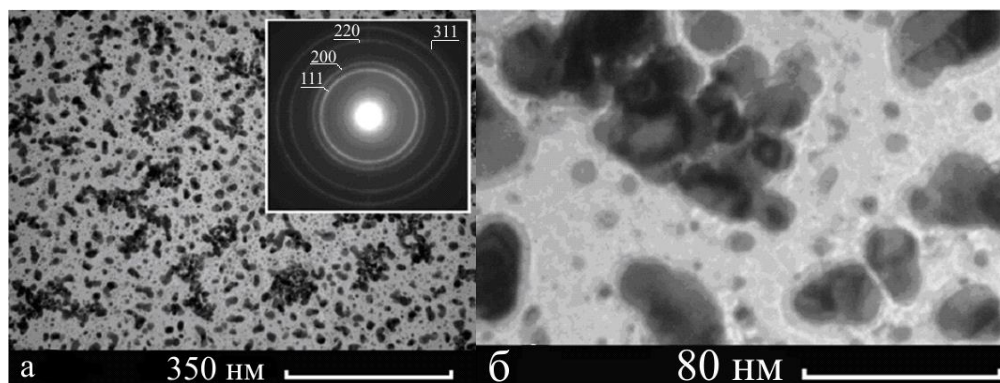


Рис. 4.13. Електронограма та мікроструктура конденсатів Ni при різних збільшеннях. Конденсати отримані протягом часу осадження 5 хв при $P_w = 3,4$ Вт, $P_{Ar} = 4,9$ Па, $T_c = 620$ К

На підставі електронографічних досліджень встановлено, що конденсати мають ГЦК-структуру β -Ni (рис. 4.13). При цьому присутність будь-яких домішкових фаз не виявлена. Звертає на себе увагу відсутність будь-якої текстури зародження конденсату. Це пов'язано з нуклеацією кластерів виключно на активних центрах. В якості останніх зазвичай виступають аніонні вакансії Cl⁻ на (001) KCl, які сприяють довільно орієнтованому субкритичному зародкоутворенню. Слабко виражена огранка свідчить про переважно нормальний

ріст кластерів, що характерно для критично малих пересичень і закріплення адатомів на атомно-шорсткою поверхні [123].

Визначальне значення в самозбиранні пористих низькорозмірних систем грають процеси, що відбуваються в місцях взаємного контакту кластерів. Так, з наведених зображень мікроструктур, отриманих при різних збільшеннях (рис. 4.13), впливає, що замість загальновідомого варіанту коалесценції кластерів [124,147,357] і подальшого переходу до непористих тонкоплівкових утворень в даному випадку спостерігається поступове їх зрощення при збереженні високої пористості. Цей факт пояснюється тим, що самозбирання поблизу рівноваги відбувається при реалізації максимально міцних хімічних зв'язків. Отже, в умовах граничної мінімізації вільної енергії кластерів коалесценція повинна супроводжуватися подоланням значного потенційного бар'єру, що робить цей процес малоймовірним.

Звертає на себе увагу поява на локальних ділянках поверхні (001) КСІ скупчень кластерів (рис. 4.13). Оскільки нормальний ріст кристалів відбувається при самозбиранні структурно ізотропної атомно-шорсткою поверхні, у місцях контакту двох кластерів різниця хімічних потенціалів, відповідно до ефекту Гіббса-Томсона, визначається співвідношенням (4.4). З нього випливає, що при $R_1 < R_2$ в області зрощування кластерів $\Delta\mu_{vc}$ може приймати підвищені значення. В силу цих обставин, область взаємного контакту первинного скупчення кластерів може являти собою сукупність енергетично вигідних для конденсації активних центрів. При цьому важливу роль в утворенні пористості грають підвищена дифузійна рухливість адатомів і можлива гомогенна нуклеація на активних центрах нових кластерів. Отже, в областях зрощування кластерів можливі два варіанти самозбирання. Перший з них пов'язаний з тим, що при конденсації спостерігається поступове потовщення перешийка, що зв'язує кластери. Реалізація другого варіанту полягає в тому, що на утворених активних центрах відбувається вторинне зародкоутворення. У результаті подібних процесів відбувається підвищення концентрації кластерів в областях їх первинного скупчення. Необхідно відзначити, що об'єднання кристалітів на окремих ділянках

ростової поверхні раніше було відзначено при електролітичному осадженні Ni на аморфні підкладки [358], що пояснюється однаковими для обох випадків слабкими пересиченнями.

4.4. Структурутворення конденсатів Ni-Cu при розпиленні стрижнів

Одним з розроблених у рамках дисертаційної роботи розпилувальних пристроїв, в яких відбувається дія потоків заряджених частинок плазми на ростову поверхню безпосередньо в процесі нарощування, є розпилувач, що дозволяє розпилувати складені мішені-стрижні й таким чином формувати одно- і багатокомпонентні конденсати в умовах наближення до квазірівноважних умов конденсації. Цей пристрій представляє собою модифікацію магнетронного розпилувача на основі циліндричного порожнистого катода, схема якого наведена на рис. 2.4 і принцип роботи описаний і підрозділі 2.2. На рис. 4.14 наведений поперечний переріз розпилувача стрижнів у конфігурації, що використовувалась в експерименті. В такій конфігурації розпилувальний стрижень складається з двох напівциліндрів міді й нікелю, орієнтованих у поздовжньому напрямку.

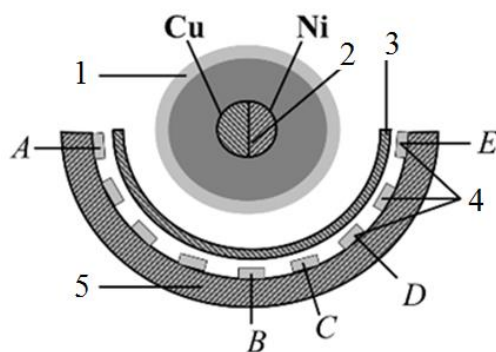


Рис. 4.14. Поперечний переріз розпилувача стрижнів всередині труби-підкладкотримача 5: 1 – катод; 2 – складений стрижень; 3 – заслінка; 4 – підкладки; А – Е – варіанти розташування підкладок

З метою визначити можливості пристрою наближати квазірівноважні умови конденсації для мультикомпонентних конденсатів, у роботі досліджується

одночасна конденсація Cu та Ni на підкладки, що розташовані по колу зовнішнього коаксіального циліндра – підкладкотримача (рис. 4.14, А – Е). Така задача має безпосередньо практичну компоненту, оскільки пристрій може бути використаний для нанесення покриттів провідних матеріалів на внутрішній поверхні труб невеликих (~ 50 мм) діаметрів.

Кількість відомих технологій, орієнтованих на формування різноманітних за функціональними можливостями покриттів на внутрішніх циліндричних поверхнях, вельми обмежена й має вузьку спрямованість [359]. У зв'язку з цим розроблений іонний розпилювач складених стрижнів становить певний інтерес [61,323,360] і є альтернативою багатоелементним суцільним мішеням [361]. При іонному розпиленні стрижнів, складених з різних матеріалів, можна сформувати конденсати зі змінним елементним складом. Важлива особливість подібного технологічного підходу полягає в тому, що конденсація відбувається на внутрішній циліндричній поверхні, кожна точка якої рівновіддалена від розпилювального стрижня. Це дозволяє формувати конденсати зі змінним елементним складом у досить близьких технологічних умовах. При цьому за один технологічний цикл можна отримати інформацію про структурно-фазовий стан конденсатів, які мають досить широкий спектр елементних складів. Таким чином, у цій частині дисертаційної роботи вивчається структурно-фазовий стан конденсатів системи Ni-Cu, отриманих розпиленням складених стрижнів.

Отримання конденсатів системи Ni-Cu відбувалось при тиску аргону 6,4 Па. Робоча вакуумна камера додатково укомплектовувалася ізольованими від розпилювача стрижнів двома магнетронними розпилювачами титану на постійному струмі для очищення робочої атмосфери від залишкових хімічно активних газів за методикою, описаною у роботі [332] та підрозділі 2.5. Перед нанесенням конденсатів системи Ni-Cu нагрівачем підкладкотримача 5 встановлювалася температура підкладок ~ 543 К. В подальшому включався розпилювач, і при закритій заслінці 3 поверхня порожнистого катода покривалася металами розпилювального стрижня. Після всіх підготовчих етапів відкривалася заслінка 3, і протягом 50 секунд проводилася конденсація Ni і Cu на відколи КСІ.

Структура й фазовий склад досліджувалися за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії та електронної мікродифракції.

На рис. 4.15 представлені зображення мікроструктур і відповідні їм електронограми конденсатів системи Ni-Cu. Процентний вміст міді, отриманий рентгенівським енергодисперсійним аналізом, наведений на рис. 4.16.

З аналізу представлених на рис. 4.15 експериментальних результатів, випливає висновок про те, що процентний вміст міді може бути переважаючим навіть в разі розташування підкладок з боку нікелевої складової стрижня, тобто в положенні в, г (рис. 4.14). Це обумовлено тим, що коефіцієнт розпилення Cu перевищує коефіцієнт розпилення Ni приблизно на 80% [347]. З цієї ж причини в інтервалі положень підкладок від А до В формуються конденсати з ГЦК ґраткою, період якої приблизно відповідає періоду решітки міді ($\sim 0,362$ нм).

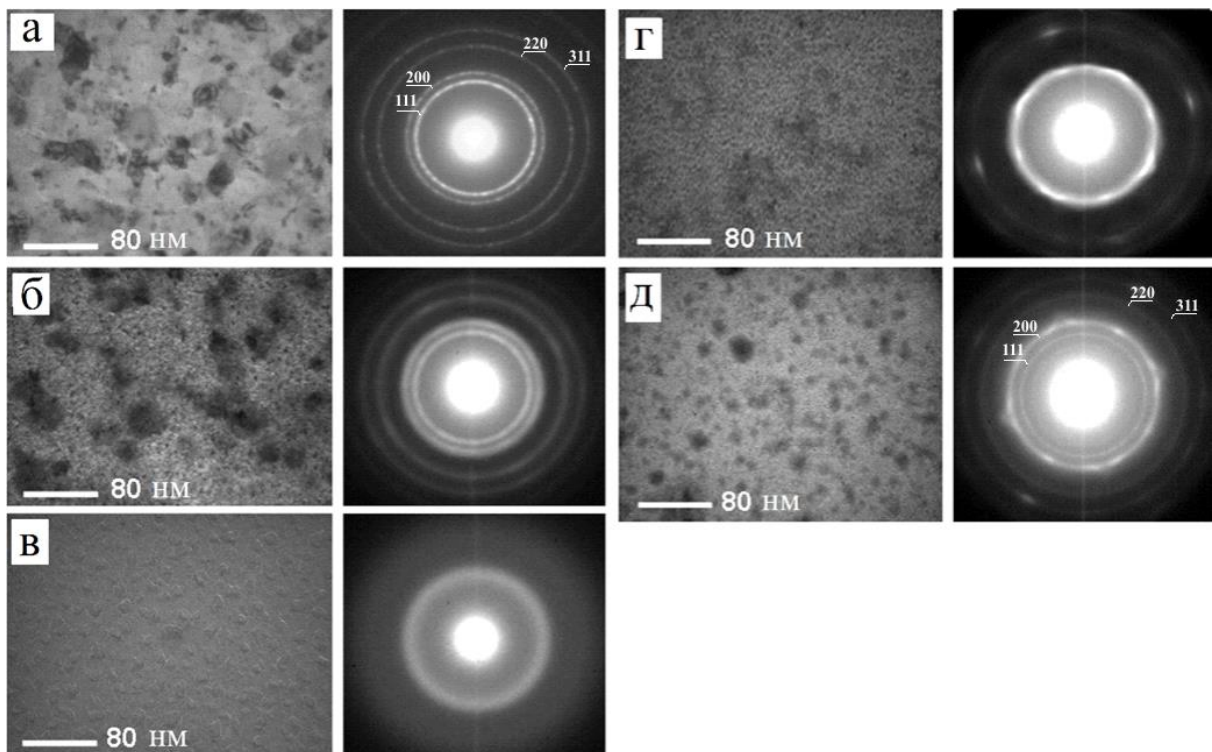


Рис. 4.15. Мікроструктура конденсатів системи Ni-Cu для підкладок у розташуванні А (а), В (б), С (в), D (г), Е (д) згідно рис. 4.14

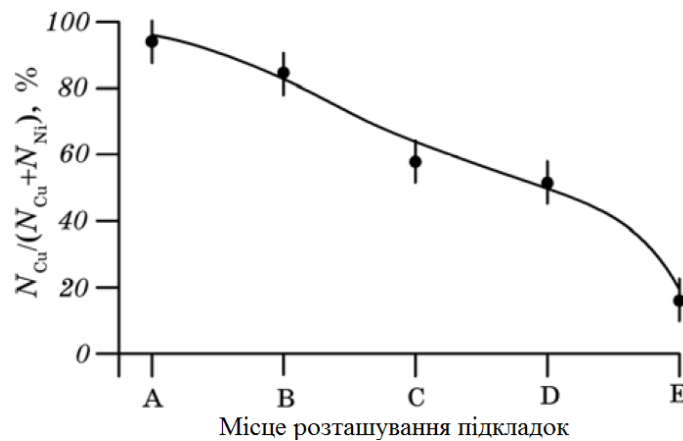


Рис. 4.16. Залежність процентного складу міді в конденсатах системи Ni-Cu залежно від місці розташування підкладок згідно рис. 4.14

При вмісті Cu 10-16% на електронограмах присутні відбиття від ГЦК ґратки (рис. 4.15д) з періодом $\sim 0,353$ нм, що наближається до параметрів решітки β -Ni. Через малу кількість розмитих дифракційних максимумів, представлених на електронограмі рис. 4.15г, ідентифікація типу кристалічної решітки в цьому випадку є неможливою.

У міру зниження концентрації міді від 96 до 87% відбувається посилення дисперсності конденсатів (рис. 4.15а, б). Логічним завершенням цього процесу є перехід до утворення аморфної фази (рис. 4.15в). Відзначимо, що при впливі на аморфні плівки інтенсивним електронним пучком, сформованим безпосередньо в електронному мікроскопі при виведеній конденсорній діафрагмі, помітні рекристалізаційні процеси не спостерігалися. Цей факт вказує на відносно високу стабільність аморфної фази. Скоріше за все, необхідними умовами подібної аморфізації є відсутність інтерметалідів у системі Ni-Cu [362] і максимальне перемішування досить міцно пов'язаних між собою компонент. У зв'язку з цим відзначимо, що вплив на ростову поверхню значної кількості електронів, що виходять з порожнистого катода [317] і підвищені енергії розпилених атомів наближають умови конденсації до рівноважних [50,55]. Отже, важливу роль в структуроутворенні конденсатів відіграє мінімізація вільної енергії, яка передбачає закріплення адатомів на ростовій поверхні при реалізації ними максимально міцних хімічних зв'язків. Один з проявів такої мінімізації полягає в

сегрегації нікелю або міді, яка представлена на мікроструктурах (рис. 4.15б, г, д) у вигляді темних включень. Очевидно, умови ефективної сегрегації можна реалізувати в період нарощування конденсату за рахунок поверхневої дифузії адатомів. Поряд з цим, за відсутності сегрегації спостерігається максимальне перемішування компонент, яке при закріпленні адатомів на ростовій поверхні з достатньо міцними хімічними зв'язками може привести до утворення стійкої до кристалізації аморфної фази. Очевидно, сегрегація того чи іншого металу буде проходити менш ефективно в умовах приблизно рівних їх концентрацій. Почасти це припущення підтверджується тим, що аморфна фаза, представлена на рис. 4.15в не містить темних включень, які відносяться до сегрегації, й спостерігається при концентрації Cu 56%.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Процеси зародження в умовах Фольмера-Вебера в системах плазма-конденсат та пара-конденсат при конденсації речовини поблизу термодинамічної рівноваги мають суттєві відмінності. До останніх, перш за все, необхідно віднести експериментально встановлений псевдоморфний ріст метастабільної аморфної фази срібла при дії плазми на ростову поверхню. Цей факт дозволяє знизити поріг перколяції до декількох нанометрів, що є важливим для розв'язання багатьох прикладних задач.

2. Характер переходу аморфна фаза – дрібнодисперсний полікристал при низьких температурах конденсації (308 К) прямих парових потоків має плавний характер, що свідчить про нестабільний стан аморфної фази. З підвищенням температури конденсації прямих потоків до 633 К на утвореній аморфній фазі в подальшому ростуть окремі огранені кристали.

3. Відмінною особливістю формування конденсатів при зворотних парових потоках є більш високі швидкості нарощування аморфної фази та відсутність кристалічної огранки кристалів, що зароджуються на поверхні базового

аморфного шару. Ці особливості структуроутворення конденсатів мають бути зумовлені більш інтенсивною дією плазми на ростову поверхню.

4. Загальновідомі уявлення про формування непористих плівок при конденсації слабколетких металів в умовах Фольмера-Вебера засновані на використанні достатньо високих пересічень, а квазірівноважне самозбирання дозволяє отримувати пористі низькорозмірні системи нанокристалів.

5. На підкладках (001) KCl спостерігається формування дво- та тривимірних систем нанокристалів міді та нікелю з ознаками самоорганізації. Внаслідок наявності великої кількості активних центрів зародкоутворення у вигляді аніонних вакансій самоорганізація форми і розміру нанокристалів відбувається завдяки Оствальдівському дозріванню.

6. Визначальну роль у формуванні пористої ієрархічної сіткової системи нанокристалів грають процеси, пов'язані з переорієнтацією конденсованого потоку в області первинних скупчень кластерів, а також гомогенна нуклеація в місцях їх зрощування у відсутності коалесценції.

7. Розпилювач стрижнів можна використовувати для нанесення покриттів на внутрішню поверхню труб, а також для дослідження структурно-фазового складу покриттів у бінарних системах при розпилюванні складених стрижнів. При відсутності сегрегації компонент і концентрації Cu ~ 56% відбувається утворення відносно стійкої до рекристалізаційних процесів аморфної фази. При цьому самоорганізованого росту нанокристалічних систем не спостерігається.

Результати роботи за цим розділом дисертації опубліковані в статтях [36,40,41,44,46,55,63,92].

РОЗДІЛ 5

САМОЗБИРАННЯ КОНДЕНСАТІВ Cu ТА Si З РОЗВИНЕНОЮ ПОВЕРХНЕЮ ЗА УЧАСТЮ ПОЛЬОВОЇ СЕЛЕКТИВНОСТІ

5.1. Самозбирання острівцевих систем аморфного Si

Локальне значення хімічного потенціалу в деякій області ростової поверхні визначається її структурним станом і кривизною. В силу цього поблизу термодинамічної рівноваги в різних областях ростової поверхні різниця хімічних потенціалів $\Delta\mu$ (2.1) може приймати різні знаки, що створює передумови для вибіркової конденсації речовини. Додатково для системи плазма-конденсат електричне поле поблизу поверхні росту також може істотно впливати на переважну локальну конденсацію, якщо поверхня росту має складну морфологію і одночасно виконує роль поверхні катода, а осаджувані атоми в своїй більшості іонізовані. Такі технологічні умови спричиняють фокусування осаджуваних іонних потоків речовини на виступаючі частини ростової поверхні. В цьому випадку для аморфних речовин, що мають ізотропну в структурному відношенні ростову поверхню, слід розглядати два взаємозалежних процеси. Перший з них пов'язаний з фокусуванням осаджуваних іонів на виступаючі частини ростової поверхні, що сприяє підвищенню в цій області $\Delta\mu$. Прискорений ріст виступаючих частин конденсату, який водночас спостерігається, у подальшому пропонується називати польовою селективністю. Другий процес визначається впливом іонних потоків робочого газу й осаджуваної речовини на виступаючі частини ростової поверхні, що спричиняє їх розігрів і відповідне зниження $\Delta\mu$. Конкурентна спрямованість і взаємозалежність цих двох процесів може визначити самоорганізацію однакових форм і розмірів острівців. Перевірка цього припущення покладена в основу даної частини роботи.

Для отримання аморфних конденсатів Si була використана НПС при тиску аргону 6 Па та відношенні площі вхідного отвору в порожнистий катод до площі його внутрішньої поверхні (рис. 2.6) $s/S = 0,5$, що дозволило посилити польову

селективність. Конденсація Si проводилася на скляні підкладки, які розташовувались в порожнистому катоді на охолоджуваному водою тримачі та попередньо покривалися провідною плівкою Cr, що сприяло підведенню електричного поля до ростової поверхні.

На ростовій поверхні формується система острівців однакової форми і розміру (рис. 5.1). При цьому спостерігається тенденція до утворення ланцюжків острівців на мікроподряпинах, що свідчить про важливу роль в процесі самоорганізації морфологічних характеристик підкладки. Покажемо, що природа самозбирання однакових розмірів і форми острівців заснована на взаємозалежних процесах розігріву острівців і зміни конденсованого потоку іонів Si.

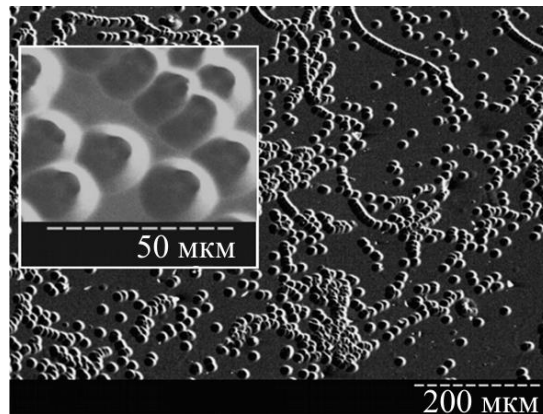


Рис. 5.1. Острівцева система конденсатів Si, отриманих при потужності розряду $P_w = 21,9$ Вт

У спрощеному варіанті об'єм структурного фрагмента, що виступає над ростової поверхнею і сформований під дією польової селективності, можна представити у вигляді суми об'ємів кульового сегмента V_1 і циліндра $\pi a^2 b/4$ (рис. 5.2а):

$$V = \pi a^2 b/4 + V_1. \quad (5.1)$$

На основі виразу (5.1) зміну об'єму V в часі можна представити в такому вигляді:

$$\dot{V} \approx \pi a^2 \dot{b}/4 = \Omega_c j. \quad (5.2)$$

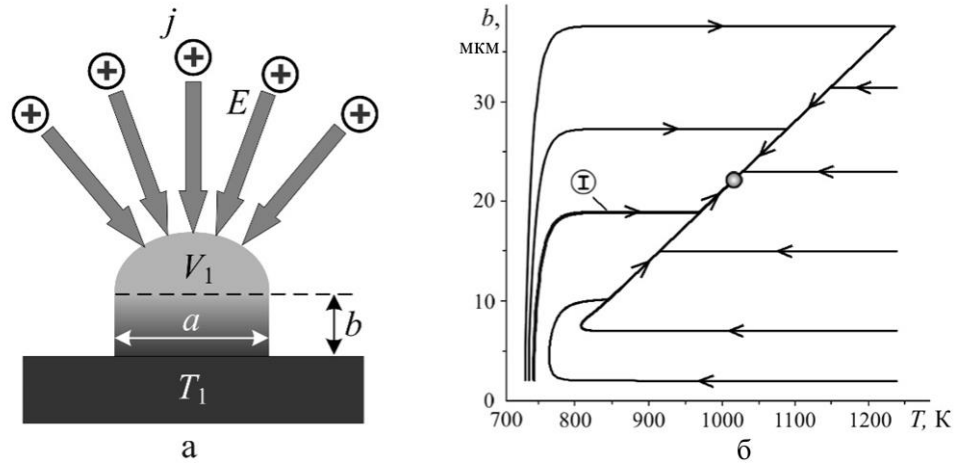


Рис. 5.2. Спрощена модель фрагмента конденсату, що виступає над ростовою поверхнею (а) та фазовий портрет, що представляє розв'язок модельної системи рівнянь (5.6)-(5.7) (б) при таких параметрах: $\Omega_c = 1,6 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$, $a = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, $\omega = 10^7 \text{ Дж}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\lambda E = 10^{-10} \text{ Па}$, $E_d = 0,3 \text{ еВ}$, $\alpha = 26,854$, $\beta = 0,000834$, $\gamma = -48216,235$, $c = 0,146 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$, $\theta = 0,95$, $\chi = 5000 \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$, $\eta = 12,6 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $T_1 = 700 \text{ К}$, $T_2 = 39000 \text{ К}$. Координати особливої точки $T = 1019 \text{ К}$, $b = 22,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Показники Ляпунова для особливої точки складають $\lambda_1 = -8,24 \cdot 10^{-23} (\rightarrow 0)$ та $\lambda_2 = -3,91 \cdot 10^6$

Тут точка над символом означає похідну за часом, Ω_c – об'єм одного атому в конденсаті, j – потік речовини, який фокусується на верхню частину структурного фрагменту, що виступає над ростовою поверхнею. Для простоти передбачається, що об'єм змінюється тільки за рахунок зміни параметра b .

Рентгеноструктурний аналіз вказує на аморфний стан конденсату. Це можна пояснити так. Структурне розупорядкування визначається короткочасним збільшенням пересичення на початковому етапі роботи НПС [50]. В подальшому НПС виходить у стаціонарний стан квазірівноважних умов, але сформований базовий аморфний шар ускладнює перехід конденсату в кристалічний стан. Має місце формування структури з високим ступенем заповнення хімічних зв'язків.

Аморфний стан вказує на ізотропність в структурному відношенні ростової поверхні. Тому конденсований потік j буде пропорційний різниці потенціалів $\Delta\mu$ [123], тобто

$$j = \omega \Delta\mu, \quad (5.3)$$

де ω – коефіцієнт пропорційності. Для близьких до рівноважних умов конденсації $\Delta\mu$ спрощено виражається через тиск [123]:

$$\Delta\mu \approx kT \frac{P - P_e}{P_e}, \quad (5.4)$$

де P і P_e – поточний і рівноважний тиски конденсованої пари над ростовою поверхнею. При цьому рівноважний тиск описується виразом (2.2). Нехай поточний тиск пари P над виступаючою частиною острівця пропорційний напруженості електричного поля E_e . Тоді

$$P = \lambda E_e, \quad (5.5)$$

де λ – коефіцієнт пропорційності. З урахуванням рівностей (5.2)-(5.5) отримуємо:

$$\dot{b} = \frac{4\Omega_c}{\pi a^2} \omega kT \left(\frac{\lambda E_e \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right)}{A(T)} - 1 \right). \quad (5.6)$$

У спрощеному варіанті зміна в часі температури T верхньої частині острівця можна записати в такому вигляді:

$$\dot{T} = \frac{1}{c} \left(\theta \chi (T_2 - T) - \frac{\eta}{b} (T - T_1) \right). \quad (5.7)$$

де c – теплоємність кульового сегменту об'ємом V_1 (рис. 5.2), T_1 – температура основи острівця, а доданки в дужках записані згідно рівностей (3.1), (3.4).

Аналіз системи рівнянь (5.6) і (5.7) методом фазової площини дозволяє зробити висновок про те, що в міру росту острівця, або збільшення b , відбувається підвищення температури верхньої частини острівця й відповідне зниження $\Delta\mu$. Це відповідає руху системи по найбільш реальній фазовій траєкторії I на фазовому портреті (рис. 5.2б). При цьому незалежно від початкових умов, як випливає з рис. 5.2б, острівці повинні мати однакове значення b . У момент часу, коли $\Delta\mu \approx 0$, швидкість росту острівців перпендикулярно поверхні підкладки прямує до нуля. Слід зазначити, що запропонована математична модель є спрощеною. Насправді ріст острівців припиняється, коли $\Delta\mu$ у всіх точках ростової поверхні конденсату приймає однакові досить малі значення. Ці умови визначають однакову швидкість нарощування конденсату в усіх його точках і, як наслідок, незмінність його морфологічних характеристик.

При великих значеннях пересичення або параметра λE , як показали проведені розрахунки фазових портретів, самоорганізація порушується. Округлі форми острівців свідчать про мінімізацію вільної поверхневої енергії, що також вказує на проходження процесу поблизу термодинамічної рівноваги.

5.2. Самоорганізація морфології поверхні конденсатів Si та Cu

Самозбирання розвиненої ростової поверхні в умовах прояву польової селективності є слабко вивчений фізичний процес. Очевидно, що визначальну роль в прояві польової селективності відіграють локальні значення різниці хімічних потенціалів $\Delta\mu$ (2.1). Прояв польової селективності можна спостерігати тільки при конденсації досить слабких потоків, що визначають близькість до рівноваги. Тільки в цьому випадку переважна конденсація на одній ділянці ростової поверхні обмежує ріст прилеглих ділянок, що підсилює прояв польової селективності. Слід також звернути увагу на те, що в умовах критично малих

пересичень, флуктуаційне об'єднання адатомів представляється малоімовірним процесом [124]. Отже, у цьому випадку існує єдино можливий варіант вбудовування речовини в ростову поверхню у вигляді поатомного збирання. Навпаки, при високих пересиченнях, незалежно від локальних значень напруженості електричного поля, у будь-якій точці ростової поверхні $\Delta\mu \gg 0$, і, як наслідок, може відбуватися гомонуклеація надкритичного зародка за рахунок флуктуацій в дифузійному полі адатомів. Тим самим самозбирання й просторово розподілена селективність виключаються з процесу конденсації.

Найбільш ефективна реалізація умов прояву польової селективності проведена експериментально в даній роботі за допомогою НПС з катодом у формі зрізаного конусу. На основі модельних рівнянь (3.6), (3.12) та (3.15) побудовано фазовий портрет для конденсації кремнію (рис. 5.3), особлива точка на якому вказує на режим самоорганізації наднизьких стаціонарних пересичень при постійному осаджуваному потоці. Окрім наднизьких стаціонарних пересичень та високого ступеню іонізації розпиленних атомів, НПС забезпечує інші необхідні умови для прояву польової селективності. Так, у силу від'ємної кривизни порожнистого катода, падіння потенціалу (< 30 В) в безпосередній близькості до ростової поверхні мінімізує енергію падаючих іонів до рівня, який виключає інтенсивне розпилення конденсату, яка при використанні іонів аргону становить ~ 30 еВ [347]. При цьому внаслідок вузької області падіння потенціалу напруженість електричного поля є достатньою.

Для реалізації тільки польової селективності необхідно виключити прояв структурної селективності, тобто ростова поверхня повинна бути структурно ізотропною. Така модель поверхні можна реалізуватися при формуванні аморфних конденсатів. Але навіть в цьому випадку кривизна ростової поверхні сама по собі буде впливати на значення різниці хімічних потенціалів $\Delta\mu$ за допомогою лапласових тисків, що істотно впливає на процес самозбирання.

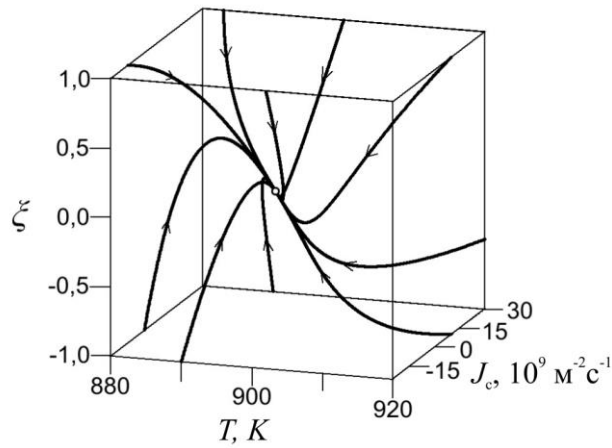


Рис. 5.3. Фазовий портрет, який представляє розв'язок рівнянь (3.6), (3.12) та (3.15) для конденсації кремнію при використанні таких числових значень параметрів системи: $s/S = 1/2$, $D = 10 \text{ м}^2\text{с}^{-1}$, $E_d = 0,1019 \text{ еВ}$, $d = 0,001 \text{ м}$, $\lambda = 0,01 \text{ м}$, $\delta = 0,001 \text{ м}$, $\tau = 10^{-5} \text{ с}$, $n_0 = 10^8 \text{ м}^{-3}$, $\theta = 0,95$, $\chi = 74 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$, $T_2 = 6000 \text{ К}$, $T_0 = 300 \text{ К}$, $c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}\text{К}^{-1}$, $\eta = 0,6 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ (ситал). Параметри особливої точки: $T = 898 \text{ К}$, $\xi = 4,31 \cdot 10^{-4}$, $J_c = 4,31 \cdot 10^6 \text{ (м}^{-2}\text{с}^{-1})$. Показники Ляпунова для особливої точки складають $\lambda_1 = -4,80 \cdot 10^{-17} (\rightarrow 0)$, $\lambda_2 = -2,23 \cdot 10^5$ та $\lambda_3 = -6,00 \cdot 10^{13}$

Була проведена серія експериментів по осадженню Si та Cu в умовах прояву польової селективності на підкладки, розташовані в НПС всередині порожнистого катода. При цьому тиск аргону складав $P_{\text{Ar}} = 6 - 15 \text{ Па}$, потужність розряду $P_w = 6 - 21,9 \text{ Вт}$, співвідношення площ вхідного отвору та внутрішньої поверхні порожнистого катода – $s/S = 0,5$.

Приклади розвинених поверхонь Cu та Si, отриманих у процесі самозбирання, у формі сусідніх опуклих та увігнутих еліпсоїдів обертання показані на рис. 5.4. Рентгеноструктурний аналіз конденсатів показав чітко визначену текстуру нуклеації та росту, при якій Cu (111) паралельна поверхні підкладки. Конденсати Si характеризуються аморфною структурою. Це пояснюється зародженням конденсату Si на структурно-ізотропній скляній підкладці в аморфній формі.

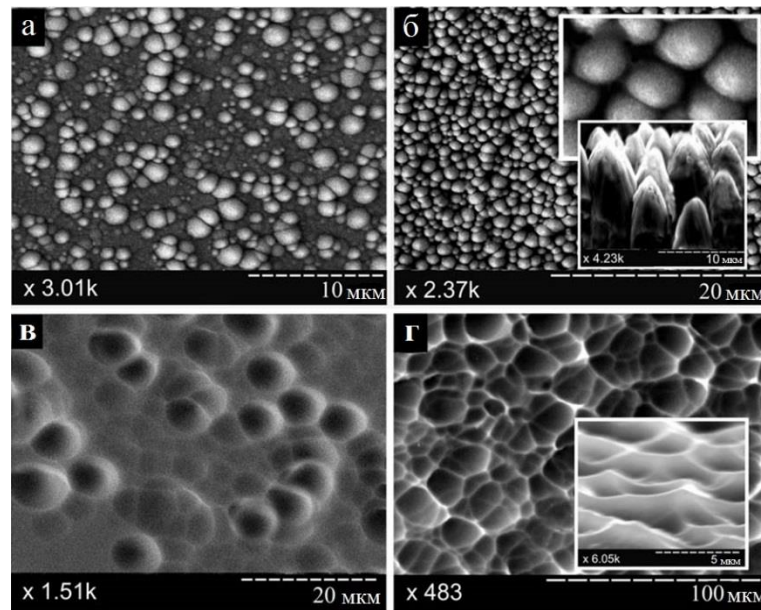


Рис. 5.4. Морфологія поверхні конденсатів Cu and Si, отриманих на скляних підкладках: (а) Cu, час осадження 30 хв, $P_{Ag} = 15$ Па, $P_w = 6,8$; (б) Cu, час осадження 6 год, $P_{Ag} = 15$ Па, $P_w = 16,8$ Вт; (в) Si, час осадження 2 год, $P_{Ag} = 6$ Па, $P_w = 3,4 - 6$ Вт; (г) Si, час осадження 8 год, $P_{Ag} = 6$ Па, $P_w = 3,4 - 6$ Вт. Невеличкі вставки представляють собою збільшений латеральний вигляд поверхні зразків.

З рис. 5.4а, в видно, що на ростовій поверхні на першому етапі самозбирання існують лише окремі опуклості та западини. Однак досить тривала конденсація спричиняє статистично однорідну морфологію (рис. 5.4б, г), що вказує на ознаки самоорганізації. Слід також зазначити, що якщо поверхня росту має початкову локальну кривизну, можлива польова селективність. Такі відхилення від ідеально рівної поверхні існують на підкладці й можуть також утворюватися під час росту конденсату.

З метою проаналізувати трансформацію структурних елементів конденсату на макрорівні, будемо вважати поверхню росту структурно ізотропною, оскільки на рис. 5.4, не спостерігається кристалічна огранка. Отже, польову селективність та ефект Гіббса-Томсона [123,363] можна вважати двома ключовими конкуруючими факторами, що визначають самозбирання поверхні.

Поблизу рівноваги $\Delta\mu$ можна представити у вигляді двох складових:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_s + \Delta\mu_r. \quad (5.8)$$

Перша складова $\Delta\mu_s$ залежить від температури ростової поверхні T та тиску осаджуваної пари P (див. розділ 2.1):

$$\Delta\mu_s = (\Omega_v - \Omega_c)(P - P_e) + (S_v - S_c)(T_e - T). \quad (5.9)$$

В (5.9) абсолютне пересичення $\Delta P = P - P_e$ поблизу рівноваги ≈ 0 над кожною точкою структурно ізотропної плоскої поверхні росту. Слабкі потоки будуть перерозподілятися й фокусуватися на ділянки з додатною кривизною, тоді як над ділянками з від'ємною кривизною буде нестача осаджуваної речовини, і тим самим буде зменшуватися ΔP над ними. Отже, в умовах надзвичайно низьких пересичень відносні зміни $\Delta P / P_e$ над викривленою ростовою поверхнею матиме як додатні, так і від'ємні значення, що є найважливішою передумовою польової селективності. Температурним доданком у (5.9) можна знехтувати згідно підрозділу 2.1.

Для структурно ізотропної поверхні другий доданок у рівнянні (5.8) $\Delta\mu_r$ визначається поверхневою кривизною, яка відповідає співвідношенню Гіббса-Томсона [123,363], що має місце для квазірівноважних умов:

$$\Delta\mu_r = \Omega_c \alpha_s \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right), \quad (5.10)$$

де α_s – питома поверхнева енергія; R_1 та R_2 – радіуси від'ємної та додатної кривизни відповідно.

На рис. 5.5 представлена спрощена модель ростової поверхні з періодичною кривизною. При цьому перетин рельєфу складається з напівеліпсів з основними півосями a , b , c і $\gamma - b$ (γ – період зміни рельєфу), а в напрямку z морфологія поверхні не зазнає змін. Параметри a , b , c визначаються координатами точок А, В і С в системі координат (x, y, z) . Початок координат 0 визначається положенням

максимуму А й точки перегину В. Очевидно, що варіюючи первинні значення a , b , c , можна створити різні типи рельєфу ростової поверхні. Таким чином, нижче буде отримана система кінетичних рівнянь, яка описує часову залежність геометричних параметрів рельєфу a , b , c в процесі конденсації.

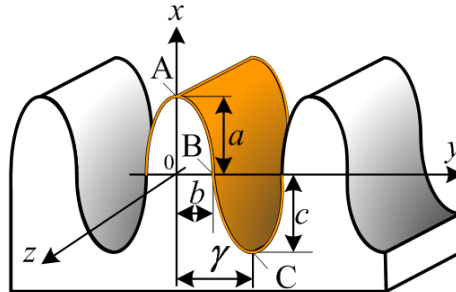


Рис. 5.5. Модель поверхні з періодичною кривизною

Спочатку необхідно знайти $\Delta\mu$ в точках А, В і С. Для знаходження складової $\Delta\mu_s$ за рівнянням (5.9) абсолютне пересичення ΔP запишемо пропорційним напруженості електричного поля E_e :

$$\Delta P_i = \omega E_{ei}, \quad (5.11)$$

де i означає точку А, В або С (тут і надалі); ω – коефіцієнт пропорційності.

Згідно теореми Гауса, напруженість електричного поля над точками А, В і С можна представити так:

$$E_{ei} = E_{e0} \left(1 \pm \frac{d}{R_i} \right), \quad (5.12)$$

де E_{e0} – напруженість електричного поля над плоскою поверхнею конденсату; d – ширина області катодного падіння потенціалу; R_i – радіус кривизни в точці i ; знак "+" або "-" відповідає додатній або від'ємній кривизні відповідно.

З урахуванням напівеліптичної форми поперечного перерізу, радіуси кривизни зв'язані з геометричними параметрами моделі поверхні такими співвідношеннями:

$$\frac{1}{R_A} = \frac{a}{b^2}, \quad (5.13)$$

$$\frac{1}{R_B} = \frac{b}{a^2} - \frac{\gamma - b}{c^2}, \quad (5.14)$$

$$\frac{1}{R_c} = \frac{c}{(\gamma - b)^2}. \quad (5.15)$$

Згідно (5.11) – (5.15) ΔP в точках А, В і С запишеться так:

$$\Delta P_A = \omega E_{e0} \left(1 + \frac{da}{b^2} \right), \quad (5.16)$$

$$\Delta P_B = \omega E_{e0} \left[1 + d \left(\frac{b}{a^2} - \frac{\gamma - b}{c^2} \right) \right], \quad (5.17)$$

$$\Delta P_C = \omega E_{e0} \left(1 + \frac{dc}{(\gamma - b)^2} \right). \quad (5.18)$$

Згідно співвідношення Гіббса-Томсона (5.10) і з урахуванням радіусів кривизни (5.13) – (5.15), $\Delta \mu_r$ в точках А, В і С запишеться так:

$$\Delta \mu_r^A = -\alpha \Omega_c \frac{a}{b^2}, \quad (5.19)$$

$$\Delta \mu_r^B = -\alpha \Omega_c \left(\frac{b}{a^2} - \frac{\gamma - b}{c^2} \right), \quad (5.20)$$

$$\Delta \mu_r^C = \alpha \Omega_c \frac{c}{(\gamma - b)^2}. \quad (5.21)$$

При підстановці (5.16) – (5.18) в (5.9), а потім (5.9) та (5.19) – (5.21) в (5.8), можна отримати рівняння, які визначають різницю хімічних потенціалів у точках ростової поверхні А, В, С:

$$\Delta\mu_A = \omega(\Omega_v - \Omega_c)E_{e0} \left(1 + \frac{da}{b^2}\right) - \alpha\Omega_c \frac{a}{b^2}, \quad (5.22)$$

$$\Delta\mu_B = \omega(\Omega_v - \Omega_c)E_{e0} \left(1 + d \left(\frac{b}{a^2} - \frac{\gamma - b}{c^2}\right)\right) - \alpha\Omega_c \left(\frac{b}{a^2} - \frac{\gamma - b}{c^2}\right), \quad (5.23)$$

$$\Delta\mu_C = \omega(\Omega_v - \Omega_c)E_{e0} \left(1 + \frac{dc}{(\gamma - b)^2}\right) - \alpha\Omega_c \frac{c}{(\gamma - b)^2}. \quad (5.24)$$

У зв'язку з тим, що вибір системи відліку (рис. 5.5) визначає від'ємний знак параметра c , у співвідношенні (5.24) знак цього параметра змінений на протилежний, а в подальшому під c розуміється його абсолютне значення.

В силу квазірівноважної конденсації обмеженого стаціонарного потоку, швидкості нарощування конденсату точках ростової поверхні, що знаходяться поруч, складно взаємозалежні. Наприклад, збільшення швидкості нарощування конденсату в одних точках ростової поверхні знижує швидкість нарощування в прилеглих областях навіть за умови незмінності в останніх $\Delta\mu$. Виберемо елемент ростової поверхні, який уздовж осі y обмежується періодом зміни рельєфу 2γ , а в напрямку осі z одиничним розміром (на рис. 5.5 це виділений елемент з іншим забарвленням). Унаслідок періодичності та статистичної однорідності запропонованої моделі можна вважати, що на вибраний елемент поверхні конденсується незмінний в часі потік j_c . Тоді розглянемо приріст об'єму конденсату за одиницю часу в межах обраного елемента поверхні з двох точок зору. З одного боку, приріст об'єму dV можна знайти як суму змін таких двох областей: площі опуклих та увігнутих напівеліпсів, помножені на одиницю довжини уздовж осі z . Так, $dV = d(\pi ab/2) + d(\pi c(\gamma - b)/2)$. Тут a вважається додатною величиною, а c – від'ємною відповідно до обраної системи координат. Потрібно відмітити, що, наприклад, якщо a стає від'ємним, то опуклий еліпс

перетворюється на увігнутий. З другого боку, приріст об'єму dV можна виразити через добуток падаючого потоку j_c та питомий об'єм, що припадає на один атом у конденсаті Ω_c . У результаті отримуємо таку рівність:

$$\dot{a}b + \dot{b}a + \dot{c}\gamma - \dot{b}c - \dot{c}b = \frac{2\Omega_c j_c}{\pi}, \quad (5.25)$$

де точка над символом означає похідну за часом.

З рівняння (5.25) можна отримати систему рівнянь, які визначатимуть швидкості зміни параметрів a , b і c . Ця система описує селективне самозбирання розвинутої поверхні та складається з таких рівнянь:

$$\dot{a} = \left(\frac{2\Omega_c j_c}{\pi} - \sigma\Delta\mu_B(a-c) + \sigma\Delta\mu_C(b-\gamma) \right) \frac{1}{b}, \quad (5.26)$$

$$\dot{b} = \left(\frac{2\Omega_c j_c}{\pi} - \sigma\Delta\mu_A b - \sigma\Delta\mu_C(\gamma-b) \right) \frac{1}{a-c}, \quad (5.27)$$

$$\dot{c} = \left(\frac{2\Omega_c j_c}{\pi} - \sigma\Delta\mu_A b + \sigma\Delta\mu_B(c-a) \right) \frac{1}{(\gamma-b)}. \quad (5.28)$$

Похідні \dot{a} , \dot{b} і \dot{c} в лівих частинах рівнянь (5.26) – (5.28) отримані безпосередньо з рівняння (5.25). Будь-яка похідна, що з'являлась в правій частині кожного з рівнянь, виражена через відповідну різницю хімічних потенціалів $\Delta\mu_A$, $\Delta\mu_B$ або $\Delta\mu_C$ з використанням коефіцієнта пропорційності σ . Це можливо в зв'язку з тим, що, по-перше, у випадку структурно ізотропної ростової поверхні спостерігається швидкість нормального росту кристалів, пропорційна різниці хімічних потенціалів [123]. По-друге, швидкості росту конденсату в різних точках ростової поверхні мають взаємозалежний характер.

Результуючий вигляд рівнянь (5.26) – (5.28) можна отримати, підставляючи в них (5.22) – (5.24).

Проаналізуємо розв'язки системи рівнянь (5.26) – (5.28), використовуючи побудову фазових портретів. Слід зазначити, що представлені розв'язки відповідають області додатних значень a і $b < \gamma$. Спочатку розглянемо випадок високих пересичень. Це означає, що на виділений елемент поверхні падає достатньо інтенсивний потік j_c і параметр $2\Omega_c j_c / \pi$ в рівняннях (5.26) – (5.28) значно перевищує суму інших доданків. Для цього випадку побудовані фазові портрети системи рівнянь (5.26) – (5.28) не мають особливостей, які б відповідали самоорганізації, й це не залежить від початкового рельєфу поверхні. Отже, у процесі конденсації початкова морфологія не зазнає змін, що може мати місце, якщо швидкість росту конденсатів однакова в кожній точці ростової поверхні й незмінна в часі. Таким чином, це підтверджує, що при високих пересиченнях самоорганізація неможлива.

Далі розглянемо випадок низьких пересичень, для якого на рис. 5.6 побудовані фазові портрети системи рівнянь (5.26) – (5.28). Фактично, сімейство фазових траєкторій визначає фізичні процеси конденсації або зміни морфології поверхні, які залежать від початкової конфігурації поверхні. Особлива точка вказує на формування такого рельєфу, який не змінюється під час подальшої конденсації. Це відповідає тому, що хімічний потенціал стає однаковим у кожній точці поверхні росту, і, отже, швидкості росту в кожній точці поверхні будуть однаковими.

За умови $E_0 \approx 0$ незалежно від початкових параметрів a , b та c , поверхня росту поступово стає в процесі конденсації абсолютно рівною, тобто особлива точка має координати $a \approx 0$ і $c \approx 0$ (рис. 5.6а). У відсутності польової селективності таке згладжування поверхні росту можна пояснити ефектом Гіббса-Томсона. З цієї причини конденсація на підкладку, розміщену на аноді, при досить високих температурах (~ 800 К) не призвела до самозбирання будь-якої розвинутої поверхні.

Фазові портрети, побудовані при збільшених значеннях E_0 та слабкому внеску у самозбирання компоненти $\Delta\mu_r$, характеризуються частиною загальної траєкторії, де самозбирання розвивається протягом тривалого часу (рис. 5.6б). Тут

b наближається до нульового значення, a й c мають кінцеві додатні значення, що вказує на самоорганізацію поверхні росту у вигляді западин з еліптичними поперечними перерізами. Такий тип поверхні росту був реалізований при конденсації Si на скляну підкладку (рис. 5.4в). Очевидно, низькі значення E_0 обумовлені слабкою провідністю Si.

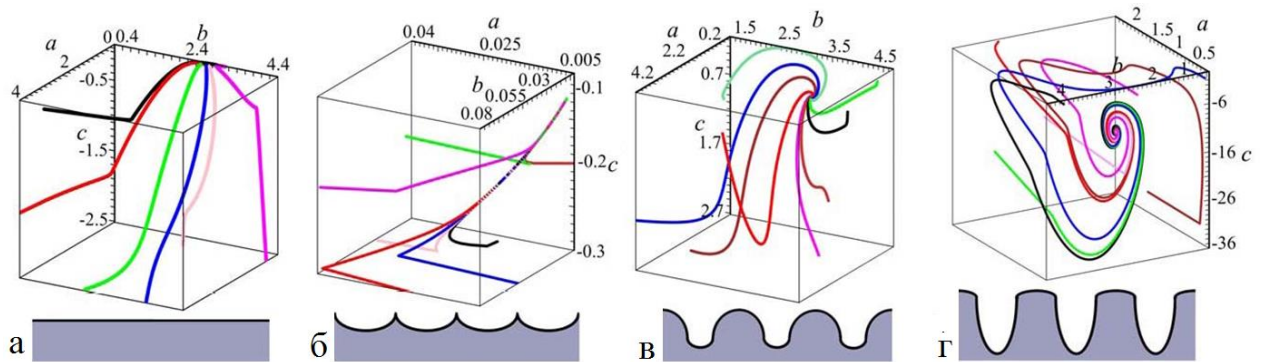


Рис. 5.6. Фазові портрети системи рівнянь (5.26) – (5.28), побудовані при різних параметрах технологічної системи E_{e0} , j_c , d та $\omega(\Omega_r - \Omega_c) = 1,0$, $\alpha_s = 1,0$, $\sigma = 1,0$, $\gamma = 5,0$, $\Omega_c = 1,0$: а) $E_{e0} = 0,001$, $j_c = 0,01$, $d = 4,1$, координати особливої точки $(a; b; c)$: $(0,00; 4,22; 0,00)$ та показники Ляпунова $\lambda_1 = -0,0173$, $\lambda_2 = -0,471$ та $\lambda_3 = -2,010 \cdot 10^6$; б) $E_{e0} = 1,0$, $j_c = 1,0$, $d = 2,1$; в) $E_{e0} = 0,24$, $j_c = 2,0$, $d = 1,5$, координати особливої точки: $(0,95; 3,40; -0,63)$ та показники Ляпунова $\lambda_1 = -0,206$, $\lambda_2 = -0,424$ та $\lambda_3 = -10,191$; г) $E_{e0} = 0,24$, $j_c = 2,0$, $d = 4,1$, координати особливої точки: $(0,48; 2,67; -11,11)$ та показники Ляпунова $\lambda_1 = -3,36$, $\lambda_{2,3} = -0,0129 \pm i \cdot 0,0207$, у цьому випадку при наближенні до вузла в площині параметрів b , c спостерігається характер динаміки системи типу затухаючих коливань

Можна побудувати фазові портрети, що відповідають структурам з ідентичними еліптичними поперечними перерізами (рис. 5.6в, г), змінюючи в рівняннях (5.26) – (5.28) такі параметри осадження як E_{e0} , j_c та d . Очевидно, що особливі точки цих портретів вказують на таку самоорганізацію морфології поверхні, яка робить швидкість росту незалежною від координат поверхні. Експериментально такі варіанти самозбирання отримують при конденсації Si

(рис. 5.4б). Крім того, слід зазначити, що різні розміри виступаючих елементів поверхні є результатом різних відстаней між ними або параметром 2γ (рис. 5.5).

Добре виражена затухаюча циклічність на рис. 5.6г представляє особливий інтерес, оскільки вона описує періодичні зміни $\Delta\mu_A$, $\Delta\mu_B$ і $\Delta\mu_C$ навколо їх постійних низьких значень при зміні кривизни ростової поверхні.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Наявність електричного поля безпосередньо над ростовою поверхнею може служити основою для самоорганізації системи однакових за розмірами острівців. При цьому в якості додаткових необхідних умов такої самоорганізації виступають малі пересичення, осадження речовини переважно в іонізованому стані й наявність на поверхні підкладки областей, які спочатку містять локальну додатну кривизну поверхні.

2. Конденсація іонізованої речовини поблизу термодинамічної рівноваги в присутності електричного поля над ростовою поверхнею спричиняє самозбирання широкого спектру розвинених поверхонь, основу морфології яких складають однакові еліптичні перерізи. Самоорганізація морфології поверхні є результатом балансу різниці хімічних потенціалів у різних точках ростової поверхні внаслідок конкуруювальних процесів польової селективності та ефекту Гіббса-Томсона.

3. Самоорганізовані характеристики поверхневих структур міді та кремнію є результатом балансу між підвищенням локальних осаджуваних потоків над виступаючими частинами, підвищенням температури їх верхівок та перерозподілом потоків внаслідок ефекту Гіббса-Томсона.

Результати роботи за цим розділом дисертації опубліковані в статтях [38,47]

РОЗДІЛ 6

СЕЛЕКТИВНІ ПРОЦЕСИ САМООРГАНІЗОВАНОГО РОСТУ КОНДЕНСАТІВ Al, Cu, Ni, Ti ПРИ ТРИВАЛІЙ КВАЗІРІВНОВАЖНІЙ КОНДЕНСАЦІЇ

Широкий спектр функціональних можливостей високопористих нано- та мікроструктур для паливних елементів, сенсорів, каталізаторів, фільтрів викликає у дослідників неослабний інтерес. Існуючий ряд способів формування пористих структур, як правило, заснований на залученні багатоступеневих технологічних процесів, наприклад, пористі матеріали отримують при опроміненні речовин високоенергетичних частинками з наступним хімічним травленням або за допомогою осадження попередньо приготованих мікро- або нанопорошків [364,365]. Поряд з цим певні успіхи були досягнуті при осадженні під ковзним кутом у низькотемпературних зонах СЗМ та при безпосередньому формуванні пористих шарів в умовах досить малих (менше 0,07) коефіцієнтів стаціонарної конденсації [189,346,348,349]. Однак розвиток останнього нового актуального напрямку не представляється можливим без встановлення взаємозв'язку між механізмами пороутворення й технологічними умовами конденсації. Вирішення цього завдання й визначило мету цієї частини роботи.

6.1. Формування 3D-структур Al із відкритою пористістю в обернених дифузійних потоках

6.1.1. Перехід між тангенціальним та нормальним ростом

Пояснення механізму зародження конденсатів в умовах гранично малих пересичень виходить за рамки рівноважної термодинаміки і визначається бар'єрною нуклеацією [124,352]. В подальшому, реалізуючи максимально можливі енергії хімічних зв'язків, речовина поатомно вбудовується тільки на активних центрах ростової поверхні. В якості таких можуть виступати вигини

моносходинок росту кристалів, дефекти кристалічної решітки, границі зрощування зерен і т.д. Одним із прикладів подібного варіанту конденсації може служити пошарове зростання кристалів. Через обмежену кількість подібних центрів посилюється дискретність відповідного їм спектру енергій хімічних зв'язків. Все це в сукупності при малих пересиченнях визначає більш різку межу критичної енергії хімічного зв'язку E_c атома з ростовою поверхнею, нижче якої поатомна забудова конденсату стає малоімовірною:

$$E_c = k_B T \ln \left[\frac{A(T)}{nk_B T} \right]. \quad (6.1)$$

З іншого боку, механізм формування шарів поблизу рівноваги вельми чутливий до технологічних умов [123], що вимагає для отримання відтвореного результату підвищену стаціонарність процесу конденсації. В якості критерію стаціонарності може виступати незмінність положення E_c в спектрі енергій хімічних зв'язків на активних центрах зростання. Наприклад, за відсутності механізму Франка-ван-дер-Мерве, необхідною передумовою відтвореного пороутворення є незмінність положення E_c в спектрі енергій хімічних зв'язків (E_{ai}) атомів. Дійсно, при таких умовах поатомне вбудовування на вигинах моносходинок росту реалізується тільки при виконанні нерівності $E_{ai} > E_c$ (знаки E_{ai} і E_c не враховуються), тобто для окремих кристалографічних площин. Очевидно, набір таких кристалографічних площин зменшується в міру наближення до фазової рівноваги в системі "навколишнє робоче середовище-конденсат". Отже, випереджаючий ріст конденсату в окремих кристалографічних напрямках на деяких локальних ділянках, у кінцевому підсумку, може призвести до утворення пористої структури. Необхідно підкреслити, що для створення умов об'ємного пороутворення цілком логічно використовувати об'ємне дифузійне поле (рівноймовірне надходження речовини на різні грані кристалів), ефективність якого зростає в міру збільшення тиску робочого газу. Оскільки поглинання ростовою поверхнею домішок може змінювати спектр енергій хімічних зв'язків,

конденсація повинна проходити в умовах гранично малих парціальних тисків хімічно активних газів.

Таким чином, необхідною умовою формування пористих металевих шарів є білярівноважна стаціонарна конденсація при підвищеному тиску високочистого інертного середовища.

В цій частині роботи досліджується структуроутворення конденсатів Al при використанні зворотних дифузійних потоках у НПС (рис. 2.3, рис. 4.1). В цьому випадку підкладкотримач і розпилювана мішень знаходилися під одним потенціалом, що забезпечувало синхронність та самоузгодженість зміни таких необхідних для близькості до рівноваги технологічних параметрів, як T , інтенсивність осаджуваного потоку, енергія й потік частинок, які впливають на ростову поверхню. Поряд з цим, керувати близькістю до рівноваги можна потужністю розряду й тиском робочого газу, що дає можливість досягти легко відтворюваних результатів. Конденсація Al проводилася на скло при тиску аргону $P_{Ar} = 15-25$ Па.

Атоми, що знаходяться в положенні адатома різних кристалографічних площин, оточені різною кількістю сусідів першого, другого й третього порядків. Очевидно, для таких положень атомів E_{ai} буде пропорційна кількості сусідів j -го порядку (Z_j) і умовно може бути представлена у вигляді $/Z_1Z_2Z_3/$ та оцінена згідно такого виразу:

$$E_{(hkl)} = \left(Z_1 + Z_2 \frac{r_1^6}{r_2^6} + Z_3 \frac{r_1^6}{r_3^6} \right) E_1, \quad (6.2)$$

де r_1, r_2, r_3 – відстані між сусідніми атомами першого, другого та третього порядків відповідно; E_1 – енергія зв'язку між сусідніми атомами першого порядку.

Для атомів алюмінію, який має ГЦК-ґратку, значення $/Z_1Z_2Z_3/$ та $E_{(hkl)}$ представлені в порядку зменшення в табл. 6.1. З наведених табличних даних випливає, що в разі достатньої близькості до рівноваги формування структури з характерними габітусами кристалів має відбуватися виключно на базі забудови

площин типу (210) з максимально міцними хімічними зв'язками атомів, які знаходяться в положенні адатома на цих площинах. Іншими словами, положення E_c між енергіями $/6\ 2\ 10/$ і $/6\ 3\ 0/$ визначає умови, при яких площина (210) є базовою для утворення відповідного габітусу кристалів: $E_{(531)} < E_c < E_{(210)}$.

Таблиця 6.1 – Значення $/Z_1Z_2Z_3/$ для різних граней ГЦК-кристалу [123].

Площина	(210)	(531)	(311)	(110)	(100)	(111)
$/Z_1Z_2Z_3/$	$/6\ 2\ 10/$	$/6\ 3\ 0/$	$/5\ 3\ 10/$	$/5\ 2\ 10/$	$/4\ 1\ 2/$	$/3\ 3\ 9/$
$E_{(hkl)}$	$6,400 E_1$	$6,375 E_1$	$5,525 E_1$	$5,400 E_1$	$4,115 E_1$	$3,510 E_1$

У зв'язку з цим із загальної маси експериментального матеріалу була виділена структура, отримана при охолодженні водою підкладкотримача, потужності розряду $P_w = 1,8$ Вт і $P_{Ar} = 20$ Па. Важлива особливість цієї структури (рис. 6.1а) полягає в тому, що вона представляє собою слабо зв'язані кристали, рівноважна форма яких відповідає викладеним вище ідеям. Цей факт є прямим підтвердженням висунутої концепції й високої стаціонарності технологічного процесу, а сама структура може використовуватися в якості основи для оцінки положення E_c . Необхідно відзначити, що статистична однорідність структури, представленої на рис. 6.1а, за товщиною може становити десятки мкм, що пояснюється низкою повторних зародкоутворень на активних центрах ростової поверхні.

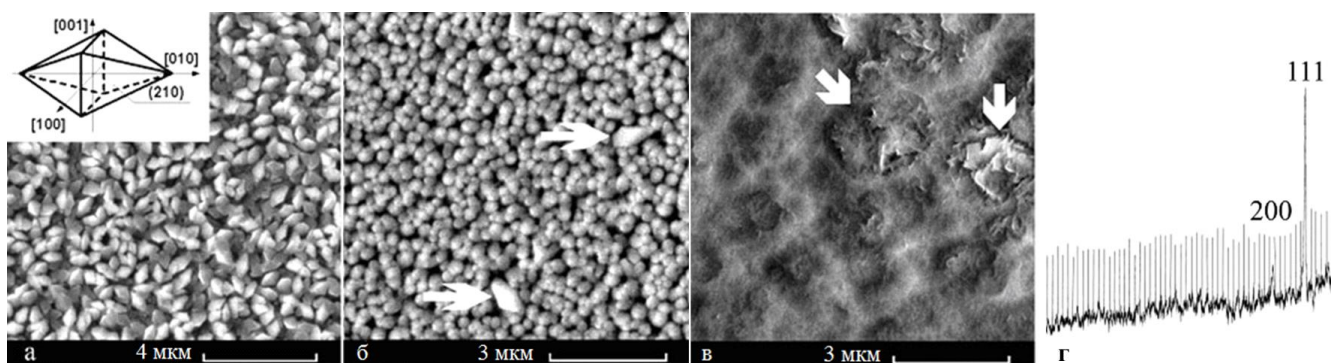


Рис. 6.1. Зміна структури конденсатів Al при зниженні пересичення (а-в) і рентгенівська дифрактограма, яка визначає текстуру зародження, (г)

Правильність викладених вище уявлень щодо механізму структуроутворення підтверджується також тим, що подальше наближення до рівноваги (підвищення E_c) шляхом зниження тиску робочого газу до 15 Па (всі інші технологічні параметри залишалися незмінними), спричиняє перехід від тангенціального до нормального росту кристалів (рис. 6.1б).

В цьому випадку наближення до рівноваги пояснюється тим, що зниження тиску робочого газу з одного боку знижує зворотний дифузний потік конденсованої речовини, а з іншого – підвищує енергію частинок, які впливають на ростові поверхню. Оскільки енергія $6 \cdot 10^{-21}$ Дж для ГЦК-кристалів є максимально можливою (табл. 6.1), подальше підвищення E_c неминуче повинно привести до зниження вільної поверхневої енергії за допомогою трансформації форми кристалів. Тобто, виконується умова $E_{(210)} < E_c < E_r$ (E_r – спектр енергій зв'язку на атомарно шорсткій поверхні), і механізм закріплення атомів змінюється. При тангенціальному рості відбувається закріплення адатомів на атомарно гладкій поверхні, а при переході до нормального росту – на атомарно шорсткій (рис. 6.2).

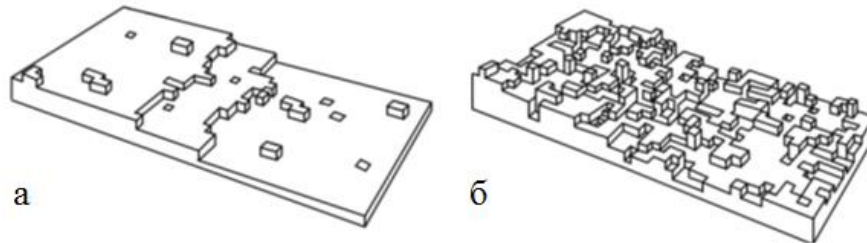


Рис. 6.2. Модель атомарно-гладкої поверхні (а) та модель атомарно-шорсткої поверхні (б)

Близькість до переходу від тангенціального до нормального росту кристалів підтверджується тим, що окремі кристали (на рис. 6.1б виділені стрілками) зберегли огранку попередньої структури. Більш строго подібну трансформацію механізму структуроутворення можна пояснити на підставі зміни вільної енергії α_i моносходинки росту. Так, у найпростішому випадку [123]

$$\alpha_i = n_l E_l - n_l k_B T \ln \left(1 + 2 \exp \left(- \frac{E_l}{k_B T} \right) \right), \quad (6.3)$$

де E_l – збільшення енергії при появі на моносходинці одного зламу (це збільшення прямо пропорційне енергії хімічних зв'язків); n_l – густина атомів на торці моносходинки, або сумарна кількість некомпенсованих зв'язків на одиницю довжини атомно-гладкої сходинки.

На підставі графіків $\alpha_i(T)$ для різних E_l (рис. 6.3) встановлено, що зміна знака α_i в області температур конденсації, що незначно поступаються температурі плавлення алюмінію, відбувається при $E_l = 0,05$ еВ. Явно занижене значення E_l такого переходу підтверджує необхідність використання ефективних енергій хімічних зв'язків.

Як вже зазначалося вище, збільшення енергії частинок, що опромінюють ростову поверхню, спричиняє зниження E_{ai} до ефективних енергій, що разом з можливим підвищенням T неминуче обертає в нуль α_i . У цих умовах розмиття моносходинок представляється настільки значним, що, по суті, ростова поверхня перетворюється в структурно однорідну атомно-шорстку систему. На цих поверхнях, на відміну від атомно-гладких, конденсація з однаковою ймовірністю може відбуватися в будь-якій точці кристала, що й визначає нормальний ріст, залежний від локальної температури поверхні росту, інтенсивності її опромінення частинками і величини конденсованого потоку.

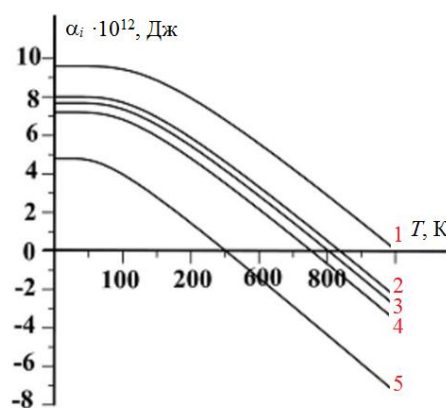


Рис. 6.3. Залежності $\alpha_i(T)$ для міді різних E_{ai} : 1 – 0,06 еВ; 2 – 0,05 еВ; 3 – 0,048 еВ; 4 – 0,045 еВ; 5 – 0,03 еВ

Перехід від огранених до округлих форм кристалів має різку границю через формування вихідних кристалів на базі однієї площини з максимальним значенням E_{ai} . Слід також підкреслити, що, на відміну від тангенціального росту, ближчі до рівноваги умови виключають вторинне зародження кристалів. Цей висновок був зроблений на підставі незмінності густини кристалів на ростовій поверхні, що є передумовою формування стовпчастих структур.

Для конденсації алюмінію в експериментальних умовах, що розглядаються, побудовані два фазові портрети (рис. 6.4), які представляють собою розв'язки систем рівнянь (3.6), (3.12) при різних значеннях параметра s/S та доводять, що формування структур алюмінію відбувається при самоорганізації наднизьких малих пересичень внаслідок самоузгоджених змін температури ростової поверхні T та пересичення ξ . З рис. 6.4 випливає, що існує два варіанти самоорганізації при великих та малих s/S . У першому випадку найбільш реальна фазова траєкторія "1" проходить через великі пересичення, а в другому $\xi < 0$ аж до особливої точки.

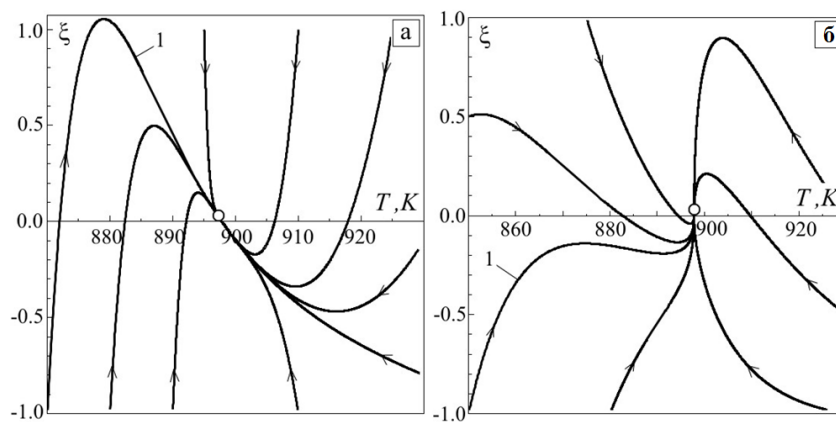


Рис. 6.4. Фазові портрети, які представляють собою розв'язки систем рівнянь (3.6), (3.12), що описує самоорганізацію наднизьких малих пересичень при конденсації алюмінію ("1" позначає найбільш реальну фазову траєкторію): $S/s = 4$ (а), $S/s = 10$ (б) та $D = 10 \text{ м}^2\text{с}^{-1}$, $E_d = 0,1671 \text{ еВ}$, $d = 0,001 \text{ м}$, $\lambda = 0,01 \text{ м}$, $\delta = 0,001 \text{ м}$, $\tau = 10^{-5} \text{ с}$, $n_0 = 10^{14} \text{ м}^{-3}$, $\theta = 0,95$, $\chi = 74 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$, $T_2 = 6000 \text{ К}$, $T_0 = 300 \text{ К}$, $c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}$, $\eta = 0,6 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ (для скла). Координати стійкого вузла: $T = 898 \text{ К}$, $\xi = 5,5 \cdot 10^{-4}$; показники Ляпунова складають: а) $\lambda_1 = -2,23 \cdot 10^5$ та $\lambda_2 = -3,5 \cdot 10^5$; б) $\lambda_1 = -2,23 \cdot 10^5$ та $\lambda_2 = -2,0 \cdot 10^5$

Очевидно, у першому варіанті накопичення речовини випереджає розігрів ростової поверхні, а в другому – навпаки, малі швидкості накопичення дозволяють отримати пересичений стан тільки в момент виходу системи в стаціонарний режим, що з технологічної точки зору є більш привабливим. При $\dot{T} = \dot{\xi} = 0$ стаціонарне пересичення монотонно збільшується зі зростанням ефективної енергії десорбції E_d , так що наднизьке пересичення $\xi \ll 1$ досягається тільки при значеннях $E_d < 0,1$ еВ. Зазвичай для металів енергія десорбції становить $E_d \sim 0,4$ еВ [315], і близькість системи до фазової рівноваги забезпечується наявністю плазми, дія якої знижує її до ефективного значення згідно рис. 6.5.

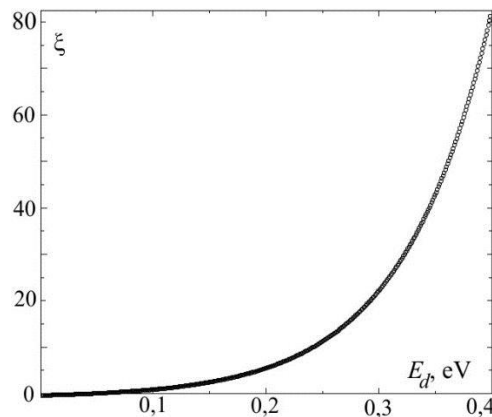


Рис. 6.5. Залежність пересичення пари алюмінію від енергії десорбції, побудована числовими методами на основі даних розділу 3.1

Певний інтерес представляє механізм структуроутворення в безпосередній близькості до рівноваги. Такі умови були отримані при відключенні водяного охолодження підкладкотримача й збереженні всіх інших технологічних параметрів попереднього експерименту. Як впливає з мікроструктури на рис. 6.1в, гранично близька до рівноважної конденсація виключає пороутворення. За логікою викладених вище уявлень, механізм структуроутворення в таких екстремальних умовах повинен привести до подальшого зниження вільної поверхневої енергії за рахунок зменшення площі ростової поверхні. Очевидно, формування подібних непористих структур багато в чому визначається текстурою зародження конденсату. У зв'язку з цим на підставі рентгенівських досліджень

встановлено, що на етапі зародження площина (111) алюмінію паралельна поверхні підкладки (рис. 6.1г). З урахуванням умов зародження Фольмера-Вебера для пари алюміній-скло, а також беручи до уваги найбільш щільну упаковку площини (111), можна говорити про те, що така текстура зародження визначає мінімум вільної енергії межі розділу конденсат-підкладка. Поряд з цим площині (111) відповідає мінімальне значення E_{ai} (табл. 6.1). Ці умови в сукупності, з одного боку, сприяють утворенню конденсованого тонкого шару на всій поверхні підкладки, а з іншого – визначають нормальний ріст кристалів. При цьому формування хвилястої морфології поверхні (рис. 6.1в) також обумовлено малими значеннями E_{ai} для базової площини (111). Цей факт, а також граничне наближення до рівноваги неминуче повинні привести до переважної спрямованості росту, відмінної від [111], а, отже, до викривлення поверхні росту.

Звертає на себе увагу повторне зародкоутворення на заглибленнях ростової поверхні (відповідні ділянки позначені на рис. 6.1в стрілками), що вказує на залежність пересичення від кривизни ростової поверхні. Мабуть, таке згладжування поверхні можливо тільки поблизу рівноваги і пояснюється від'ємним знаком збільшення поверхневої енергії.

Запропонований в роботі варіант використання магнетронного розпилювача дозволяє, збільшуючи потужність розряду, знижувати E_c не тільки за рахунок підвищення потоку іонів, що впливають на зону ерозії, а й зростання коефіцієнта розпилення. У той же час енергія й потік частинок, які впливають на ростові поверхню при підвищених P_{Ar} , з ростом потужності розряду зазнають менш значні зміни [166]. Отже, сукупні зміни технологічних умов при збільшенні в деяких межах потужності розряду (тиск робочого газу залишається незмінним) має привести до зростання пересичення осаджуваного потоку, що й покладено в основу подальших досліджень. Так, на рис. 6.6 представлений ряд мікроструктур, отриманих при охолодженні підкладкотримача й зміні потужності розряду в межах від 1,4 до 4 Вт і $P_{Ar} = 15$ Па. Аналізуючи ці мікроструктури з точки зору збільшення потужності розряду в зазначених межах, перш за все, необхідно відзначити зростання розмірів фрагментних утворень приблизно від 300 нм до

2 мкм. При цьому відбувається перехід від тривимірних лабіринтових структур (рис. 6.6а) до стовпчастих утворень за допомогою нормального росту кристалів (рис. 6.6б, в, г). У разі гранично малих підведених потужностей не можна виключити з розгляду підсилену водночас адсорбцію домішок кристалографічними площинами. Оскільки різні кристалографічні площини можуть поглинати домішки в різних кількостях, відбувається не тільки придушення росту окремих кристалів, але й прояв більш вираженої селективності конденсації, що в кінцевому підсумку й визначає утворення тривимірних лабіринтових наноструктур (рис. 6.7а). З іншого боку, якщо не брати до уваги розміри кристалів, архітектура конденсатів, структура яких представлена на рис. 6.6б, в, г, багато в чому відповідає одна одній, що підтверджує збереження стаціонарності процесу конденсації при зміні потужності розряду. Слід також зазначити, що перехід від лабіринтових утворень до стовпчастих істотно змінює текстуру конденсатів (див. рентгенограми на рис. 6.6д, е).

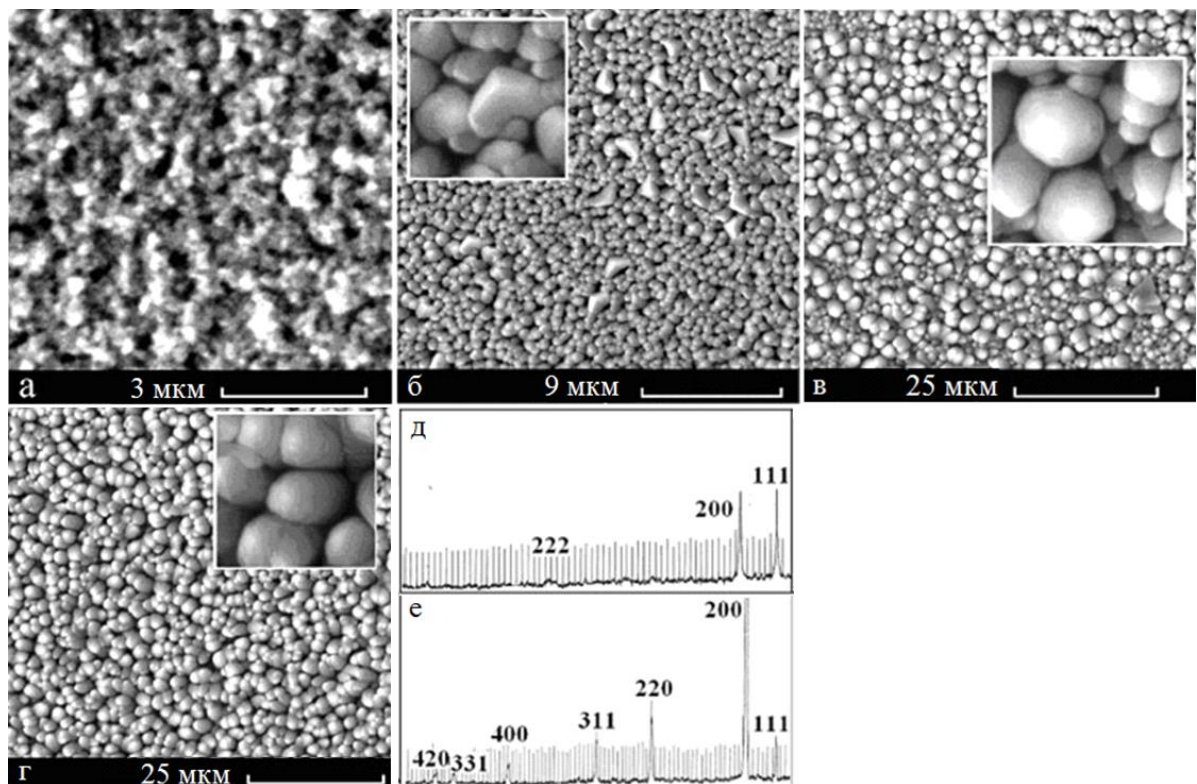


Рис. 6.6. Зміна структури конденсатів Al при підвищенні потужності розряду (а – $P_w=1,4$ Вт; б – 2,7 Вт; в – 3,24 Вт; г – 4 Вт; рентгеновські дифрактограми від пористої (д) і стовпчастої (е) структури)

При потужності розряду 4,7 Вт ($P_{Ar} = 15$ Па) відбуваються якісні зміни в механізмі структуроутворенні, які проявляють себе в переході від стовпчастих структур (рис. 6.6г) до тривимірних лабіринтових (рис. 6.7г). З метою з'ясування таких значних змін у структуроутворенні в роботі проведені додаткові дослідження морфології поверхні конденсатів і їх текстури, що дозволило виділити два етапи формування як стовпчастих, так і лабіринтових структур. В обох випадках на першому з них формується шар, що покриває всю підкладку, текстура зародження якого, як правило, визначається (111) Al паралельною площині підкладки. При цьому товщина базового шару може становити 200-1500 нм і зростати в міру збільшення потужності розряду. Початок другого етапу характеризується посиленням просторової селективності конденсації, що проявляє себе або появою на ростовій поверхні окремих огранених кристалів (в разі стовпчастих структур рис. 6.7а), або випереджаючим ростом довгастих кристалів, у значній мірі паралельно поверхні підкладки (рис. 6.7б).

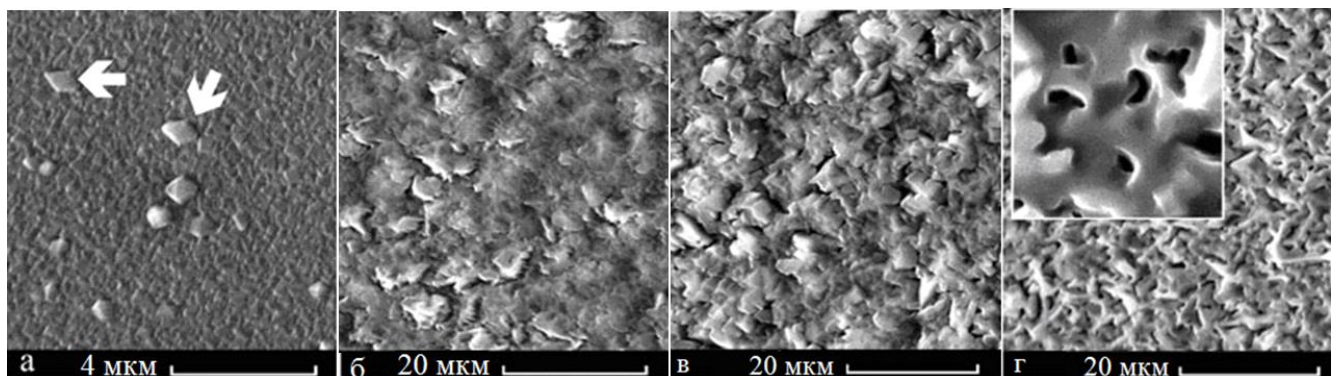


Рис. 6.7. Зародження стовпчастих (а) і лабіринтових (б, в, г) структур

Ці два різновиди переходів мають спільні передумови і обумовлені поступовим зниженням пересичення в процесі конденсації й випереджаючим зростанням тільки тих локальних ділянок, енергія зв'язку атомів на яких вище E_c . Наприклад, перехід до стовпчастих структур відбувається завдяки випереджальному росту кристалів на базі площині (210) (кристали, відмічені на рис. 6.7а стрілками). Перехід до лабіринтових структур характерний для більш високих потужностей розряду, причому ступінь пересичення безпосередньо над

ростової поверхнею в цьому випадку буде варіюватися більш розвиненим рельєфом базового непористого шару (рис. 6.7б). Останній факт може розширити спектр кристалографічних площин, забудова яких визначає випереджаючий локальний ріст конденсату, що в кінцевому підсумку спричиняє поступовий перехід до лабіринтових утворень (рис. 6.7б, в, г). Відзначимо, що утворення тривимірних лабіринтових структур, подібних структурі, представленої на рис. 6.7г, спостерігалось при збільшенні потужності розряду аж до 10,9 Вт.

Таким чином, переходи до пороутворення є наслідком поступового зниження пересичення в період нарощування конденсату, що скоріш за все, визначається посиленням розігріву ростової поверхні за рахунок зниження тепловідведення зростаючою товщиною шарів. Очевидно, зародження конденсату на водоохолоджуваних підкладках відбувається при більш високих значеннях $\Delta\mu$. Однак вплив плазми на поверхню росту підвищує температуру конденсації, збільшуючи водночас числове значення E_c . Подібне порушення стаціонарності проявляє себе більш рельєфно при підвищених потужностях розряду й охолодженні підкладкотримача. Поряд з цим, формування високопористих структур, що мають низьку теплопровідність, більш швидко відновлює стаціонарність процесу, що в кінцевому підсумку дозволяє формувати статистично однорідні шари, товщина яких обмежується лише часом осадження.

На основі варіювання потужності розряду при більш високому тиску робочого газу ($P_{Ar} = 20-25$ Па) був отриманий широкий спектр структурних форм у вигляді слабо зв'язаних між собою тривимірних шарів мікрочисталів (рис. 6.8а), лабіринтових структур (рис. 6.8б) або непористих шарів, які містять відносно великі ограновані кристали (рис. 6.8в). Цю послідовність структурних змін можна пояснити відповідним збільшенням пересичення. Так, на підставі габітусу кристалів, що визначають структуру на рис. 6.8а, можна стверджувати, що ріст конденсату відбувається переважно при забудові площини типу (210), тобто при відносно малих пересиченнях. Поряд з цим, утворення непористих структур, поверхня яких складається з добре огранених кристалів (рис. 6.8в), відповідає умовам підвищених пересичень, при яких у структуроутворенні беруть

участь значна кількість основних кристалографічних площин. Очевидно, подібний стрибок у підвищенні пересичення визначається виключно зростанням P_{Ag} . Механізм утворення тривимірної лабіринтовою структури при одночасному збільшенні P_{Ag} і потужності розряду (рис. 6.8б), по-видимому, пояснюється уповільненням зростання коефіцієнта розпилення й відповідного осаджуваного потоку при відносно великій потужності розряду [166].

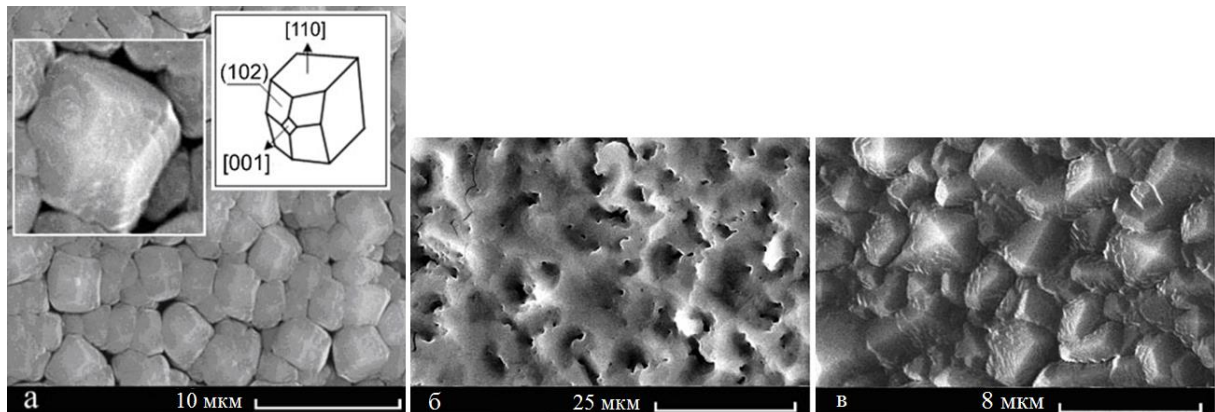


Рис. 6.8. Структура конденсатів Al, отриманих при охолодженні водою підкладкотримача: а – $P_w = 9$ Вт, $P_{Ag} = 20$ Па; б – $P_w = 70$ Вт, $P_{Ag} = 25$ Па; в – $P_w = 2,4$ Вт, $P_{Ag} = 25$ Па

До числа результатів, які дозволяють розширити уявлення про функціональні можливості НПС і також пояснюються поступовим зниженням пересичення з підвищенням товщини шарів, слід віднести підсумок конденсації при використанні неохолоджуваного підкладкотримача, $P_{Ag} = 25$ Па й потужності розряду 12,8-16,7 Вт. Відмітна особливість початкового етапу росту, отриманих у цих умовах конденсатів, полягає у формуванні пористих структур у вигляді слабо зв'язаних між собою мікрокристалів довільної форми (рис. 6.9а). При цьому на підставі аналізу габітусу кристалів встановлено, що наступний етап формування шарів характеризується переходом до випереджаючого росту кристалів, основна частина граней яких базується на площині (210) (рис. 6.9а, б, в). Подібні закономірності структуроутворення ще раз підтверджують факт поступового зниження пересичення в процесі нарощування

шару, а також дозволяють пояснити перехід до вибіркового росту кристалів на основі підвищення критичної енергії. Очевидно, округлі форми кристалів (рис. 6.9б) свідчать також про рівноймовірне надходження речовини на різні їх грані, що представляє собою дуже важливу характеристику самоузгоджених іонних розпилювачів.

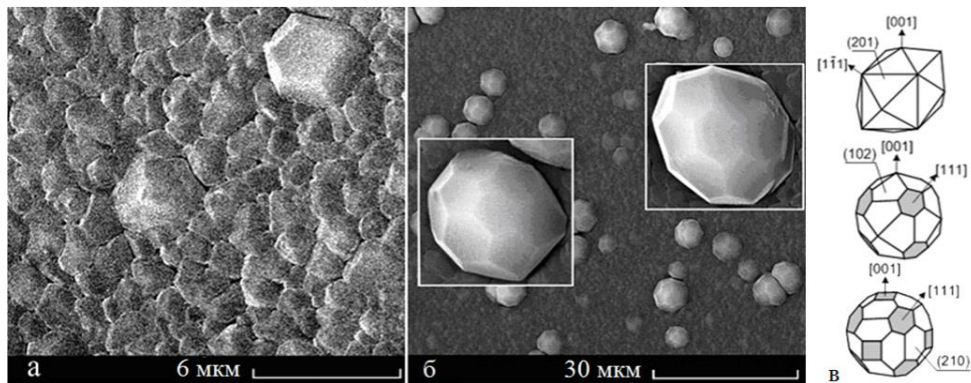


Рис. 6.9. Формування кулястих кристалів Al

Незважаючи на малі потужності розряду, швидкість нарощування шарів змінювалася в межах від 800 до 2000 нм / годину, що обумовлено фокусувальною дією потоків плазми, що сприяє конденсації розпиленних атомів на обмеженій площі підкладки. З іншого боку, підвищення швидкості нарощування також обумовлено кільцевим масоперенесенням атомів поблизу ростової поверхні [316].

6.1.2. Самозбирання структур Al при різних ступенях прояву структурної та польової селективностей

Основна мета цієї частини роботи полягає у вивченні механізмів пороутворення в конденсатах алюмінію, сформованих на межі плазма – конденсат в умовах Фольмера-Вебера при різних ступенях прояву структурної та польової селективностей. Для цього конденсація проводилась на скляні підкладки в НПС на основі зворотних дифузійних потоків розпиленої речовини.

Обидва селективні механізми є частинами просторово розподіленої селективності росту. Причому вибіркова конденсація на активних центрах

структурного походження, або структурна селективність, спостерігається в тій чи іншій мірі у всіх видах конденсації, а польова селективність, або самопосилюваний локальний ріст конденсату в областях з підвищеним значенням напруженості електричного поля, – тільки в присутності електричного поля та слабких потоків іонізованих атомів (розділ 5). Тому від співвідношення обох механізмів можна очікувати формування широкого спектру архітектурних форм.

В силу того, що рельєф ростової поверхні в процесі формування конденсату постійно зазнає змін, на мікрорівні безперервно відбуваються зміни пересичення. З цієї причини можна розглядати тільки локальну стаціонарність процесу, під якою слід розуміти сталість числового значення й положення E_c в незмінному спектрі ефективних енергій можливих хімічних зв'язків. Строго кажучи, ці умови стаціонарності виконуються тільки в обмеженому інтервалі часу конденсації.

Очевидно, посилення стаціонарності слід очікувати при мінімізації розкиду енергій, які передаються адатомам з боку плазми. Певною мірою цього можна досягти за рахунок усереднення енергій іонів при використанні зворотних дифузійних потоків, сформованих в умовах багаторазового обміну енергіями між взаємодіючими один з одним частинками плазми [166].

Складність отримання стаціонарних умов обумовлена також тим, що вплив на ростову поверхню плазми визначає конденсацію тільки тих адатомів, які в період акомодатії створили досить міцні хімічні зв'язки. З іншого боку, підвищення енергії хімічних зв'язків підсилює кінетичну нерівноважність процесу, оскільки відповідно до моделі малих зародків Уолтона й Родіна [366–368] ймовірність подібного поатомного вбудовування пропорційна $\exp(2E_c - E_a)/kT$ (E_a – енергія активації дифузії адатомів, T – температура ростової поверхні), тобто вельми чутлива до температурних умов конденсації. У зв'язку з цим, зниження тепловідведення від ростової поверхні за рахунок дедалі більшої товщини пористого конденсату й відповідні підвищення T може змінити умови стаціонарності. Однак експериментально встановлено, що подібні зміни досить відтворювані і, в окремих випадках, представляють інтерес для формування специфічної архітектури конденсату.

Підсумовуючи викладене вище, можна говорити про те, що формувати високопористі архітектурні форми на межі плазма–конденсат можна тільки за рахунок поатомного збирання, принаймні, в умовах тимчасової локальної стаціонарності. При цьому для отримання відтвореного результату визначальним є використання досить чистого робочого газу, а формування об'ємних архітектурних форм вимагає відповідного залучення об'ємного дифузійного поля, тобто використання підвищених тисків робочого газу.

В основу двох серій експериментів покладено вивчення механізмів структуроутворення конденсатів алюмінію залежно від переважаючого внеску структурної або польової селективності. Очевидно, прояв польової селективності слід очікувати при підвищеній напрузі (потужностях) розряду й зниженому тиску робочого газу. Так, зміна технологічних параметрів у зазначеному напрямку з одного боку підвищує напруженість електричного поля над ростовою поверхнею, а з іншого – збільшує довжину вільного пробігу іонів, що визначає більш ефективне зміна траєкторії руху іонів при дії на них флуктуацій електричного поля поблизу ростової поверхні.

Спочатку розглянемо закономірності зміни структури конденсатів, в основу формування яких покладено структурну селективність. На рис. 6.10 представлений ряд мікроструктур, сформованих при використанні гранично малих потужностей розряду ($P_w = 2,4 - 10,9$ Вт), відносно високого тиску ($P_{Ar} = 20 - 25$ Па) робочого газу, а також водоохолоджуваного підкладкотримача.

Аналізуючи ряд представлених мікроструктур (рис. 6.10а, б, в), можна зробити висновок про збільшення середніх розмірів кристалів від одного до двох мікрометрів за умови, що потужність розряду зростає від 2,4 до 2,6 Вт. Поряд з цим, зміна потужності розряду від 2,6 до 6,4 Вт практично не впливає на процес структуроутворення (рис. 6.10б, в), що підтверджує висловлену раніше припущення про незмінність стаціонарності зі зміною в обмежених межах потужності розряду.

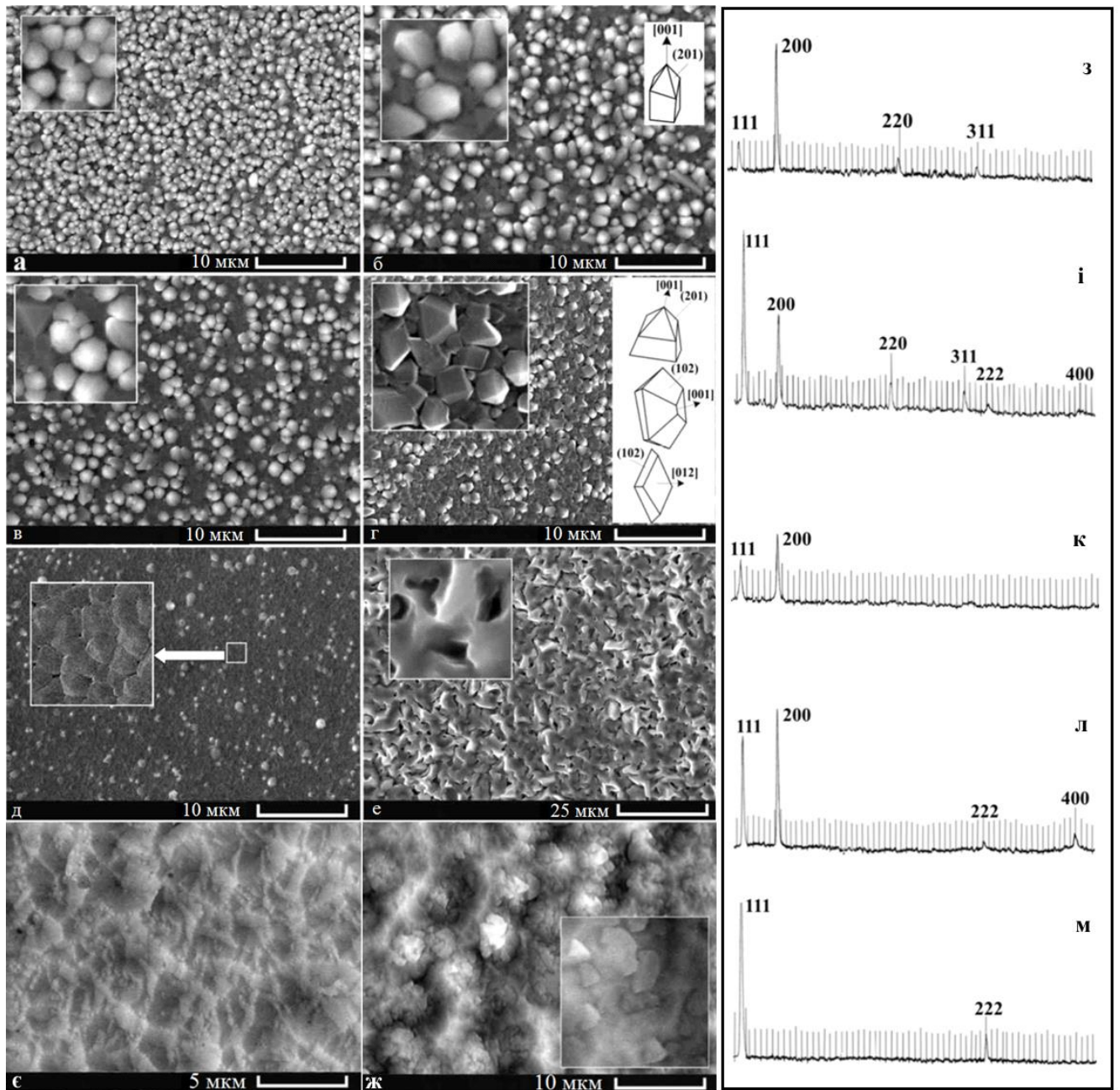


Рис. 6.10. Мікроструктура та рентгенівські дифрактограми конденсатів Al, сформованих на основі структурної селективності: а – $P_w = 2,4$ Вт, $P_{Ar} = 20$ Па; б – $P_w = 2,6$ Вт, $P_{Ar} = 20$ Па; в – $P_w = 6,4$ Вт, $P_{Ar} = 20$ Па; г – $P_w = 6,4$ Вт, $P_{Ar} = 25$ Па; д – $P_w = 6,4$ Вт, $P_{Ar} = 20$ Па, початковий етап росту конденсату; е – $P_w = 10,9$ Вт, $P_{Ar} = 20$ Па; є, ж – $P_w = 6,4$ Вт, $P_{Ar} = 20$ Па при використанні неохолоджуваного підкладкотримача на початковому (є) і кінцевому (ж) етапах росту; рентгенівські дифрактограми від структур: з – рис. 6.10а, б, в; и – рис. 6.10г; к – рис. 6.10д; л – рис. 6.10е; м – рис. 6.10є, ж

Аналіз представлених мікроструктур також вказує на два відмінні в часі етапи їх формування. Так, у початковий період конденсації відбувається утворення шару слабо пов'язаних один з одним нанорозмірних кристалів (рис. 6.10д), текстура зародження яких визначається паралельними поверхні підкладки площинами алюмінію (111) і (001) (рис. 6.10к). Слід зазначити, що наявність двох встановлених текстур зародження видається цілком закономірним, оскільки, в умовах Фольмера-Вебера для системи алюміній – скло й близькості до рівноваги (великих значень E_c), найбільш висока енергія зв'язку атомів алюмінію на поверхні підкладки реалізується за умови її забудови найбільш щільно упакованими площинами.

Перехід до другого етапу супроводжується посиленням росту конденсату в напрямку [001] (рис. 6.10з) з характерним однаковим габітусом кристалів, побудованим на базі площині (210) (рис. 6.10б). Для розуміння зміни механізмів структуроутворення подібного роду проведемо оціночну характеристику спектру ефективних енергій хімічних зв'язків для адатомів алюмінію, що знаходяться на різних кристалографічних площинах. Нехай для конкретної кристалографічної площині (hkl) ця енергія приймає значення $E_{(hkl)}$. Очевидно, $E_{(hkl)}$ буде пропорційна кількості сусідніх атомів i -го порядку (Z_i). Для алюмінію, що має ГЦК-ґратку, набір значень Z_1 , Z_2 і Z_3 представлений в табл. 6.1. З наведених табличних даних випливає, що в разі достатньої близькості до рівноваги, формування структури має відбуватися виключно на базі забудови площин типу (210). Іншими словами, перехід до другого етапу формування конденсату визначається зниженням пересичення, внаслідок чого E_c прийняла числове значення, яке визначається нерівністю $E_{(210)} > E_c > E_{(531)}$ (табл. 6.1). Як вже зазначалося раніше, подібне зниження пересичення можливо за рахунок підвищення T при зменшенні тепловідведення від ростової поверхні зі збільшенням товщини конденсату. Слід також підкреслити, що досить близькі до рівноваги умови виключають вторинне зародження кристалів і сприяють розмиття кристалічної огранки (рис. 6.10а і в). В кінцевому підсумку, такі умови є передумовою до формування стовпчастих структур.

Підвищення тиску робочого газу до 25 Па в умовах незмінності всіх інших технологічних параметрів підсилює зворотний дифузний потік, що є причиною зростання пересичення. Цей факт підтверджується ослабленням текстури конденсатів (рис. 6.10і) і більш вираженою огранкою кристалів (рис. 6.10г). Слід також зазначити, що конденсація при більш високому тиску спричиняє розмиття встановленої раніше межі між двома етапами нарощування конденсату й сприяє вторинному зародженню кристалів. В кінцевому підсумку, це визначає формування структури у вигляді нагромадження слабо зв'язаних один з одним кристалів. Однак і в цьому випадку близькість до рівноваги проявляє себе в тому, що практично вся ростова поверхня базується на площині (210) (рис. 6.10г).

Перехід до принципово іншого механізму пороутворення відбувається при підвищенні потужності розряду до 10,9 Вт (рис. 6.10е). При цьому на підставі рентгенівських досліджень встановлено, що на відміну від раніше представлених варіантів структуроутворення, два види текстури зародження конденсатів (рис. 6.10к) зберігаються протягом усіх наступних етапів їх формування (рис. 6.10л). Отже, перехід від стовпчастої до лабіринтової структури можна пояснити різноспрямованістю росту й подальшим об'єднанням кристалів. Для розуміння суті процесів, які водночас відбуваються, були вивчені етапи формування конденсату при наявності тільки однієї текстури зародження ((111) || поверхні підкладки), сформованої без охолодження підкладкотримача. Оскільки площина (111) характеризується найвищою упаковкою, зниження пересичення (підвищення числового значення E_c) має неминуче призвести до домінування відповідного типу текстури (рис. 6.10м). При цьому, як впливає з наведених на рис. 6.10є, ж мікроструктур, подібний варіант текстури зародження, незважаючи на розвинену ростову поверхню, істотно ускладнює перехід до пороутворення.

Подібне структуроутворення визначається малими значеннями $E_{(111)}$ (табл. 6.1), тобто нерівністю $E_c \gg E_{(111)}$. У цьому випадку після зародження конденсату на ще не розігрітій підкладці подальший його ріст за допомогою вбудовування атомів на площині (111) виключається. Отже, необхідною умовою

формування конденсату є викривлення ростової поверхні за рахунок появи кристалографічних площин з більш високими значеннями $E_{(hkl)}$. Як впливає з мікроструктури, наведеної на рис. 6.10ж, на завершальному етапі структуроутворення відбувається зародження й ріст кристалів в основному орієнтованих паралельно поверхні підкладки. Серед можливих причин такої спрямованості росту можна виділити формування габітусу кристалів на базі площині (210), які, як було показано вище (рис. 6.10б, г), досить ефективно зароджуються на площині (001). Природно, при більш високих пересиченнях такий варіант росту буде проявлятися в більшій мірі, що, можливо, й послужило причиною формування лабіринтових структур, представлених на рис. 6.10е.

Розглянемо можливість формування монокристалічного шару Al на ізотропних скляних підкладках в умовах даної серії експериментів, яка проявила себе при таких значеннях основних технологічних параметрів: $P_w = 40$ Вт, $P_{Ar} = 15$ Па. Розглянемо послідовні етапи росту монокристалічного шару Al. Уважний аналіз етапу зародження конденсатів (рис. 6.11а) вказує на приблизно однакову орієнтацію острівців у площині підкладки в напрямку [112]. Наявність цієї переважної орієнтації підтверджується тим, що в огранці кристалів присутні 60-градусні кути, орієнтовані приблизно в одному напрямку (рис. 6.11а) і, по-видимому, пояснюється наявністю тангенціальної складової напруженості електричного поля над діелектричної поверхнею підкладки. Слід підкреслити, що однакова орієнтація кристалів у цілому можлива тільки в разі однакової прив'язки до підкладки, принаймні, ще одного кристалографічного напрямку. Дійсно, на підставі рентгенівських досліджень встановлено ріст кристалів перпендикулярно до поверхні підкладки тільки в напрямку [111] (рис. 6.11д), що можна пояснити умовами мінімізації вільної енергії на межі поділу конденсат–підкладка. При цьому необхідно підкреслити, що однакова орієнтація кристалів відносно ізотропної підкладки можлива тільки в умовах зародження конденсату на активних центрах і у вигляді одноатомних критичних зародків, оскільки управляти орієнтацією багатоатомних критичних зародків не представляється можливим. Використовуючи метод розрахунку осаджуваного потоку, що

викладений в [166], а також оцінюючи кількість осаджуваної речовини на підставі рис. 6.11а, можна показати, що за завищеними оцінками тільки приблизно 1...7% від взаємодіючих з ростовою поверхнею атомів Al сконденсуються з першої спроби. Цей факт ще раз підтверджує близькість до фазової рівноваги системи плазма-конденсат.

У процесі поступового зрощування зародків (рис. 6.11б-г) утворюється шар у близькому до монокристалічного стані, що підтверджується наявністю на ростовій поверхні значної кількості однаково спрямованих сходинок росту, а також рентгенівськими дослідженнями. Очевидно, у силу ізотропності підкладки, при зрощуванні кристалів формується мережа дислокацій невідповідності. Поряд з цим переважний ріст окремих сходинок (рис. 6.11в) перекриває раніше відокремлені кристали, які знаходяться поруч, що в кінцевому підсумку сприяє формуванню більш досконалої структури.

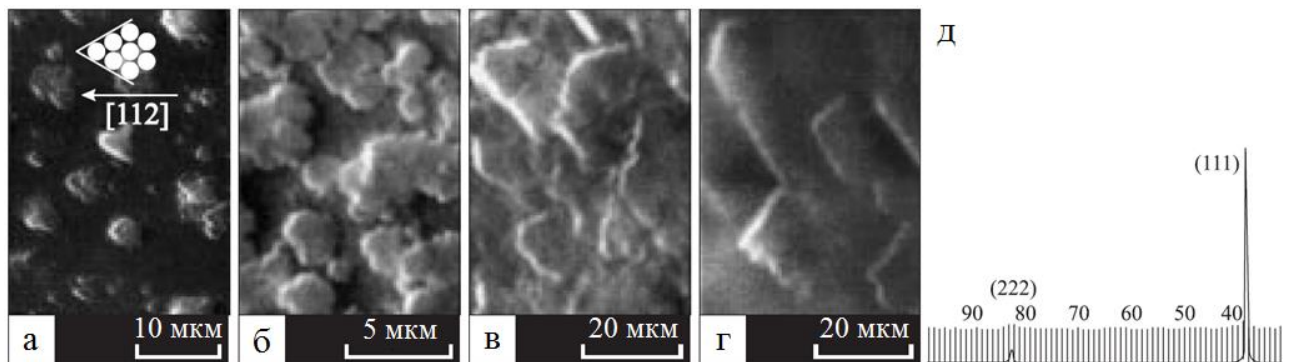


Рис. 6.11. Етапи формування шарів Al при $P_w = 40$ Вт, $P_{Ar} = 15$ Па: а – час осадження 0,5 год; б – час осадження 1,2 год; в – час осадження 2 год; г – час осадження 10 год; д – рентгенівська дифрактограма шарів Al

Перейдемо до аналізу серії експериментальних результатів по формуванню структур в умовах можливого прояву польової селективності, тобто при використанні відносно низьких тисків робочого газу (~ 1 Па) і варіюванні потужності розряду в межах 1,8 до 72 Вт. Систематизація спектра отриманих водночас структур дозволила виділити найбільш характерні з них (рис. 6.12а-д), а також зафіксувати прояв польової селективності. Так, при відносно малих

потужностях розряду (1,8 – 2,4 Вт), тобто за відсутності істотних електричних полів, механізм формування конденсатів можна цілком пояснити на підставі структурної селективності. Цей висновок підтверджується кристалічною огранкою структурних елементів і відсутністю розвитку виступаючих над ростовою поверхнею частин ростової поверхні (рис. 6.12а, б).

При цьому, як і в розглянутих раніше випадках, зародження конденсатів відбувається за допомогою забудови площин (111) та (001) алюмінію паралельно поверхні підкладки. Особливості сформованої при мінімальній потужності розряду структури, представлені на рис. 6.13а, можна пояснити низкою повторних зароджень кристалів на активних центрах ростової поверхні. Аналіз текстури зародження й зростання, а також характеру пористості структури, представлені на рис. 6.12б, підтверджує раніше висловлене припущення про те, що основою утворення тривимірної лабіринтовості є злиття різноспрямовано зростаючих кристалів. При переході до потужності розряду 3,4 Вт у механізмі структуроутворення відбуваються важливі зміни, пов'язані з утворенням мезопористої структури без будь-яких ознак кристалічної огранки (рис. 6.12в). Відсутність останньої можна пояснити граничною близькістю до рівноваги системи плазма – конденсат і відповідним виконанням нерівності $E_c \geq E_{(210)}$. В цьому випадку, вільна енергія моносходинки росту, що визначається співвідношенням (6.3) обертається в нуль [123]. При зміні знаку α_i розвиваються моносходинки росту навіть на площині (210), що в кінцевому підсумку визначає перехід від пошарового нарощування огранених кристалів до нормального їх росту на основі конденсації на атомарно шорсткій поверхні [123].

Поряд з цим, зміна тангенціального на нормальний ріст кристалів виключає анізотропію швидкості їх нарощування в різних кристалографічних напрямках. Ці умови мінімізують прояви структурної селективності й сприяють заростанню макропор до мезорозмірних утворень (рис. 6.12в). Слід зазначити, що зменшення розмірів пор стимулюється зниженням поверхневої енергії конденсату.

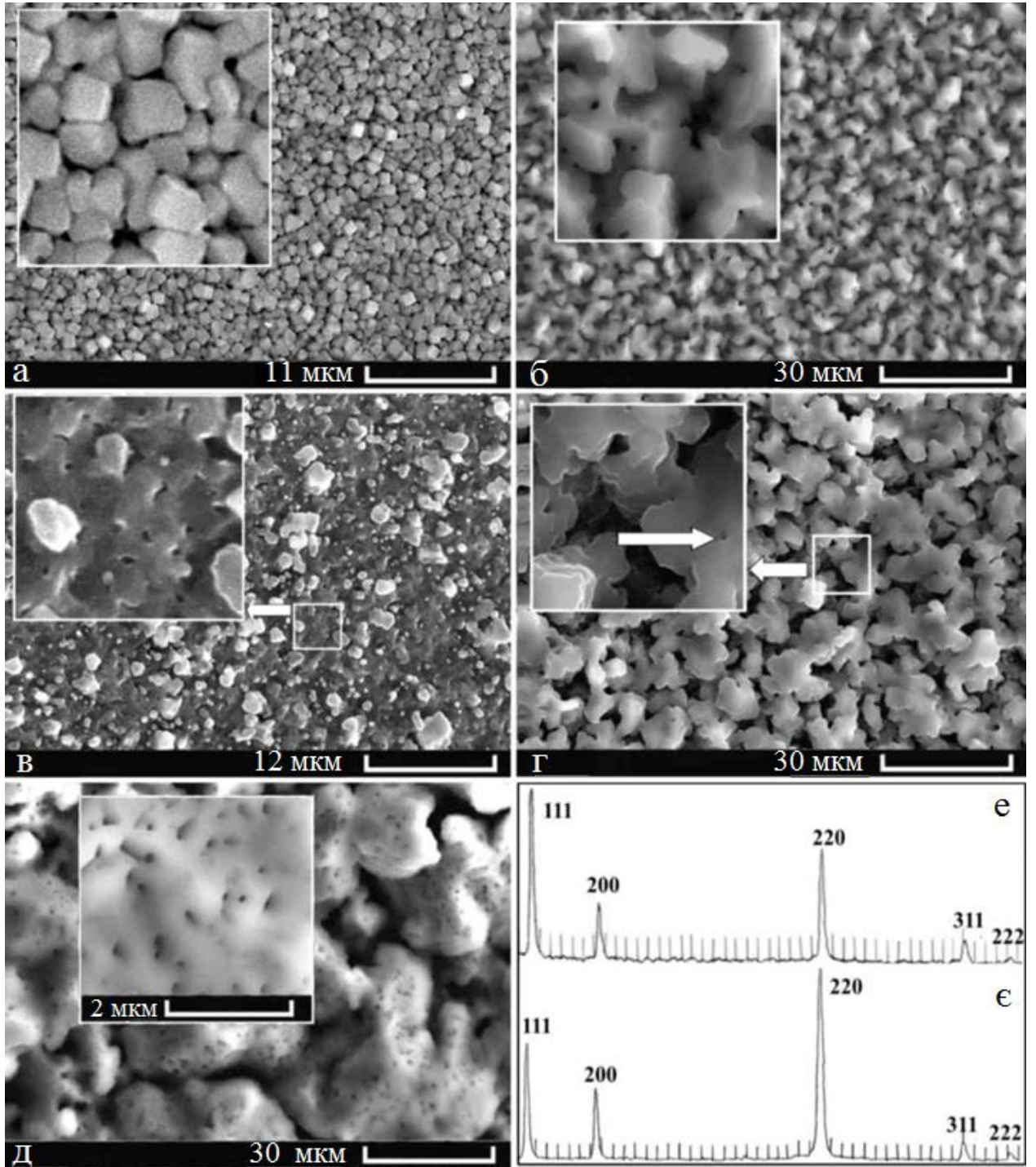


Рис. 6.12. Мікроструктура конденсатів Al, сформованих на основі структурної та польової селективності при $P_{Ar} = 1$ Па: а – $P_w = 1,8$ Вт; б – $P_w = 2,4$ Вт; в – $P_w = 3,4$ Вт; г – $P_w = 10,4$ Вт; д – $P_w = 72$ Вт; е, ε – рентгенівські дифрактограми від структур, наведених відповідно на рис. 6.11г, д

До числа важливих особливостей структури, представленої на рис. 6.12в, необхідно також віднести появу ознак випереджаючого росту окремих виступаючих частин конденсату на підставі польовий селективності, причому ця тенденція посилюється при подальшому підвищенні потужності розряду до 10,4 Вт. Так, основною причиною формування на мезопористому шарі розвиненої макропористої структури, представленої на рис. 6.12г є польова селективність. Підставою для такого твердження є відсутність кристалічної огранки і досить виражена стовпчаста структури. Поряд з цим, підвищення потужності розряду до 72 Вт спричиняє формування структури, основою якої є відносно великі (до 40 мкм) слабо пов'язані один з одним мезопористі полікристали (рис. 6.12д). Можна припустити, що подібні структури формуються за рахунок об'єднання макропористих фрагментів при переході до зазначеного раніше нормального росту кристалів. В цьому випадку роль польової селективності обмежується укрупненням полікристалів.

Відмінною особливістю прояву польовий селективності також є посилення росту кристалів у напрямку [011] (рис. 6.12е, є).

На закінчення необхідно відзначити, що наведений в роботі ряд мікроструктур далеко не відображає всі можливості самоорганізованих іонних розпилювачів у вигляді НПС. Комбінуючи в певній послідовності структурну й польову селективність при запрограмованій зміні умов стаціонарності, можна виконати поатомне збирання необмеженого спектра архітектурних форм, у тому числі й досить затребуваних нанорозмірних систем. З цієї точки зору НПС можуть стати важливою ланкою в розвитку нового нанотехнологічного спрямування.

6.1.3. Систематизація закономірностей росту пористих структур Al

З метою систематизації в цьому підрозділі розглядаються закономірності росту пористих структур алюмінію залежно від потужності розряду й тиску робочого газу. Так, встановлено, що практично при всіх використовуваних у

роботі технологічних параметрах зародження конденсату відбувається з добре вираженою аксіально-симетричною текстурою, при якій площина (111) Al паралельна поверхні підкладки. Оскільки площина (111) для ГЦК-кристалів найбільш щільно упакована атомами, енергія зв'язку шару, який примикає безпосередньо до підкладки, приймає максимальне значення, що відповідає мінімальній вільній енергії межі розділу конденсат-підкладка.

Специфіка другого етапу достатньо тривалої конденсації (до ~ 9 годин) в значній мірі залежить від потужності розряду P_w і тиску робочого газу P_{Ar} . При цьому прояв польової селективності слід очікувати при підвищених потужностях розряду й зниженому тиску робочого газу. Тому систематизація структурних форм конденсатів алюмінію, отриманих у серії експериментів при $P_w = 1,8-73$ Вт і підвищених тисках робочого газу $P_{Ar} = 15-25$ Па, дозволила виявити, принаймні, три зони в зазначених інтервалах технологічних параметрів (рис. 6.13).

У зоні I відбувається формування системи огранених і слабо зв'язаних один з одним кристалів з габітусами на основі кристалографічних площин, споріднених (210) (рис. 6.13, Ia – Ig). Причини формування системи кристалів з характерними габітусами базуються на максимально міцних хімічних зв'язках атомів, що знаходяться в положенні адатомів на площинах типу (210).

З оцінок енергії зв'язку в табл. 6.1 випливає висновок про те, що мінімізація вільної енергії у випадку достатньо малих пересичень повинна супроводжуватися забудовою площин типу (210). Нагромадження слабо зв'язаних один з одним кристалів формується за рахунок циклічних процесів, які спостерігаються поблизу термодинамічної рівноваги.

Вони складаються з таких повторюваних етапів:

- зародження й зрощування кристалів без участі добре вираженої коалесценції;
- утворення областей з від'ємною кривизною в місцях зрощування кристалів; в подальшому області зрощування, відповідно до ефекту Гіббса-Томсона, можна розглядати як сукупність активних центрів для закріплення адатомів за допомогою підвищених енергій хімічних зв'язків;

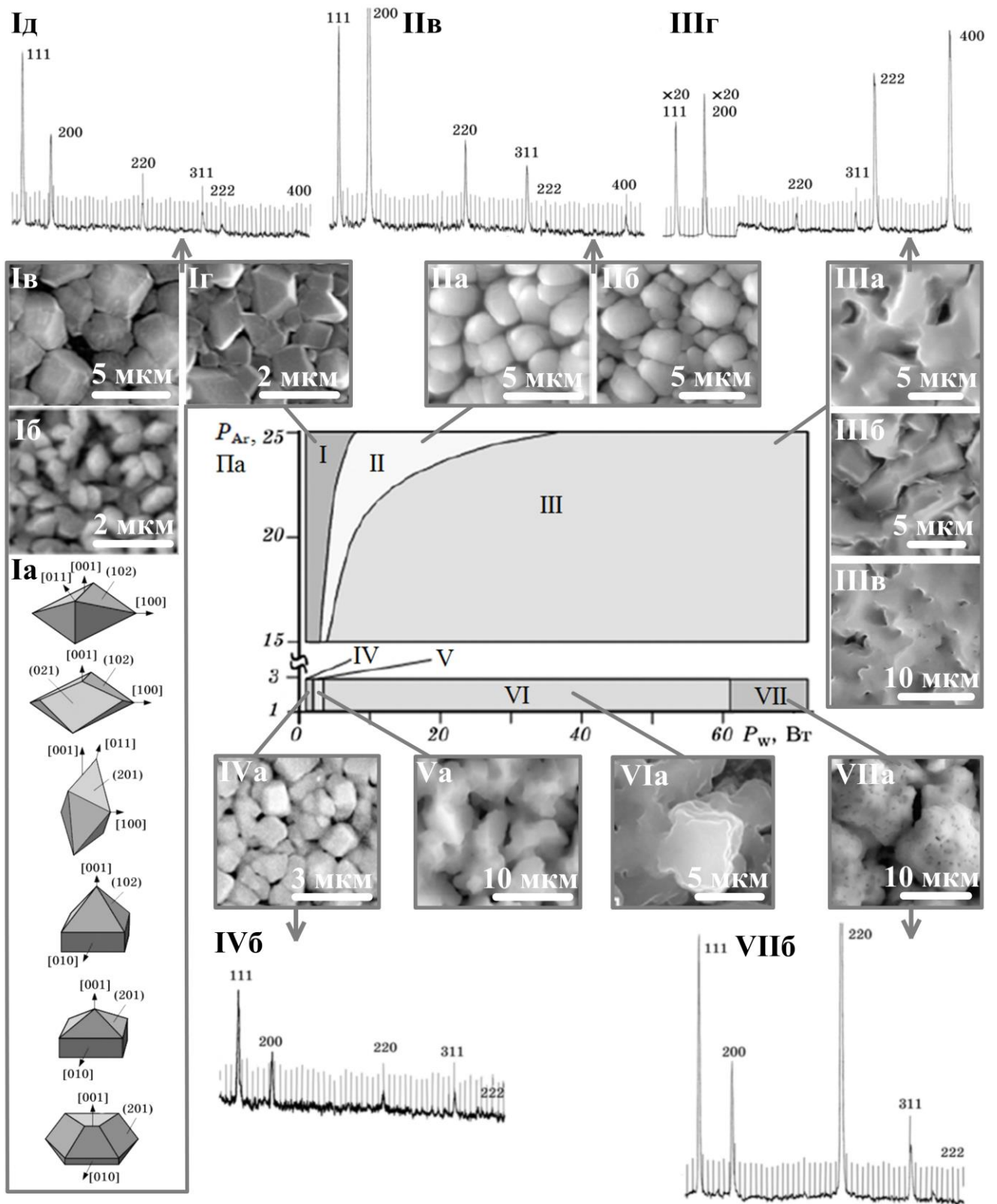


Рис. 6.13. Зони, що відповідають за формування різних структурних форм конденсатів алюмінію залежно від P_w і P_{Ar} (табл. 6.2), відповідні морфології поверхні, габітуси кристалів, РЕМ-зображення та рентгенівські дифрактограми (інтенсивність відбиттів 111 і 200 для зони III зменшена в 20 разів)

Таблиця 6.2 – Технологічні параметри структур, зображених на рис. 6.1

№	Iб	Iв	Iг	IIа	IIб	IIIа	IIIб	IIIв	IVа	Vа	VIа	VIIа
P_w	1,8	9	6,4	3 – 4,8	8	4,7	10,9	70	1,8	2,4	3,4	72
P_{Ar}	15 – 20	20	25	15 – 20	25	15	20	25	1	1 – 2,5	1	1 – 3

- переорієнтація обмежених потоків конденсованої речовини в місця зрощування кристалів. Такий процес пригнічує ріст кристалів, що стикаються, а також може визначати повторну гомонуклеацію нових структурних фрагментів.

Набір технологічних параметрів, що складають зону II, визначає перехід від пошарового росту кристалів до нормального. Так, кристали, сформовані в технологічних умовах цієї зони, або мають слабо виражену огранку, або приймають округлі форми (рис. 6.13, IIа, IIб).

Подібна зміна механізму структуроутворення пояснюється зниженням пересичення при переході із зони I в зону II. Відповідне наближення до рівноваги базується на тому, що зниження тиску робочого газу, з одного боку, знижує зворотний дифузний потік конденсованого речовини, а з іншого – підвищує енергію частинок, які впливають на ростову поверхню. При підвищенні потужності розряду одночасно зростають кількість розпиленої речовини і температура ростової поверхні. Ці фактори окремо змінюють пересичення в протилежних напрямках. Порівняльний аналіз структур зон I й II вказує на домінуючий внесок у зміну пересичення підвищення температури поверхні.

Оскільки енергія $E_{(210)}$ при пошаровому зростанні ГЦК-кристалів є максимально можливою (табл. 6.1), зменшення пересичення при переході із зони I в зону II неминуче повинно привести до зниження вільної поверхневої енергії за допомогою трансформації форми кристалів. Таке зниження, перш за все, обумовлено істотним зменшенням повної поверхні кулястих кристалів у порівнянні з кристалами, що мають огранювання. Розрахунки поверхонь кристалів з однаковими об'ємами вказують на те, що площа ограненого кристала, представленого на рис. 6.13, Ia приблизно в два рази більше площі кристалів кулястої форми. З іншого боку, ребра й вершини огранених кристалів містять значну кількість розірваних хімічних зв'язків, що також підвищує їх вільну

енергію. Поряд з цим, перехід до округлих форм кристалів супроводжується трансформацією атомно-гладкої поверхні в атомно-шорстку. Такий процес можливий при підвищенні температури ростової поверхні. У цьому випадку багато атомів залишають торець моносходинок росту, залишаючи в ній пару сусідніх зламів протилежного знаку. Покинувши моносходинок, атом, як правило, знаходиться в адсорбованому стані, або приєднується до моносходинок в іншому місці. У результаті багаторазових подібних переходів моносходинок перестає бути прямолінійною, а ростова поверхня перетворюється в атомно-шорстку [123]. Важливо підкреслити, що при певному співвідношенні ентропійної й енергетичної складових лінійної вільної енергії α_i моносходинок росту такий процес може бути енергетично вигідним. Так, у загальному випадку $\alpha_i = U_i - T \cdot S$, де U_i – повна енергія моносходинок, S – ентропія. А оскільки, як зазначалось в роботі раніше, перехід до атомно-шорсткої поверхні супроводжується обертанням у нуль α_i , то це можливо при суттєвому підвищенні ентропійної складової й при відносно малих значеннях U_i . В спрощеному розгорнутому вигляді α_i , можна представити формулою (6.3), звідки випливає, що зниження α_i до нульового значення можливо при підвищенні T і зниженні E_l . Такі зміни зазначених параметрів є цілком реальними при підвищенні потужності розряду. Вплив більш високоенергетичної плазми на ростову поверхню не тільки підвищує її температуру, але й спричиняє зниження енергії хімічних зв'язків до ефективного значення. Тоді збільшення енергії при появі одного зламу можна представити у вигляді $E_l = E_d - \Delta E$, де E_d – збільшення енергії при появі на моносходинокці одного вигину у відсутності впливу плазми, ΔE – випадковий від'ємник. Необхідно відзначити, що зниження E_d до ефективного значення E_l засноване на передачі енергії атомам сходинок від частинок плазми і визначає мінімізацію вільної енергії тільки моносходинок росту. Питома вільна енергія атомно-шорсткої поверхні вище, ніж атомно-гладкої, але загальний баланс вільної енергії при переході до округлих форм кристалів спричиняє її подальшу мінімізацію.

Таким чином, перехід від атомно-гладкої до атомно-шорсткої поверхні супроводжується зниженням хімічного потенціалу структурних фрагментів. Цей

висновок підтверджується в роботі [220], авторами якої показано, що при однакових об'ємах хімічний потенціал куполоподібних кристалів менше, ніж хімічний потенціал огранених кристалів.

Звертає на себе увагу значна протяжність перехідної зони II, яку можна пояснити самоузгодженою зміною концентрації розпилених атомів n_0 і температури плазми T_p при варіюванні P_w і P_{Ar} . При цьому такий визначальний технологічний параметр як пересичення ζ в зоні II не зазнає істотних змін. Для доказу цього припущення був проведений аналіз системи рівнянь (3.6), (3.12) методом фазової площини для умов на рис. 6.4 та $s/S = 1/2$, $T_p = 5050 - 6000$ К, $n_0 = 10^{12} - 10^{14}$ м⁻³, водночас фазові портрети мали єдину особливу точку типу «стійкий вузол», для якої показники Ляпунова $\lambda_1 = -2,23 \cdot 10^5$ та $\lambda_2 = -1,5 \cdot 10^6$, а координати змінювались в межах $T = 798 - 898$ К, $\zeta = 1,6 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-2}$. Таким чином, можливий варіант самоузгодженого зменшення концентрації розпилених атомів на вході в порожнистий катод n_0 (рис. 2.6) і температури плазми T_p , при якому пересичення ζ зберігається приблизно на одному рівні.

При технологічних параметрах зони III за рахунок стикування й зрошування спочатку незв'язаних кристалів формуються пористі утворення (рис. 6.13, IIIа – IIIв). Їх поетапний ріст розглянутий в підрозділі 6.1.1. Поряд з цим, у міру переходу із зони I в зону III спостерігається посилення текстури, при якій (111) Al і (200) Al паралельні поверхні підкладки. Цей висновок ґрунтується на аналізі рентгенограм, отриманих від конденсатів трьох перших зон (рис. 6.13, Id, IIв, IIIг). Така еволюція текстури зростання пояснюється збереженням зазначеної раніше текстури зародження ((111) Al паралельна поверхні підкладки), а також переважним ростом нових кристалів у напрямку (001). При цьому, найбільш ймовірно, в якості ростової поверхні переважно виступають площини, споріднені (210). Схематично модель такого росту представлена на рис. 6.14.

При використанні відносно низьких тисків робочого газу ($\sim 1 - 3$ Па) і варіюванні потужності розряду в межах від 1,8 до 72 Вт існує принаймні ще чотири набори технологічних параметрів (рис. 6.13), яким відповідають зони формування конденсатів з характерними ознаками структурних станів.

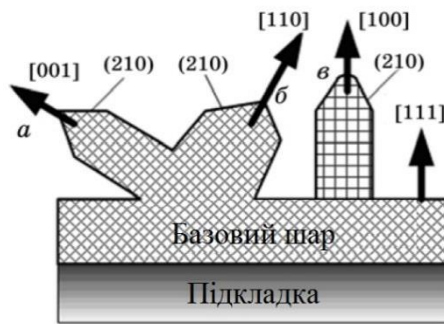


Рис. 6.14. Модель росту конденсатів Al в технологічних умовах зон II й III

Перш за все, при переході із зони IV в зону VII добре проглядається поступове збільшення структурних фрагментів (рис. 6.13). При використанні гранично малих потужностей розряду (1,8 – 2 Вт) зони IV механізм формування конденсатів приблизно відповідає механізму структуроутворення зони I. Такий збіг обумовлений тим, що в обох випадках процес структуроутворення базується на структурній селективності. Поряд з цим, огранка кристалів, отриманих у зоні IV, менш виражена, що скоріш за все пов'язано з бомбардуванням ростової поверхні іонами з більш високими енергіями [53]. Механізм формування пористих лабіринтових структур при використанні технологічних параметрів зони V можна пояснити злиттям різноспрямовано зростаючих кристалів [53]. При цьому в зоні V ще проглядається огранка структурних фрагментів, і не відзначені якісь ознаки прояву польової селективності.

До числа важливих особливостей структур, які формуються в технологічних умовах досить широкої зони VI, необхідно віднести "витягування" структурних фрагментів у напрямку, перпендикулярному поверхні підкладки. Можна припустити, що така переважна орієнтація росту обумовлена проявом польової селективності. Почасти це припущення підтверджується відсутністю огранки кристалів, що, на відміну від зони V, свідчить про неможливість прояву структурної селективності за допомогою переважної забудови тієї чи іншої кристалографічної площини. Поряд з цим, зрощення кристалів, які знаходяться поруч, неминуче спричиняє появу пор, поверхня яких має переважну від'ємну кривизну. У зв'язку з цим, відповідно до ефекту Гіббса-Томсона, внутрішня

поверхня пор має більш низький хімічний потенціал, що є причиною їх прискореного заростання.

При підвищенні потужності розряду до 72 Вт або при переході в зону VII спостерігається формування відносно великих і слабо пов'язаних один з одним мезопористих полікристалів (рис. 6.13, VIIa). Подібні структури повинні формуватися за рахунок зрощування значної кількості поруч зростаючих витягнутих полем кристалів. Необхідно також відзначити, що в міру переходу із зони VI в зону VII відбувається посилення текстури росту, при якій напрямок [011] кристалів Al перпендикулярний поверхні підкладки (рис. 6.13, VIIб) [53].

6.2. Самозбирання конденсатів Al із замкненою пористістю

В цій частині дисертаційної роботи досліджується випадок формування пористих структур Al із замкненим характером пор на відколах (001) KCl в НПС при тиску аргону 3 – 10 Па й потужності розряду 5,8 – 6 Вт.

На основі просвічувальної електронної мікроскопії та дифракції швидких електронів встановлено, що при використанні тиску робочого газу понад 2,5 – 4 Па й потужності розряду 5,8 Вт процес зародження відбувається рівномірно по всій поверхні у відсутності етапів нуклеації окремих надкритичних зародків і подальшої їх коалесценції. При цьому звертає на себе увагу факт формування нанокристалічної структури (рис. 6.15a), стійкої до рекристалізаційних процесів при впливі електронного пучка. Подібна специфіка зародження конденсату обумовлена попередніми впливом плазми на (100) KCl, що спричиняє формування розвинутої системи аніонних вакансій (Cl^-).

У свою чергу ці дефекти є енергетично вигідні центри закріплення адатомів [123,351]. У випадку гранично малих пересичень конденсація речовини обмежується єдино можливим варіантом вбудовування адатомів в аніонні вакансії KCl. При цьому пара "конденсований атом–вакансія" стає настільки стійкою, що може розглядатися як закритичний зародок нової фази. По суті, створення розвиненої системи дефектів на поверхні KCl трансформує механізми зародження

згідно Фольмера-Вебера на механізми, які наближено відповідають умовам Странскі-Крастанова або Франка-ван дер Мерве. Різниця полягає в тому, що в останніх двох варіантах, як правило, використовується атомно-гладка поверхня монокристалічної підкладки з мінімальною кількістю точкових дефектів, а в нашому випадку під дією плазми формується настільки значна густина вакансій Cl^- , що, по суті, перетворює поверхню KCl в атомно-шорстку. У свою чергу, жорстке поатомне закріплення на атомно-шорсткій поверхні, у силу відмінності між параметрами кристалічної решітки KCl і Al , також спричиняє формування новоствореної атомно-шорсткої ростової поверхні. Очевидно, з підвищенням товщини конденсатів з'являється можливість переходу до більш рівноважної формі конденсату, що проявляє себе в гомонуклеації й рості кристалів відносно збільшених розмірів (рис. 6.15б). Важливо також підкреслити, що тенденція щодо укрупнення окремих кристалів зберігається на наступних етапах конденсації (рис. 6.15в, г), що є першою ознакою прояву селективних процесів.

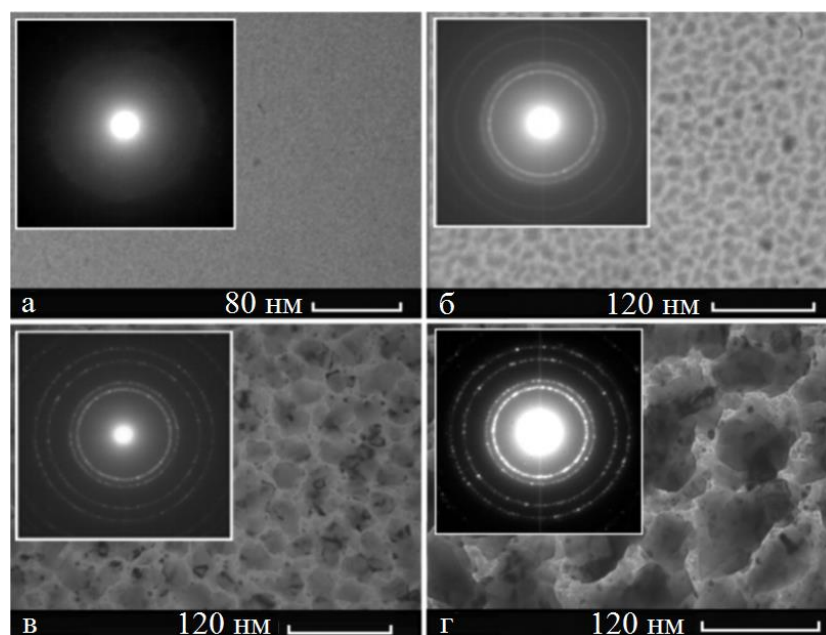


Рис. 6.15. Початковий етап зародження й росту конденсату при $P_w = 5,8$ Вт і $P_{Ar} = 3$ Па: а – час осадження 60 с; б – час осадження 80 с; в – час осадження 150 с; г – час осадження 300 с

Достатньо тривала конденсація приводить до різних форм прояву просторово розподіленої селективності. Так, на підставі РЕМ-досліджень встановлено, що в міру нарощування конденсату на поверхні базового шару спостерігається поступовий перехід до вибіркового росту огранених кристалів (рис. 6.16а, б). Очевидно, випереджаючий ріст окремих огранених кристалів обумовлений високою енергією хімічних зв'язків для атомів, що знаходяться на вигинах моносходинок росту [123]. В підрозділі 6.1 цієї роботи встановлено, що в цьому випадку основну роль у формуванні габітусів виконують кристалографічні площини, споріднені (210). Тобто при закріпленні атомів у положеннях адатому на (210) ГЦК-металів реалізуються найбільш міцні хімічні зв'язки.

Перший етап росту завершується формування огранених кристалів розміром декілька мікрометрів (рис. 6.16б).

У міру росту кристалів над їх виступаючими частинами з'являється підвищене значення напруженості електричного поля, що сприяє переходу від структурної до домінуючої польової селективності (рис. 6.16в). На певному етапі "витягування" кристалів електричним полем відбувається їх взаємний контакт, і, як наслідок, виникають області ростової поверхні з від'ємною кривизною (рис. 6.16г). Одночасно зі змінами, які водночас відбуваються, у морфології поверхні спостерігається перехід від пошарового росту кристалів до нормального, тобто до вбудовування атомів в атомно-шорстку поверхню. Подібний механізм поатомного збирання проявляє себе в поступовому розмитті кристалічної огранки (рис. 6.16в, г) і впливає з умови подальшого зниження пересичення при підвищенні критичної енергії зв'язку і її відповідному переміщені в діапазон енергій зв'язку на атомно-шорсткій поверхні. Вище з'ясовано, що така зміна механізму структуроутворення супроводжується обертанням у нуль лінійної вільної енергії моносходинок росту на площині (210).

При витягуванні електричним полем виступаючих частин конденсату фокусування полем потоку іонів спричиняє не тільки їх прискорений ріст, а й розігрів верхівок цих структурних фрагментів, що пригнічує польову селективність.

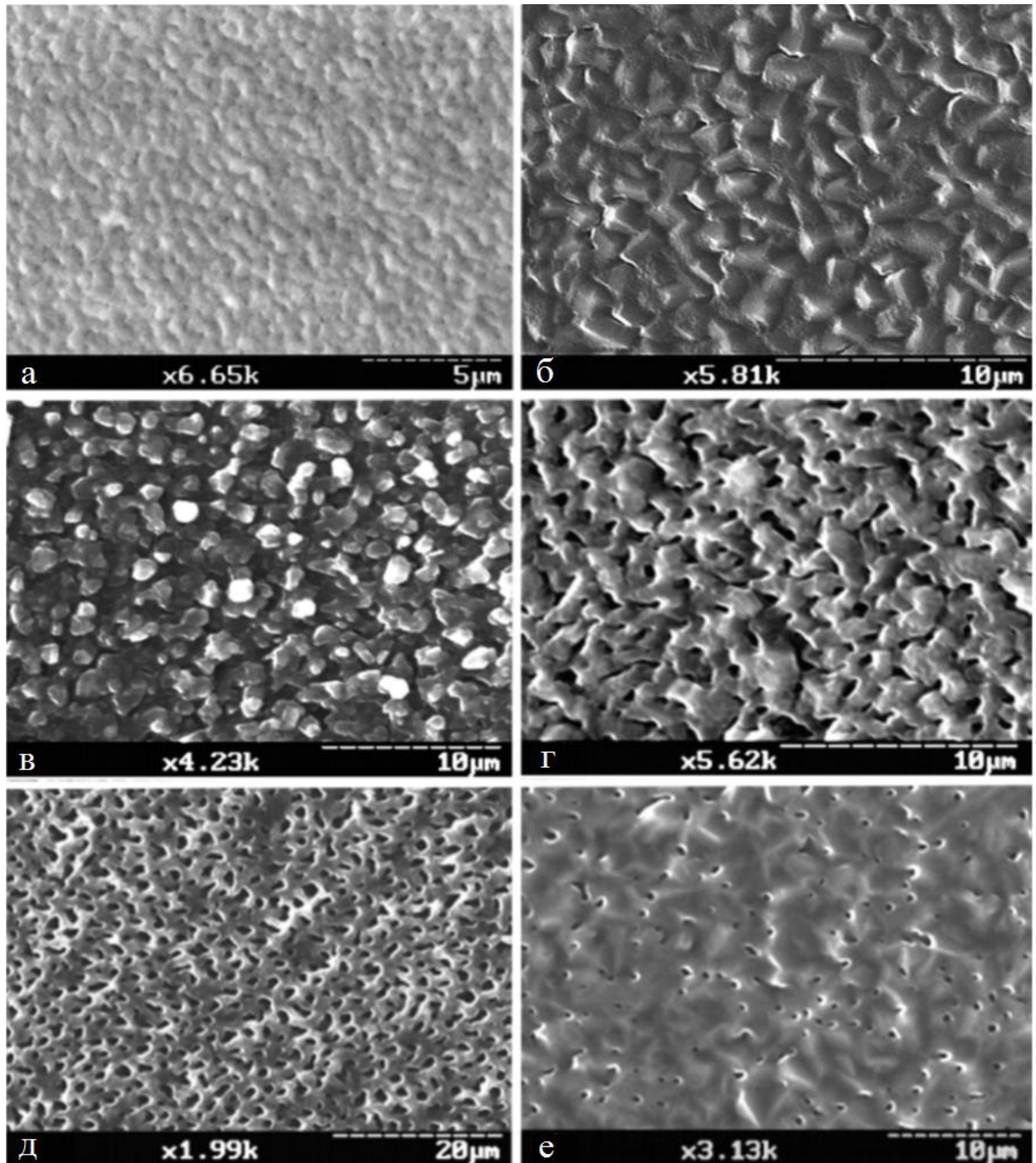


Рис. 6.16. Морфологія поверхні конденсатів Al, отриманих при $P_w = 5,8$ Вт, $P_{Ar} = 3$ Па й протягом такого часу осадження: а – 0,5 год; б – 2 год; в – 4 год; г – 5 год; д – 7 год; е – 9 год

Таким чином, взаємозалежність між польовою селективністю та розігрівом верхівок структурних фрагментів може привести до самоорганізації їх однакової висоти [47]. Щоб це довести, розглянемо спрощену модель виступаючого структурного фрагменту у вигляді суми об'єму сферичного сегменту на верхівці та об'єму циліндричної "ніжки" (рис. 6.17а).

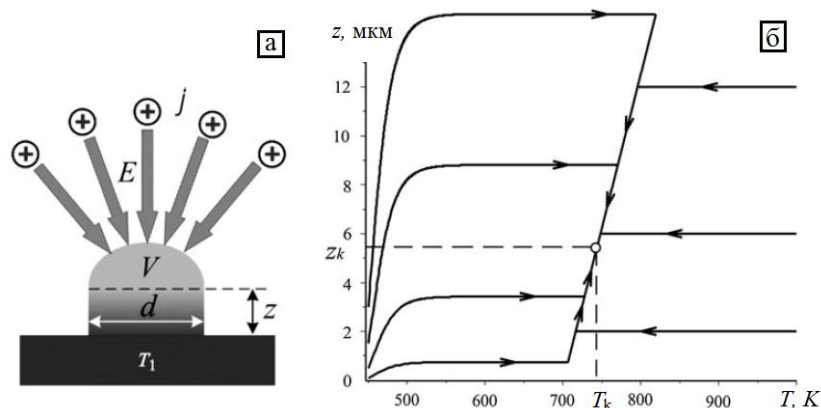


Рис. 6.17. Спрощена модель виступаючого структурного фрагменту (а) та фазовий портрет (б) системи рівнянь (6.4), (6.5), побудований при таких параметрах: $\Omega_c = 1,6 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$, $d = 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, $\omega = 10^7 \text{ Дж}^{-1}\text{с}^{-1}$, $\lambda E = 10^{-10} \text{ Па}$, $E_d = 0,3 \text{ еВ}$, $c = 0,2 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}\text{К}^{-1}$, $\theta = 0,95$, $\chi = 5,000 \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1}\text{м}^{-2}$, $\eta = 23 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$, $T_1 = 700 \text{ К}$, $T_2 = 39,000 \text{ К}$. Особлива точка відповідає $T_k = 743 \text{ К}$, $z_k = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Показники Ляпунова для особливої точки складають $\lambda_1 = -8,6 \cdot 10^{-22} (\rightarrow 0)$ та $\lambda_2 = -2,1 \cdot 10^7$

Подібна модель розвинута в цій дисертаційній роботі в розділі 5.1, і її сутність полягає у взаємній залежності висоти циліндричної частини z та температури верхівки T , які змінюються в часі відповідно до такої системи диференціальних рівнянь:

$$\dot{z} = \frac{4\Omega_c}{\pi d^2} \omega k_B T \left(\frac{\lambda E_e \exp\left(\frac{E_d}{k_B T}\right)}{A(T)} - 1 \right), \quad (6.4)$$

$$\dot{T} = \frac{1}{c} \left(\theta \chi (T_2 - T) - \frac{\eta}{z} (T - T_1) \right), \quad (6.5)$$

де d – діаметр структурного фрагменту й всі інші параметри як прийнято у розділі 5.1.

Існування стійкої особливої точки на фазовому портреті (рис. 6.17б) дозволяє зробити висновок про те, що при рівних діаметрах d спостерігається самоорганізація рівних висот z_k . У дійсних структурних фрагментів поперечні перерізи різні, тому значення z_k може відрізнятися для різних фрагментів.

По завершенню другого етапу росту припиняється ріст структурних фрагментів перпендикулярно поверхні підкладки.

При подальшому тривалому осадженні виконується умова $z_k = const$. Тому речовина конденсується на бічні сторони верхівок виступаючих структурних фрагментів. У результаті відбувається взаємне зрощування верхівок (рис. 6.16г).

Як правило, в областях зрощування спостерігається від'ємна кривизна поверхні. Тому важливу роль у подальшому формуванні конденсату починає відігравати ефект Гіббса-Томсона, який забезпечує селективну конденсацію речовини в отворах з від'ємною кривизною згідно співвідношення (5.10). Вплив ефекту Гіббса-Томсона на структуроутворення підтверджується поступовим затягуванням та округленням отворів (рис. 6.16г-е).

Оскільки в міру заростання отворів кількість речовини, яка витрачається на цей процес, прямує до мінімуму, пересичення у сусідніх областях зростає. У свою чергу, зростання пересичення сприяє зворотному переходу від атомно-шорсткої поверхні до атомно-гладкої, що проявляє себе в появі на поверхні росту огранки (рис. 6.16е). Це служить ознакою завершення третього етапу росту. Процес переходу між формуванням ограних та округлих кристалів детально описаний в підрозділі 6.1.1.

При цьому співставлення структур, представлених на рис. 6.16г та е, вказує на циклічність процесу структуроутворення. У зв'язку з цим необхідно відзначити, що поява циклічності в нашому випадку є цілком передбачуваним результатом, оскільки вона заснована на періодичності зміни технологічних умов

конденсації поблизу рівноваги. Викладений механізм структуроутворення дозволяє висунути припущення про те, що внутрішня частина конденсату містить значну кількість пор. Для перевірки цього припущення були додатково досліджені за допомогою РЕМ злами конденсатів (рис. 6.18), отриманих протягом 60 годин при плавному зменшенні тиску робочого газу від 10 до 4 Па й $P_w = 6$ Вт. Представлене РЕМ-зображення (рис. 6.18а) повністю підтверджує, що у внутрішній частині конденсату існує розвинута система пор. При цьому спостерігається тенденція до формування більш витягнутих пор при зниженні тиску аргону. Це вказує на посилення польової селективності при зниженні тиску робочого газу. Найбільш ймовірно, це пов'язано з тим, що при збільшенні довжини вільного пробігу осаджуваних іонів зміна їх траєкторій руху під дією електричного поля відбувається більш ефективно. Звертає на себе увагу той факт, що переважна частина пор нагадує витягнуті еліпсоїди обертання. Можна припустити, що подібні округлі форми є наслідком перебудови пор, які спочатку мають довільну форму. Це можна пояснити мінімізацією поверхневої енергії пор, яка відбувається протягом усього технологічного процесу при розігріві сформованого пористого шару плазмою, що з ним контактує.

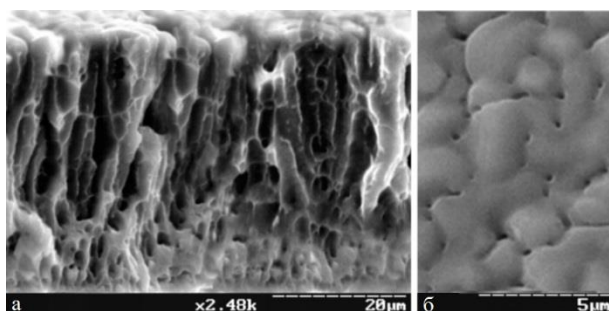


Рис. 6.18. Структура шарів Al, отриманих протягом 60 годин при $P_w = 6$ Вт і $P_{Ar} = 4 - 10$ Па: а – поперечний злам конденсату; б – морфологія ростової поверхні на завершальному етапі

Рентгеноструктурні дослідження показали, що формування пористих конденсатів Al супроводжується добре вираженою текстурою, при якій кристалографічні площини (111) та (200) паралельні поверхні підкладки (рис.

6.19). В той же час параметри ґратки добре узгоджуються із відповідними параметрами об'ємних непористих зразків.

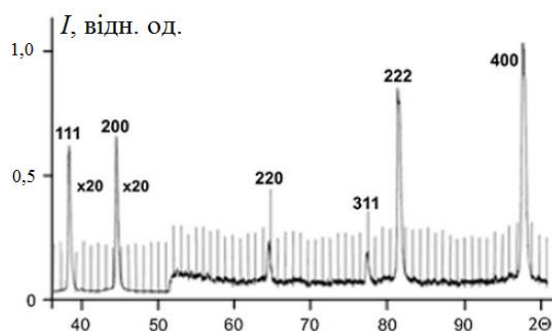


Рис. 6.19. Рентгенівська дифрактограма від пористих конденсатів Al (відбиття (111) та (200) зменшені у 20 разів)

6.3. Самозбирання пористих конденсатів Ti

В цій частині дисертаційної роботи досліджуються механізми структуроутворення низькорозмірних пористих систем титану в квазірівноважних умовах, виходячи з різної швидкості росту локальних областей ростової поверхні й самоузгоджених змін її структурно-морфологічних характеристик. Конденсація титану проводилася за такою ж методикою, що й конденсати алюмінію в підрозділі 6.2, за допомогою НПС на підкладки двох видів – зі скла та відколи KCl (001). При цьому вся серія експериментів проводилася при тиску робочого газу 3 – 22 Па й потужності розряду 4,5 – 7 Вт. Оскільки титан при конденсації проявляє високу хімічну активність, було приділено особливу увагу граничній мінімізації парціальних тисків хімічно активних залишкових газів.

Перш за все необхідно відмітити, що скляні підкладки та відколи KCl характеризуються різною теплопровідністю. Тому можна очікувати, що погіршення тепловідведення від конденсату через підкладку при використанні скла буде сприяти наближенню умов конденсації до рівноважних. Це можна оцінити на основі математичної моделі самоорганізації малих пересичень в НПС, яка розвинута в цій роботі в розділі 3.1. Так, на основі рівнянь (3.6), (3.12) були побудовані фазові портрети (рис. 6.20) для двох прийнятих типів підкладок,

наявність стійкої особливої точки на яких характеризує стаціонарний режим роботи і доводить самоорганізацію умов конденсації. При цьому числові значення координат особливої точки демонструють різну ступінь близькості до рівноваги: так, для скляної підкладки внаслідок меншого значення коефіцієнту теплопровідності η стаціонарні температура конденсації вища, а пересичення нижче, ніж для відколів КСІ.

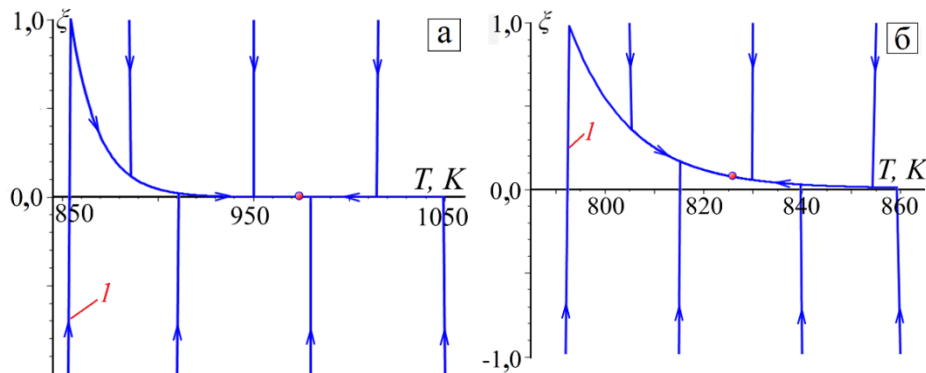


Рис. 6.20. Фазові портрети системи рівнянь (3.6), (3.12), що характеризують конденсацію парів титану на два типи підкладок, при: $s/S = 0,5$, $D = 10 \text{ м}^2\text{с}^{-1}$, $E_d = 0,1019 \text{ еВ}$, $d = 0,001 \text{ м}$, $\lambda = 0,01 \text{ м}$, $\delta = 0,001 \text{ м}$, $\tau = 10^{-9} \text{ с}$, $n_0 = 10^9 \text{ м}^{-3}$, $\theta = 0,95$, $\chi = 95 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$, $T_2 = 5000 \text{ К}$, $T_0 = 600 \text{ К}$, $c = 3\cdot 10^{-3} \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}\text{К}^{-1}$, а також: а – підкладка зі скла, $\eta = 1,005 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$; б – підкладка (001) КСІ, $\eta = 1,675 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$. Координати особливої точки: а – $T = 963 \text{ К}$, $\xi = 8,4\cdot 10^{-4}$; б – $T = 893 \text{ К}$, $\xi = 7,9\cdot 10^{-2}$. Показники Ляпунова для особливої точки складають: а – $\lambda_1 = -3,65\cdot 10^5$ та $\lambda_2 = -1,00\cdot 10^9$; б – $\lambda_1 = -5,88\cdot 10^5$ та $\lambda_2 = -1,00\cdot 10^9$

При аналізі системи рівнянь (3.6) і (3.12) і побудові фазових портретів використовувались фізично обґрунтовані числові значення параметрів, які властиві стану плазми в порожнистому катоді. Значення деяких параметрів легко можна знайти в літературі або виміряти. Але є параметри, оцінити які складніше. Зокрема, одним з найважливіших у моделі є параметр χ , який за фізичним змістом є добуток постійної Больцмана на потік плазми, що падає на ростову поверхню [50]. Для його оцінки прийнято, що в силу від'ємної кривизни порожнистого катода напруженість електричного поля біля ростової поверхні мала [316]. Тому

підведення енергії до ростової поверхні відбувається при впливі на неї потоку частинок плазми в умовах нехтувано малого прискорення іонів електричним полем. При цьому можна вважати, що тиск плазми всередині порожнистого катода P_p приблизно відповідає тиску аргону P_{Ar} у вакуумній камері. Тоді в наближенні ідеального газу тиск плазми всередині порожнистого катода $P_p = n_p k_B T_2 \approx P_{Ar}$ (n_p – сумарна концентрація атомів і іонів плазми), а $\chi \approx k_B n v_p = v_p P_{Ar} / T_2 \approx 95$ (Н / (м·с·К)) (v_p – середня швидкість руху атомів і іонів у плазмі).

Відзначимо, що при зміні потужності розряду P_w і (або) тиску робочого газу P_{Ar} відбуваються зміни параметрів плазми і швидкості розпилення речовини. Це спричиняє самоузгоджені зміни всіх параметрів роботи системи, за винятком геометричних. Встановлення закономірностей таких змін є надзвичайно складною задачею. Проте, проведені в цій роботі експерименти по конденсації Ti, Al та Cu свідчать про те, що при зміні P_{Ar} і P_w в певному інтервалі можна приблизно отримати однакову структуру конденсатів. Це можна пояснити тим, що підсумковий результат самоузгоджених змін технологічних параметрів не чинить істотний вплив на пересичення. Наприклад, підвищення потужності розряду спричиняє одночасне збільшення n і T , а також зменшення ефективної енергії десорбції, що може стабілізувати пересичення на певному рівні. Тому, щоб отримувати різні стаціонарні значення пересичення, у серії експериментів по Ti і використовуються різні матеріали підкладок. Таким чином, два прийняті типи підкладок згідно з поданими на рис. 6.20 фазовими портретами дозволяють конденсувати Ti при різних пересиченнях, використовуючи водночас однакові всі інші технологічні параметри.

На підставі ПЕМ-досліджень встановлено, що при $P_{Ar} = 3 - 22$ Па й $P_w = 5,1 - 7$ Вт початковий етап формування конденсатів на відколах KCl і скляних підкладках відбувається у вигляді однакових дрібнодисперсних непористих структур (рис. 6.21). Аналіз електронограми свідчить про ГЩУ кристалічну ґратку α -Ti конденсатів (рис. 6.21). Однаковий механізм структуроутворення на відколах KCl і склі обумовлений порівняно великими для обох випадків

початковими пересиченнями. Цей висновок впливає з особливостей змін найбільш реальних фазових траєкторій, позначених на рис. 6.20а, б цифрами 1. Аналіз цих фазових траєкторій показує, що в початковий момент часу роботи пристрою накопичення розпилюваної речовини над ростовою поверхнею випереджає її розігрів, що короткочасно підвищує початкове пересичення. При цих умовах зародження конденсатів відбувається при нехтувано малому впливі структури поверхні підкладки. Добре відомо, що вплив підкладки на процес структуроутворення відбувається в області слабких пересичень. Наприклад, епітаксціальний ріст виявляє себе в тому випадку, коли T перевищує деяке критичне значення, а осаджувані потоки досить слабкі [313,369]. В іншому випадку високих пересичень як правило, утворюється полікристалічна дрібнодисперсна структура незалежно від типу підкладок [312].

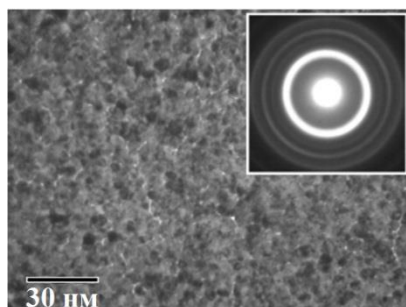


Рис. 6.21. Мікроструктура та електроннограма від конденсатів Ti, отриманих протягом часу осадження 300 с

Розглянемо механізми структуроутворення пористих низькорозмірних систем на скляних підкладках при подальшій конденсації Ti або в умовах самоорганізації критично малих пересичень. РЕМ-дослідження дозволили виявити зародження на базовому непористому шарі скупчень слабо зв'язаних між собою кластерів округлої форми (рис. 6.22а). Оскільки атомно-гладка ростова поверхня завжди складається з певної кристалографічної площини, кулясті форми кристалів свідчать про атомно-шорстку будову ростової поверхні. Докази такої будови поверхні округлених кристалів отримані на підставі досліджень в сканувальному тунельному мікроскопі в роботі [370].

Поряд з цим, атомно-шорстка поверхня завжди містить достатню кількість активних центрів, які рівномірно розташовані по всій поверхні. На цих активних центрах атоми реалізують хімічні зв'язки, енергія яких може перевищувати енергію хімічних зв'язків атомів, що знаходяться в положенні адатома на атомно-гладкій поверхні. Вбудовування атомів у ці активні центри спричиняє нормальний і рівномірний у всіх напрямках ріст кристалів [53].

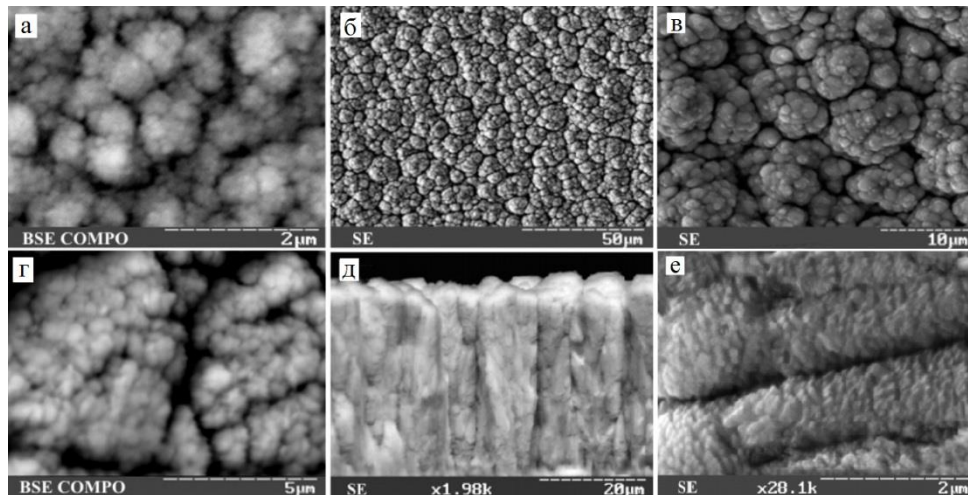


Рис. 6.22. РЕМ-дослідження поверхні конденсатів Ті, отриманих при $P_{Ar} = 10$ Па й $P_W = 5,8$ Вт на скляних підкладках: а, г – режим реєстрації відбитих електронів; б, в, д, е – режим реєстрації вторинних електронів; час осадження складав 2 год (а), 9 год (б-е); б, в, г – різні збільшення для одного зразку д, е – поперечні перерізи одного зразка при різних збільшеннях

Порівнюємо вільну енергію двох кристалів однакового об'єму, один з яких має кулясту форму, а інший кристалічну огранку. Тоді понад деякого критичного об'єму вільна енергія огранених кристалів буде вище вільної енергії округлих. Це експериментально й теоретично показано авторами роботи [220], де вивчалася кінетика росту огранених і куполоподібних кристалів германію на підкладці з кремнію. При цьому встановлено [220], що ограновані кристали менш стійкі й з часом розпадаються, а куполоподібні кристали продовжують рости. Це пов'язано, з одного боку, з тим, що площа ограненого кристалу істотно більша, ніж площа

кристалу сферичної форми того ж об'єму. І з іншого боку, на ребрах і вершинах огранених кристалів підвищена кількість розірваних хімічних зв'язків.

Визначальне значення в самозбиранні систем слабо зв'язаних неограних кластерів відіграють процеси, що відбуваються в місцях їх взаємного контакту. В підрозділі 4.2 ці процеси детально розглянуті для конденсатів Cu , сутність яких полягає у переорієнтації обмежених конденсованих потоків, що спричиняє стабілізацію форми і розмірів кластерів, відповідно до кривизни ростової поверхні. При цьому в області зрощуванні кластерів можливі два варіанти самозбирання: а) спостерігається поступове потовщення перешийка, який зв'язує кластери; б) на утворених активних центрах спостерігається вторинне зародкоутворення. При цьому, незалежно від цих варіантів, подальше формування конденсату супроводжується утворенням пор при одночасному посиленні польової селективності. Цей висновок підтверджується вивченням структури шарів Ti , отриманих протягом 9 годин при $P_{\text{Ar}} = 10$ Па й $P_{\text{W}} = 5,8$ Вт. Так дослідження поверхні цих шарів з використанням різних збільшень і режимів роботи РЕМ свідчать про те, що в міру продовження самозбирання змінюється масштаб структурних утворень при збереженні загального характеру морфології ростової поверхні (рис. 6.22а, в). Поряд з цим порівняльний аналіз структури поверхні конденсатів при різних збільшеннях (рис. 6.22б, в, г) дозволяє виявити особливості її будови, що нагадують принцип самоподібності фракталів. Певною мірою зроблене припущення підтверджується будовою поперечних зламів цих шарів. Так представлені на рис. 6.22д, е зображення зламів при різних збільшеннях свідчать про те, що вони також складаються зі слабо зв'язаних між собою нанорозмірних кластерів, які об'єднані в більш великі структурні елементи. Також необхідно відзначити, що авторами роботи [371] теоретично підтверджено фрактальна будова конденсатів Ti , структура яких представлена на рис. 6.22.

Додатково до електронно-мікроскопічних досліджень, було проведено енергодисперсний мікроаналіз та рентгеноструктурні дослідження отриманих конденсатів титану. В межах відносної чутливості рентгенівського

енергодисперсійного мікроаналізу, що складала 0,08%, домішки в шарах титану не було виявлено (рис. 6.23).

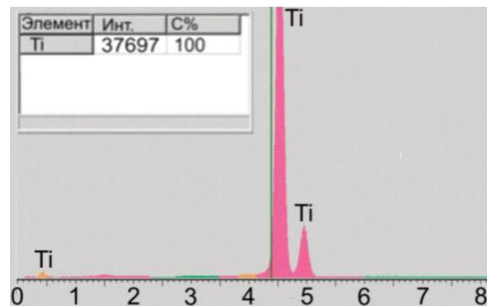


Рис. 6.23. Спектр характеристичного рентгенівського випромінювання, отриманий при опроміненні шарів титану електронами

На підставі рентгеноструктурних досліджень шарів титану й порівняльного аналізу інтенсивностей дифракційних максимумів з довідковими даними (рис. 6.24 та табл. 6.3) встановлено, що, незалежно від матеріалу підкладки, спостерігається текстура росту, при якій (002) Ti || поверхні підкладки.

Таблиця 6.3 – Значення міжплощинних відстаней d_{hkl} і відносних інтенсивностей I/I_{\max} дифракційних максимумів, обчислені на основі рентгенограм, що представлені на рис. 6.24, а також довідкові дані параметрів ґратки Ti

Довідкові дані [372]			Дані рис. 6.24а		Дані рис. 6.24б	
(hkl)	I/I_{\max} (%)	d_{hkl} (нм)	I/I_{\max} (%)	d_{hkl} (нм)	I/I_{\max} (%)	d_{hkl} (нм)
(100)	25	0,25550	30	0,25590		
(002)	30	0,23410	100	0,23470	100	0,23500
(101)	100	0,22430	7	0,22480	6	0,22490
(102)	13	0,17262	5	0,17285		
(110)	11	0,14753	1	0,14760		
(103)	11	0,13320	6	0,13325	5	0,13329
(200)	1	0,12776	1	0,12779		
(004)	1	0,11707	4	0,11709	6	0,11718

При цьому звертає на себе увагу посилення текстури росту конденсатів при одночасному розширенні дифракційних максимумів, які спостерігаються при зниженні тиску робочого газу від 10 до 4 Па (рис. 6.24а, б). Отже, перехід до утворення більш дисперсної структури супроводжується більш вираженою однаковою орієнтацією кристалографічних площин нанокристалів. Подібні структурні зміни, як показали РЕМ-дослідження, не чинять істотний вплив на будову конденсатів. Це може бути пов'язано з недостатньою роздільною здатністю РЕМ, яка не дозволяє зафіксувати малі зміни геометричних характеристик окремих кластерів.

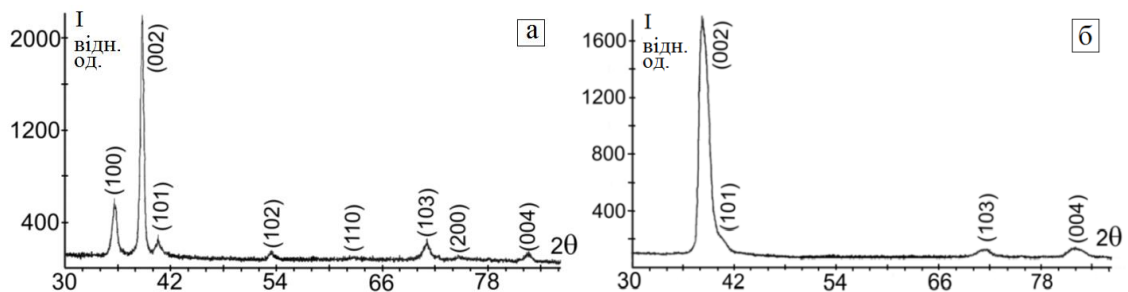


Рис. 6.24. Рентгенівські дифрактограми від конденсатів Ті, отриманих на скляних підкладках при $P_w = 5,8$ Вт: а – $P_{Ar} = 10$ Па; б – $P_{Ar} = 4$ Па

Розглянемо механізми структуроутворення конденсатів Ті на відколах КСІ. Вище відзначено, що початковий етап конденсації на відколах КСІ принципово не відрізняється від початкового етапу структуроутворення шарів на склі. Однак подальший ріст конденсату на КСІ носить якісно інший характер, пов'язаний з переходом до пошарового росту огранених слабо зв'язаних мікрочастин, які в своїй більшості мають однакові габітуси (рис. 6.25а). При цьому досить тривалий технологічний процес спричиняє повторне зародкоутворення, що визначає формування тривимірної пористої структури у вигляді нагромадження слабо зв'язаних мікрочастин (рис. 6.25б).

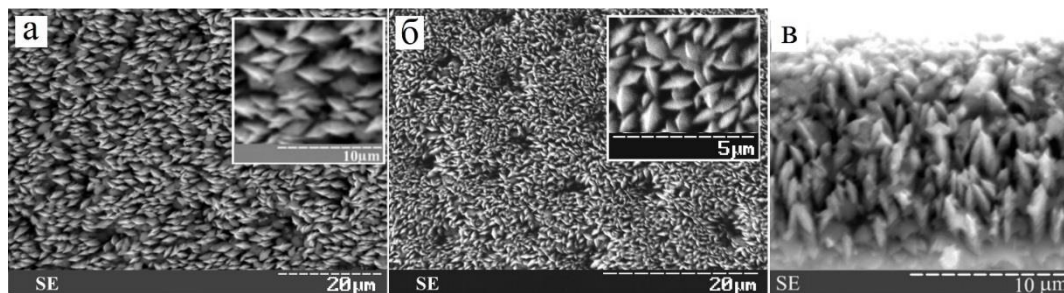


Рис. 6.25. РЕМ-дослідження поверхні конденсатів Ti, отриманих при $P_{Ar} = 10$ Па й $P_W = 4,5$ Вт (режим реєстрації вторинних електронів): а – час осадження 6 год; б – час осадження 9 год; в – поперечний переріз структури б

Такі зміни в самозбиранні визначаються зниженням температури ростової поверхні й відповідним підвищенням пересичення ζ , які були встановлені вище при побудові фазових портретів для двох типів підкладок (рис. 6.20). Отже, перехід від атомно-шорсткої до атомно-гладкої ростової поверхні при зміні підкладок пояснюється переходом від нормального до пошарового росту кристалів.

Для адатомів на кристалографічній площині (hkl) відповідна енергія хімічних зв'язків $E_{(hkl)}$ буде пропорційна кількості сусідніх атомів першого, другого й третього порядків Z_1 , Z_2 і Z_3 . З наведених у табл. 6.4 значень Z_1 , Z_2 і Z_3 випливає висновок про те, що $E_{(hkl)}$ приймають максимальні значення на кристалографічних площинах типу (101) або (110).

Таблиця 6.4 – Значення кількості сусідніх атомів першого, другого й третього порядків Z_1 , Z_2 і Z_3 для різних граней ГЦУ-кристалу [123]

Площина	(001)	(100)	(012)	(101)	(110)
Z_1, Z_2, Z_3	3, 3, 1	4, 4, 0	4, 2, 1	5, 2, 0	5, 2, 1

Отже, поблизу рівноваги зазначені типи кристалографічних площин повинні бути базовими при формуванні конденсату. Це висновок підтверджується ідентичністю габітусів кристалів, отриманих при самозбиранні (рис. 6.25а, б) і на підставі модельних уявлень (рис. 6.26). Очевидно, основну роль у формуванні

подібного роду конденсатів виконує структурна селективність, а однаковий габітус кристалів визначається мінімізацією вільної енергії, що характерно для достатньо слабких пересичень.

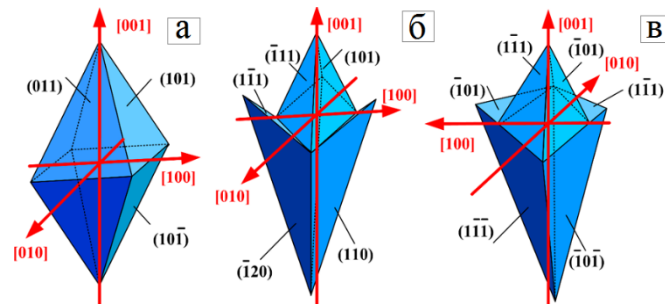


Рис. 6.26. Моделі габітусу кристалів, побудованих на базі площин, споріднених (101) та (110); б, в – вигляд спереду та ззаду одного кристалу

Формування габітусів кристалів можна пояснити, використовуючи введене в підрозділі 6.1 поняття критичної енергії десорбції E_c (формула (6.1)), фізичний зміст якої впливає з рівності $\zeta(E_c) = 0$. Оскільки значення E_c ділить набір енергій можливих хімічних зв'язків E_i адатома з ростовою поверхнею на дві частини, які відповідають заповненню активних центрів адатомами при $E_i > E_c$ ($\zeta(E_i) > 0$) та їх незаповненню при $E_i < E_c$ ($\zeta(E_i) < 0$), то для конденсатів титану буде реалізований пошаровий ріст кристалів з огранкою на базі площин (101) та (110) (рис. 6.25, 6.26) за умови $E_{(012)} < E_c < E_{(101)}$. Тоді при зниженні пересичення E_c зростає, й коли стає виконуватись умова $E_{(101)} < E_c$, відбувається перехід до нормального росту на атомно-шорсткій поверхні, що реалізовано в цій роботі при конденсації титану на скло. Отже, викладена в роботі кореляція між теоретичними розрахунками пересичення й механізмами структуроутворення конденсатів Ti на підкладках зі скла й KCl підтверджують концепцію самоорганізації квазірівноважної конденсації.

Слід звернути увагу на ще одну важливу особливість формування конденсатів поблизу рівноваги. Загальноприйнято вважати [109,373], що довжина переміщення адатома на ростовій поверхні зростає в міру збільшення її температури. В безпосередній близькості до рівноваги така закономірність не

виконується. Це припущення ґрунтується на нехтувано малому часі перебування атома в адсорбованому стані. Так цей час можна оцінити на підставі співвідношення [312] $\tau_a = 1/\nu_0 \cdot \exp(E_d/k_B T)$, де $\nu_0 \sim 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Тоді при малих ефективних значеннях енергії десорбції ($E_d \sim 0,3 \text{ eV}$) і відносно високих значеннях температури ростової поверхні ($T \sim 800 \text{ K}$) τ_a приймає значення $\sim 10^{-12} \text{ с}$. Поряд з цим оціночні розрахунки, проведені в роботі [374], показують, що дифузійне переміщення адатома за 1 с складає всього лише 20 нм. З цієї причини можна вважати, що визначальний вплив на процес структуроутворення чинить об'ємне дифузійне поле конденсованих атомів, розташоване над ростовою поверхнею. При цьому ефективність цього поля посилюється за рахунок кільцевого масоперенесення [316].

Звертає на себе також увагу підвищена дисперсність конденсатів. Зазвичай високу швидкість повторного зародкоутворення можна отримати при високих пересиченнях. У нашому випадку швидкість повторного зародкоутворення й відповідна дисперсність конденсату визначаються швидкістю зародження активних центрів. У свою чергу швидкість зародження активних центрів буде визначатися початковою поверхневою концентрацією кластерів і їх зрощенням. Як випливає з рис. 6.21, концентрація кластерів у початковий період формування конденсату була досить високою. Ці фактори визначають подальше формування дрібнодисперсної пористої структури. У разі обмеженої концентрації активних центрів спостерігається ріст окремих відносно великих кристалів. Такий варіант росту кристалів спостерігався при конденсації Al в технологічних умовах, які ідентичні умовам конденсації титану (підрозділ 6.1).

6.4. Самозбирання пористих конденсатів Cu

6.4.1. Самозбирання структур Cu в обернених дифузійних потоках

Реалізувати умови близькості до рівноваги в системі плазма-конденсат легше для речовин, які мають досить високі рівноважні тиски пари і коефіцієнти

розпилення, а також з більш низькими значеннями температури плавлення й порогової енергії розпилення. З урахуванням цього можна обчислити кореляційний коефіцієнт, що визначає наскільки легко для даної речовини отримати квазірівноважні умови, за таким співвідношенням [190,347,375]:

$$k_{corr} = 1,6 \cdot 10^8 K_s / E_s T_m T_e, \quad (6.6)$$

де параметри, що входять в цей вираз, визначені у табл. 6.5.

Таблиця 6.5 – Фізичні властивості деяких металів і вуглецю [190,347,375]

Речовина	Коефіцієнт розпилення іонами Ag з енергією 200 eV (K_s)	Порогова енергія розпилення іонами Ag, eV (E_s)	Температура плавлення, К (T_m)	Температура, при якій рівноважний тиск складає 1,3 Па, К (T_e)	Кореляційний коефіцієнт k_{corr} , Дж ⁻¹ ·К ⁻²
Cu	1,1	17	1357	1530	4,99
Al	0,35	13	935	1490	3,09
Ni	0,7	21	1726	1800	1,72
Ti	0,3	20	1943	2010	0,62
Si	0,2	45 ³	1687	1905	0,22
C (графіт)	0,05	33	3973	2873	0,02

Також у табл. 6.5 наведені обчислені значення k_{corr} для ряду матеріалів, що досліджуються в цій дисертаційній роботі.

З цієї таблиці випливає, що за значенням кореляційного коефіцієнта мідь є лідером. Тому для міді за допомогою самоорганізованих НПС можна отримати максимально наближені до рівноваги умови і очікувати такі два варіанти росту, які спостерігались для алюмінію і титану (підрозділи 6.1 – 6.3) в умовах граничної близькості до рівноваги, а саме ріст на основі тангенціального та нормального росту кристалів. Таким чином, у даній частині роботи досліджується

³ За теоретичними оцінками згідно даних роботи [476]

структурування мідних конденсатів у НПС залежно від ступеню наближення до рівноваги, що досягається зміною потужності розряду, тиску аргону та матеріалу підкладок.

Як правило, зародження конденсатів міді на склі відбувалося у вигляді суцільних шарів за умови, що площину (111) Си паралельна поверхні підкладки. Подібна текстура зародження обумовлена максимально щільною упаковкою (111), а також реалізацією для системи мідь-скло механізму Фольмера-Вебера, що в сукупності мінімізує вільну енергію межі розділу конденсат-скло [349]. Товщина базового високотекстурованого шару може змінюватися від 0,1 до 8 мкм. На рис. 6.27а-г представлена морфологія поверхні слабо пористих мікроструктур, отриманих при різних тисках робочого газу P_{Ar} , потужності розряду P_w і часу осадження t . З аналізу мікроструктур і відповідних рентгенівських дифрактограм випливає, що отримані конденсати є відносно великоблочні полікристали з добре вираженою коаксиально-симетричною текстурою. При цьому не виключається варіант нуклеації однаково орієнтованих по відношенню до підкладки кристалів [56], що сприяє укрупненню зерен.

При досить тривалій конденсації в переважній більшості випадків на ростовій поверхні базового шару зароджуються полі- або монокристали, які мають округлі форми (рис. 6.27д-ж). Як вище зазначалося, перехід до кулястих форм є наслідком мінімізації вільної поверхневої енергії або підсумком нормального росту кристалів. З рентгенівських досліджень випливає, що в разі утворення куполоподібних полікристалів (рис. 6.27д, е, з) текстура конденсатів відповідає текстурі зародження, а поява монокристалічних включень супроводжується посиленням відбиттів від площини (220) (рис. 6.27е, ж, і). Така тенденція зміни текстури зберігається при подальшому нарощуванні конденсатів і, разом зі слабкою огранкою включень підтверджує їх монокристалічну будову. Слід також зазначити існування відмінностей у формуванні полікристалічних включень при відносно високих (рис. 6.27д) і низьких (рис. 6.27е) тисках робочого газу. Так, підвищене значення P_{Ar} сприяє формуванню чисто кулястих форм, а при зниженні тиску спостерігається прояв конусності.

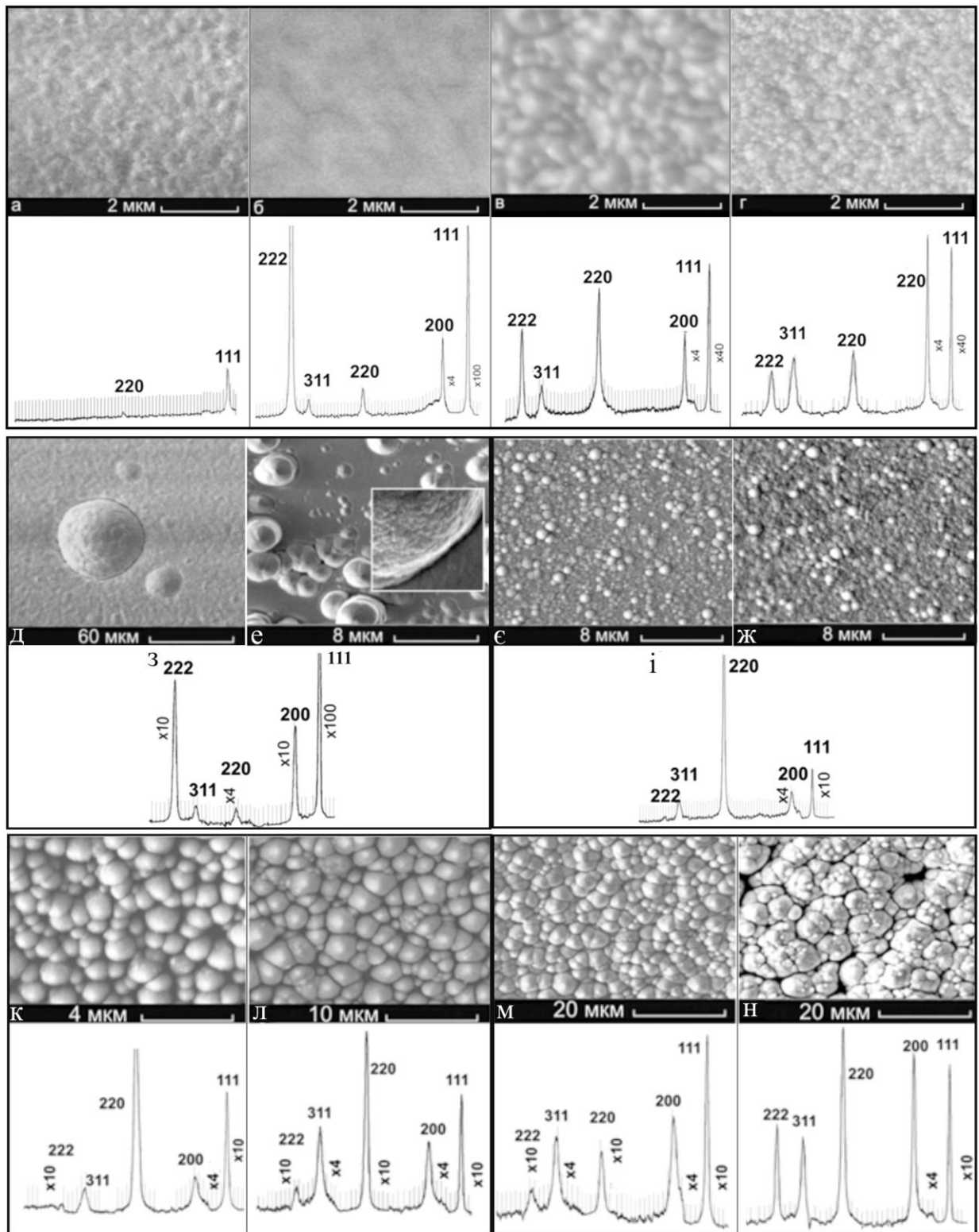


Рис. 6.27. Морфологія поверхні конденсатів Si та відповідні рентгенівські дифрактограми: $P_{Ar} = 5$ Па, $P_w = 1,97$ Вт, $t = 9$ год (а); $P_{Ar} = 15$ Па, $P_w = 3,8$ Вт, $t = 7$ год (б); $P_{Ar} = 15$ Па, $P_w = 13$ Вт, $t = 9,6$ год (в); $P_{Ar} = 18$ Па, $P_w = 76$ Вт, $t = 2,3$ год (г); $P_{Ar} = 20$ Па, $P_w = 19$ Вт, $t = 6$ год (д); $P_{Ar} = 10$ Па, $P_w = 3,8$ Вт, $t = 7$ год (е); $P_{Ar} = 15$ Па, $P_w = 3,14$ Вт, $t = 6,6$ год (є); $P_{Ar} = 18$ Па, $P_w = 13$ Вт, $t = 3$ год (ж); $P_{Ar} = 15$ Па; $P_w = 16,8$ Вт та $t = 3$ год (к), $t = 10$ год (л), $t = 17$ год (м), $t = 31$ год (н)

Вказані відмінності можна пояснити впливом електричного поля на рух іонів поблизу виступаючих частин ростової поверхні при зниженні P_{Ar} . Іншими словами, конусність включень є ознакою прояву польової селективності. Цей висновок повною мірою підтверджується самопосиленим механізмом росту включень, тобто пропорційністю швидкості росту їх розмірам. У той же час підвищені тиску робочого газу знижують довжину вільного пробігу конденсованих атомів, що мінімізує вплив електричного поля на траєкторію руху іонів, сприяючи тим самим рівномірному потраплянню речовини на різні ділянки ростової поверхні. Це підтверджується добре вираженою сферичністю (рис. 6.27д).

Певний інтерес представляють дослідження закономірності структуроутворення конденсатів з монокристалічними включеннями залежно від часу осадження. В зв'язку з цим з представленого на рис. 6.27к-н ряду мікроструктур можна зробити висновок про те, що залежно від тривалості конденсації в основному реалізуються три етапи.

На першому з них монокристалічні включення заповнюють всю ростову поверхню (рис. 6.27к). На другому етапі спостерігається різношвидкісний ріст включень і поява у них ознак огранки (рис. 6.27л, м). Прискорення росу відносно великих кристалів, які виступають над ростовою поверхнею, скоріш за все є наслідком польової селективності. Слід зазначити, що в загальному випадку флуктуації напруженості електричного поля над ростовою поверхнею можуть впливати на складові частини різниці хімічних потенціалів осаджуваних потоків і конденсату за виразом (2.1), а саме збільшити ΔP і знизити ΔT . Тоді, згідно з (2.1), залежно від внеску в пересичення й можуть бути реалізовані, принаймні, три умови конденсації:

1. В силу підвищеної температури ростової поверхні речовина на включенні не конденсується. Такий варіант можливий при $\Delta T < 0$, а також за умови, що тиск осаджуваної пари набагато поступається тиску робочого газу. Отже, посилене бомбардування іонами інертного газу ростової поверхні й відповідні високі

значення T , а також відносно слабкі осаджувані потоки роблять конденсацію неможливою.

2. Компенсуючі взаємні зміни ΔP і ΔT не змінюють $\Delta\mu$, що визначає також незмінність умов конденсації.

3. Значне підвищення ΔP може привести до істотного підвищення локального пересичення i , як наслідок, може створити умови для вторинного зародкоутворення. Очевидно, такі умови здійсненні при досить високих парціальних тисках пари розпиленої речовини.

Найбільш тривала конденсація сприяє вторинному зародженню кулястих кристалів на утворених у процесі росту конденсату активних центрах (рис. 6.27н), в якості яких виступають місця зрощування базових кристалів.

На основі рентгеноструктурних досліджень встановлено, що перший етап росту конденсатів супроводжується посиленням текстури, при якій (220) паралельна поверхні підкладки (рис. 6.27к, л), а подальше формування конденсатів не спричиняє помітної зміни орієнтації росту кристалів (рис. 6.27м, н). Останній факт говорить про зародження вторинних кристалів у довільних напрямках.

Викладені вище експериментальні результати були отримані при використанні водоохолоджуваного підкладкотримача. Поряд з цим переходу до найбільш близьких до рівноваги умов у системі плазма-конденсат можна досягти при відключенні охолодження підкладкотримача. Як впливає з наведеної на рис. 6.28а мікроструктури, зародження конденсату в таких екстремальних умовах відбувається тільки на окремих ділянках підкладки. Подібні селективні процеси є наслідком зародкоутворення виключно на центрах, що мають максимально можливі енергії хімічних зв'язків. Ці умови сприяють збереженню високої пористості протягом усіх наступних етапів нарощування шарів, а також відсутності будь-яких ознак огранки (рис. 6.28б, в).

Таким чином, проведений вище аналіз експериментальних результатів по конденсації на скло вказує на те, що ростова поверхня у всіх випадках є атомно-шорсткою поверхнею. Поряд з цим, підвищення тепловідведення від ростової

поверхні до водоохолоджуваного підкладкотримача за рахунок використання підкладок з металів має сприяти підвищенню пересичення, а, отже, й можливому переходу до тангенціального росту. Результати перевірки цього припущення викладені нижче.

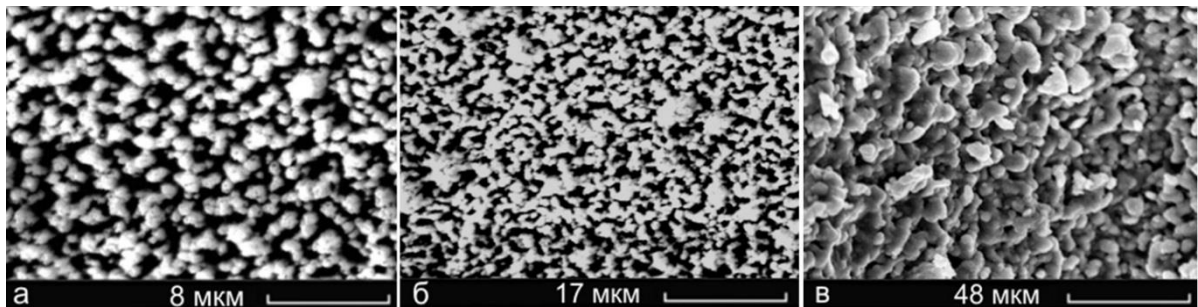


Рис. 6.28. Етапи формування високопористих структур у відсутності охолодження при $P_{Ar} = 15$ Па, $P_w = 136$ Вт: а) $t = 1,3$ год; б) $t = 5$ год; в) $t = 8$ год

Як впливає з рис. 6.29а, при конденсації на підкладки з нержавіючої сталі утворюються високопористі шари у вигляді слабо зв'язаних один з одним кристалів з помітною огранкою. Це свідчить про переважний тангенціальний ріст за допомогою забудови моносходинок, а також про вторинне зародкоутворення переважно на границях зрощування кристалів. У той же час конденсація на водоохолоджуваних мідних підкладках сприяє формуванню непористих великоблочних полікристалів з подальшим зародженням на активних центрах пірамідальних включень (рис. 6.29б, в). Скоріш за все, такий механізм зростання конденсату пов'язаний з його гомоепітаксіальним зародженням, що повторює вихідну полікристалічну структуру підкладки.

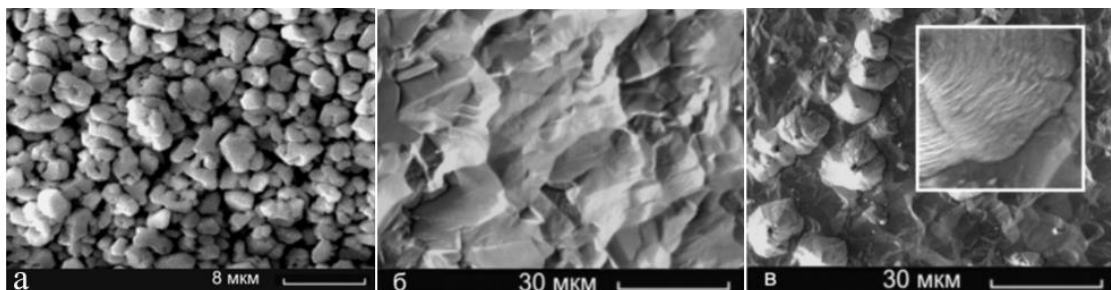


Рис. 6.29. Структура конденсатів, отриманих на підкладках з нержавіючої сталі (а) та міді (б), (в): б) $t = 6$ год; в) $t = 8$ год при $P_{Ar} = 15$ Па й $P_w = 3,8$ Вт

6.4.2. Самозбирання структур Си в прямих потоках

Дослідження пороутворення в конденсатах міді в рамках цієї частини роботи проводились з використанням ситалових підкладок за допомогою незбалансованого планарного магнетронного розпилення у високочистому аргоні в умовах малих відносних пересичень осаджуваної пари. Метою експериментів є встановити характер структурно-морфологічних характеристик пористих конденсатів і можливість керування ними за допомогою зміни потужності магнетронного розпилювача, температури конденсації й підведеного до ростової поверхні від'ємного зміщення. При цьому використання незбалансованого магнетронного розпилювача забезпечує більш ефективний вплив плазми на ростову поверхню порівняно зі звичайним магнетроном.

Для встановлення близьких до рівноважних умов конденсації була проведена серія експериментів, необхідна для визначення потужності розпилювача Си, нижче якої спостерігається утворення пористих систем. При температурі підкладки 843 К і тиску робочого газу 6 – 8 Па ця потужність становила ~ 25 – 28 Вт. В роботі [40] показано, що при зазначених технологічних параметрах усереднене по ростовій поверхні відносне пересичення осаджуваних пар Си менше 0,1. Слід зазначити, що в цьому випадку слабкі осаджувані парові потоки визначалися не тільки малою потужністю магнетронного розпилювача міді, а й підвищеним тиском робочого газу, який частково розсіював розпилений потік [40]. Необхідно також відзначити, що при підвищених тисках робочого газу енергія розпиленних атомів і інших частинок плазми усереднюється [48,50], що зумовлює більш високу стаціонарність конденсації.

Мета першої серії експериментів полягає у встановленні взаємозалежності між структурно-морфологічними характеристиками конденсатів і потужністю розряду P_w магнетронного розпилювача Си. При цьому у всіх експериментах цієї серії температура підкладок T_s і тиск робочого газу P_{Ar} відповідно приймали значення 843 К і 6 Па.

Спочатку розглянемо особливості формування пористих утворень при мінімальних потужностях розряду ($P_w = 6,2$ Вт). Перш за все, відзначимо, що використання підкладок з ситалу визначало етап зародження конденсатів в умовах Фольмера-Вебера, що було передумовою для формування базового шару безпосередньо на поверхні підкладки у вигляді системи об'ємних кристалів з різними розмірами (рис. 6.30а). Механізми структуроутворення при подальшій достатньо тривалій конденсації можна розділити на два етапи. На першому з них неповне зрощення структурних фрагментів зумовлює формування розвинутої системи пор з характерними розмірами перерізів у кілька мкм, як на поверхні конденсату, так і в його внутрішньої частини (див. рис. 6.30 та поперечний переріз конденсату на вставці). На другому етапі конденсації спостерігається зародження й ріст видовжених монокристалів (рис. 6.30в).

При підвищенні потужності розряду до 8,5 Вт загальний характер формування конденсатів багато в чому зберігається. Так, як і в попередньому випадку, на першому етапі конденсації формується базовий шар з приблизно такими ж структурними характеристиками (рис. 6.30г). Поряд з цим, на гранях монокристалів базового шару з'явилися ознаки утворення пор, які, швидше за все, формуються за рахунок порушень пошарового росту кристалів (рис. 6.30д).

В подальшому на поверхні базового шару спостерігається зародження й ріст полікристалічних волокон товщиною $\sim 1 - 3$ мкм і довжиною до 100 мкм (рис. 6.31). Ці волокна складаються зі зрощених огранених монокристалів, на поверхні яких також спостерігається зародження пор (рис. 6.30е).

Порівняльний аналіз структур базових шарів, отриманих при потужностях розряду 8,5 Вт (рис. 6.30г, д) і 14 Вт (рис. 6.31а, б) засвідчує про те, що підвищення потужності розряду зумовлює самозбирання шарів з більш розвинутою системою пор з розмірами перетинів менше 100 нм (рис. 6.31д, е). Одночасно з цим на другому етапі формування конденсату при $P_w = 14$ Вт спостерігається самозбирання пористих систем у вигляді взаємозв'язаних волокон, які, у свою чергу, містять мезопори (рис. 6.31в, г).

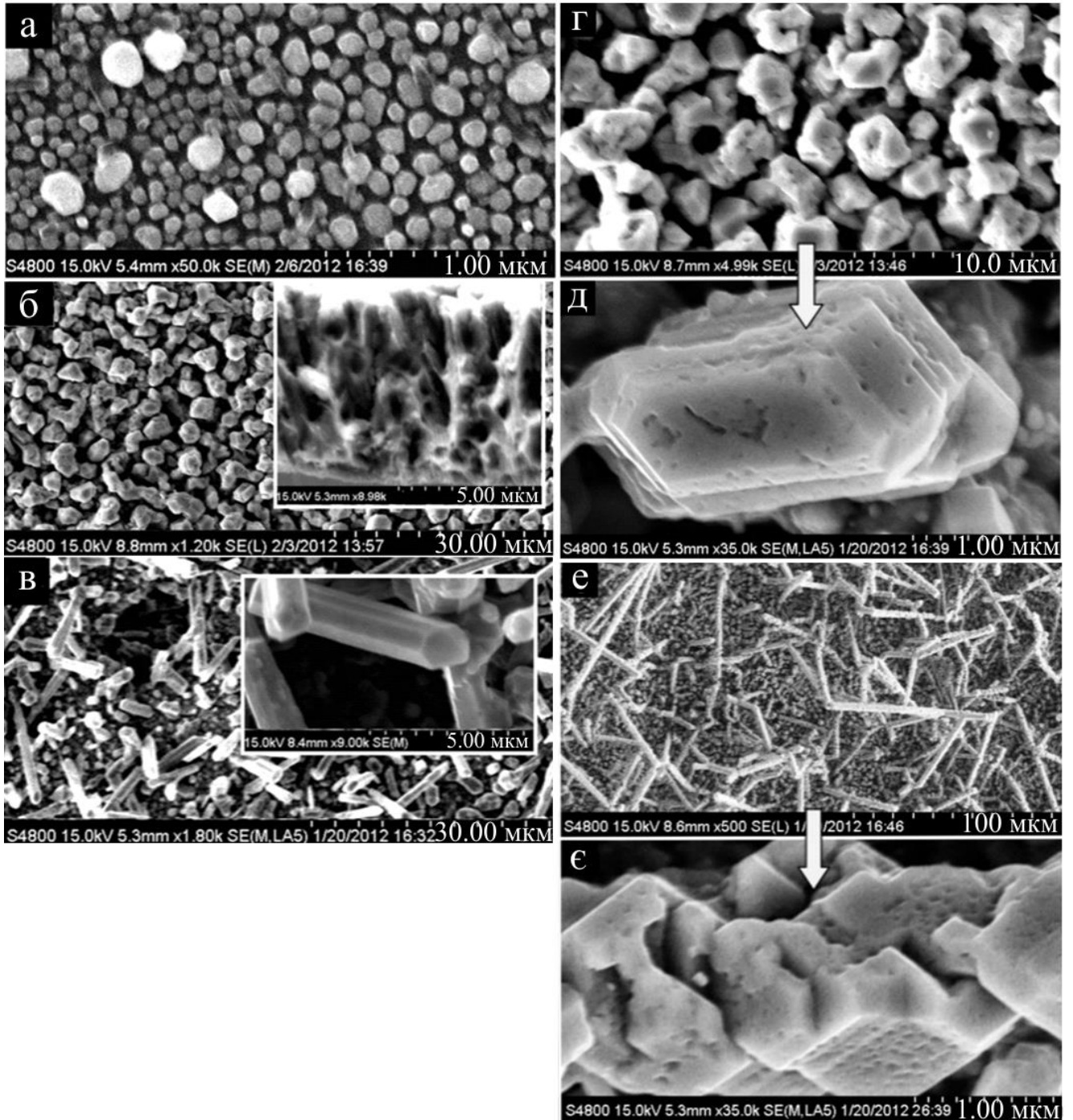


Рис. 6.30. Пориста структура конденсатів Cu, сформованих при $P_w = 6,2$ Вт: протягом 5 хв (а), 3 год (б) та 5 год (в); при $P_w = 8,5$ Вт: при різних збільшеннях протягом 3 (г, д) і 4 (е, е) годин

Найбільш розвинена систем пор була отримана при $P_w = 25$ Вт. Так, у цьому випадку базовий шар, сформований за 4 години, являє собою більш однорідну пористу структуру (рис. 6.31д). При цьому сформовані на другому етапі більш товсті волокна мають пористість, яка мало чим відрізняється від пористості базового шару (рис. 6.31е, є). Також звертають на себе увагу ламані краї пор, які свідчать про те, що вони складаються з кристалографічних площин, які сформовані на основі пошарового нарощування кристалів.

Можна стверджувати, що еволюція процесу самозбирання при поступовому збільшенні P_w є наслідком закономірного збільшення $\Delta\mu$. Оскільки висота потенційного бар'єру, який долається при зародженні нових кластерів $\sim 1/\Delta\mu^2$ [123], то кількість активних центрів зародження нових огранених кристалів зростає. Неповне зрощення більшої кількості огранених кристалів і спричиняє формування розвиненої системи пор меншого розміру.

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

- а) формування певних структурно-морфологічних характеристик ростової поверхні по завершенню першого етапу;
- б) підвищення температури ростової поверхні до критичного значення при впливі плазми на вже сформований пористий шар з малою теплопровідністю.

Формування пор, в основному, відбувається за рахунок неповного зрощення кристалів. Відзначимо, що класичний варіант коалесценції, при якому спостерігається повна перебудова поверхонь кристалів, що взаємодіють один з одним, як правило, у нашому випадку не відбувається. Це пов'язано з відносно великими розмірами кристалів, що зрощуються, а також з тим, що формування кристалів поблизу термодинамічної рівноваги передбачає реалізацію адатомами максимально міцних хімічних зв'язків. Отже, для перебудови поверхонь подібних кристалів у процесі коалесценції потрібно подолання значного потенційного бар'єру, що ускладнює повне злиття кристалів.

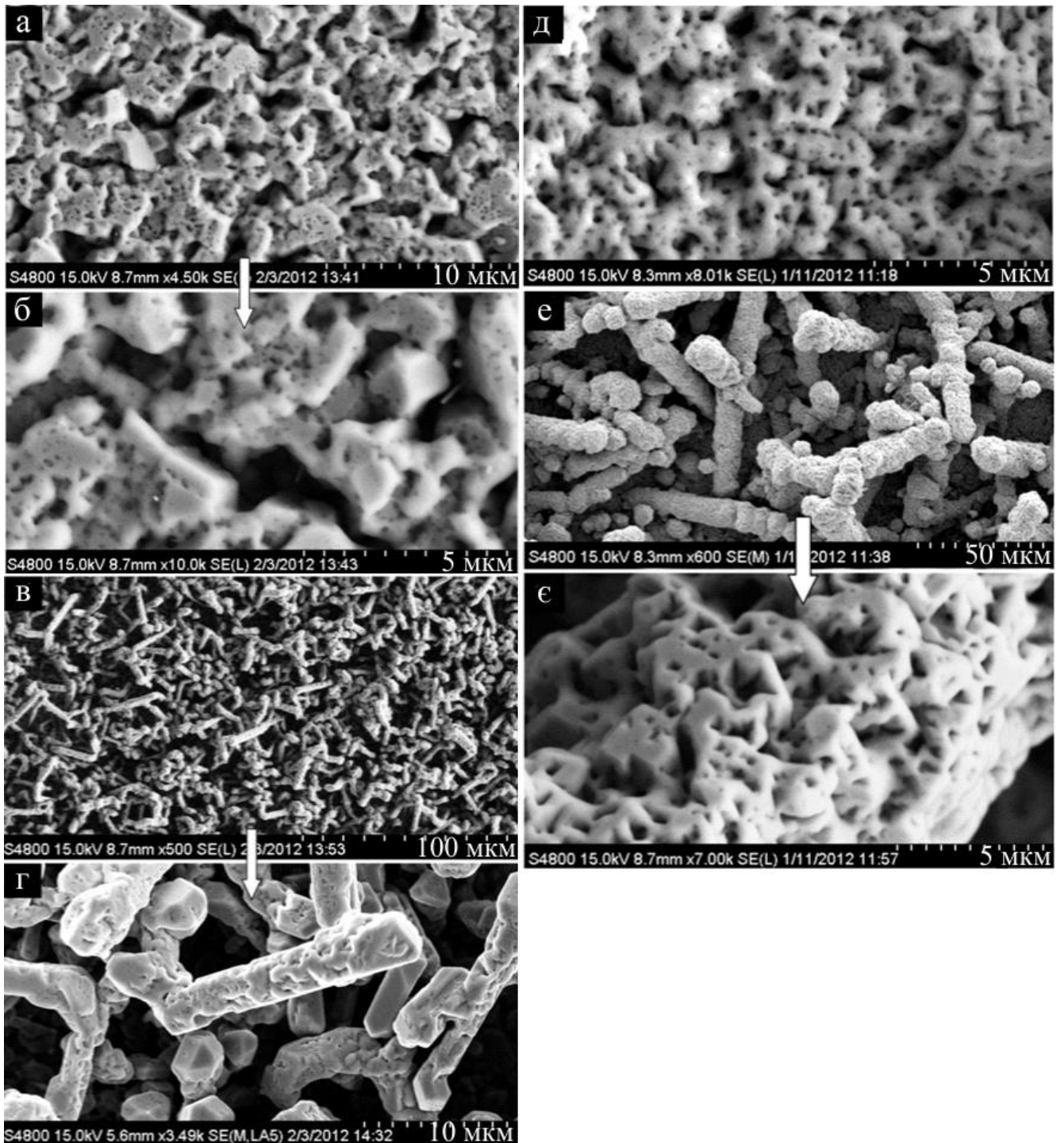


Рис. 6.31. Пориста структура Si при різних збільшеннях, сформована при $P_w = 14$ Вт, протягом 2 (а, б) і 4 (в, г) годин та при $P_w = 25$ Вт, протягом 4 (д) та 6 (е, е) годин

В зв'язку з цим розглянемо більш детально процес конденсації в областях **A** й **B** двох кластерів, які зрощуються (рис. 6.32). При цьому для простоти будемо вважати, що вся ростова поверхня цих кластерів має кулясту форму й в структурному відношенні ізотропна. Тоді умови термодинамічної рівноваги в областях **A** й **B**, відповідно до ефекту Гіббса-Томсона аналогічно виразу (4.4), будуть визначатися співвідношеннями

$$\Delta\mu_A = \alpha\Omega_c \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (6.7)$$

$$\Delta\mu_B = \alpha\Omega_c \left(\frac{1}{R_3} - \frac{1}{R_4} \right). \quad (6.8)$$

Тут $\Delta\mu_A$ й $\Delta\mu_B$ – різниці хімічних потенціалів в областях **A** й **B** відповідно, при яких спостерігаються умови термодинамічної рівноваги.

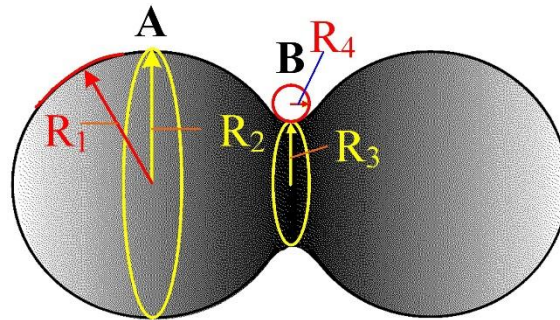


Рис. 6.32. Модель кластерів, які зрощуються

Виходячи з рис. 6.32, а також на основі аналізу (6.7) і (6.8) можна стверджувати, що в переважній більшості випадків $\Delta\mu_A > \Delta\mu_B$. Очевидно, при малих відхиленнях від рівноваги може виконуватися нерівність $\Delta\mu_A > \Delta\mu > \Delta\mu_B$. Область подібних гранично малих значень $\Delta\mu$ сприяє ревіпаровуванню атомів з опуклих частин ростової поверхні (з області **A**) і їх конденсації виключно в областях з переважаючою від'ємною кривизною, тобто в області **B** (рис. 6.32). Природно, що при переході до системи кластерів, поверхня яких у структурному відношенні не є ізотропною, можна говорити тільки про підвищену ймовірність конденсації речовини в області від'ємної кривизни ростової поверхні.

Ще однією причиною вибіркової конденсації атомів на тій чи іншій кристалографічній площині зростаючих кристалів є зниження пересичення, а у граничному випадку можна реалізувати вибіркочу конденсацію на площинах тільки з максимальною енергією десорбції [43,50]. У випадку Cu, згідно табл. 6.1, в якості таких кристалографічних площин виступають площині, споріднені (210). Реалізований водночас вибіркочий ріст площин може також привести до формування пор або до зміни механізмів структуроутворення.

Таким чином, трансформація структурно-морфологічних характеристик ростової поверхні може визначити суттєві зміни в механізмах структуроутворення конденсатів навіть при незмінних у часі P_w і P_{Ar} . Так, з цієї причини в першій серії експериментів завжди спостерігається перехід від базового пористого шару до росту системи видовжених структурних фрагментів.

У наступній серії експериментів проведено конденсацію Cu при більш високих температурах ростової поверхні. При цьому P_w і P_{Ar} у всіх експериментах цієї серії залишалися незмінними і відповідно дорівнювали 25 Вт і 6 Па.

Структурно-морфологічні характеристики конденсатів на різних етапах росту при $T_s = 893$ К і $T_s = 943$ К представлені на рис. 6.33. Очевидно, підвищення T_s при незмінності всіх інших технологічних параметрів викликає зниження $\Delta\mu$. Раніше відзначалось в цій роботі, що при зменшенні $\Delta\mu$ також знижується концентрація структурних фрагментів, що зрощуються один з одним. Слідом за цим також зменшується й концентрація пор. Подібна закономірність добре проглядається при співставленні структур на різних етапах конденсації, отриманих при $T_s = 893$ К (рис. 6.33а, б) і $T_s = 943$ К (рис. 6.33в-д).

Зменшення середніх діаметрів пор приблизно від 180 до 70 нм у міру збільшення T_s від 843 до 893 – 943 К (рис. 6.31, 6.33) можна пояснити виконанням нерівності $\Delta\mu_A > \Delta\mu > \Delta\mu_B$ і відповідним переходом до переважної конденсації атомів міді у внутрішні частини пор або в областях з від'ємною кривизною ростової поверхні. Крім цього, підвищення T_s до 893 К і тим більше до 943 К спричиняє утворення на заключному етапі конденсації не видовжених, а округлих структурних фрагментів (рис. 6.33б і 6.33д). Швидше за все, це пов'язано з

подальшою мінімізацією вільної поверхневої енергії при ближчих до рівноважних умовах конденсації. При цьому відсутність ознак кристалічної огранки в високотемпературних конденсатах (рис. 6.33) свідчить про те, що з підвищення T_s відбувається перехід від пошарового росту атомно-гладких кристалічних граней до нормального росту атомно-шорсткої поверхні. Подібна трансформація ростової поверхні є наслідком обертання в нуль лінійної вільної енергії моносходинок росту, тобто розмиття моносходинок росту кристалів представляється настільки значним, що, по суті, ростова поверхня перетворюється в атомно-шорстку систему. З цієї причини пошаровий ріст кристала порушується й огранка кристалів зникає.

Широкий спектр розмірів структурних фрагментів, сформованих безпосередньо на підкладці, є наслідком взаємного зрощення окремої частини кристалів з утворенням малої кількості пор (рис. 6.33в). Поряд з цим, аналіз структур при подальшому нарощуванні конденсату засвідчує про формування більш розвиненої системи пор при неповному зрощенні структурних фрагментів (рис. 6.33г, д).

Таким чином, друга серія експериментів показала, що за допомогою зміни тільки T_s можна ефективно управляти перерізом і поверхневою концентрацією пор.

У третій заключній серії експериментів досліджено закономірності самозбирання конденсатів Cu при підведенні до ростової поверхні від'ємного зміщення. У ряді робіт у рамках цієї дисертаційної роботи на теоретичному й експериментальному рівні було показано [39,47,376], що при малих $\Delta\mu$ спостерігається ефект фокусування осаджуваних іонів на виступаючі частини ростової поверхні.

Для встановлення ступеня впливу електричного поля, перш за все, було проведено два експерименти з нарощування конденсатів Cu при $P_w = 9,3$ Вт, $P_{Ag} = 8$ Па й $T_s = 853$ К. При цьому в першому з них зміщення було відсутнє (рис. 6.34а, б), а в другому процес самозбирання проводився при наявності зміщення ($U_s = 210$ В) (рис. 6.34в, г).

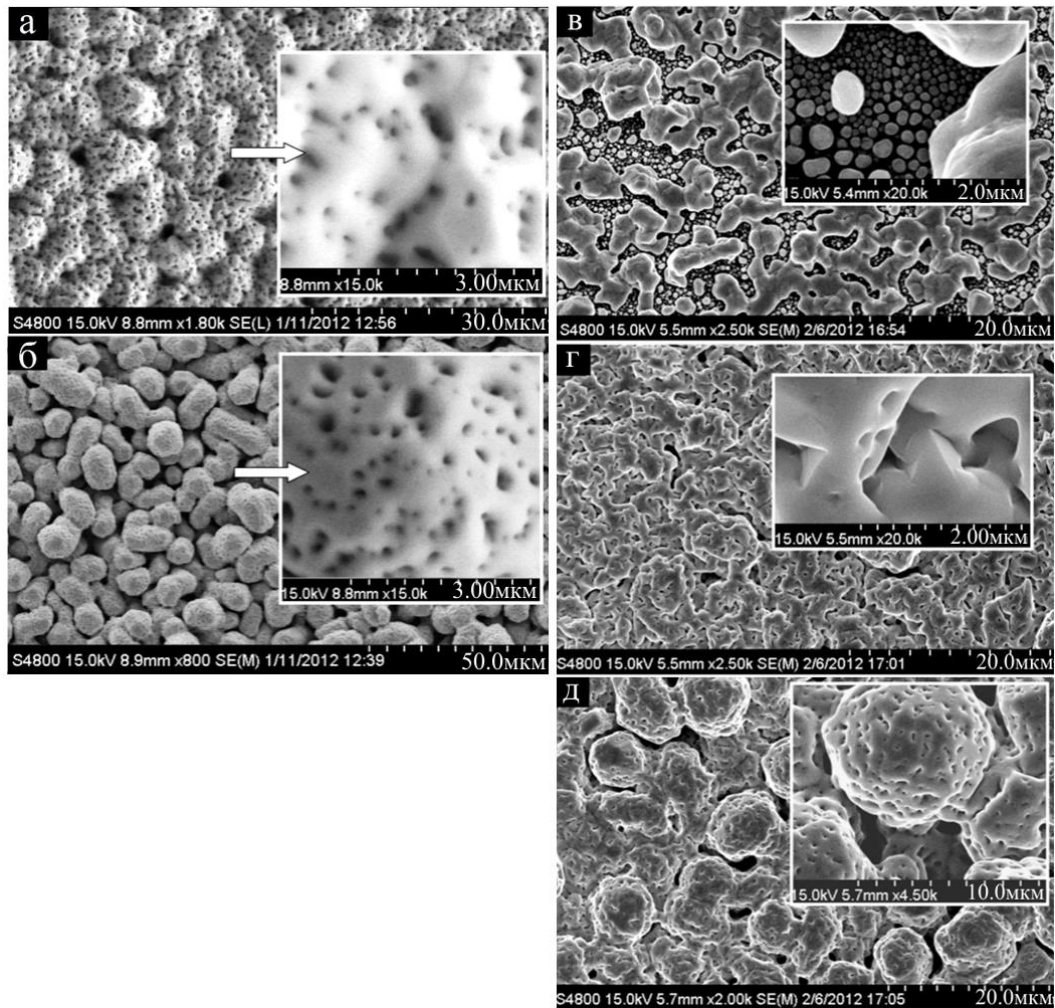


Рис. 6.33. Пориста структура Cu, отримана при $T = 893$ К протягом 4 (а) і 6 (б) год. та при $T = 943$ К протягом 8 хв (в), 2 (г) та 6 (д) год.

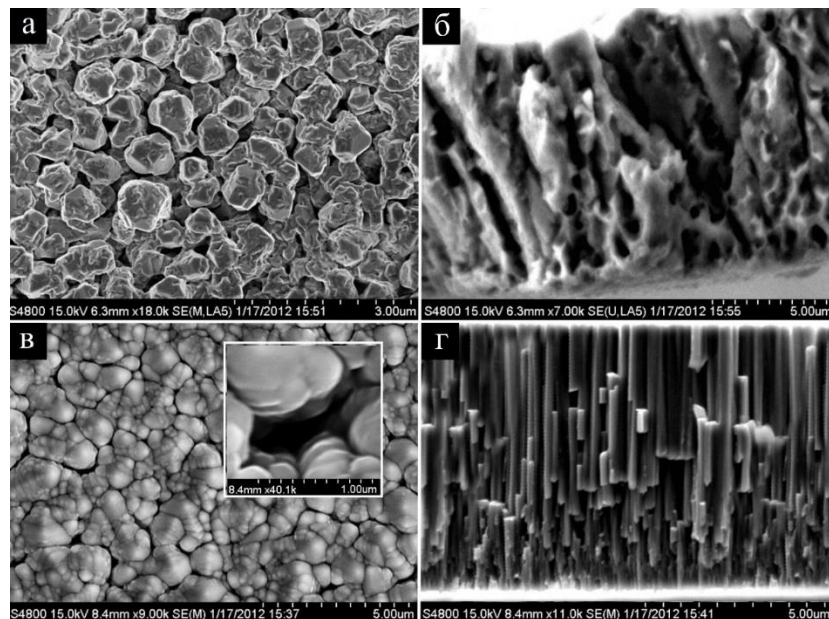


Рис. 6.34. Структура конденсатів Cu, отриманих без зміщення та при наявності зміщення $U_s = 210$ В протягом 8 годин (а, в – вигляд згори; б, г – переріз)

Порівняльний аналіз структурно-морфологічних характеристик конденсатів, отриманих при наявності від'ємного зміщення й без нього вказує на значний вплив останнього на процес самозбирання. Так, при наявності зміщення добре проглядається тенденція до росту орієнтованих строго перпендикулярно поверхні підкладки і слабо зв'язаних один з одним кристалів. При цьому фрагменти ростової поверхні при наявності зміщення набувають округлих форм, а між видовженими кристалами проглядаються пори (див. вставку на рис. 6.34в). Наявність зазорів між кристалами можна також встановити на основі аналізу структури зламу конденсату (рис. 6.34г). Подібні структури при відділенні їх від підкладки можуть бути використані в якості мембран. При цьому також встановлено, що прояв польової селективності слабшає при зниженні тиску робочого газу. Це можна пояснити ростом ступеня іонізації розпилених атомів у міру збільшення P_{Ar} .

На основі аналізу результатів рентгеноструктурних досліджень можна стверджувати, що при наявності зміщення з'являється текстура росту, при якій (111) і (100) ГЦК кристалів Cu паралельні поверхні підкладки (рис. 6.35).

На закінчення необхідно зазначити, що вивчення елементного складу конденсатів Cu за допомогою енергодисперсійного аналізу дозволяють говорити про відсутність в конденсатах помітної кількості домішок (рис. 6.36).

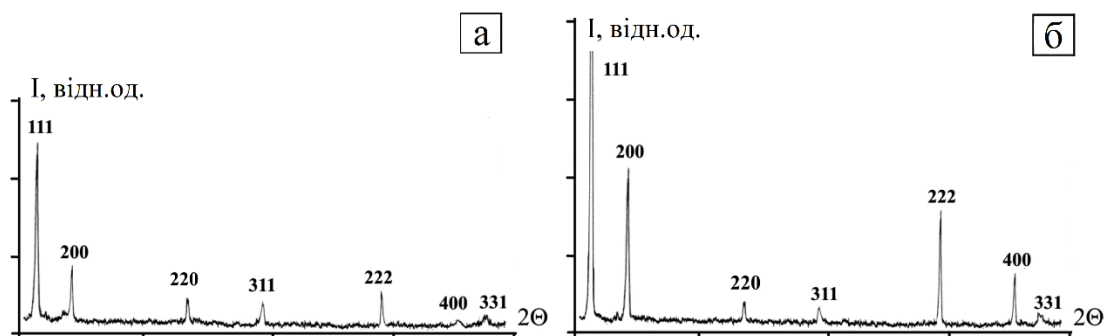


Рис. 6.35. Дифрактограма рентгенівських променів від структур, отриманих без зміщення (а) та зі зміщенням (б)

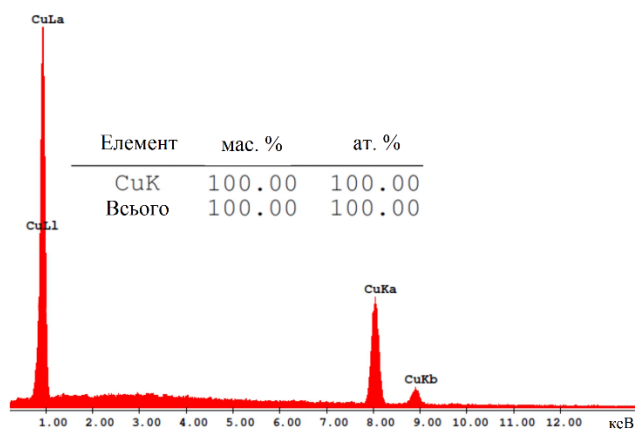


Рис. 6.36. Результати енергодисперсійного елементного аналізу

6.5. Самозбирання пористих конденсатів Ni

Конденсати Ni осаджувались в квазірівноважних умовах за допомогою незбалансованого магнетронного розпилення. Початковий етап росту й формування систем нанокристалів Ni досліджено в розділі 4.3. Розглянемо самозбирання конденсатів Ni при тривалій конденсації на відколи (001) KCl при таких значеннях параметрів процесу: $P_{Ar} = 4,9$ Па, $P_w = 3,4$ Вт, $T_s = 620$ К.

На рис. 6.37 подано електронно-мікроскопічні зображення мікроструктури конденсатів Ni, отриманих при безперервному осадженні протягом 35 хвилин, з якого можна зробити такі висновки. Оскільки загальний конденсований потік поблизу рівноваги приймає малі значення, процеси структуроутворення в сусідніх точках ростової поверхні взаємозалежні. Так, навіть при незмінності структури деяких локальних ділянок ростової поверхні швидкість їх нарощування не буде постійною завдяки змінам, які можуть спостерігатися в розташованих поруч областях зростаючого конденсату. Зокрема, при переорієнтації конденсованого потоку в область скупчення кластерів знижуються локальні пересичення сусідніх областях, що підсилює різношвидкісний ріст областей конденсату, які знаходяться поруч, формуючи водночас розвинену ростову поверхню. Цей висновок повною мірою підтверджується структурою конденсату, на рис. 6.37.

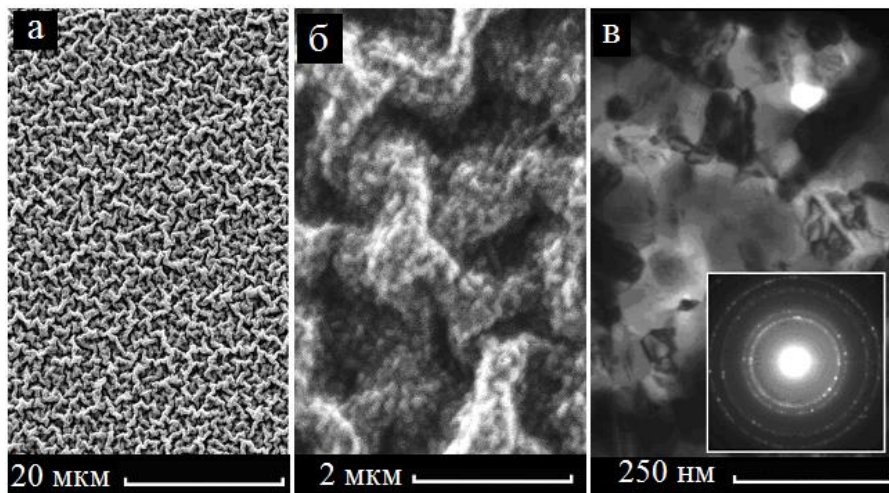


Рис. 6.37. РЕМ-зображення (а, б) та ПЕМ-зображення (в) мікроструктури конденсатів Ni, осаджених протягом 35 хв при $P_{Ar} = 4,9$ Па, $P_w = 3,4$ Вт, $T_s = 620$ К

Так, представлена на рис. 6.37а морфологія поверхні є результатом підвищеної швидкості росту конденсату в локальних областях первинного накопичення кластерів. При цьому на мікрорівні проглядається пористість, пов'язана з роз'єднаністю структурних фрагментів, менших 200 нм (рис. 6.37б), що частково визначається відсутністю ефективною коалесценції. Отримана структура вказує на важливу роль у формуванні низькорозмірних пористих систем достатньо низької ефективності процесів коалесценції, переорієнтації конденсованого потоку в області первинних скупчень кластерів, а також гомогенної нуклеації нових кластерів у місцях зрошування попередніх. Безумовно, важливу роль в цьому процесі відіграє дифузія адатомів. Необхідно відзначити, що середня ефективна швидкість нарощування конденсату в міру збільшення часу осадження до 35 хв. зростає до 0,056 – 0,063 нм/с, а ефективна товщина шарів складає відповідно 118 – 133 нм. Такі зміни в кінетиці конденсації обумовлені тим, що на етапі зародження конденсату переважна частина ростової поверхні є поверхнею підкладки, яка визначає конденсацію відповідно до умов Фольмера-Вебера. Отже, пересичення пар Ni над поверхнею підкладки істотно нижче, ніж над сконденсованою речовиною, що є причиною підвищення швидкості нарощування конденсату зі збільшенням його поверхні.

Також відзначимо, що, як показали електронографічні дослідження тонких областей конденсату, його фазовий склад відповідає ГЦК-структурі β -Ni, як і раніше (рис. 4.13), а будь-які домішкові фази відсутні (рис. 6.37в).

6.6. Дослідження ефекту SEIRA на пористих конденсатах Al та Cu

Добре відомі ефекти підсилення металевою поверхнею інфрачервоного (ІЧ) поглинання адсорбованих молекул (SEIRA – surface enhanced infrared absorption) [377–379] та підсиленого поверхнею комбінаційного розсіяння світла (SERS – surface enhanced Raman scattering) [380,381] є одними з найчутливіших аналітичних методів ІЧ спектроскопії та КРС (комбінаційне розсіяння світла). Ключовим питанням успішного використання цих ефектів є вибір і технологія виготовлення відповідних металевих поверхонь. Традиційно виготовлення поверхонь, які використовуються у методі SEIRA, відбувалось двома основними методами: хімічне або електрохімічне нанесення металевих плівок [382–384] та термічне напилення [385–390] на підкладку. Для реалізації ефекту SEIRA використовуються не лише острівцеві плівки або шорсткі термічно напилені поверхні золота чи срібла, але й об'ємно-модифіковані частинки [391–393]. Зокрема, для виготовлення SEIRA активних плівок використовувалось хімічне осадження Cu на традиційні в ІЧ спектроскопії підкладки [393].

У цій роботі експериментально досліджується можливість використання мікро- та нанопористих шарів Al та Cu, отриманих за допомогою НПС, як підсилювачів ІЧ поглинання. Адсорбовані шари молекул *n*-нітробензойної кислоти $C_7H_5NO_4$ (*n*-НБК) обрані у якості маркера для характеристики поверхні як підсилювача. Раніше було показано, що різні молекулярні групи *n*-НБК на шорсткій поверхні Au підсилюються по-різному, зокрема для ефекту SEIRA в геометрії на відбивання вдалося зареєструвати спектри від кількості 383 нг/см^2 *n*-НБК [394,395].

На металевих поверхнях і діелектричній підкладці CaF_2 адсорбовані шари формувались осадженням і випаровуванням розчинів *n*-НБК в очищеному ацетоні концентрацією $0,5 \text{ мг/мл}$ краплями по 5 мкл . Молекули *n*-НБК хімічно

адсорбуються на металі (рис. 6.38) і здатні формувати тонкі та однорідні плівки [385,386].

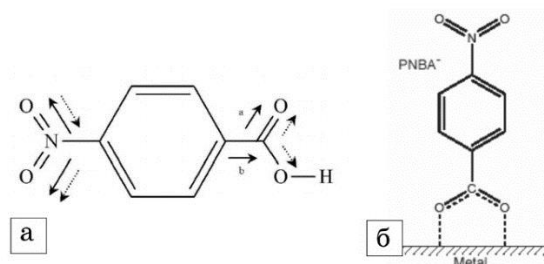


Рис. 6.38. Структура молекули паранітробензойної кислоти (а) та схематичне зображення адсорбції цієї молекули на метал (б)

Експериментальний коефіцієнт підсилення визначався як відношення інтегральної інтенсивності смуги поглинання відповідної молекулярної групи на металевій поверхні до інтенсивності смуги поглинання цієї молекулярної групи на підкладці CaF_2 : $g_{\text{екс}}(\omega) = I_{\text{м}}(\omega) / I_{\text{CaF}_2}(\omega)$.

Теоретична інтерпретація ефекту підсилення подана у загальному вигляді у роботах [377–379]. Ефективний переріз процесу взаємодії світла з молекулою, адсорбованою на металеву поверхню, збільшується у $g^2(\omega)$ разів в ІЧ поглинанні та у $g^4(\omega)$ разів у КРС, де $g(\omega) \sim |\varepsilon'(\omega)| / \varepsilon''(\omega)$. Підсилення електромагнітного поля залежить від форми та розміру неоднорідностей металевієї плівки, діелектричних властивостей металу й оточуючого середовища. Au, Ag та Cu є найбільш вдалим підсилюючими поверхнями в ІЧ області, серед них золото як хімічно інертний матеріал використовується найчастіше. Водночас, вартість підкладок із золота досить висока, тому у цій роботі досліджена можливість використання дешевших матеріалів для підсилення поглинання ІЧ активними коливаннями макромолекул – міді та алюмінію.

На рис. 6.39 наведено електронно-мікроскопічні зображення морфології мікро- та наноструктурованих поверхонь Al та Cu, отриманих при різних тисках робочого газу P_{Ar} , потужностях розряду P_{w} , та часі осадження t (табл. 6.6).

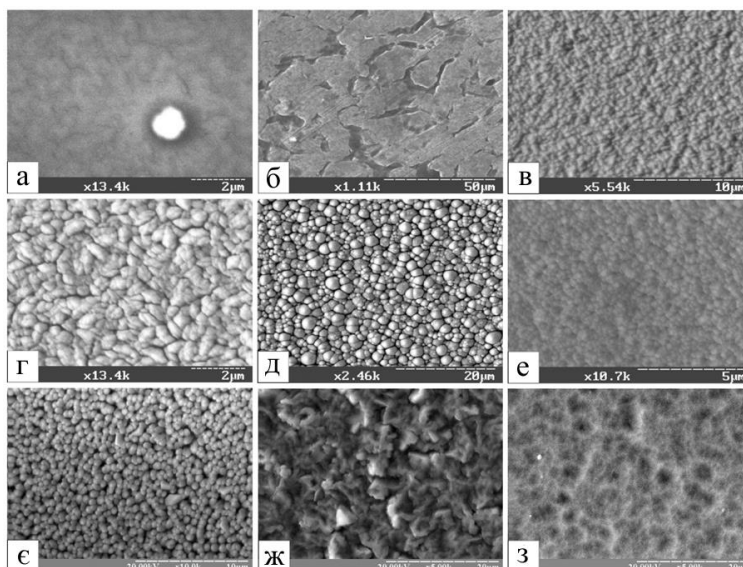


Рис. 6.39. РЕМ-зображення морфології поверхні зразків Cu-1 (а), Cu-6 (б), Cu-9 (в), Cu-18 (г), Cu-23 (д), Cu-19 (е) та Al-3 (є), Al-9 (ж), Al-18 (з)

Таблиця 6.6 – Параметри, при яких отримані досліджувані зразки на рис. 6.39

Рис.	Зразок	P_{Ar} , Па	P_w , Вт	t , ГОДИН
а	Cu-1	10	4	3
б	Cu-6	20	9	9
в	Cu-9	20	9	4
г	Cu-18	15	9	6
д	Cu-23	3	1,3	9
е	Cu-19	3	1,3	4
є	Al-3	20	9	9
ж	Al-9	15	3,2	2
з	Al-18	20	2	2

На рис. 6.40 наведено SEIRA спектри n -НБК на поверхнях металу та на CaF_2 підкладці. Найкраще підсилюють ІЧ поглинання молекули n -НБК підкладки Cu-1, Cu-6, Al-18. На деяких підкладках (Al-9, Cu-18, Cu-23) молекулярні спектри взагалі не реєструються. Підсилення поглинання молекул n -НБК залежно від типу металу та топології поверхні становить 1-12 раз для різних молекулярних груп (табл. 6.7). За фактором підсилення більш ніж на порядок поглинання COO^- груп пористі шари Cu близькі до золотих шорстких поверхонь.

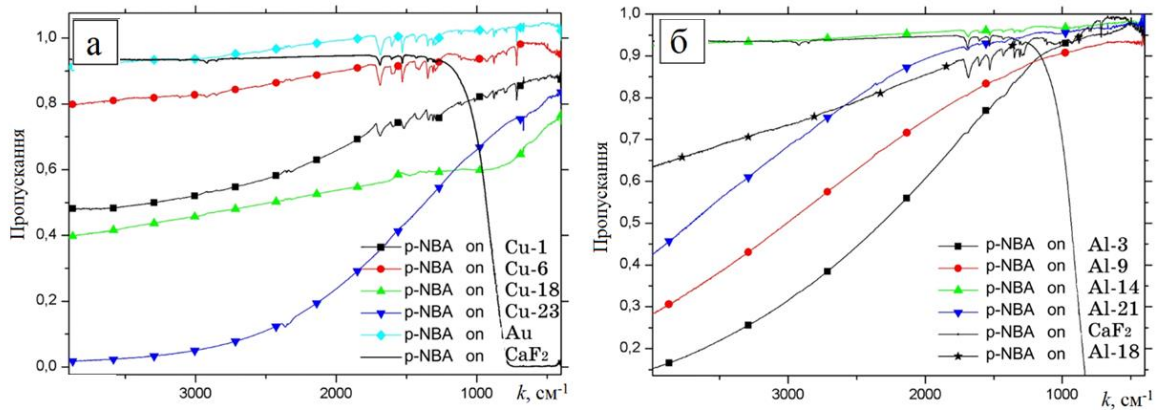


Рис. 6.40. SEIRA спектри молекул *p*-НБК адсорбованих на поверхнях а) Cu-1(1), Cu-6(2), Cu-18(3), Cu-23(4), Au (5), CaF₂ (6); б) Al-3(1), Al-9(2), Al-18(3)

Таблиця 6.7 – Коефіцієнт підсилення поглинання для різних молекулярних груп молекул *p*-НБК, нанесених на різні поверхні

№ п/п	<i>p</i> -НБК адсорбована на CaF ₂ , частота, см ⁻¹	<i>p</i> -НБК адсорбована на Al(18), частота, см ⁻¹	Експериментальний коефіцієнт підсилення	<i>p</i> -НБК адсорбована на Cu(1), частота, см ⁻¹	Експериментальний коефіцієнт підсилення	Віднесення коливань
1	1689	1683	1,7	1689	2,4	C=O
2	1590	1604	2,5	1591	5,0	COO ⁻ асим. вал.
3	1530	1529	1,8	1530	3,0	NO ₂ асим. вал.
4	1407	1405	3,3	1411	12	COO ⁻ сим. вал.
5	1349	1348	2,0	1350	3,5	NO ₂ сим. вал.

З аналізу наведених експериментальних даних можна сформулювати певні умови, які необхідні для підсилення ІЧ поглинання молекули *p*-НБК на металевих поверхнях. По-перше, коефіцієнт відбивання поверхні в ІЧ діапазоні повинен перевищувати $R > 50\%$. По-друге, повинні бути реалізовані умови зсуву плазмонного резонансу в металі в ближню ІЧ область, що може бути досягнуто

при наявності розподілу металевих наноструктур за розміром в інтервалі 10-500 нм. Такі розміри корелюють з підсиленням ІЧ поглинання адсорбованих молекул.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6

1. Наведені в роботі експериментальні результати досліджень свідчать про те, що існуючі дотепер традиційні уявлення про механізм конденсації металів обмежувалися тільки досить високими пересичених, а квазірівноважне поатомне самозбирання дозволяє отримувати пористі низькорозмірні системи, які розширюють існуючі структурні зонні моделі.

2. В роботі вперше показано, що для отримання близьких до рівноважних стаціонарних умов можна ефективно використовувати не тільки вже добре відомі системи кристал-розчин, кристал-розплав, або конденсат-газ (газова суміш), але й конденсат-плазма. При цьому реалізація останнього варіанту можлива на основі створених у роботі самоузгоджених іонно-плазмових систем, відмінною особливістю яких є більш висока універсальність як переведення речовини в газоподібний стан, так і самоорганізації умов, близьких до рівноважних. Загальновідомо, що у відсутності самоорганізації критично малих стаціонарних пересичень механізми структуроутворення конденсатів поблизу термодинамічної рівноваги дуже чутливі навіть до незначних змін таких основних технологічних параметрів, як температура ростової поверхні й інтенсивність осаджуваного потоку. Ці фактори не дозволяють отримувати з досить високою відтворюваністю необхідні структурні форми, від близького до монокристалічного стану до високопористого. У зв'язку з цим перевага НІПС полягає в тому, що, як впливає з досить протяжних зон формування тих чи інших тривимірних структурних форм, різноманіттям механізмів структуроутворення в умовах критично малих пересичень можна ефективно управляти зміною тиску робочого газу та потужності розряду.

3. При систематизації експериментальних результатів по конденсації алюмінію встановлено, принаймні, сім зон у координатах тиску робочого газу та потужності розряду, яким відповідають такий набір технологічних параметрів, що визначає формування тієї чи іншої структурної форми з однаковими ознаками. Основою різноманіття механізмів структуроутворення є прояв взаємозалежних структурної й польової селективності в умовах самоорганізації критично малого пересичення в НІПС.

4. Вперше запропоновано поняття критичної енергії хімічного зв'язку конденсованих атомів на ростовій поверхні, від положення якої в спектрі можливих енергій зв'язку залежить дозволений набір зв'язків i , отже, структурна селективність росту. Незмінність положення критичної енергії в спектрі енергій хімічних зв'язків служить мікроскопічним критерієм стаціонарності може виконуватися навіть у разі мінливих технологічних макропараметрів (наприклад, потужності розряду), i , навпаки, порушуватися при сталості останніх.

5. Пороутворення як результат структурної селективності при квазірівноважній конденсації може спостерігатися в двох варіантах. Перший з них визначається положенням критичної енергії зв'язку в області енергій зв'язку на атомно-шорсткій поверхні, відповідним закріпленням атомів на атомно-шорсткій ростовій поверхні, наслідком чого є нормальний ріст кластерів. Другий варіант спостерігається при зниженні критичної енергії до області енергій зв'язку на атомно-гладкій поверхні й виражається в пошаровому тангенціальному рості слабо зв'язаних між собою кристалів. Такого роду пороутворення спостерігається в умовах сумірності критичної енергії зі значенням максимальної енергії зв'язку на площинах, споріднених (210) для ГЦК-гратки та (110) для ГЦУ-гратки.

6. Перехід від тангенціального до нормального росту й супутнє зменшення поверхневої енергії відбувається при зменшенні пересичення, наприклад, при збільшенні температури ростової поверхні. Мінімізація поверхневої вільної енергії водночас переході трансформує огранену ростову поверхню на кулясту

форму. Також цього переходу сприяє заростання макропор до мезорозмірних утворень.

7. Визначальну роль у формуванні пористості грають процеси, що відбуваються в областях зрощування мікро- або нанокристалів, які, з одного боку, виключають класичну ростову коалесценцію, а з іншого – пригнічують ріст кластерів і сприяють вторинному зародкоутворенню в місцях їх стикування. При цьому пороутворення є наслідком переорієнтації обмежених потоків конденсованої речовини в результаті локальних змін пересичення на активні центри, які дозволяють закріплюватися адатомам з максимально міцними хімічними зв'язками.

8. Різні механізми пороутворення в межах одного технологічного циклу засновані на послідовних змінах умов стаціонарності, що визначаються зниженням пересичення. При цьому зміна механізмів конденсації відбувається при рівності критичної енергії значенням $E_{(hkl)}$.

9. Наявність електричного поля над поверхнею росту й осадження іонізованих атомів сприяють самоорганізації різних стовпчастих структур. За своєю суттю електричне поле є додатковим параметром управління при поатомному збиранні конденсату. При наявності від'ємного зміщення на підкладці формуються кристали Си, строго орієнтовані перпендикулярно поверхні підкладки і слабо пов'язані один з одним, причому (111) і (100) ГЦК кристалів Си паралельні поверхні підкладки.

10. В умовах квазірівноважної стаціонарної конденсації Al на відколи (001) KCl, які містять розвинену систему аніонних вакансій, відбувається зародження конденсату рівномірно й одночасно по всій поверхні підкладки у вигляді суцільної наноструктурованої плівки. Череда послідовних змін у механізмах структуроутворення конденсатів, пов'язаних з переходом від пошарового до нормального росту кристалів і навпаки, а також зміна домінуючого внеску в процес структуроутворення структурної або польовий селективний, у сукупності, визначають формування високопористої структури із замкненим характером пор. Циклічність в зміні механізмів структуроутворення є прямим наслідком

перерозподілу конденсованих потоків у квазірівноважних умовах. Пори, які спочатку мають довільну морфологію, трансформуються в еліпсоїди обертання в процесі розігріву плазмою зростаючого конденсату.

11. При тривалій конденсації міді при $P_w = 6,2 - 25$ Вт, $T_s = 843$ К і $P_{Ar} = 6$ Па спостерігається перехід від формування пористого шару до зародження й росту видовжених структурних фрагментів. Крім цього, збільшення P_w в межах від 6,2 до 25 Вт супроводжується зменшенням середнього перерізу пор і зростанням їх концентрації, що пов'язано з ростом різниці хімічних потенціалів і з відповідним формуванням більшої концентрації зростаючих кристалів. При збільшенні T_s від 843 до 943 К і незмінності всіх інших технологічних параметрів ($P_w = 25$ Вт і $P_{Ar} = 6$ Па) спостерігається зменшення концентрації пор і їх перерізів. Подібна трансформація пористих структур пояснюється переходом від пошарового росту атомно гладких кристалічних граней до нормального росту атомно-шорсткої поверхні, а також посиленням конденсації атомів всередині пор.

12. Основу процесу утворення пор становлять малі значення пересичення осаджуваної пари, що тягнуть за собою різні швидкості нарощування конденсату в прилеглих точках ростової поверхні. Подібний селективний ріст кристалів можливий внаслідок флуктуацій в розподілі активних центрів, при вибірковій забудові кристалографічних площин з максимальною енергією десорбції адатомів, а також при наявності від'ємного зміщення й відповідного фокусування осаджуваних іонів на виступаючі частини ростової поверхні. В подальшому неповне зрощення кристалів спричиняє утворення пор і появу активних центрів, необхідних для зародження нових кристалів. В кінцевому підсумку циклічність подібних процесів лежить в основі формування відносно товстих пористих систем. При цьому використовуючи різні значення потужності розряду, температури підкладки (ростової поверхні), напруги зміщення можна ефективно управляти формуванням пористих конденсатів Cu з різними геометричними характеристиками.

13. Результати вимірювань SEIRA показали коефіцієнт ІЧ підсилення 1 – 12 разів для поверхонь Cu та Al з неоднорідностями менше 0,5 мкм та можуть

представляти інтерес для перевірки існуючих теорій ефекту SEIRA, а також для подальшого його практичного застосування в ІЧ спектроскопії, біології та медицині.

Результати роботи за цим розділом дисертації опубліковані в статтях [37,39,54,56,63,85,42–45,49,50,52,53].

РОЗДІЛ 7

МОДЕЛЬ САМООРГАНІЗАЦІЇ ПЛАЗМОВО-ДУГОВОГО СИНТЕЗУ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

В попередніх розділах цієї дисертаційної роботи показано, що самоорганізація технологічних умов квазірівноважної стаціонарної конденсації при безпосередній дії плазми на ростову поверхню в тліючому магнетронному розряді НПС зумовлює самозбирання різноманітних мікро- та наносистем металів та кремнію. Цей розділ дисертації присвячено доведенню гіпотези про те, що механізми самоорганізованого росту носять більш універсальний характер і притаманні в тому числі плазмово-дуговому методу синтезу вуглецевих нанотрубок.

7.1. Передумови самоорганізації в плазмово-дуговому методі синтезу

На сьогоднішній день відомий широкий спектр різновидів поліморфних, алотропних або молекулярних форм вуглецю, більшість з яких мають унікальні властивості [396–398]. З цієї причини інтерес дослідників до синтезу тієї чи іншої структурної форми вуглецю не слабшає. Основна маса технологічних підходів, пов'язаних з синтезом вуглецевих нанотрубок (ВНТ), базується на CVD-технології, плазмово-дугового випаровуванні, лазерної абляції, а також на об'єднанні фізичних і хімічних технологій [295,399–401]. Той факт, що за допомогою різних технологій отримують однакові наноб'єкти вуглецю, вказує на схожі термодинамічні й кінетичні умови їх конденсації. Однак до теперішнього часу немає чітких уявлень про те, які саме загальні для всіх технологій термодинамічні умови процесу конденсації є необхідними для селективного вирощування 1D-наноб'єктів та їх систем. Для вивчення цього питання в дисертаційній роботі поставлена задача дати відповідь на таке питання: чи є самоорганізація відповідальною за утворення багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ), і якщо так, то з'ясувати механізми, що її забезпечують.

Інтерес до плазмово-дугового методу синтезу виник з моменту ідентифікування БВНТ у вуглецевому конденсаті в 1991 р. японським ученим С. Іджимою [402]. В даний час цей метод залишається перспективним, оскільки дозволяє отримувати ВНТ з меншою кількістю структурних дефектів порівняно з іншими методами [401,403]. Цей метод досить широко висвітлений в науковій літературі, й на даний час вже відомі окремі технологічні параметри дугового розряду. Це створює передумови для створення математичної моделі самоорганізації необхідних термодинамічних параметрів структуроутворення нанотрубок. Тому в даній роботі цей метод розглядається як зручний для аналізу термодинамічних умов формування ВНТ.

Плазмово-дуговий метод цікавий також тим, що при його реалізації відсутній контроль температури ростової поверхні, та інтенсивності осаджуваного потоку. Інакше кажучи, при використанні плазмово-дугового методу в обмеженому об'ємі відбувається самоорганізація зазначених вище необхідних технологічних умов для самоорганізованого нарощування ВНТ. Таким чином, вивчаючи на прикладі плазмово-дугового синтезу ВНТ механізми самоорганізації можна визначити основні складові самоорганізованих систем, які в подальшому можуть бути використані для створення нових самоорганізованих систем на основі інших фізико-хімічних процесів.

Плазмово-дуговий метод синтезу постійно удосконалюється з метою зрозуміти механізм росту ВНТ [404], синтезувати великі масиви ВНТ [405], підвищити вихід та селективність ВНТ у конденсаті [406,407]. Нещодавні напрацювання включають оптимізацію синтезу за допомогою зміни геометрії електродів, склад і тиск робочої атмосфери, режиму дуги – імпульсного або прямиоточного [404,405], застосування зовнішнього неоднорідного магнітного поля [408], вивчення режимів високої та низької швидкості абляції анода [409], а також все більше уваги приділяється питанням самоорганізації [410,411].

Можливість реалізації самоорганізованого росту наноструктур під безпосереднім впливом плазми розглядається зараз як важливий інструмент для нових задач нанотехнологій [286,327]. При цьому найчастіше під

самоорганізацією мають на увазі вирівнювання розмірів (форми) острівців при їх формуванні за механізмом Странскі-Крастанова або самоорганізацію, керовану рельєфом підкладки [224]. Однак, якщо плазма діє на поверхню в процесі росту, з'являються особливі ефекти самоорганізації [50,286,412,413]. Дія плазми на поверхню нарощування складається з сукупної дії багатьох чинників [50,414]. Зокрема важлива роль відводиться дії електричного поля, яка полягає у такому: паралельний ріст масиву ВНТ [300], звуження розподілу за розмірами масиву металевих наноточок завдяки ефектам поляризації [415], а також фокусування осаджуваних іонізованих потоків речовини на виступаючі частини ростової поверхні (польова селективність) [50,295,309,416–418]. Більш загальні закономірності самоорганізації на прикладі НПС розглянуті в розділах 2-6 даної дисертації. Там показано, що самоорганізація відбувається завдяки накопиченню речовини за кільцевим механізмом масоперенесення і є наслідком взаємозалежності основних технологічних параметрів [43,50].

Деякі елементи самоорганізації в плазмово-дуговому методі синтезу ВНТ представлені в недавніх роботах [410,411]. У них акцентується увага на кільцевий характер руху атомів і іонів вуглецю в прикатодній області [410] та взаємозалежність фізичних процесів розігріву електродів, електронної емісії, абляції анода й формування катодного депозиту [411]. Разом з тим у сучасних роботах самоорганізація умов формування ВНТ розглядається тільки на рівні якісного аналізу фізичних процесів. При цьому відповідні математичні моделі розглядають тільки для стаціонарного режиму, тобто при сталих технологічних параметрах, що створюються дуговим розрядом при синтезі ВНТ. Як правило в таких математичних моделях використовуються тільки рівняння балансу енергії на катоді та аноді, а рівняння балансу потоків не враховується. При цьому концепція самоорганізації не доводиться, а лише констатується.

В даній дисертаційній роботі на основі часових змін показана самоорганізація технологічних параметрів, які визначають синтез БВНТ при дуговому розряді. При цьому на підставі математичної моделі й побудови фазових портретів визначається температура електродів і закономірності

масоперенесення випаруваної речовини при виході системи в стаціонарний режим роботи.

7.2. Фізична модель процесів у дуговому розряді при синтезі ВНТ

На підставі експериментального матеріалу, накопиченого в великому обсязі з часу роботи Піджими [402], можна виділити ключові процеси і сформулювати фізичну, а потім і математичну модель зарядо- і масоперенесення в міжелектродному проміжку. В подальшому буде сконцентрована увага на процесах, які є основою для самоорганізації технологічних умов, а відповідна математична модель буде побудована на основі найбільш вивчених параметрів розряду, а також факторів, доступних для експериментального або теоретичного визначення.

Найбільш поширений варіант плазмово-дугового синтезу ВНТ заснований на дуговому розряді постійного струму між двома графітовими електродами в атмосфері гелію при близькому до атмосферного тиску [295,401,402,410,419–433]. При цьому останнім часом катод виготовляють повністю з міді або його центральну частину з графіту, а периферійну з міді [410,411,428–431]. Згідно з літературними даними, використання міді, з одного боку, зменшує спікання ВНТ, і як наслідок, мінімізує кількість дефектів [428], а з іншого боку, посилює нестабільність дуги [424]. На рис. 7.1 представлено схематичне зображення пристрою і потоків речовини, що ілюструють прийняту в цій дисертаційній роботі фізичну модель процесів у дуговому розряді. Як відомо, катодний конденсат містить БВНТ в області центральної частини електроду, на який фокусується переважна частина дуги і зосереджується $\sim 95\%$ всієї щільності струму [429,430,434]. Для отримання одностінних ВНТ необхідно розташовувати підкладки в периферійних областях розряду [403,434], а також використовувати металеві добавки в якості каталізаторів [421,424,434]. Зараз прийнято вважати, що оптимальними умовами для максимального виходу БВНТ є такі:

- тиск гелію, близько 500 Торр [411,419,420,427–429,432,433];

- підтримання постійної малої відстані (1–2 мм) між катодом і анодом [411,423,427,429,433];
- межелектродна напруга $U \sim 17 - 26$ В [420,425,426,429,431–433], причому напруги менші першого іонізаційного потенціалу гелію (24,5 В) вважаються кращими для підтримки більш стабільного розряду [433].

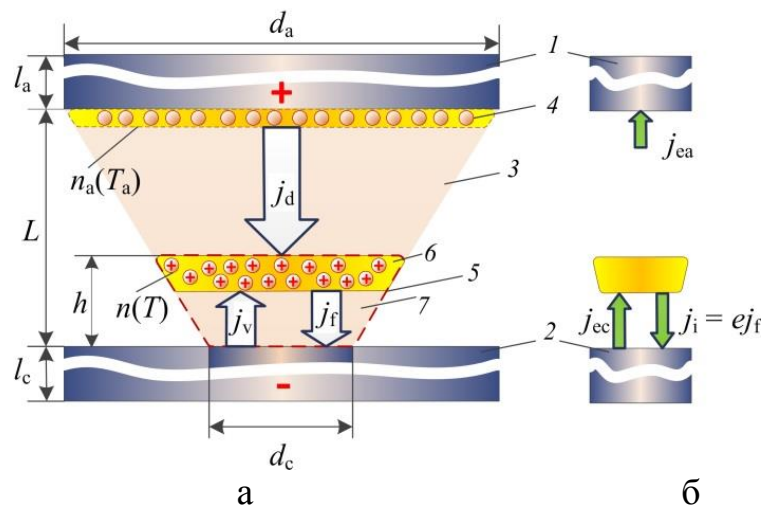


Рис. 7.1. Схематичне зображення системи електродів, масоперенесення випарованого вуглецю (а) і складових електричного струму на електродах (б): 1 – анод, 2 – катод, 3 – переважна область дуги, 4 – випаровувані атоми С, 5 – область катодного падіння потенціалу (пунктирна лінія), 6 – іонізаційний шар з накопиченням позитивних іонів С, 7 – шар, у межах якого відсутні зіткнення між атомами (беззіттовхувальний шар)

Складність і взаємопов'язаність реальних процесів у дуговому розряді при синтезі БВНТ змушують приймати деякі спрощення. Оскільки до 90% випарованого вуглецю конденсується на катоді [399,411,428,434] і відстань між електродами набагато менша діаметра електродів, у подальшому не будемо враховувати радіальний дифузний потік речовини, спрямований паралельно торцевим поверхням електродів. Також приймемо, що температура плазми в розрядному проміжку не залежить від відстані від осі розряду.

Дуговий розряд при зазначених вище умовах в основному підтримується за рахунок термодольової емісії електронів з катода. Електронний струм j_{ea}

(рис. 7.1б) розігріває графітовий анод до високих температур і, як наслідок, відбувається його інтенсивне випаровування, або абляція. Інтенсивність абляції залежить від процесів у прианодному шарі й знаку анодного падіння потенціалу [409–411,430,435], тобто від режиму високої або низької швидкості абляції. В рамках нашої моделі зведемо роль анодного шару тільки до прискорення електронів у напрямку до аноду. Випарувані атоми вуглецю переміщуються до катоду через область плазмового стовпа дуги, який зазвичай характеризують станом локальної термодинамічної рівноваги [421,424,435–438]. Температура усіх компонент плазми T_p приблизно однакова й становить декілька тисяч Кельвін (4000-7000 К) [328,403,419,425,433,439]. Прийmemo, що характер руху випаруваного вуглецю дифузійний, а ступінь іонізації вуглецю істотна тільки в прикатодному шарі [440]. Поблизу катоду формується шар прикатодного падіння потенціалу (поз. 5 на рис. 7.1а), який можна розділити на три області [328,441]:

- шар, в якому не відбувається зіткнень атомів вуглецю з робочим газом, а також спостерігається висока напруженість електричного поля;
- іонізований шар;
- шар термічної релаксації.

В рамках нашої моделі спростимо структуру катодного шару й опустимо з розгляду перехідний шар термічної релаксації, роль якого зводиться до вирівнювання температур атомів вуглецю при їх наближенні до стовпа дуги. Тоді в межах області 7, що контактує з катодом (рис. 7.1а), електрони прискорюються в напрямку аноду (струм j_{ec} на рис. 7.1б) і становлять 70-90% і більше від сумарного струму на катоді [328,430]. В шарі 6 відбуваються найбільш інтенсивні процеси іонізації атомів вуглецю. Тому будемо вважати, що тут в іонізованому вигляді накопичуються атоми вуглецю до концентрації n . Звідси іони вуглецю під дією електричного поля шару 7 прискорюються в напрямку до катоду у вигляді потоку j_f (рис. 7.1а) і формують іонну складову електричного струму на катоді $j_i = e j_f$ (рис. 7.1б). На поверхні катода відбувається конденсація іонів C^+ і рекомбінація їх заряду. При цьому поверхня катода розігрівається. Значна частина атомів С ревиварується під дією високої температури катода та бомбардування

поверхні іонами плазми. Потік повторно випаруваних атомів j_v також поповнює концентрацію атомів вуглецю в шарі δ . Розмір області прикатодного падіння потенціалу h зазвичай істотно менший міжелектродної відстані L [328,441]. В силу цих причин можна вважати, що концентрація n атомів вуглецю в області δ приблизно дорівнює поточній концентрації атомів над ростовою поверхнею конденсату. Таким чином вся прикатодна область служить для накопичення атомів вуглецю в паровому стані для подальшої конденсації. Наявність області накопичення δ має велике значення для прояву ефектів самоорганізації й селективного росту специфічних структур, як показано й для технології НПС у попередніх розділах цієї дисертації. Завдяки порівняно високим тискам робочого газу, концентрацію атомів вуглецю в області розряду будемо вважати набагато меншою по відношенню до концентрації атомів He. Оскільки потенціал іонізації атомів вуглецю приблизно в два рази менший потенціалу іонізації гелію, можна покласти, що в плазмі присутні переважно однозарядні іони вуглецю, а атоми He неіонізовані. Дійсно, дослідження авторів [437] вказують на відсутність в плазмі іонних спектральних ліній гелію. В рамках нашої моделі також приймемо, що основні парові потоки вуглецю і заряду фокусуються переважно на центральну частину катода (рис. 7.1a, поз.3), де згідно літературним даним [409,429,442] формуються БВНТ. Таким чином, накопичення речовини поблизу катода й взаємовплив катодних і анодних процесів дозволяють виділити три ключові взаємозалежні параметри, що описують динаміку процесів у дузі – це концентрація іонів вуглецю n в області δ , температура T ростової поверхні (катода) і температура поверхні анода T_a . У розділі 7.3 створена математична модель, яка описує взаємозалежні зміни в часі цих трьох параметрів.

Положення прийнятої фізичної моделі фізичних процесів у дузі можна підтримати деякими числовими оцінками. По-перше, особливості масоперенесення в стовпі дуги та прикатодній області залежать від величини середньої довжини вільного пробігу $\bar{\lambda}_C$ атомів вуглецю відносно характерних довжин цих областей, тобто $(L - h)$ та h . На основі молекулярно-кінетичної теорії газів середню довжину вільного пробігу можна записати так:

$$\bar{\lambda}_C = \frac{3D_{C-He}}{\bar{v}_C}, \quad (7.1)$$

де $\bar{v}_C = \sqrt{8k_B T_p / \pi m_C}$ – середня швидкість атомів С; T_p – температура плазми; m_C – маса атому С; D_{C-He} – коефіцієнт взаємної дифузії атомів С в середовищі He, який визначається методом Фуллера-Шеттлера-Гіддінгса [443] так:

$$D_{C-He} = \frac{10^{-7} T_p^{1.75} \sqrt{(M_C + M_{He}) / M_C M_{He}}}{p' (\sqrt[3]{b_C} + \sqrt[3]{b_{He}})^2}, \quad (7.2)$$

де p' – тиск інертної атмосфери, в атм.; $b_C = 16,5$ і $b_{He} = 2,88$ – атомні дифузійні об'єми [443]; M_C і M_{He} – молекулярні маси С і He.

Середня довжина вільного пробігу електронів запишеться так [328]:

$$\bar{\lambda}_e = 4\sqrt{2} \cdot \bar{\lambda}_{He}. \quad (7.3)$$

Відомо [328], що ширина прикатодної області може бути визначена за таким виразом:

$$h = 4\Delta U_c / 3E_{ec}, \quad (7.4)$$

а напруженість електричного поля E_{ec} в прикатодній області

$$E_{ec} = 5,7 \cdot 10^5 \sqrt{j_0 \delta \sqrt{M_{He} \Delta U_c}}, \quad (7.5)$$

де j_0 – усереднена початкова густина прикатодного току; δ – співвідношення іонного току до сумарного току на катоді; ΔU_c – катодне падіння потенціалу.

Оцінки проведені для таких експериментальних умов: тиск He 500 Торр, повний струм дуги 65 А та інші відповідні дані згідно публікацій [429,431,444], які використані як основні для всіх обчислень. Таким чином, отримані такі числові дані: $h = 2,3 \cdot 10^{-3}$ мм, $\bar{\lambda}_C = 2,6 \cdot 10^{-2}$ мм, $\bar{\lambda}_e = 8,3 \cdot 10^{-2}$ мм. Тобто, задовольняється така нерівність: $h < \bar{\lambda}_C < \bar{\lambda}_e \ll L - h$. Це означає, що масоперенесення випаруваних атомів С з аноду в стовпі дуги носить в основному дифузійний характер, а в прикатодній області – навпаки, у силу малого значення h рух атомів відбувається практично без зіткнень. Це створює передумови для накопичення атомів С на межі між стовпом дуги та прикатодною областю, а також для добре вираженого спрямованого руху іонів з області накопичення до поверхні катода.

Важливо знати також ступінь іонізації компонент плазми. Її можна оцінити через співвідношення концентрацій іонів С та He на основі рівняння Саха [328,445]:

$$\frac{\alpha_{i_He}^2}{1 - \alpha_{i_He}^2} = \frac{g_i g_e}{g_0} \frac{(k_B T_p)^{5/2}}{p} \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{eU_{iHe}}{k_B T_p} \right). \quad (7.6)$$

Тут α_{i_He} – коефіцієнт дисоціації He на іони; U_{iHe} – перший іонізаційний потенціал He; g_i , g_e , g_0 – статистичні ваги іонів He, електронів та нейтральних атомів відповідно; $g_i \cdot g_e / g_0 = 4$ [445].

У результаті отримуємо $\alpha_{i_He} = n_{iHe} / n_{He} = 1,4 \cdot 10^{-5} \%$ при $T_p = 7000$ К. Враховуючи те, що температура анода може сягати 3800 К [425], а ступінь іонізації вуглецю – до 50 % [440], відношення концентрації іонів С до концентрації іонів He складає $n_{iC} / n_{iHe} \sim 0,5 n_a(T_a) / \alpha n_{He} \sim 1,5 \cdot 10^6$ ($n_a(T_a)$ – рівноважна концентрація атомів С над поверхнею аноду при температурі аноду T_a). Звідси випливає, що в плазмі повинні домінувати іони вуглецю.

7.3. Математична модель самоорганізації малих пересичень в прикатодній області дугового розряду

Самоорганізацію технологічних умов, при яких на катоді формуються БВНТ, можна показати математично, вдаючись до динамічної моделі фізичних процесів у плазмі дугового розряду. Нижче буде отримано систему трьох диференціальних рівнянь, для яких основними параметрами, що залежать від часу й один від одного, обрана температура ростової поверхні на катоді T , температура випаровування поверхні анода T_a й концентрація атомів вуглецю n в прикатодній області. Спільний роз'язок цих рівнянь за допомогою фазових портретів дозволить визначити основні технологічні параметри формування БВНТ.

7.3.1. Баланс потоків

Швидкість зміни концентрації атомів вуглецю \dot{n} (тут і надалі точка над символом означає похідну за часом) в області накопичення розміром h (рис. 7.1) визначається різницею вхідних питомих потоків j_d і j_v і вихідного питомого потоку іонів вуглецю j_f , тобто

$$\dot{n} = \frac{1}{h} (j_d + j_v - j_f). \quad (7.7)$$

Питомий потік j_d атомів вуглецю можна представити як дифузійний потік, що фокусується на центральну область катода:

$$j_d = D_{C-He} \frac{n_a(T_a) - n}{L - h} \cdot \left(\frac{d_a}{d_c} \right)^2, \quad (7.8)$$

де T_a – температура поверхні анода; D_{C-He} – коефіцієнт взаємної дифузії атомів С в середовищі He; d_c і d_a – діаметри катода й анода відповідно; $n_a(T_a)$ –

рівноважна концентрація атомів вуглецю, яка створюється біля поверхні анода в результаті його активного випаровування [446]:

$$n_a(T_a) = \frac{A(T_a)}{k_B T_a} \exp\left(-\frac{E_{da}}{k_B T_a}\right), \quad (7.9)$$

де E_{da} – енергія десорбції адатомів з аноду; $A(T_a) = \exp(\alpha + \beta T_a + \gamma/T_a)$ і α, β, γ – постійні, що характеризують вуглець.

Питомий потік j_v повторно випаруваних з катода атомів вуглецю буде дорівнювати питомому потоку, що входить в область накопичення (рис. 7.1). Оскільки енергія прикатодного прискорення іонів ($\sim 10-20$ еВ) менше порогового потенціалу розпилення графіту іонами гелію (~ 30 еВ [447]), можна говорити про переважно термічне випаровування катодного вуглецю. Тоді потік атомів вуглецю з боку катода визначається співвідношенням Герца-Кнудсена:

$$j_v = n_{c_eq}(T) \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_C}}, \quad (7.10)$$

де T – температура поверхні катода; $n_{c_eq}(T)$ – рівноважна концентрація атомів вуглецю над поверхнею катода, яка визначається на основі співвідношення (7.9) з відповідним значенням E_d замість E_{da} .

Питомий потік іонів з області накопичення до катода можна представити таким співвідношенням:

$$j_f = n \cdot v_{iC}, \quad (7.11)$$

де v_{iC} – деяка швидкість, яка набувається при русі іонів C^+ в прикатодній області. Цю швидкість можна визначити, знаючи кінетичну енергію іонів при

підлітання до поверхні катода з урахуванням критерія Бома [441,448–450] і прискорення прикатодним падінням потенціалу ΔU_c :

$$v_{iC} = \sqrt{\frac{k_B T_e + 2e\Delta U_c}{m_C}}, \quad (7.12)$$

де T_e – температура електронів у плазмі; e – заряд електрона; m_C – маса іонів вуглецю. Підставляючи (7.8)-(7.12) в (7.7), можна отримати вираз для \dot{n} в розгорнутому вигляді.

7.3.2 Баланс енергії на катоді

Перший фактор, що визначає температуру ростової поверхні БВНТ, визначається підведенням до неї енергії за рахунок рекомбінації адсорбованих іонів C^+ за вирахуванням роботи виходу електронів $e\chi$ на поверхню катода. Швидкість підведення цієї енергії можна визначити як

$$\dot{E}_1 = j_f e (U_{iC} - \chi) \theta_1, \quad (7.13)$$

де j_f – густина потоку іонів, що формується в прикатодній області й падає на ростову поверхню за формулою (7.11); $U_{iC} = 11,25$ В – перший іонізаційний потенціал вуглецю; $\chi = 4,6$ В для графіту; θ_1 – коефіцієнт, що визначає ймовірність поглинання катодом енергії рекомбінації.

Другий фактор визначає швидкість підведення енергії до ростової поверхні за рахунок поглинання кінетичної енергії іонів вуглецю, яка складається з енергії, яку набувають іони при проходженні ділянки катодного падіння потенціалу ΔU_c , і енергії, наявної при переході з плазми в прикатодну область згідно з критерієм Бома [441,448–450]:

$$\dot{E}_2 = j_f (e\Delta U_c + k_B T_e / 2). \quad (7.14)$$

Третій фактор полягає в підводі енергії за рахунок теплового потоку нейтральних атомів He, короткочасно взаємодіючих з ростовою поверхнею. Відповідна швидкість підведення енергії з урахуванням максвелівського розподілу визначається співвідношенням

$$\dot{E}_3 = \frac{1}{4} n_{He} \bar{v}_{He} k_B (T_p - T) \theta_2, \quad (7.15)$$

де $n_{He} = p / k_B T_p$ – концентрація атомів He, що визначається робочим тиском He p ; $\bar{v}_{He} = \sqrt{8k_B T_p / \pi m_{He}}$ – середня швидкість атомів He; T_p – температура плазми; θ_2 – коефіцієнт термічної акомодатії атомів He на поверхні росту.

Швидкість підведення енергії до ростової поверхні за рахунок термічної акомодатії адатомів вуглецю і прихованої теплоти конденсації можна представити у такому вигляді:

$$\dot{E}_4 = j_f k_B (T_p - T) \theta_3 + Q_s, \quad (7.16)$$

де θ_3 – коефіцієнт термічної акомодатії вуглецю на ростовій поверхні.

Підвід енергії до катоду також здійснюється тепловим випромінюванням з боку розігрітого анода згідно закону Стефана-Больцмана:

$$\dot{E}_5 = F_{ac} \zeta \sigma T_a^4, \quad (7.17)$$

де ζ – ефективний інтегральний коефіцієнт світності речовини; σ – постійна Стефана-Больцмана; F_{ac} – коефіцієнт, який визначає долю випромінювання, що потрапляє на катод с розігрітого анода [451]:

$$F_{ac} = \frac{1}{2} \left\{ X - \left[X^2 - 4 \left(\frac{R_c}{R_a} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad (7.18)$$

де $R_c = r_c/L$; $R_a = r_a/L$; $X = 1 + (1 + R_c^2)/R_a^2$; r_c і r_a – радіуси катода й анода відповідно.

Внеском від зворотного потоку електронів, які повертаються в прикатодному шарі на катод, можна знехтувати [328,411].

Тепер розглянемо чинники відводу енергії від поверхні катода. Швидкість відводу енергії атомами вуглецю, що повторно випаровуються з ростової поверхні, можна представити у вигляді

$$\dot{E}_6 = -j_v(Q_s - k_B(T_p - T)(1 - \theta_3)), \quad (7.19)$$

де j_v – ревиварований потік атомів вуглецю з катода за формулою (7.10); Q_s – теплота сублімації графіту; $k_B(T_p - T)(1 - \theta_3)$ – енергія, яка залишається у атома вуглецю після термічної акомодатії.

Швидкість відводу енергії від ростової поверхні струмом термоемісії складе

$$\dot{E}_7 = -j_e(T)(\chi + 2k_B T/e), \quad (7.20)$$

де $j_e(T)$ – залежна від розігріву катода густина струму емісії, або електронна складова прикатодного струму, що визначається на підставі рівняння Річардсона-Дешмана з урахуванням ефекту Шоттки:

$$j_e(T) = A_0 T^2 \exp \left(- \frac{e \left(\chi - \sqrt{w e E / 4 \pi \epsilon_0} \right)}{k_B T} \right), \quad (7.21)$$

де $A_0 = 1,2 \cdot 10^6$ А/(м²·К²) – постійна Річардсона; w – структурний фактор.

Швидкість відводу енергії до холодильника за допомогою теплопровідності матеріалу катода

$$\dot{E}_8 = -\frac{\eta(T)}{l_c}[T - T_0], \quad (7.22)$$

де $\eta(T)$ – коефіцієнт теплопровідності системи "конденсат-катод"; l_c – довжина стрижня катода з конденсатом; T_0 – температура охолоджуваної частини стрижня катода (рис. 7.1). Втратою тепла внаслідок відносно низької теплопровідності гелію можна знехтувати [433,439].

Значення коефіцієнта теплопровідності залежить як від температури поверхні графітового катода, так і від структури, густини і товщини шару конденсату з БВНТ. Для графіту $\eta = 92,22 - 2435 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ [452], а з урахуванням шару конденсату за різними оцінками значення η при робочих температурах катода може знаходитися в діапазоні $\sim 1\text{-}50 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ [410,411,453]. Тому, спираючись на температурну залежність η графіта згідно [439], у нашій моделі $\eta(T)$ обчислювався за формулою

$$\eta(T) = c_\eta \frac{331.5}{T^{0.2879}}, \quad (7.23)$$

де прийнятий множник перерахунку $c_\eta \approx 0,1 \cdot \rho_{\text{dep}}/\rho_{\text{gr}}$, який враховує як меншу густину конденсату ρ_{dep} по відношенню до густини графіту ρ_{gr} за даними роботи [411], так і вплив складної структури конденсату з БВНТ.

Швидкість відводу енергії за рахунок теплового випромінювання з ростової поверхні визначається законом Стефана-Больцмана:

$$\dot{E}_9 = -\zeta \sigma T^4. \quad (7.24)$$

У загальному вигляді часові зміни температури ростової поверхні на катоді будуть визначатися виразом

$$c_{dep} \dot{T} = \sum_{i=1}^9 \dot{E}_i, \quad (7.25)$$

де c_{dep} – питома теплоємність одиниці маси поверхневого шару конденсата.

7.3.3 Баланс енергії на аноді

Підведення енергії на анод здійснюється, у першу чергу, електронним бомбардуванням з плазми, включаючи теплову складову, кінетичну енергію в результаті прискорення в анодному шарі (в разі так званого режиму високої абляції), енергію рекомбінації:

$$\dot{E}_{a1} = j_{ea} \left(\chi + \Delta U_a + \frac{k_B T_e}{2e} \right), \quad (7.26)$$

де j_{ea} – густина електронного струму на анод; ΔU_a – додатне анодне падіння потенціалу.

Сума електронної та іонної складових струму на катоді повинна дорівнювати електронному струму на аноді з урахуванням різної площі електродів. Тоді

$$j_{ea} = \left(\frac{d_c}{d_a} \right)^2 (j_e(T) + e \cdot j_f). \quad (7.27)$$

Другий фактор підведення енергії полягає в розігріві тепловим потоком нейтральних атомів He, що визначається як

$$\dot{E}_{a2} = \frac{1}{4} n_{He} \bar{v}_{He} k_B (T_p - T_a) \theta_{a2}, \quad (7.28)$$

де θ_{a2} – коефіцієнт термічної акомодатії атомів у відповіді поверхні анода.

Підведення енергії до анода також йде за рахунок теплового випромінювання з боку нагрітого катода:

$$\dot{E}_{a3} = F_{ca} \zeta \sigma T^4, \quad (7.29)$$

де коефіцієнт F_{ca} визначається аналогічно формулі (7.18), в якій ролі анодних і катодних характеристик міняються місцями.

Випарувані з розігрітої поверхні анода атоми вуглецю уносять енергію зі швидкістю

$$\dot{E}_{a4} = -j_{va} Q_s, \quad (7.30)$$

де j_{va} – потік атомів, що випаровуються, який можна визначити рівнянням Герца-Кнудсена аналогічно виразу (7.10).

Охолодження анода відбувається також за рахунок тепловідведення до холодильника

$$\dot{E}_{a5} = -\frac{\eta(T_a)}{l_a} (T_a - T_0), \quad (7.31)$$

де $\eta(T_a) = 331,5/T_a^{0,2879}$ – коефіцієнт теплопровідності графіту [439]; l_a – довжина стрижня анода.

Інтенсивне теплове випромінювання з розігрітої поверхні також вносить внесок у відведення енергії від анода зі швидкістю

$$\dot{E}_{a6} = -\zeta \sigma T_a^4. \quad (7.32)$$

Таким чином, рівняння часових змін температури поверхні анода:

$$c_a \dot{T}_a = \sum_{i=1}^6 \dot{E}_{ai}, \quad (7.33)$$

де c_a – питома теплоємність одиниці маси поверхневого шару матеріалу анода. Відмітимо, що c_{dep} і c_a визначають тільки швидкість зміни параметрів, але не впливають на розв’язки системи рівнянь (7.7), (7.25) і (7.33) в стаціонарному стані.

7.4. Розв’язок рівнянь моделі

Система взаємозалежних рівнянь (7.7), (7.25) і (7.33) визначає самоузгоджену зміну параметрів T , T_a й n при виході плазмово-дугового пристрою в стаціонарний режим роботи. При розв’язанні системи рівнянь використовувалися числові значення параметрів, представлені в табл. 7.1. Значення були обрані для режиму високошвидкісної абляції анода, спираючись на найбільш сучасні експериментальні роботи. У прийнятій фізичній моделі не враховуються деталі процесів у прианодному шарі, які змінюють режим високошвидкісної абляції на низькошвидкісну. Тому й всі подальші результати можна віднести до високошвидкісного режиму.

Таблиця 7.1 – Числові значення параметрів моделі

Параметр і джерело даних	Значення
1	2
Тиск He, p [403,411,427,429,430,433,454]	500 Торр
Струм дуги [410,411,427,429,430]	65 А
Доля іонного струму на катоді [430]	менше 0.1
Напруга між електродами [410,411,429,430,433,454]	20 В

1	2	
Катодне падіння потенціалу, ΔU_c [410,431,438,444]	8,5 В	
Анодне падіння потенціалу, ΔU_a [409,410,431]	10 В	
Густина струму на катоді, j_0 , формула (7.5), [429]	320 А/см ²	
Швидкість абляції анода, g_a [410,430,431]	9 мг/с	
Діаметр анода, d_a [410,430,431]	6 мм	
Густина пористого катодного депозиту, ρ_{dep} [430]	1,34 г/см ³	
Густина графіту, ρ_{gr}	2,23 г/см ³	
Довжина анода, l_a [424,431,437]	10 см	
Довжина катода, l_c [424,437]	1 см	
Діаметр частини депозиту на катоді, що відповідає формуванню БВНТ і концентрації більшої частини дуги [429]	4 мм	
Температура плазми, T_p [431]	7000 К	
Температура електронів у плазмі, T_e [431]	0,6 еВ	
Температура холодильника, T_0	300 К	
Відстань між катодом і анодом, L [409,410,431]	2 мм	
Робота виходу електронів із графіту, χ [431]	4,6 еВ	
Коефіцієнти формули (7.9), обчислені на основі даних [446]	α	35,26
	β	$-2,87 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
	γ	$-9,15 \cdot 10^4 \text{ K}$
Енергія десорбції з катодного депозиту, E_{dc}	1,52 еВ	
Енергія десорбції з анода, E_{da}	0,16 еВ	
Прихована теплота сублімації/випаровування графіту, Q_s [455]	7,4 еВ	
Ефективний інтегральний коефіцієнт світності, ζ [439]	0,8	
Теплоємність анода, c_a	$4 \cdot 10^{-6} \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{м}^2)$	
Теплоємність катодного депозиту, c_{dep}	$1 \cdot 10^{-5} \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{м}^2)$	
Структурний фактор, ω	12	

1		2
Коефіцієнти термічної акомодациї:	θ_1	0,9
	θ_2	0,5
	θ_{2a}	0,45
	θ_3	0,3
Коефіцієнт поглинання енергії рекомбінації катодом θ_1		0,9

Числові значення параметрів системи були вибрані в основному з доступних у літературі експериментальних даних, пов'язаних з оптимальним виходом з БВНТ, а деякі з параметрів були оцінені шляхом оптимізації стаціонарного розв'язку відносно сумарного струму дуги та долі іонного струму на катоді.

Так, параметри w , θ_1 , θ_2 , θ_{2a} та θ_3 точно визначити не представлялося можливим, тому їх значення були прийняті на основі фізичного змісту та в результаті оптимізації стаціонарного розв'язку. Тобто набір прийнятих w , θ_1 , θ_2 , θ_{2a} та θ_3 при стаціонарних T , T_a і n дає такий повний струм дуги (64,3 А) та відсоток іонного струму на катоді (5%), які максимально близькі до експериментальних даних (табл. 7.1). Крім того, у роботі [455] коефіцієнт термічної акомодациї випаруваного вуглецю для графітової поверхні при високих температурах оцінений як $\sim 0,3$. У нашому випадку було отримано θ_2 , θ_{2a} та θ_3 , близькими до вищезазначеної величини.

Коефіцієнт теплопровідності η визначався як обернено пропорційний до $T^{0,2879}$ згідно роботи [439]. При отриманій стаціонарній температурі катода 3368 К обчислений η дорівнює 1,9 Вт/(м·К), що задовільно відповідає можливим значенням, оціненим у [403,415].

Наближені значення теплоємності анодної поверхні та катодного конденсату в рівняннях (7.25) і (7.33) були знайдені шляхом коригування відомої теплоємності вуглецевих волокон [456] для тонкого поверхневого шару товщиною ~ 1 мкм за допомогою вимірювань конденсатів в [411]. Однак точне значення теплоємності не так важливо, оскільки не впливає на стаціонарний розв'язок, а впливає на швидкість наближення до нього.

Коефіцієнти α , β і γ у рівнянні (7.9) були обчислені на основі експериментальних даних у [446] щодо температурної залежності рівноважного тиску парів вуглецю $P_e(T)$ для графіту.

Для математичної моделі важливо знати значення енергій десорбції E_{da} і E_{dc} , які визначають рівноважний тиск пари P_e і, відповідно, інтенсивність випаровування аноду та ревіпаровування катодного депозиту з БВНТ. В той час як температурна залежність $P_e(T)$ для графіту відома [446], немає даних для масивів БВНТ. В зв'язку з цим потрібно розглянути наступне. Очевидно, що при однакових температурах рівноважний тиск пари над конденсатом у вигляді БВНТ і графіту має бути різним. При цьому слід мати на увазі, що на поверхню БВНТ впливають іони вуглецю з енергією ~ 10 еВ. У цьому випадку випаровування БВНТ з закритою верхньою куполоподібною частиною можна представити двоступеневим процесом. На першій стадії при бомбардуванні іонами вуглецю верхніх частин розігрітих БВНТ відбувається розрив хімічних зв'язків куполів атомів і подальший їх перехід на бічні стінки БВНТ на ділянки з меншими енергіями зв'язків. Очевидно, що поряд з переходом атомів купола на бічні стінки нанотрубок можливий і зворотний процес, тобто вбудовування адатомів в їх верхню розкриту частину. В подальшому можна відштовхуватись від доступних даних зі спектрів можливих енергій зв'язку атомів з графеновою площиною [457–461]:

- $E_1 = 0,06$ еВ (для зв'язування двох паралельних графенових площин);
- $E_2 = 0,16$ еВ (для зв'язування атому С на Н-центрі, див. рис. 7.2);
- $E_3 = 0,8$ еВ (для зв'язування атому С на Т-центрі, див. рис. 7.2);
- $E_4 = 1,52$ еВ (для зв'язування атому С на В-центрі, див. рис. 7.2);
- $E_5 = 7,36$ еВ (енергії когезії для ВНТ).

Крім цього, внаслідок дії плазми енергія десорбції повинна зменшуватись до деякого ефективного значення ($E_{dc} = E_d - \langle \Delta E \rangle$), і в обчисленнях потрібно використовувати саме ефективне значення для катодного конденсату.

Оскільки графіт випаровується за ступеневим механізмом, можна прийняти для графітового аноду значення $E_{da} = 0,16$ еВ як таке, що відповідає легкій

фізичній адсорбції. Для визначення енергії десорбції E_{dc} для конденсату з масивом БВНТ, необхідно знати атомарний механізм формування ВНТ, який на сьогодні достовірно ще не з'ясований [15, 63, 70]. Тому спочатку необхідно оцінити зменшення енергії десорбції $\langle \Delta E \rangle$ і потім з'ясувати енергію, яка цьому значенню буде задовольняти.

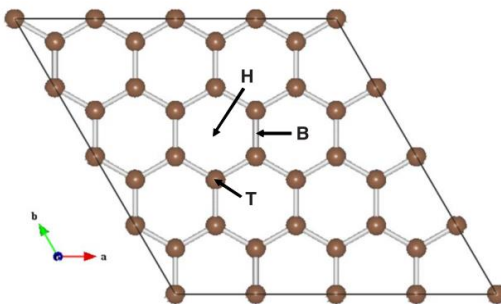


Рис. 7.2. Розташування активних центрів адсорбції атомів С на графеновій площині (з публікації [457]): Н – Н-центр (hollow), Т – Т-центр (top), В – В-центр (bridge).

Для оцінки зменшення $\langle \Delta E \rangle$ внаслідок дії плазми, можна спиратись на вираз (2.5):

$$\langle \Delta E \rangle = k_B T \cdot \ln \left(1 + \frac{\Delta S \cdot (T_p - T)}{\Delta \Omega \cdot \exp\left(\alpha + \beta T + \frac{\gamma}{T}\right)} \cdot \exp\left(\frac{E_d}{k_B T}\right) \right), \quad (7.34)$$

де $\Delta \Omega = \Omega_v - \Omega_c$, $\Delta S = S_v - S_c$.

Температуру T_p можна знайти як міру кінетичної енергії, якої набувають іони при наближенні до ростової поверхні:

$$T_p = T_e/2 + e\Delta U_c/k_B. \quad (7.35)$$

Цей вираз представляє собою суму кінетичної енергії іонів при переході з плазми до беззіштовхувального прикатодного шару згідно критерію Бома та

кінетичної енергії іонів при прискоренні прикатодним електричним полем. Так, при $\Delta U_c = 8,3$ В отримуємо $T = 3368$ К, $T_a = 3572$ К, $n = 1,44 \cdot 10^{20}$ м⁻³. Тоді $\Omega_v = 1/n = 6,94 \cdot 10^{-21}$ м³; $\Omega_c = m_C / \rho_{\text{dep}} = 1,49 \cdot 10^{-26}$ м³ ([411]); $\Delta\Omega \approx \Omega_v$.

Ентропію осаджуваних іонів вуглецю S_v можна визначити як суму ентропії ідеального газу нейтральних атомів вуглецю [462] з трьома ступенями свободи при температурі $T_1 = T_e/2$ (згідно критерію Бома) та ентропії ідеального газу з однією ступінню свободи при підвищеній температурі $T_2 = e\Delta U_c / k$ за вирахуванням ентропійної складової плазмового стану [463]:

$$S_v = k_B \cdot \ln \left[\frac{(2,72 \cdot k_B T_1)^{5/2} (2\pi m_C)^{3/2}}{n k_B T_1 \cdot h^3} \right] + k_B \cdot \ln \left[\frac{(2,72 \cdot k_B T_2)^{3/2} (2\pi m_C)^{1/2}}{n k_B T_2 \cdot h} \right] - \frac{1}{3} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{k_B T_p^{3/2} \Omega_v^{1/2}}} \left(\frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \right)^3, \quad (7.36)$$

звідки отримуємо $S_v = 2,0388 \cdot 10^{-22}$ Дж/К.

Ентропію депозиту S_c можна знайти як ентропію кристалічного графіту при підвищеній температурі з коректувальним коефіцієнтом φ :

$$S_c = \varphi \cdot \left(\frac{S_{298K}}{N_A} + \int_{298}^T \frac{c_p(T)}{T} dT \right), \quad (7.37)$$

де $S_{298K} = 5,74$ Дж/(моль·К) – стандартна молярна ентропія графіту [460]; $c_p(T)$ – відома температурні залежність теплоємності графіту [464]; $\varphi = 2,23$ – коректувальний множник, який враховує збільшення ентропії конденсату з БВНТ порівняно з ентропією суцільного графіту й взятий рівним відношенню густини конденсату з БВНТ до густини графіту [411].

Так, отримуємо $S_c = 9,0508 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Нарешті, обчислення дають $\langle \Delta E \rangle = 6,26$ еВ. Очевидно, при таких великих $\langle \Delta E \rangle$ тільки найбільш міцні хімічні зв'язки, близькі до енергії когезії 7,36 еВ,

зможуть бути реалізованими в конденсаті. Тоді, покладаючи початкову енергію десорбції 7,36 еВ, ефективна енергія десорбція складе 1,1 еВ.

В подальших обчисленнях для конденсату з БВНТ з наведеного вище спектру енергій обрано значення $E_{dc} = 1,52$ еВ, яке достатньо близьке до отриманої оцінки 1,1 еВ та визначене в роботі [458] як таке, що відповідає найбільш стабільному В-центру адсорбції на графені (рис. 7.2) [457,458].

Отже, представлена модель оцінки енергії десорбції підтримує механізм росту ВНТ з відкритим кінцем у дуговому розряді, а бомбардування іонами ростової поверхні представляється необхідною умовою росту нанотрубок.

Розглянемо результати розв'язання системи рівнянь (7.7), (7.25) і (7.33). Були побудовані фазові портрети системи, наведені на рис. 7.3. Вони описують еволюцію в часі та вихід системи в робочий режим, а присутність на них точки типу "стійкий вузол" вказує на стабільний стаціонарний стан, який відповідає самоорганізації умов отримання БВНТ.

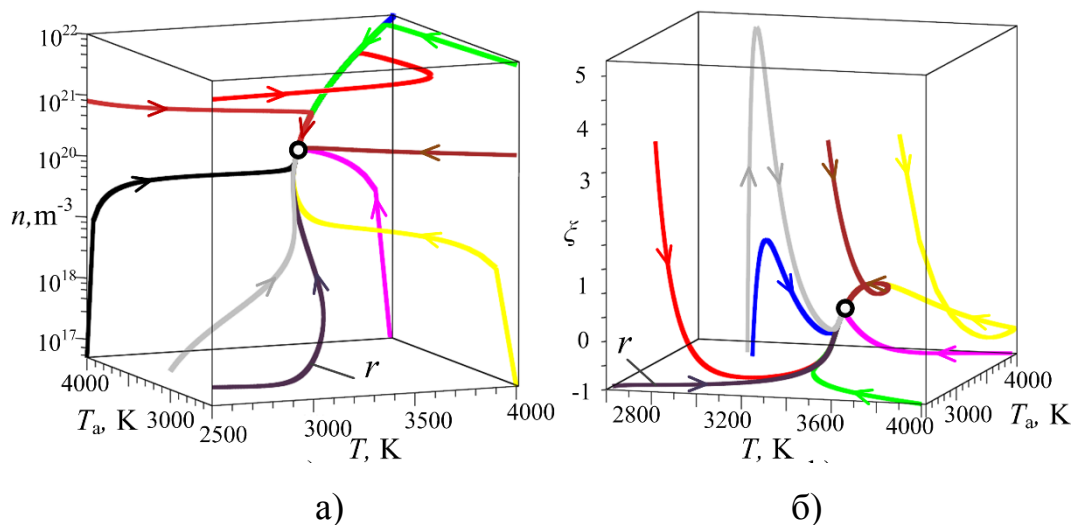


Рис. 7.3. Фазові портрети системи (7.7), (7.25) і (7.33) в координатах а) $n(T, T_a)$ і б) $\xi(T, T_a)$, побудовані при числових параметрах табл. 7.1. Координати стійкого вузла: $T = 3363$ К, $T_a = 3569$ К, $n = 1,41 \cdot 10^{20}$ м⁻³, $\xi = 3,08 \cdot 10^{-2}$. Найбільш реальна фазова траєкторія відмічена літерою "r". Показники Ляпунова для особливої точки складають: а – $\lambda_1 = -1,04 \cdot 10^4$, $\lambda_2 = -9,26 \cdot 10^9$ та $\lambda_3 = -3,66 \cdot 10^{10}$; б – $\lambda_1 = -7,42 \cdot 10^9$, $\lambda_2 = -1,75 \cdot 10^{10}$ та $\lambda_3 = -6,74 \cdot 10^{11}$

Як показали проведені розрахунки, при заданих числових параметрах система рівнянь (7.7), (7.25) і (7.33) має єдиний стійкий розв'язок і такий, що відповідає фізичному змісту параметрів, наведених у табл. 7.1: $T = 3363$ К, $T_a = 3569$ К, $n = 1,41 \cdot 10^{20}$ м⁻³. Отримані стаціонарні температури поверхонь катода й анода узгоджуються з експериментальними характеристиками швидкісного режиму роботи пристрою [410,429,430].

Отримана водночас стаціонарна концентрація атомів вуглецю в області накопичення, тобто практично над ростовою поверхнею катода, дозволяє надалі провести оцінку такого важливого параметра, як відносне пересичення осаджуваних парів вуглецю у вигляді $\xi = (n - n_e) / n_e$, а рівняння часових змін пересичення можна записати так:

$$\dot{\xi} = (\dot{n}n_e - n\dot{n}_e) / n_e^2, \quad (7.38)$$

де n_e визначається аналогічно з (7.9).

З використанням останніх співвідношень та отриманих параметрів стаціонарної точки, було отримано значення стаціонарного пересичення, яке складає величину $3,08 \cdot 10^{-2}$. Відповідний фазовий портрет системи, переобчислений для пересичення, представлений на рис. 7.3б. Отже, можна зробити висновок про те, що селективне утворення вуглецевих нанотрубок при вакуумно-дуговому синтезі відповідає самоорганізації мінімальних пересичень вуглецевої пари.

7.5. Аналіз внеску факторів самоорганізації в загальний баланс потоків, енергії на катоді й енергії на аноді

Самоорганізація технологічних умов формування вуглецевих нанотрубок є результатом колективної дії нелінійно пов'язаних між собою достатньо великої кількості фізичних факторів. Кожен з них може мати свою вагу в загальному внеску. Разом з тим, при великій кількості факторів різного знаку навіть малий

вплив окремого з них на зміну температури ростової поверхні може зіграти важливу роль. В цілому, процеси самоорганізації здійснюються за допомогою двох замкнутих циклічних процесів, в основі яких лежать нелінійні взаємозв'язки між такими параметрами, як температура катоду та аноду, а також потоками речовини, що схематично показані на рис. 7.5. Перший цикл – це взаємозв'язок термоелектронної емісії, випаровування розігрітого анода й перенесення іонів вуглецю до прикатодної області. Другий цикл впливає з першого й полягає в накопиченні парів вуглецю в прикатодній області внаслідок потоку іонів з аноду й повторного випаровування слабкозв'язаних з ростовою поверхнею атомів. Якщо знехтувати радіальними потоками речовини, то можна говорити про те, що атоми вуглецю потрапляють в пастку й крутяться по кільцю масоперенесення поблизу катода до тих пір, поки не створять досить міцні хімічні зв'язки з ростовою поверхнею. Це є механізм, аналогічний росту мікро- і наносистем металів у НПС, досліджуваний в інших розділах даної роботи.



Рис. 7.5. Схематичне представлення нелінійно взаємопов'язаних процесів при самоорганізації технологічних умов формування БВНТ

На рис. 7.6 представлено розраховані на основі математичної моделі співвідношення впливів різних факторів у балансі потоків (рис. 5а), енергії на катоді (рис. 5б) і енергії на аноді (рис. 5в) для трьох дискретних послідовних моментів часу при наближенні до особливої точки по найбільш реальній фазовій траєкторії «r» (див. рис. 2а). Третій момент часу відповідає стаціонарному стану.

З рис. 7.6 видно, що уздовж фазової траєкторії внесок того чи іншого фактору може змінюватися. При цьому в стаціонарному режимі переважна кількість факторів відрізняються не більше ніж на порядок. Оскільки приблизно рівне число факторів мають як позитивний, так і негативний внесок (тобто відповідають прибутку або втраті концентрації або енергії), може відбуватися їх взаємна компенсація й відповідне збільшення ролі факторів малої величини. Найбільш слабкими факторами, що змінюють температуру катоду, є вплив атмосфери гелію та відтік енергії від поверхні росту за рахунок повторного випаровування атомів вуглецю. При цьому найбільш сильним фактором розігріву ростової поверхні є потік до неї енергії, що визначається іонами C^+ . Анодні фактори більш врівноважені й відрізняються один від одного в стаціонарному стані не більше ніж на порядок.

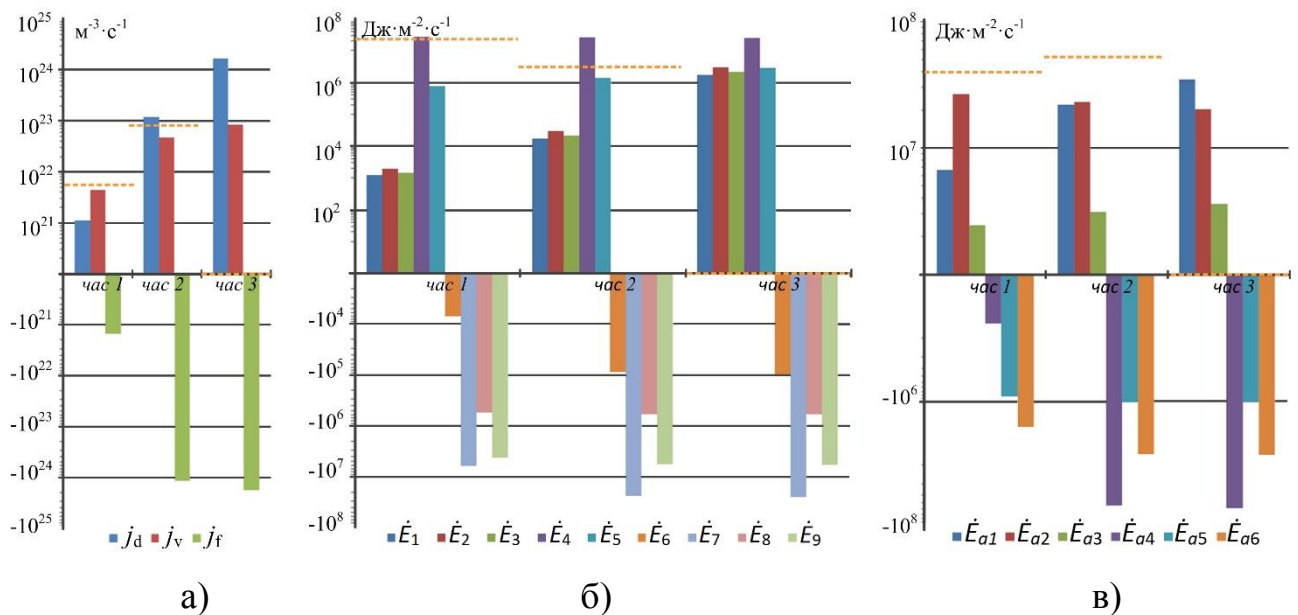


Рис. 7.6. Внесок чинників у загальний баланс потоків (а), енергії на катоді (б) і енергії на аноді (в) для трьох значень часу при русі до особливої точки по найбільш реальній фазовій траєкторії: *час1* – $T = 3074$ К, $T_a = 2762$ К, $n = 1,1 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$; *час2* – $T = 3286$ К, $T_a = 3132$ К, $n = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$; *час3* – $T = 3363$ К, $T_a = 3569$ К, $n = 1,41 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ (особлива точка). Фактори зі знаком мінус відповідають спаданню концентрації або енергії. Тут n_1 – дифузний внесок потоку j_d , n_2 – внесок від повторно випарованого з конденсату потоку j_v , n_3 – внесок потоку іонів до катоду j_f . Пунктиром показаний рівень балансу.

7.6. Роль самоорганізації малих пересичень при формуванні БВНТ

Розглянемо питання про формування БВНТ з точки зору значення зміни хімічних потенціалів $\Delta\mu$ частинок при їх переході із стану плазми в конденсат. С точки зору фізичних уявлень необхідною передумовою переходу речовини в сконденсований стан є виконання нерівності $\Delta\mu > 0$. Оскільки кількість атомів у критичному зародку $\sim 1/\Delta\mu$ [465], то при великих відхиленнях від рівноваги нова фаза утворюється у вигляді відносно малих критичних зародків при флуктуаційному об'єднанні адатомів [132,357,466]. Тоді якщо при прискореному флуктуаційному об'єднанні адатомів вуглецю в кластер його подальший фазовий склад визначається оточуючими його тиском і температурою, то згідно діаграми станів О. І. Лейпунського [467] сформовані кластери переходять в графітоподібний стан.

При малих відхиленнях від рівноваги або малих пересиченнях основою початкового етапу формування конденсату слід вважати процеси щодо подолання активаційного бар'єру нуклеації за рахунок додатних флуктуацій вільної енергії. При цьому прискорене флуктуаційне об'єднання адатомів у надкритичні кластери не спостерігається, а процес зародження нової фази пояснюється кінетичною теорією бар'єрної нуклеації [132,357,465,466]. Гранично малі $\Delta\mu$ створюють передумови для формування структурного стану конденсатів за допомогою вбудовування окремих атомів у ростову поверхню. У цьому випадку структура конденсатів визначається їх поатомною забудовою з максимально міцними хімічними зв'язками. Саме з цих причин, реалізуючи за допомогою широкого спектра PVD- і CVD-технологій [468,469] поатомне збирання, можна отримати алмазоподібні шари за межами рівноважної термодинаміки, яка визначається діаграмою станів О. І. Лейпунського [467]. На підставі кінетики при поатомному збиранні можна також сформувати вуглецеві нановолокна й фулерени.

Згідно з довідковими даними [446], при температурі близько 1700 К рівноважний тиск парів вуглецю над поверхнею графіту становить величину $\sim 10^{-8}$ Па, що є рекордно низьким тиском для однокомпонентних речовин. Отже,

при конденсації вуглецю в умовах малих пересичень тиск у паровому потоці вуглецю має відповідати постійній величині, що незначно перевищує 10^{-8} Па. Вирощування структур при конденсації настільки слабких постійних потоків з технічної точки зору є важкоздійсненним завданням.

При конденсації вуглецю в атмосфері водню процес повторного випаровування адатомів вуглецю стимулюється не тільки розігрівом ростової поверхні, але й утворенням летючих вуглеводнів внаслідок взаємодії з воднем, присутнім над ростовою поверхнею. Такий вплив хімічно активного середовища можна врахувати зниженням енергії десорбції до ефективного значення. Схожа ситуація виникає й в системі плазма-конденсат. Так, із співвідношення (2.1) випливає важливий висновок про те, що в міру збільшення температури плазми відбувається зниження пересичення, тобто система плазма-конденсат наближається до рівноваги. З точки зору фізичних уявлень це пояснюється тим, що енергія (температура) атомів, що конденсуються в системі плазма-конденсат приблизно на порядок вища відповідної енергії в системі пар-конденсат. В силу цих причин у системі плазма-конденсат знижується коефіцієнт термічної акомодатії адатомів, що підвищує ймовірність їх повторного випаровування. З іншого боку, передача енергії при безпосередньому впливі на адатоми частинок плазми додатково стимулює їх повторне випаровування. Вплив перерахованих чинників на зменшення $\Delta\mu$ можна врахувати зниженням числового значення енергії десорбції E_d до ефективного значення E_{def} . Отже, заміна E_d на E_{def} свідчить про те, що при використанні активних середовищ можна отримувати конденсати поблизу термодинамічної рівноваги навіть слабколетючих речовин. Згідно (2.5) при збільшенні температури плазми T_p значення $\langle\Delta E\rangle$ зростає. Тобто, зниження енергії десорбції при впливі плазми на поверхню росту еквівалентно підвищенню летючості речовин, що є необхідною умовою формування конденсатів поблизу рівноваги.

Можна зробити висновок про те, що наднизькі пересичення визначають малі зміни $\Delta\mu$, що в свою чергу приводить до поатомної забудови конденсату з

реалізацією максимально міцних хімічних зв'язків. Цей висновок є важливим у розумінні необхідних передумов формування БВНТ.

На користь низьких значень пересичення над областю формування БВНТ говорить також експериментально виміряний в роботі [429] радіальний розподіл температури ростової поверхні на катоді, який характеризується максимумом у центрі катода й істотним падінням за межами області депозиту з БВНТ. Іншими словами, БВНТ формуються в області підвищених температур або знижених пересичень.

Таким чином, тільки при малих пересиченнях можуть вступити в силу кінетичні процеси, які керують безпосередньо вбудовуванням окремих атомів вуглецю в решітку ВНТ [294,296,299].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 7

1. Проаналізовані процеси самоорганізації, пов'язані з утворенням БВНТ при плазово-дуговому синтезі. Створена математична модель, яка описує взаємозалежну поведінку температур анода, катода та пересичення вуглецю над поверхнею росту. Побудовою фазових портретів виявлено стійкий стаціонарний розв'язок, який кількісно добре узгоджується з експериментальними даними, наявними в літературі, й свідчить про самоорганізацію технологічних умов, необхідних для росту БВНТ. Отриманий розв'язок пояснений з точки зору самоорганізації низького пересичення та його впливу на процес структуроутворення нанотрубок.

2. Сформульовано унікальність плазово-дугового синтезу БВНТ, що полягає у взаємозв'язку основних технологічних параметрів, який спричиняє існування стійкого стаціонарного режиму роботи. Крім того, можливі коливання параметрів не порушують стаціонарності, оскільки система сама по собі повертається до початкового стану. В якості критерія стаціонарності, можна використовувати як постійне низьке пересичення, так і критичну енергію зв'язку адатомів з поверхнею росту. Таким чином, це забезпечує умови, коли формування

нової фази проходить через поатомне збирання з найбільш сильними хімічними зв'язками, що характеризує причину поатомного росту БВНТ за механізмом росту з відкритим кінцем.

3. Ключове значення для підтримання стаціонарних умов утворення БВНТ має кільцевий механізм масоперенесення над ростовою поверхнею росту. Він зумовлює накопичення осаджуваної речовини поблизу поверхні росту до рівня, при якому починається зародження й ріст нанотрубок. Якщо в несамоорганізованих системах будь-яка зміна деяких параметрів, таких як температура поверхні, може суттєво змінити пересиченість і, отже, режим осадження, то в самоорганізованих системах, навпаки, кільцевий масоперенесення реагує на зміну шляхом регулювання потоків, що падають на ростову поверхню та повторно випаровуються з неї.

Результати роботи за цим розділом дисертації опубліковані в статтях [35,91,93].

РОЗДІЛ 8

УЗАГАЛЬНЕННЯ ПРОЦЕСІВ САМООРГАНІЗАЦІЇ ПРИ КВАЗІРІВНОВАЖНІЙ СТАЦІОНАРНІЙ КОНДЕНСАЦІЇ

8.1 Механізми структуроутворення мікро- та наносистем в умовах самоорганізації наднизьких стаціонарних пересичень

Узагальнюючи отримані результати щодо механізмів росту низькорозмірних систем при самоорганізації стаціонарних наднизьких пересичень осаджуваних парів і відповідної конденсації останніх за умов Фольмера–Вебера можна стверджувати, що процес формування конденсатів в зазначених умовах суттєво відрізняються від механізмів зародження та росту конденсатів за умов високих пересичень. Найбільш суттєва відмінність в механізмах формування конденсатів полягає в тому, що за умов низьких пересичень формується широкий спектр пористих мікро- та наносистеми, а високі пересичення визначають конденсацію у вигляді суцільних плівок. Маючи це на увазі можна говорити про те самоорганізація стаціонарних низьких пересичень осаджуваної пари відкриває великі можливості для нових типів структуроутворення.

Відмітні особливості росту в самоорганізованих квазірівноважних стаціонарних умовах спостерігаються як на ранніх, так і на пізніх етапах конденсації. Зародження конденсатів в умовах Фольмера-Вебера починається з одного з двох сценаріїв: або нуклеація на активних центрах підкладки, або утворення надтонкої аморфної фази товщиною до декількох одиниць нанометрів, яка є наслідком сабімлантації в поверхневий шар підкладки і, відповідно, стійка до рекристалізаційних процесів. Після цього відбувається перехід до формування статистично однорідної системи тривимірних острівців. За умови достатньої кількості активних центрів спостерігається прояв механізму Оствальдівського дозрівання, за рахунок чого досягається усереднення зростаючих наноострівців за розмірами, формою та відстанями між ними. Раніше самоорганізація системи металевих наноострівців за рахунок механізму Оствальдівського дозрівання

спостерігалась лише при постобробці острівцевих конденсатів плазмою. Після формування двовимірного масиву наноострівців з ознаками самоорганізації подальша конденсація не виявляє класичної ростової коалесценції. Натомість в областях контакту двох і більше острівців можна спостерігати стабілізацію нанокристалічних структурних елементів та утворення нових зародків. Аналогічні процеси зародження нових структурних елементів конденсату в місцях контакту попередньо сформованих елементів відбуваються і при тривалій конденсації товстих шарів, тобто на більш високому ієрархічному рівні будови результуючого шару. Це визначає високу пористість системи на нано- та мікрорівнях. Необхідно зазначити, що при проведенні експериментів кількість небажаних домішок із залишкової атмосфери є мінімізованою, і їх вплив не може служити поясненням стабілізації пористої структури. Очевидно, що при використанні підкладок із періодичним атомарним рельєфом або періодичною системою активних центрів можна очікувати створення однорідних упорядкованих масивів нанокристалів.

В квазірівноважних умовах тривалої конденсації вдалося виділити ряд взаємопов'язаних механізмів структуроутворення, які разом визначають формування товстих високопористих конденсатів із відкритими або замкненими порами, ієрархічним характером будови та самоорганізацією габітусів і розмірів структурних елементів. Для пояснення росту таких структур пропонується використовувати узагальнюючі терміни структурної та польової селективності росту. Основа селективності полягає у флуктуаціях локальних значень різниці хімічного потенціалу $\Delta\mu$ в різних точках ростової поверхні, які поблизу рівноваги стають за величиною сумірні із значенням середньої $\Delta\mu$ та можуть бути як додатними, так і від'ємними. Це визначає конденсацію тільки в областях ростової поверхні з додатним $\Delta\mu$. В такому випадку стає значним прояв ефекту Гіббса-Томсона та відповідна конденсація речовини в області ростової поверхні з негативною кривизною. Оскільки в квазірівноважних умовах процеси адсорбції та десорбції є близькі за інтенсивністю, для структурної селективності пропонується визначити критерій закріплення атомів на ростовій поверхні через критичну

енергії зв'язку адатомів з поверхнею. Реалізація адатомами на активних центрах енергії зв'язку вище критичної визначає їх перехід у сконденсований стан.

Формування габітусу структурних елементів також визначається положенням критичної енергії в спектрі можливих енергій зв'язку адатомів з тією чи іншою кристалографічною поверхнею. Величина критичної енергії прямо залежить від ступеню наближення до рівноваги, а її незмінність в часі є критерієм стаціонарності процесу конденсації.

Наднизькі пересичення визначають польову селективність, що проявляє себе в фокусуванні слабких іонізованих потоків осаджуваної речовини на виступаючі частини ростовою поверхні при підведенні до неї електричного поля. Зазначені вище варіанти селективності можуть проявлятися одночасно, про що говорить великий спектр різноманітних високопористих структур, отриманих в цій роботі. В разі осадження сильних потоків та віддаленні від рівноваги система стає нечутливою до незначних змін рельєфу поверхні та локальних $\Delta\mu$, і селективності зникають. Останнє твердження також можна бачити з рівнянь (5.26)-(5.28) для самоорганізації морфології поверхні, коли доданок з осаджуваним потоком може стати сильнішим за інші.

В розділі 1 детально розглядалось поняття про СЗМ та систематизацію можливих типів структур товстих конденсатів, осаджених методами PVD. В її основі лежить довжина λ дифузійного пробігу адатомів поверхнею конденсації, яка визначається технологічними параметрами осадження. Раніше ці параметри зводились лише до температури підкладки T та енергії бомбардувальних частинок, і враховувався їх вплив лише на дифузійну складову довжини пробігу. Тобто $\lambda \sim (\tau_s D_s)^{1/2}$, де τ_s – час життя адатомів на ростовій поверхні, $D_s \sim \exp(-E_{\text{dif}}/kT)$ – коефіцієнт поверхневої дифузії, що збільшується, по-перше, при підвищенні температури T , і, по-друге, при зниженні енергетичного бар'єру активації поверхневої дифузії E_{dif} . Останній фактор враховувався іншими дослідниками як результат дії плазми на поверхню росту. Однак з результатів цієї дисертаційної роботи випливає, що необхідно приймати до уваги і час життя $\tau_s \sim \exp(E_d/kT)$, оскільки запропоновано дію плазми враховувати і зниженням

енергії десорбції E_d . Невеликий час життя τ_s означає ефективні процеси десорбції адатомів з поверхні, що дійсно має місце в експериментальних умовах цієї роботи. Таким чином, можна зробити висновок, що внесок поверхневих дифузійних процесів у структуроутворенні в нашому випадку знижується, і на перший план виходять зазначені вище селективні процеси закріплення атомів на ростовій поверхні.

8.2. Роль критичної енергії та критерій стаціонарності процесу

При малих пересиченнях спостерігається підвищена чутливість механізму структуроутворення шарів навіть до незначних змін технологічних параметрів. Отже, відтворюване отримання мікро- та наносистем слід очікувати при використанні стаціонарних умов конденсації. Для уточнення поняття стаціонарності й деяких кінетичних аспектів конденсації розглянемо спектр енергій десорбції атомів з різних ділянок ростової поверхні, причому будемо вважати, що ці енергії пов'язані між собою нерівністю $E_{d1} < \dots < E_{di} < \dots < E_{dn}$.

Тоді для конкретного значення n і різних значень E_{di} , а також із залученням виразів (2.2) і (2.9) можна побудувати систему графіків $\xi(T)$ (рис. 8.1), з яких випливають важливі висновки:

1. Для конкретних значень T і n завжди можна підібрати деяку критичну енергію десорбції E_c , при якій $\xi = 0$. Так, згідно рис. 8.1, деяким температурам T_1 і T_2 будуть відповідати критичні енергії десорбції $E_{c1} = E_{d2}$ і $E_{c2} = E_{d7}$. Критична енергія визначена виразами (4.1), (6.1).

2. У міру наближення до рівноваги з підвищенням температури ростової поверхні або при зниженні n критична енергія десорбції E_c підвищується. Так, на рис. 8.1 при $T_1 < T_2$ $E_{c1} < E_{c2}$.

3. Критична енергія десорбції ділить весь спектр локальних енергій десорбції E_{di} на дві області. Так, якщо при фіксованих T і n для спектра енергій десорбції виконується умова $E_{di} > E_c$, то активні центри, яким притаманні E_{di} , з великою ймовірністю будуть заповнюватися адатомами. З іншого боку, при

виконанні нерівності $E_{di} < E_c$ закріплення атомів на відповідних активних центрах є малоймовірним.

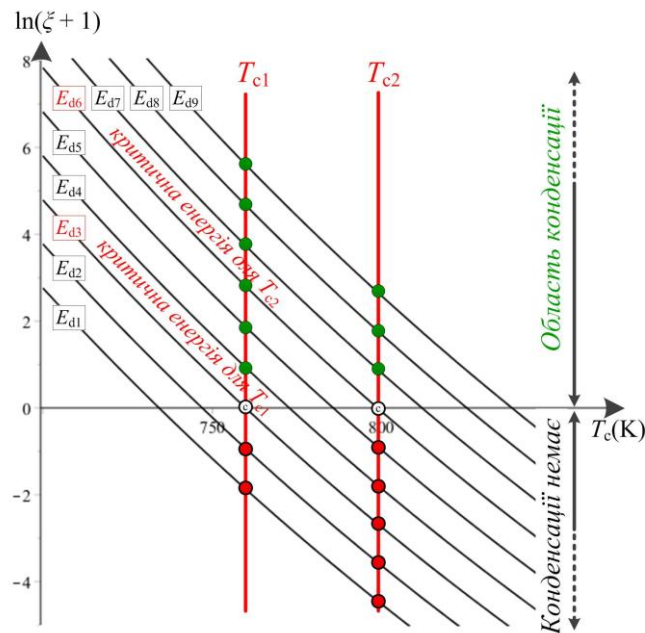


Рис. 8.1. Залежності $\xi(T)$ для енергій десорбції $E_{d1} = 0,01$ еВ; $E_{d2} = 0,03$ еВ; $E_{d3} = 0,06$ еВ; $E_{d4} = 0,1$ еВ; $E_{d5} = 0,15$ еВ; $E_{d6} = 0,22$ еВ; $E_{d7} = 0,3$ еВ; $E_{d8} = 0,4$ еВ

4. Як впливає з рис. 8.1, у міру наближення до термодинамічної рівноваги за рахунок підвищення температури ростової поверхні від T_1 до T_2 , спостерігається зниження кількості активних центрів для закріплення адатомів, причому активні центри, що залишилися, мають більш високі енергії десорбції. З урахуванням цієї обставини можна зробити висновок про те, що при квазірівноважній конденсації, у силу обмеженого спектра активних центрів з високими енергіями хімічних зв'язків, буде спостерігатися просторово розподілена селективність нарощування конденсату. Це є передумовою для селективного формування конденсату з найбільш міцними хімічними зв'язками на основі критичної енергії, у тому числі БВНТ на основі sp^2 -гібридизації або пористих металів на основі селекції дозволених кристалографічних площин чи атомно-шорсткої конфігурації.

Відзначимо, що в процесі конденсації на локальному рівні змінюються структурно-морфологічні характеристики ростової поверхні. Це неминуче

викликає зміни локальних пересичень навіть в тому випадку, коли осаджуваний потік речовини і температура ростової поверхні залишаються незмінними. Тому в якості критерію стаціонарності можна використовувати усереднене по всій ростовій поверхні й незмінне в часі пересичення. Поряд з цим в якості критерію стаціонарності, незалежного від структурно-морфологічних характеристик ростової поверхні, може виступати незмінна в часі критична енергія десорбції ($E_c = \text{const}$) [470].

Властиві для летючих речовин малі енергії десорбції підвищують n_e і тим самим дозволяють отримувати близькі до рівноважних умови навіть при конденсації досить інтенсивних потоків речовини. Очевидно, стаціонарність процесу конденсації відносно сильних потоків завжди легше підтримувати, ніж слабких потоків. Однак реалізація високого ступеня стаціонарності вимагає додаткових технічних рішень, які можуть бути представлені в двох варіантах. Перший варіант – це встановлення зворотного зв'язку між кінетикою нарощування конденсатів і системою управління технологічними параметрами. Наприклад, необхідну корекцію технологічних параметрів можна проводити в автоматичному режимі, використовуючи інформацію про структурно-морфологічні характеристики нарощуваного конденсату, отриману за допомогою еліпсометрії або дифракції електронів. Такий підхід зумовлює значне подорожчання технологічного процесу і є одним з варіантів реалізації стаціонарності при МПЕ [471]. Другий, більш дешевий варіант відноситься до випадку самоорганізації малих пересичень при наявності нелінійної взаємозалежності між технологічними параметрами. Другий варіант був використаний в дисертаційній роботі для синтезу мікро- та наносистем металів та кремнію в НПС (ξ або n , T , J_c) та плазмо-дугового синтезу БВНТ (ξ або n , T_a і T).

8.3. Перехід від несамоорганізованих до самоорганізованих систем

Для розуміння важливості отриманих у роботі результатів доречно провести порівняльний аналіз ступеня взаємозалежності основних технологічних

параметрів у найбільш поширених чотирьох технологічних системах, пов'язаних з конденсацією речовини поблизу рівноваги (рис. 8.2). Варіант 1 відповідає найбільш простому випадку, коли малі пересичення визначаються підбором температури ростової поверхні T і інтенсивності конденсованого парового потоку J_c або поточної концентрації атомів n над поверхнею росту. Схематично факт впливу T і J_c на відносне пересичення ξ відображений зеленими стрілками (рис. 8.2, вар. 1). При цьому зворотний зв'язок між ξ , з одного боку, і такими параметрами, як T і J_c з іншого, відсутній, що знижує стаціонарність процесу й відповідно відтворюваність результатів. Зазвичай такий варіант реалізується при вакуумному термічному випаровуванні. При цьому T визначається нагрівачем підкладки, а J_c – потужністю випарника.

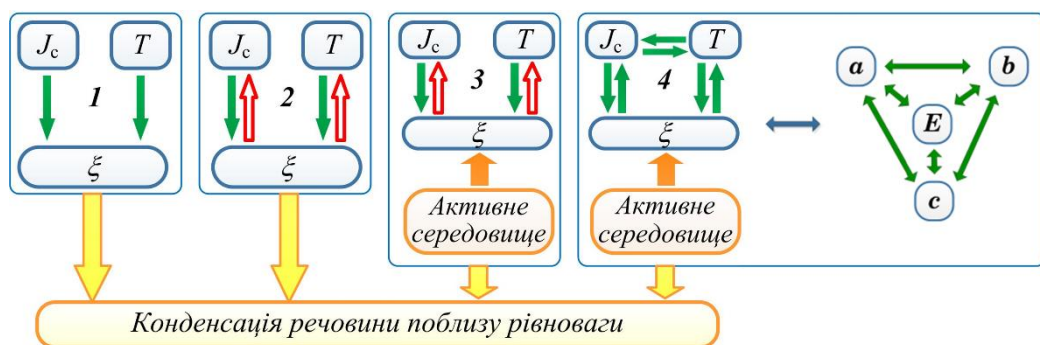


Рис. 8.2. Схематичне зображення чотирьох технологічних підходів для переходу речовини з пароподібного в сконденсований стан за умов малих пересичень. Варіант 4 – система повної самоорганізації (E – напруженість електричного поля; a , b , c – параметри, що відповідають за геометричні характеристики сусідніх точок ростової поверхні)

Важливим кроком у розвитку технологій, пов'язаних з конденсацією речовини, було створення методу МПЕ. У цьому випадку, на відміну від варіанту 1, присутній штучно створений зворотний зв'язок між ξ і T , з одного боку, а також між J_c або n і ξ – з іншого. Цей зв'язок схематично відображений зеленими стрілками «угору» (рис. 8.2, вар. 2) і здійснюється за рахунок контролю в

реальному часі механізму структуроутворення конденсату й подальшого використання цієї інформації для коригування T , J_c або n .

Оскільки в перших двох варіантах не використовуються активні середовища, отримати малі пересичення для слабо летючих речовин не представляється можливим. Наприклад, відсутня інформація про синтез вуглецевих нанотрубок при термічному випаровуванні у вакуумі.

Відмінною особливістю третього варіанту конденсації речовини є вплив на ростову поверхню активного середовища (рис. 8.2, вар. 3). Основне призначення активного середовища полягає в зниженні енергії десорбції атомів до ефективного значення та підвищенні температури ростової поверхні. В якості активного середовища може виступати плазма, хімічно активний газ або плазма на основі хімічно активного газу [294,295,399–401]. Найбільш високу ефективність останнього плазмо-хімічного варіанту можна пояснити більш значним зниженням енергії десорбції до ефективного значення при одночасному підвищенні температури ростової поверхні. У цьому випадку можна нарощувати конденсати поблизу термодинамічної рівноваги з підвищеною швидкістю, формуючи водночас пористі системи, вуглецеві нанотрубки та інші архітектурні форми. Необхідна стаціонарність процесу підтримується за рахунок істотного зниження енергії десорбції до ефективного значення або відповідним підвищення інтенсивності осаджуваного потоку за умов збереження низьких пересичень.

Запропонований в дані роботі четвертий варіант відноситься до самоорганізації малих пересичень. Очевидно, визначальним фактором процесу самоорганізації малих пересичень є нелінійна взаємозалежність всіх технологічних параметрів, а також використання активного середовища, в нашому випадку, у вигляді плазми (рис. 8.2, вар. 4). Як впливає з фазових портретів математичних моделей, у разі відхилень технологічних параметрів в певних межах система самостійно повертається до вихідних малих пересичень, причому зміна тиску робочого газу в зазначених вище межах не викликає суттєве підвищення пересичення. Ці особливості самоорганізованої системи є важливою перевагою для проходження технологічного процесу в стаціонарних умовах.

Таким чином самоорганізованих систем існують зони змін технологічних параметрів, у межах яких формуються архітектурні форми одного типу. Це в однаковій мірі спостерігається як для пористих металевих конденсатів (рис. 6.13), так і для плазово-дугового способу формування ВНТ. Цей факт підтверджується експериментально тим, що при різних тисках гелію і потужності розряду зберігаються умови синтезу ВНТ [33,34,36,44,47,56]. Безумовно існування зазначених зон є важливим фактором, що відповідає за підтримку стаціонарності технологічного процесу, яка в свою чергу визначає відтворюваність отриманих результатів. Така особливість роботи самоорганізованих систем не є виключенням. Так, для інших самоорганізованих технологічних систем також встановлені подібні зони змін підведених з зовні технологічних параметрів [376,472]. Існування зазначених вище зон і відповідна стабільність роботи технологічної системи визначаються процесами самоорганізації. Тільки при відхиленні за межі зон спостерігається відхилення параметрів на фазових портретах від стійкого вузла. В результаті, змінюється пересичення, й таким чином порушується режим конденсації, при якому повинна формуватися необхідна структура. Наприклад, окрім оригінальних результатів цієї роботи з конденсації металів, це підтверджується експериментальними спостереженнями [428], де найкращий вихід нанотрубок відповідав найбільш стабільному дуговому розряду. Крім того, в [429] зазначається, що найкраща селективність формування ВНТ, тобто більший їх вихід, отримана для режиму низькошвидкісної абляції аноду. Це означає, що такий режим повинен бути більш стабільний з точки зору сталості координат особливої точки на фазовому портреті. На користь цього говорить факт сталості швидкості абляції анода в цьому режимі [411] і нестабільність плазми в високошвидкісному режимі [427].

8.4. Роль області накопичення

Необхідно відзначити важливу роль накопичення осаджуваної речовини в прикатодній області для створення малих пересичень і відповідного формування

пористих конденсатів та БВНТ. Наявність такої області можна прослідкувати і в ряді інших технологій синтезу. Так, не розглядаючи деталі запропонованих механізмів формування ВНТ у [294,299,454], розглянемо, наприклад, їх синтез з використанням металевих каталізаторів. Загальноприйнято вважати, що на наночастинках каталізаторів відбувається конденсація вуглецю, і формування ВНТ починається, коли кількість атомів вуглецю на наночастинках сягає певного пересичення. Отже, наночастинки каталізаторів представляють собою області накопичення вуглецю і є своєрідним аналогом області накопичення в прикатодному шарі дуги. При цьому зрозуміло, що відповідне пересичення вуглецю в наночастинках не може бути великим. У такому випадку при малих пересиченнях ріст структур йде через кінетику поатомного вбудовування в наноструктури, а не через стихійне флуктуаційне об'єднання атомів у зародки, що має місце при високих пересиченнях. Разом з тим, слід зазначити, що крім ролі накопичення вуглецю, металеві наночастинки забезпечують процес гетерогенного каталізу при розкладанні вуглеводнів в CVD технологіях, а також служать основою, на якій формується вуглецевий купол. Цікаво, що як варіант безкаталізаторного синтезу використовувався CVD-метод з підкладками у вигляді пористих мембран анодно-окисленого алюмінію, при якому ВНТ росли в порах паралельно їх осі [473]. Одночасно з ВНТ на поверхні мембран формувалася пористий невпорядкований шар аморфного вуглецю. З урахуванням досить високих температур (900 °С) можна припустити, що саме пори служили квазізамкненим об'ємом накопичення вуглецю до малих пересичень. Область накопичення також грає важливу роль в організації досить малих пересичень в НПС на основі модифікованого магнетронного розпилувача з ефектом порожнистого катода [50]. В цьому випадку суть області накопичення зводиться до кільцевого характеру масоперенесення при підвищених тисках робочого газу.

Зупинимся більш детально на ролі накопичення частинок осаджуваної речовини біля ростової поверхні в НПС та плазмо-дуговому способі синтезу БВНТ. Для цього проведемо порівняльний аналіз механізмів масоперенесення речовини в системах з самоорганізацією малих пересичень і без неї. Спочатку

розглянемо особливості масоперенесення в системах МПЕ. Такі процеси масоперенесення схематично представлені на рис. 8.3а. Падаючий на ростову поверхню потік речовини J_d , для наочності можна умовно представити у вигляді суми елементарних потоків ($J_d = \sum j_{di}$). Поблизу термодинамічної рівноваги переважна кількість елементарних потоків повторно випаровується у вигляді сумарного потоку $J_v = \sum j_{vi}$ (рис. 8.3а). Якщо поточна концентрація n незначно перевищує рівноважне значення n_e , то потік, що конденсується становить досить малу величину ($J_f - J_v$) (рис. 8.3а). Отже, реалізувати постійне в часі мале значення різниці ($J_f - J_v$) досить складно, оскільки потоки, що входять до неї значно залежать від температури випарника й підкладки, а також інших факторів. Тому для підтримки необхідного ступеня стаціонарності в системах МПЕ використовується штучно створений зворотний зв'язок, який дозволяє в реальному часі підтримувати стаціонарний процес.

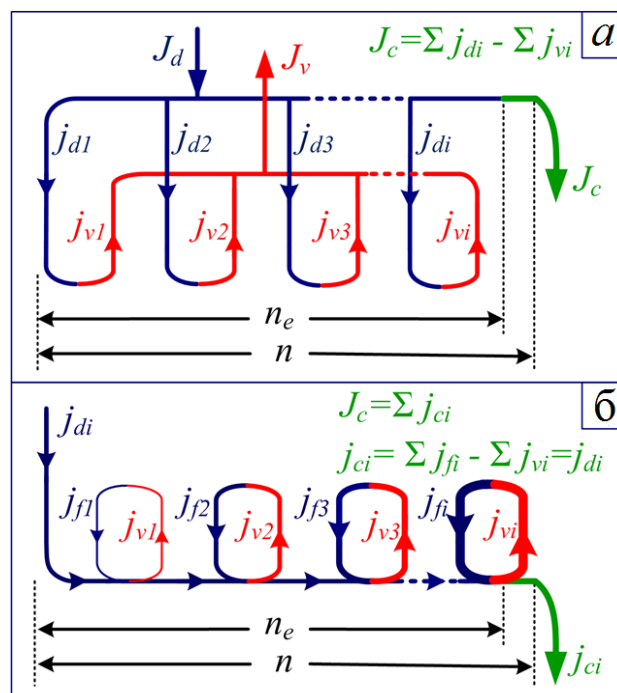


Рис. 8.3. Схематичне зображення механізмів масоперенесення речовини, що конденсується при МПЕ (а) і в системі з самоорганізацією малих пересичень (б)

Характерною особливістю масоперенесення речовини в самоорганізованих системах є її накопичення біля ростової поверхні. Так, потік повторно

випаруваних з ростової поверхні атомів j_{vi} повторно спрямовується на ростову поверхню кільцевим масоперенесенням [50,410] (рис. 8.3б). Це зумовлює накопичення речовини біля ростової поверхні до рівня, при якому $n \geq n_e$, що є необхідною умовою початку конденсації поблизу рівноваги і припинення накопичення речовини. При виході системи в стаціонарний режим роботи дифузний потік повністю переходить в сконденсований стан, тобто $j_d = j_f - j_v$. Ці особливості масоперенесення є важливою умовою незмінності в часі малих пересичень. Так, припустимо, що в силу різних причин температура ростової поверхні змінилася. У несамоорганізованих системах у цьому випадку n може стати значно більше або менше n_e , і відповідно пересичення зросте або конденсація припиниться. У самоорганізованій системі кількість накопиченої речовини над ростовою поверхнею зменшиться або збільшиться відповідно до змін температури, і, як і раніше, необхідна умова конденсації поблизу рівноваги $n \geq n_e$ буде виконуватися.

Необхідно відзначити, що розглянутий технологічний процес можна умовно розбити на два етапи, що мають ознаки дисипативної й консервативної самоорганізацій. Для кращого розуміння процесів самоорганізації умовно виділимо систему у вигляді об'єму, що включає область накопичення і ростову поверхню. Процес самоорганізації малих пересичень відбувається при обміні цього об'єму енергією і речовиною з зовнішнім середовищем робочої камери, що відповідає ознакам дисипативної самоорганізації. З іншого боку, більшість атомів, що увійшли в прикатодний об'єм з боку мішені або в результаті десорбції з ростової поверхні, більше його не покидають. Ця характеристика є ознакою замкнутості прикатодного об'єму. Отже, самозбирання поблизу термодинамічної рівноваги в системі, яка має подібні характеристики, носить ознаки консервативної самоорганізації. Системи, в яких реалізуються взаємозалежні самоорганізація малих пересичень і пов'язана з нею самоорганізація росту структур на підкладках, можна назвати *системами повної самоорганізації*. Цілковитим є припущення про те, що на основі використання різноманітних фізико-хімічних процесів можна створити багато інших систем повної

самоорганізації. На користь останнього припущення свідчить реалізована живою природою велика різноманітність систем повної самоорганізації. Наприклад, у теплокровних організмах за рахунок обміну речовиною і енергією з зовнішнім середовищем відбувається самоорганізація постійної в часі температури, яка є передумовою для самозбирання білків у рівноважних умовах. При цьому в біологічній клітині за допомогою спеціальних транспортних систем відбувається накопичення необхідних речовин.

8.5. Концепція взаємопов'язаних дисипативної й консервативної самоорганізацій з огляду на формування мікро- та наносистем

В цій дисертаційній роботі показано, що розв'язання проблеми формування різноманітних мікро- та наносистем з новими структурними характеристиками для задач нанотехнологій частково лежить в області самоорганізованого поатомного збирання в квазірівноважних умовах при дії плазми магнетронного розряду на ростову поверхню.

Для реалізації самоорганізованого росту мікро- і наносистем у рамках цієї дисертаційної роботи, перш за все, було чітко сформульовано завдання конденсувати речовину поблизу термодинамічної рівноваги в системі «плазма-конденсат», оскільки в цьому випадку відбувається поатомна забудова конденсату за принципом закріплення на ростовій поверхні тільки тих адатомів, які формують з нею максимально міцні хімічні зв'язки, а інші адатоми переходять назад до парової фази.

Використовуючи в якості критерія наближення до рівноваги відносне пересичення ζ , необхідно проводити оцінку можливості досягнення критично малих значень ζ в тих чи інших технологічних умовах. Зменшувати ζ є відносно легкою задачею для сильнолетких речовин, що реалізовано в МПЕ. Для слабколетких речовин зменшувати ζ можна за допомогою дії активних середовищ.

Таким чином, у роботі створено й запатентовано ряд пристроїв, які характеризуються самоорганізацією наднизьких пересичень в присутності активного середовища – плазми, та накопиченням осаджуваної речовини. Цим вирішено такі дві проблеми: по-перше, відпадає необхідність жорсткого контролю технологічного процесу, оскільки самостійно відбувається самоорганізація умов конденсації, а, по-друге, ці пристрої дозволяють наблизитись до рівноваги для слабколетких речовин.

Для пояснення дії плазми на ростову поверхню в цій роботі вперше запропоновано зменшення енергії десорбції атомів до ефективного значення. Потрібно відмітити, що раніше дія плазми враховувалась в основному зменшенням енергетичного бар'єру поверхневої дифузії. Це скоріше за все пов'язано з тим, що енергію десорбції визначити важко, й справді, для кожного структурного стану ростової поверхні існує спектр таких енергій. Тому енергію десорбції приймали сталою величиною, що корелює з енергією когезії матеріалу. Це можна приймати за умов, далеких від рівноважних, а при наближенні до рівноваги зменшення енергії десорбції до деякого ефективного значення стає визначальним процесом структуроутворення пористих систем.

В квазірівноважних умовах виникає проблема підтримання й трактування стаціонарності процесу. У відсутності самоорганізації система буде дуже чутливою до будь-яких змін поблизу рівноваги. Якщо самоорганізація присутня, то зі зміною морфології поверхні змінюється й пересичення в кожній точці поверхні, оскільки енергія десорбції в різних точках поверхні може відрізнятися. Тому в роботі запропоновано як макроскопічний критерій стаціонарності $\xi = const$, так і вперше – такий мікроскопічний критерій стаціонарності як постійність критичної енергії зв'язку $E_c = const$.

В роботі показано, що самоорганізація малих ξ спричиняє самоорганізований ріст різноманітних архітектурних форм конденсатів слабколетючих речовин. Тобто, самоорганізація умов зумовлює самоорганізацію мікро- та наносистем за принципом формування найбільш високих енергій зв'язку. Саме в умовах наближення до рівноваги проявляються процеси

самоорганізованого росту, які при віддаленні від рівноваги виявляються «похованими» значним потоком речовини, що конденсується. При цьому значення таких технологічних параметрів, як потужність розряду та тиск робочого газу, стан поверхні та температура підкладки визначають ступінь прояву таких конкуруючих механізмів структуроутворення, як структурна селективність, польова селективність, ефект Гіббса-Томсона і, відповідно, результуючої архітектури. Механізм структурної селективності визначається поатомним закріпленням на активних центрах та величиною критичної енергії зв'язку E_c в спектрі енергій зв'язку атомамів з ростовою поверхнею. Поряд з цим також проявляє себе механізм польової селективності при наявності електричного поля над ростовою поверхнею та осадженні слабких потоків іонізованої речовини. На початкових етапах росту ці механізми додатково супроводжуються Оствальдівським дозріванням наноострівців. При цьому при використанні оброблених підкладок з попереднім формуванням періодичної системи активних центрів можна очікувати ріст упорядкованих періодичних наносистем.

В дослідженому діапазоні гомологічних температур 0,35 – 0,9 отримані структури металів та кремнію виходять за рамки традиційних структурних зонних моделей. Незалежно від типу осаджуваного матеріалу закономірності структуроутворення поблизу рівноваги багато в чому подібні. При цьому чим вище леткість матеріалу, тим легше організувати квазірівноважні умови, тим сильніше прояви селективних механізмів росту у вигляді широкого спектру пористих архітектурних форм, а тип кристалічної ґратки і положення критичної енергії визначає габітуси структурних фрагментів.

Потрібно звернути увагу на те, що взаємопов'язані самоорганізаційні умови та структур повинні мати місце не тільки в НІПС, що створені в роботі, а й в інших методах синтезу наноструктур, які до цього часу до кінця не пояснені. До таких можна віднести остаточно нез'ясовані механізми росту вуглецевих нанотрубок. На прикладі аналізу плазмо-дугового синтезу було сформульовано гіпотезу, що ВНТ формуються лише за умов високої стаціонарності при самоорганізації низьких ζ . Цей факт за допомогою математичного моделювання це було доведено

вперше. Крім того, проведене моделювання підтверджує механізм росту ВНТ з відкритим кінцем.

Таким чином, самоорганізовані системи мають суттєві переваги перед несамоорганізованими, оскільки зміни технологічних параметрів у деяких межах не впливають на формування мікро- та наносистем. Автор цієї дисертації вважає, що майбутнє нанотехнологій за створенням самоорганізованих систем синтезу.

Має право існувати нова парадигма формування різних за морфологією архітектурних форм конденсатів, яка базується на системах "повної самоорганізації". Тобто, самоорганізація умов, що несе в собі елементи дисипативної самоорганізації, зумовлює самоорганізацію структур на підкладці, яка несе в собі елементи консервативної самоорганізації. Це також може слугувати практичною рекомендацією для постановки дослідів створення нових структурних форм або дослідження остаточно нез'ясованих механізмів росту відомих форм конденсатів. Розвинений підхід до синтезу пористих металів можна розвинути далі для осадження пористого кремнію, для чого потрібно впровадити додаткові фактори наближення до рівноваги, наприклад, одночасно застосувати і дію плазми, і хімічні реакції з леткими сполуками кремнію.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 8

1. Підведено підсумок щодо реалізації взаємопов'язаних дисипативної й консервативної самоорганізацій при формуванні мікро- та наносистем у квазірівноважних умовах.

2. Шляхом співставлення експериментальних результатів, результатів математичного моделювання оригінальних досліджень даної дисертаційної роботи та відомих літературних даних сформульовано головні елементи, відповідальні за самоорганізований ріст мікро- та наносистем: наднизькі значення відносного пересичення, постійність критичної енергії зв'язку, наявність області накопичення осаджуваної речовини, зменшення енергії десорбції до ефективного значення внаслідок дії активного середовища.

3. Запропоновано прогноз розвитку нанотехнологій в напрямку систем повної самоорганізації.

Результати роботи за цим розділом дисертації опубліковані в статтях [35,42,62].

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 структурування 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 адатомів 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 розпилених атомів за кінетичною енергією та посилюється рівноймовірність 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 $P_A = 3$ 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 $P_{Ar} = 4,9\text{--}10$ Па, $T = 620\text{--}653$ К, $P_w = 3,4\text{--}28$ Вт, $t = 5\text{--}20$ 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 замкненою 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.

ПОДЯКИ

Вважаю своїм приємним обов'язком висловити щирю подяку всім моїм вчителям, колегам та близьким людям, хто інтелектуально та морально підтримував мою роботу над дисертацією і так чи інакше сприяв моєму становленню в науці.

Дякую своєму науковому консультанту, доктору технічних наук, професору Перекрестову Вячеславу Івановичу за допомогу в роботі над дисертацією, всебічну підтримку та цінні обговорення ідей.

Дякую, нажаль помертню, Заслуженому діячу науки і техніки України, доктору фізико-математичних наук, професору Олемському О. І. за наукову школу теорії самоорганізованих систем, втілену на кафедрі наноелектроніки СумДУ.

Дякую колегам к. ф.-м. н. Корнющенко А. С., к. ф.-м. н. Мокренку О. А., к. ф.-м. н. Латишеву В. М. за плідну співпрацю при обробці результатів і допомогу в налагодженні експериментального обладнання.

Дякую співробітникам наукової групи професора Г. Гіссена, Штутгартський університет, Німеччина, за технічну підтримку в проведенні досліджень по вивченню структуроутворення високопористих систем металів.

Дякую зав. відділом фізики біологічних систем Інституту фізики НАНУ, м. Київ, професору Довбешко Г. І. за можливість дослідження оптичних властивостей зразків.

Дякую доценту кафедри фізики Сумського державного педагогічного університету ім. А. С. Макаренка, к. ф.-м. н., доценту Кшнякіну В. С. за допомогу у проведенні рентгеноструктурних досліджень.

Дякую провідному фахівцю кафедри електроніки, загальної та прикладної фізики СумДУ Степаненку А. О. за допомогу в проведенні ПЕМ-досліджень.

Дякую аспірантові Давиденку Т. О. за участь в роботі над математичними моделями самоорганізації морфології поверхонь та процесів синтезу БВНТ.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. R.P. Feynman, There's plenty of room at the bottom, *Eng. Sci.* 23 (1960) 22–36.
2. F. Wiame, Strategies for the growth of large-scale self-organized structures, *Thin Solid Films* 642 (2017) 258–275.
3. А.П. Шпак, Ю.А. Куницький, В.А. Прокопенко, С.Ю. Смик, Процеси самоорганізації в матеріалах різної природи, Київ, 2004.
4. H. Naken, *Information and self-organization*, Springer, 2000.
5. Ж.-М. Лен, Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы, Наука. Сиб. предприятие РАН, Новосибирск, 1998.
6. П.М. Зоркий, И.Е. Лубнина, Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие, преспективы, *Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия* 40 (1999) 300–307.
7. T. Yamaguchi, N. Suematsu, H. Mahara, Self-Organization of Hierarchy: Dissipative-Structure Assisted Self-Assembly of Metal Nanoparticles in Polymer Matrices, in: J.A. Pojman, Q. Tran-Cong-Miyata (Eds.), *Nonlinear Dyn. Polym. Syst.*, ACS Publications, 2004: pp. 16–27.
8. T. Yamaguchi, N. Suematsu, H. Mahara, Hierarchical Self-organization and Self-assembly: Metal Nanoparticles in Polymer Matrices, in: S.C. Müller, J. Parisi (Eds.), *Bottom-Up Self-Organization Supramol. Soft Matter Princ. Prototypical Examples Recent Adv.*, Springer, 2015: pp. 1–10.
9. A.K.M. Kafi, Direct growth of nanoporous Au and its application in electrochemical biosensing, *Biosens. Bioelectron.* 25 (2010) 2458–2463.
10. N. Wang, Electrospun fibro-porous polyurethane coatings for implantable glucose biosensors, *Biomaterials* 34 (2013) 888–901.
11. A. Abburi, N. Abrams, W.J. Yeh, Synthesis of nanoporous platinum thin films and application as hydrogen sensor, *J. Porous Mater.* 19 (2012) 543–549.
12. S.A.G. Evans, Detection of hydrogen peroxide at mesoporous platinum microelectrodes, *Anal. Chem.* 74 (2002) 1322–1326.

13. V. Bansal, H. Jani, J.D. Plessis, P.J. Coloe, S.K. Bhargava, Galvanic replacement reaction on metal films: A one-step approach to create nanoporous surfaces for catalysis, *Adv. Mater.* 20 (2008) 717–723.
14. Z.T. Liu, Synthesis and catalytic behaviors of cobalt nanocrystals with special morphologies, *Powder Technol.* 189 (2009) 514–519.
15. Y. Liang, P. Wang, H.B. Dai, Hydrogen bubbles dynamic template preparation of a porous Fe–Co–B/Ni foam catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution, *J. Alloys Compd.* 491 (2010) 359–365.
16. O.V. Shulga, K. Jefferson, A.R. Khan, Preparation and characterization of porous gold and its application as a platform for immobilization of acetylcholine esterase, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3902–3911.
17. X. Tao, Decoration of sulfur with porous metal nanostructures: an alternative strategy for improving the cyclability of sulfur cathode materials for advanced lithium–sulfur batteries, *Chem. Community.* 49 (2013) 4513–4515.
18. C. Yang, Nickel foam supported Sn–Co alloy film as anode for lithium ion batteries, *J. Power Sources* 196 (2011) 10673–10678.
19. W. Yuan, Porous metal materials for polymer electrolyte membrane fuel cells—a review, *Porous Met. Mater. Polym. Electrolyte Membr. Fuel Cells – a Rev.* 94 (2012) 309–329.
20. В.В. Климов, Наноплазмоника, Физматлит, Москва, 2009.
21. M. Li, Y. Zhou, H. Geng, Fabrication of nanoporous copper ribbons by dealloying of Al–Cu alloys, *J. Porous Mater.* 19 (2012) 791–796.
22. H.B. Lu, Y. Li, F.H. Wang, Synthesis of porous copper from nanocrystalline two-phase Cu–Zr film by dealloying, *Scr. Mater.* 56 (2007) 165–168.
23. D.V. Pugh, A. Dursun, S.G. Corcoran, Electrochemical and morphological characterization of Pt–Cu dealloying, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) B455–B459.
24. Y. Ding, J. Erlebacher, Nanoporous metals with controlled multimodal pore size distribution, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 7772–7773.
25. K.M. Kulinowski, Porous metals from colloidal templates, *Adv. Mater.* 12

(2000) 833–838.

26. A. Walcarius, Mesoporous materials and electrochemistry, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 4098–4140.

27. A.J. Smith, D.L. Trimm, The Preparation of Skeletal Catalysts, *Annu. Rev. Mater. Res.* 35 (2005) 127–142.

28. A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4087–4090.

29. P. Ghekiere, S. Mahieu, R. De Gryse, D. Depla, Structure evolution of the biaxial alignment in sputter-deposited MgO and Cr, *Thin Solid Films* 515 (2006) 485–488.

30. S. Mukherjee, D. Gall, Structure zone model for extreme shadowing conditions, *Thin Solid Films* 527 (2013) 158–163.

31. A. Barranco, A. Borrás, A.R. González-Elipe, A. Palmero, Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices, *Prog. Mater. Sci.* 76 (2016) 59–153.

32. А.С. Корнющенко. Селективные процессы при квазиравновесной стационарной конденсации меди и алюминия : дис. ... канд. фіз. – мат. наук : 01.04.07 / Сумський державний університет. Суми, 2009. 139 с.

33. А.А. Мокренко. Самосборка низкоразмерных систем Al, Ni, Ti и Si в условиях околоравновесной конденсации : дис. ... канд. фіз. – мат. наук : 01.04.07 / Сумський державний уні-верситет. Суми, 2012. 142 с.

34. В.М. Латышев. Механизмы роста 3d-структур С, Cu, Zn в условиях околоравновесной стационарной конденсации : дис. ... канд. фіз. – мат. наук : 01.04.07 / Сумський державний університет. Суми, 2015. 144 с.

35. Y.O. Kosminska, V.I. Perekrestov, Regularities of self-organization of technological conditions during plasma-arc synthesis of carbon nanotubes, *Diam. Relat. Mater.* 85 (2018) 37–48.

36. Ю.О. Космінська, В.І. Перекрестов, І.В. Загайко, Ефект зниження порогу перколяції у надтонких плівках срібла при квазірівноважній конденсації та дії плазми на ростову поверхню, *МФинТ* 38 (2016) 1103–1116.

37. V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, A.S. Kornyushchenko, V.M. Latyshev, Self-assembly of porous Cu structures during steady-state condensation of weakly supersaturated vapors, *J. Porous Mater.* 21 (2014) 1159–1167.

38. V. Perekrestov, Y. Kosminska, A. Mokrenko, T. Davydenko, Self-assembly of condensates with advanced surface by means of the competing field selectivity and Gibbs-Thomson effect, *Appl. Surf. Sci.* 298 (2014).

39. V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, A.S. Kornyushchenko, A.A. Mokrenko, Impact of selective processes on Al porous structures formation during self-organized quasi-equilibrium steady-state condensation, *J. Porous Mater.* 20 (2013) 967–974.

40. V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, A.S. Kornyushchenko, V.M. Latyshev, Self-organization of copper nanosystems under Volmer – Weber conditions during quasi-equilibrium condensation, *Phys. B Condens. Matter.* 411 (2013) 140–148.

41. A.I. Olemskoi, O. V Yushchenko, V.N. Borisjuk, T.I. Zhilenko, Y.O. Kosminska, V.I. Perekrestov, Hierarchical condensation near phase equilibrium, *Physica A* 391 (2012) 3277–3284.

42. В.И. Перекрестов, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, В.Б. Дешин, Механизмы структурообразования 3D-структур Al в условиях квазиравновесной стационарной конденсации, *МФиНТ* 34 (2012) 239–253.

43. V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, A.A. Mokrenko, I.N. Kononenko, A.S. Kornyushchenko, Structure formation mechanisms of low-dimensional porous titanium systems condensed under quasi-equilibrium steady-state conditions, *Vacuum* 86 (2011) 111–118.

44. В.И. Перекрестов, А.А. Мокренко, Ю.А. Косминская, Д.И. Рубец, Формирование развитой поверхности никеля при квазиравновесной стационарной конденсации, *Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования.* (2011) 65–69.

45. А.А. Мокренко, Ю.А. Косминская, В.И. Перекрестов, Самосборка низкоразмерных 3D систем титана в процессе квазиравновесной стационарной конденсации, *ЖНЕФ* 3 (2011) 105–115.

46. В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко, Ю.А. Косминская, И.Н. Кононенко,

Структура конденсатов системы Ni-Cu, полученных при ионном распылении составных стержней, МФиНТ 33 (2011) 203–210.

47. Ю.А. Косминская, А.А. Мокренко, В.И. Перекрестов, Самосборка островковых систем аморфного кремния с помощью полевой селективности, Письма в ЖТФ 37 (2011) 99–105.

48. А.А. Мокренко, Ю.А. Косминская, В.И. Перекрестов, Влияние усреднения энергии распыленных атомов на стационарность квазиравновесной конденсации, ЖНЕФ 2 (2010) 40–53.

49. G.I. Dovbeshko, O.M. Fesenko, V.R. Romanyuk, V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, S.I. Kshnyakina, Porous Al and Cu structures as infrared signal enhancers, Funct. Mater. 17 (2010) 62–66.

50. V.I. Perekrestov, A.I. Olemskoi, Y.O. Kosminska, A.A. Mokrenko, Self-organization of quasi-equilibrium steady-state condensation in accumulative ion-plasma devices, Phys. Lett. A. 373 (2009) 3386–3391.

51. В.И. Перекрестов, А.И. Олемской, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, Самоорганизация квазиравновесных систем плазма – конденсат, ФТТ 51 (2009) 1003–1009.

52. В.И. Перекрестов, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, Закономерности структурообразования слоев Al вблизи фазового равновесия в системе плазма – конденсат, ФТТ 50 (2008) 1304–1311.

53. В.И. Перекрестов, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, Проявление селективных процессов при формировании слоев алюминия вблизи фазового равновесия в системе плазма – конденсат, ЖТФ 78 (2008) 117–124.

54. В.И. Перекрестов, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, Б.В. Дешин, Структурообразование слоев меди при околоравновесной стационарной конденсации в накопительной ионно-плазменных системах, Вісник СумДУ. Серія: Фізика, Математика, Механіка (2008) 43–57.

55. В.И. Перекрестов, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, Формирование наносистем меди при околоравновесной конденсации меди в сверхчистой инертной среде, Письма в ЖЭТФ 86 (2007) 879–883.

56. В.И. Перекрестов, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, О возможности формирования монокристаллических конденсатов алюминия на изотропных подложках при помощи самоорганизованных ионных распылителей, Письма в ЖТФ 32 (2006) 1–6.

57. В.И. Перекрестов, Ю.А. Косминская, А.С. Корнющенко, Самосогласованные ионные распылители; функциональные возможности и перспективы использования, Компрессорное и Энергетическое Машиностроение 2 (2005) 89–92.

58. 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 / В. І. Перекрестов, О. А. Мокренко, Ю. О. Космінська. № а 2008 14040; заявл. 05.12.2008; опубл. 10.11.2010, Бюл. №21. 4 с.

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

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

61. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: пат. 37359 Україна: МПК С23С 14/35 / В. І. Перекрестов, Ю. О. Космінська, О. А. Мокренко, Б. В. Дьошин. № u 2008 07821; заявл. 09.06.2008; опубл. 25.11.2008, Бюл. №22. 3 с.

62. Y.O. Kosminska, V.I. Perekrestov, Y.O. Rybalko, I.V. Zagaiko, Self-organization effects during sputter deposition under quasi-equilibrium condensation conditions, Proc. 6th Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop. (2016) 01NTF04 (1-3).

63. Y.O. Kosminska, V.I. Perekrestov, Y.O. Rybalko, Self-organized Growth of Nickel Structures During Prolonged Quasi-equilibrium Condensation, Proc. 7th Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop. 2 (2017) 02NTF26 (1-4).

64. Y.O. Kosminska, V. V. Natalych, V.I. Perekrestov, Synthesis of metallic

micro and nanostructures with developed surface for biosensing applications, Fourth Int. Conf. "Nanobiophysics. Fundam. Appl. Asp.", м.Київ (2015) 67.

65. Y.O. Kosminska, V.I. Perekrestov, 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 (ICPTTFN-XV), Україна, м. Івано-Франківськ (2015) 76.

66. Y.O. Kosminska, T.O. Davidenko, V.M. Latyshev, V.I. Perekrestov, Role of self-organized low supersaturations in carbon nanofibers formation, Int. Summer Sch. Int. Res. Pract. Conf. ":Nanotechnology Nanomater. (NANO-2014)", Lviv (2014) 196.

67. Y.O. Kosminska, V.V. Natalych, V.I. Perekrestov, Sputter deposition of low-dimensional metallic structures under quasi-equilibrium conditions through self-organization effects, Abstr. B. Summer Sch. Int. Res. Pract. Conf. "Nanotechnology Nanomater. (NANO- 2013)", Lviv (2013) 314.

68. Y.O. Kosminska, V.M. Latyshev, Influence of normal and tangential growth mechanisms onto formation of three-dimensional porous copper structures, Mater. XIV Int. Conf. Phys. Technol. Thin Film. Nanostructures (ICPTTFN-XIV), Ivano-Frankivsk, (2013) 91.

69. Ю.О. Космінська, А.С. Корнющенко, В.М. Латишев, В.І. Перекрестов, Формування систем металевих нанокластерів незбалансованим магнетронним розпиленням, Тези доповідей 5-тої Міжнародної науково-технічної конференції "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-5), Одеса (2012) 143.

70. Ю.О. Космінська, О.А. Мокренко, А.С. Корнющенко, В.Б. Дьошин, Формування дво- та тривимірних наносистем металів шляхом квазірівноважної конденсації іонно-розпиленої речовини, Тези II Всеукраїнської конференції молодих вчених "Сучасне матеріалознавство, матеріали та технології", Київ (2011) 10.

71. Y.O. Kosminska, A.A. Mokrenko, A.S. Korniyushchenko, V.B. Dyoshin, V.I. Perekrestov, Self-assembly of low-dimensional inorganic structures in vicinity to equilibrium during sputter deposition, Progr. Abstr. EAM Conf. "Geometry Interfaces",

Primosten, Erlangen-Nuremberg (2011) 91.

72. Y.O. Kosminska, A.A. Mokrenko, V.B. Dyoshin, R.V. Perekrestov, Self-organization of Cu and Ni nanosystems during quasi-equilibrium condensation at magnetron sputtering, *Матеріали XIII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок і наноструктур (МКФТТПН-XIII)*, Т.1, м.Івано-Франківськ (2011) 312.

73. Ю.А. Косминская, А.А. Мокренко, В.Б. Дешин, В.И. Перекрестов, Самоорганизация наносистем металлов при конденсации ионно-распыленного вещества вблизи термодинамического равновесия, *Тезисы II Международной научной конференции «Наноструктурные Материалы – 2010 Беларусь – Россия – Украина»*, м.Київ (2010) 807.

74. V.I. Perekrestov, I. V Zahaiko, Y.O. Kosminska, Regularities of ultrathin silver films formation on cleaved KCl facets, *Proc. 5th Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop.* 4 (2015) 01NTF10 (1-2).

75. Ю.О. Космінська, В.І. Перекрестов, О.А. Мокренко, Консервативна самоорганізація низькорозмірних систем алюмінію та кремнію, *Праці II Міжнародної конференції “Сучасні проблеми фізики конденсоаного стану”*, Київ (2010) 43.

76. Y.O. Kosminska, A.A. Mokrenko, V.B. Dyoshin, V.I. Perekrestov, Sputter deposited porous and fractal metal structures produced under quasi-equilibrium conditions, *Book Abstr. Ukr.-Germ. Symp. Phys. Chem. Nanostructures Nanobiotechnology*, Beregove (2010) 23.

77. Y.O. Kosminska, V.I. Perekrestov, O.A. Mokrenko, Self-organization of metallic structures at quasi-equilibrium steady-state condensation, *Mater. 2nd Int. Meet. Clust. Nanostructured Mater. (CNM-2)*, Uzhgorod (2009) 43.

78. Ю.А. Косминская, В.И. Перекрестов, Квазиравновесная стационарная конденсация алюминия на атомношероховатую поверхность KCl, *Сборник научных трудов международной научной конференции “Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур” (ФММН 2009)*, Том.1, г. Харьков (2009) 73–75.

79. Ю.А. Косминская, 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 (МКФТТПН-XII), Т.1, м.Івано-Франківськ (2009) 311–313.

80. В.І. Перекрестов, А.С. Корнющенко, Ю.О. Космінська, 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 “Еврика-2008”, м.Львів (2008) С22.

81. Ю.А. Косминская, А.А. Мокренко, Формирование углеродных микро- и наноструктур при околоравновесной стационарной конденсации, Матеріали міжнародної конференції “Наноструктурні системи технології – структура – властивості – застосування” (НСС-2008), м.Ужгород (2008) 72.

82. В.І. Перекрестов, О.І. Олемской, Ю.О. Космінська, А.С. Корнющенко, Самоорганізація білярівноважної стаціонарної конденсації в накопичувальних іонно-плазмових системах, Матеріали міжнародної конференції “Наноструктурні системи технології – структура – властивості – застосування” (НСС-2008), м.Ужгород (2008) 55.

83. А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, 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” (СЕМСТ-3), Одеса (2008) 317.

84. В.І. Перекрестов, А.С. Корнющенко, Ю.О. Космінська, Селективні процеси при знижених коефіцієнтах конденсації, Матеріали XI Міжнародної Конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем (МКФТТПН-XI), Т.2, м.Івано-Франківськ (2007) 190.

85. A.S. Korniyushchenko, V.M. Latyshev, Y.A. Kosminskaya, V.I. Perekrestov, Формирование 3D структур меди в стационарных условиях квазиравновесной конденсации, 23rd Int. Crimean Conf. “Microwave Telecommun. Technol. (CriMiCo’2013) Sevastopol (2013) 844–845.

86. Ю.О. Космінська, В.І. Перекрестов, 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”, м.Ужгород (2007) 140.

87. А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, В.И. Перекрестов, Формирование высокопористых слоев Al при помощи самоорганизованных ионных распылителей, Зб. Доповідей конференції молодих учених та аспірантів Інституту електронної фізики НАН України “ІЕФ-2007”, м.Ужгород (2007) 138.

88. В.И. Перекрестов, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, 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”, г.Санкт-Петербург (2007) 101–103.

89. V.I. Perekrestov, A.S. Kornushchenko, Y.O. Kosminska, Formation of porous aluminium layers near phase equilibrium in plasma-deposit system, Proc. Int. Conf. "Functional Mater. (ICFM-2007)", Partenit (2007) 436.

90. В.И. Перекрестов, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, Получение пористых слоев алюминия вблизи фазового равновесия в системе плазма-конденсат, Труды Международной Конференции "HighMatTech-2007", г.Киев, (2007) 253.

91. В.И. Перекрестов, Т.А. Давиденко, Ю.А. Косминская, Математическая модель самоорганизации критически малых пересыщений при формировании нановолокон углерода, 23rd Int. Crimean Conf. “Microwave Telecommun. Technol. (CriMiCo’2013) Sevastopol (2013) 808–809.

92. Ю.А. Косминская, А.С. Корнющенко, В.М. Латышев, Эффект самоорганизации медных наночастиц на подложках KCl (001) при квазиравновесной конденсации, 22nd Int. Crimean Conf. “Microwave Telecommun. Technol. (CriMiCo’2012) Sevastopol (2012) 663–664.

93. В.М. Латышев, Ю.А. Косминская, Т.А. Давиденко, Исследование роста углеродных наноструктур при стационарной квазиравновесной конденсации, 22nd Int. Crimean Conf. “Microwave Telecommun. Technol. (CriMiCo’2012), Sevastopol

(2012) 607–608.

94. Y. Kosminska, V.I. Perekrestov, Self-organization effects during plasma arc synthesis of carbon nanotubes, *Матеріали XVI Міжнародної Конференції з Фізики і Технології Тонких ПлівОк і Наносистем (ICPTTFN-XVI)*, Україна, м. Івано-Франківськ, (2017) 286.

95. Y.O. Kosminska, V.V. Natalich, A.S. Kornushchenko, V.I. Perekrestov, Synthesis of one-dimensional metallic and carbon structures under near-equilibrium deposition conditions, *Int. Res. Pract. Conf. Nanotechnol. Nanomater. "Nano-2015"*, м. Львів (2015) 103.

96. Y.O. Kosminska, V.I. Perekrestov, Self-organized growth of micro- and nanostructures under quasi-equilibrium conditions, *Ukr.-Germ. Symp. Phys. Chem. Nanostructures Nanobiotechnology*, Україна, м. Київ (2015) 10.

97. Б.А. Мовчан, А.В. Демчишин, Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония, *ФММ* 28 (1969) 653–660.

98. J.A. Thornton, Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1974) 666–670.

99. J.A. Thornton, High rate thick film growth, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 239–260.

100. Н.И. Гречанюк, Е.В. Оноприенко, В.Г. Гречанюк, К вопросу о структурных зонах в вакуумных конденсатах, *Електричні Контакти та Електроди*. (2012) 179–181.

101. D.P. Singh, P. Goel, J.P. Singh, Revisiting the structure zone model for sculptured silver thin films deposited at low substrate temperatures, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 104324 (1-6).

102. O.R. Monteiro, Thin film synthesis by energetic condensation, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 111–137.

103. P.B. Barna, M. Adamik, Formation and characterization of the structure of surface coatings, in: Y. Pauleau, P.B. Barna (Eds.), *Prot. Coatings Thin Film. Synth.*

Charact. Appl., Springer Netherlands, 1997: pp. 279–297.

104. P.B. Barna, M. Adamik, Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models, *Thin Solid Films* 317 (1998) 27–33.

105. P.B. Barna, G. Radnóczy, Structure formation during deposition of polycrystalline metallic thin films, 2014.

106. R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, Revised structure zone model for thin film physical structure, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2 (1984) 500–503.

107. R. Messier, The nano-world of thin films, *J. Nanophotonics* 2 (2008) 021995.

108. C.R.M. Grovenor, H.T.G. Hentzell, D.A. Smith, The Development of Grain Structure During Growth of Metallic Films, *Acta Metall.* 32 (1984) 773–781.

109. S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1229–1249.

110. J.H.E. Cartwright, B. Escribano, C.I. Sainz-Diaz, Ice films follow structure zone model morphologies, *Thin Solid Films* 518 (2010) 3422–3427.

111. E. Mirica, G. Kowach, H. Du, Modified Structure Zone Model to Describe the Morphological Evolution of ZnO Thin Films Deposited by Reactive Sputtering, *Cryst. Growth Des.* 4 (2004) 157–159.

112. P.M. Martin, ed., *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, Elsevier Inc., 2010.

113. D. Depla, S. Mahieu, eds., *Reactive sputter deposition*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.

114. M. Andritschky, F. Guimardes, V. Teixeira, Energy deposition and substrate heating during magnetron sputtering, *Vacuum* 44 (1993) 809–813.

115. А.Г. Знаменский, В.А. Марченко, Магнетронное напыление при повышенных давлениях: процессы в газовой среде, *ЖТФ* 68 (1998) 24–32.

116. L.R. Shaginyan, V.R. Shaginyan, J.G. Han, Heating of condensation surface during magnetron sputtering, *Eur. Phys. J. B* 46 (2005) 335–342.

117. I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, Microstructural evolution during film growth, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 (2003) S117–S128.

118. F. Misják, P.B. Barna, G. Radnóczy, Growth of nanocomposite in eutectic Cu-Ag films, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4247–4251.

119. A.A. Onoprienko, V.I. Ivashchenko, I.I. Timofeeva, A.K. Sinelnitchenko, O.A. Butenko, Experimental and theoretical investigation of Nb-Si-C films, *Surf. Coat. Technol.* 300 (2016) 35–41.

120. M. Kalff, G. Comsa, T. Michely, How Sensitive is Epitaxial Growth to Adsorbates?, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 1255–1258.

121. A. Oliver, F.G. Santibáñez, Rutherford back scattering and auger electron spectroscopy analysis of the oxygen distribution in the Al-Ag system evaporated at 10^{-4} Torr, *Surf. Interface Anal.* 3 (1981) 226–228.

122. R. Michel, J. Gastaldi, C. Allasia, C. Jourdan, J. Derrien, Initial interaction of oxygen with aluminium single crystal faces: A LEED, AES and work function study, *Surf. Sci.* 95 (1980) 309–320.

123. А.А. Чернов, Е. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Л.М. Демьянец, Современная кристаллография. Образование кристаллов. Т3, Наука, Москва, 1980.

124. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Процессы конденсации тонких пленок, *УФН* 168 (1998) 1083–1116.

125. В.П. Скрипов, А.В. Скрипов, Спинодальный распад, *УФН* 128 (1979) 193–231.

126. V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, D.A. Bauman, V.V. Kozachek, V.. Mareev, Kinetic models of self-organization effects in lattice systems, *Physica A* 260 (1998) 349–373.

127. A. V. Osipov, A continuum model for thin-film condensation, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 28 (1995) 1670–1679.

128. V.G. Dubrovskii, Diffusion-induced islanding in heteroepitaxial systems, *Physica A* 308 (2002) 192–208.

129. D. Walgraef, Nanostructure evolution during thin film deposition, *Physica E* 18 (2003) 393–401.

130. D. Du, D.J. Srolovitz, Crystal morphology evolution in film growth: A

general approach, *J. Cryst. Growth* 96 (2006) 86–96.

131. S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, New phase formation on solid surfaces and thin film condensation, *Prog. Surf. Sci.* 51 (1996) 1–107.

132. A. V Osipov, Kinetic model of vapour-deposited thin film condensation: nucleation stage, *Thin Solid Films* 227 (1993) 111–118.

133. В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, Кинетика роста тонких пленок при зародышевом механизме формирования слоев, *ФТП* 39 (2005) 1312–1319.

134. Ф.М. Куни, А.К. Щекин, А.П. Гринин, Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара, *УфН* 171 (2001) 345–385.

135. A. Galdikas, Study of nanoclusters growth at initial stages of ultrathin film deposition by kinetic modeling, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3964–3970.

136. M.P. Anisimov, Nucleation: theory and experiment, *Russ. Chem. Rev.* 72 (2003) 591–628.

137. I. Markov, D. Kashchiev, Nucleation on active centres: I. General theory, *J. Cryst. Growth* 16 (1972) 170–176.

138. I. Markov, D. Kashchiev, The role of active centers in the kinetics of new phase formation, *J. Cryst. Growth* 13–14 (1972) 131–134.

139. Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Структура и свойства защитных покрытий модифицированных слоев материалов, ХНУ, Харьков, 2007.

140. К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк, В.С. Русаков, Т.Э. Тулеушев, Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов, МГУ, Москва, 2005.

141. P. Skott, Nucleation theory for matter far from equilibrium, *Phys. Rev. A.* 42 (1990) 7447–7451.

142. C. Unger, W. Klein, Nucleation theory near the classical spinodal, *Phys. Rev. B.* 29 (1984) 2698–2708.

143. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский, Флуктуационная теория фазовых переходов, Наука, Москва, 1982.

144. С.А. Кукушкин, В.В. Слезов, Дисперсные системы на поверхности

твердых тел. Механизмы образования тонких пленок, Наука, Санкт-Петербург, 1996.

145. W.H. Qi, B.Y. Huang, M.P. Wang, Z. Li, Z.M. Yu, Generalized bond-energy model for cohesive energy of small metallic particles, *Phys. Lett. A.* 370 (2007) 494–498.

146. В.М. Иевлев, Л.И. Трусов, В.А. Холмянский, Структурные превращения в тонких пленках, *Металлургия*, Москва, 1988.

147. Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич, Механизм образования и субструктура конденсированных пленок, *Наука*, Москва, 1972.

148. Л.С. Палатник, Ю.Ф. Комник, О критической температуре конденсации Bi, Pb и Sn, *ФММ* 10 (1960) 632–633.

149. M.S. Kunz, K.R. Shul, A.J. Kellock, Morphologies of discontinuous gold films on amorphous polymer substrates, *Appl. Phys.* 72 (1992) 4458–4460.

150. Ю.Ф. Комник, Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты, *Атомиздат*, Москва, 1979.

151. C. V Thompson, Structure evolution during processing of polycrystalline films, *Mater. Sci.* (2000).

152. Y. Kajikawa, S. Noda, H. Komiyama, Comprehensive perspective on the mechanism of preferred orientation in reactive-sputter-deposited nitrides, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 (2003) 1943–1954.

153. D.L. Smith, *Thin-films deposition: Principles and Practice*, McGraw-Hill, Inc, 1995.

154. J. Musil, Hard and superhard nanocomposite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 125 (2000) 322–330.

155. D. Adamovic, V. Chirita, E.P. Münger, L. Hultman, J.E. Greene, Enhanced intra- and interlayer mass transport on Pt(111) via 5–50 eV Pt atom impacts on two-dimensional Pt clusters, *Thin Solid Films* 515 (2006) 2235–2243.

156. D. Adamovic, E.P. Münger, V. Chirita, L. Hultman, J.E. Greene, Low-energy ion irradiation during film growth: Kinetic pathways leading to enhanced adatom migration rates, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 211915 (1-3).

157. J.J. Quan, Z. X.W., H.N.G. Wadley, Low-energy ion-assisted control of interfacial structures in metallic multilayers, *J. Cryst. Growth*. 300 (2007) 431–439.

158. H.H. Andersen, The depth dependence of the depth resolution in sputter profiling, *Appl. Phys.* 18 (1979) 131–140.

159. A.I. Kupchishin, A.A. Kupchishi, International Conference on Recent Trends in Physics 2016 (ICRTP2016), *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 168 (2017) 012014 (1-4).

160. P. Olsson, C.S. Becquart, C. Domain, Ab initio threshold displacement energies in iron, *Mater. Res. Lett.* 4 (2016) 219–225.

161. W. Sigle, M. Hohenstein, A. Seeger, The anisotropy of the threshold energy for atom displacement in silver and gold, *Philos. Mag. Lett.* 62 (1990) 67–73.

162. К.Е. Приходько, Б.А. Гурович, Температурная зависимость пороговой энергии смещения атомов углерода в графите, *ВАНТ* (2000) 34–34.

163. D.K. Brice, J.Y. Tsao, S.T. Picraux, Partitioning of ion-induced surface and bulk displacements, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 44 (1989) 68–78.

164. A. Anders, Atomic scale heating in cathodic arc plasma deposition, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1100–1102.

165. M.M.M. Bilek, R.N. Tarrant, D.R. McKenzie, S.H.N. Lim, D.G. McCulloch, Control of stress and microstructure in cathodic arc deposited films, in: *Proc. 20th ISDEIV. 20th Int. Symp. Discharges Electr. Insul. Vac.*, Editions SFV, Tour, France, 2002: pp. 95–102.

166. Б.С. Данилин, Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок, *Энергоатомиздат, Москва*, 1989.

167. W. Szmaja, W. Kozłowski, J. Balcerski, P.J. Kowalczyk, J. Grobelny, M. Cichomski, Study of obliquely deposited thin cobalt films, *J. Alloys Compd.* 506 (2010) 526–529.

168. Y.J. Yoo, G.J. Lee, K.I. Jang, Y.M. Song, Fabrication of Ultra-thin Color Films with Highly Absorbing Media Using Oblique Angle Deposition, *J. Vis. Exp.* 126 (2017) e56383.

169. S. Samukawa, M. Hori, S.H. Rauf, K. Tachibana, P. Bruggeman, G. Kroesen, The 2012 Plasma Roadmap, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 45 (2012) 253001.
170. R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2007.
171. H.E. Ruda, J.C. Polanyi, J.S.Y. Yang, Z. Wu, U. Philipose, T. Xu, S. Yang, K.L. Kavanagh, J.Q. Liu, L. Yang, Y. Wang, K. Robbie, J. Yang, K. Kaminska, D.G. Cooke, F.A. Hegmann, A.J. Budz, H.K. Haugen, Developing 1D nanostructure arrays for future nanophotonics, *Nanoscale Res. Lett.* 1 (2006) 99–119.
172. J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, K. Nam, J. Han, Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends, *Thin Solid Films* 475 (2005) 208–218.
173. K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, High power pulsed magnetron sputtering: a review on scientific and engineering state of the art, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 1661–1684.
174. A.R. Gonzalez-Elipe, F. Yubero, J.M. Sanz, *Low Energy Ion Assisted Film Growth*, Imperial College Press, London, 2003.
175. D. Deniz, R.J. Lad, Temperature threshold for nanorod structuring of metal and oxide films grown by glancing angle deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 29 (2011) 011020.
176. J. Wang, H. Huang, S. V. Kesapragada, D. Gall, Growth of Y-shaped nanorods through physical vapor deposition, *Nano Lett.* 5 (2005) 2505–2508.
177. S. Liedtke, C. Grüner, A. Lotnyk, B. Rauschenbach, Glancing angle deposition of sculptured thin metal films at room temperature, *Nanotechnology* 28 (2017) 385604 (1-7).
178. M. Suzuki, K. Nagai, S. Kinoshita, K. Nakajima, K. Kimura, T. Okano, K. Sasakawa, Vapor phase growth of Al whiskers induced by glancing angle deposition at high temperature, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 133103 (1-3).
179. Е.И. Гиваргизов, Кристаллические висеры и наноострия, *Природа* 11 (2003).
180. S. Motofumi, H. Minamitake, R. Kita, K. Hamachi, H. Hara, Growth of Nanowires by High-Temperature Glancing Angle Deposition Growth of Nanowires by

High-Temperature Glancing Angle Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 110116 (2013) 110116 (1-6).

181. M. Suzuki, R. Kita, H. Hara, K. Hamachi, K. Nagai, K. Nakajima, K. Kimura, Growth of Metal Nanowhiskers on Patterned Substrate by High Temperature Glancing Angle Deposition, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) K34–K38.

182. J.F. Whitacre, Z.U. Rek, J.C. Bilello, S.M. Yalisove, Surface roughness and in-plane texturing in sputtered thin films, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 1346–53.

183. D. Manova, D. Hirsch, S. Mandl, H. Neumann, Microstructure of Ti thin films formed by energetic physical vapour deposition processes, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 267 (2009) 1680–1683.

184. Y.J. Liu, Z.Y. Zhang, R.A. Dluhy, Y.P. Zhao, The SERS response of semioordered Ag nanorod arrays fabricated by template oblique angle deposition., *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 1112–1118.

185. G.K. Kannarpady, K.R. Khedir, H. Ishihara, J. Woo, O.D. Oshin, S. Trigwell, Controlled growth of self-organized hexagonal arrays of metallic nanorods using template-assisted glancing angle deposition for superhydrophobic applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3 (2011) 2332–2340.

186. N.G. Nakhodkin, A.I. Shaldervan, Effect of vapour incidence angles on profile and properties of condensed films, *Thin Solid Films* 10 (1972) 109–122.

187. В.И. Перекрестов, Ю.А. Косминская, Проявление селективных процессов при стационарной неравновесной конденсации Cr, *Вісник СумДУ. Серія: Фізика, Математика, Механіка* (2004) 35–40.

188. В.И. Перекрестов, Ю.А. Косминская, С.Н. Кравченко, Закономерности структурообразования конденсатов слабопересыщенных паров Cu, Ti, Al и Cr, *МФиНТ* 25 (2003) 725–735.

189. В.И. Перекрестов, Ю.А. Косминская, Фазовая и морфологическая неоднородности конденсатов системы Ti-C, полученных на границе раздела плазма-титановая подложка, *Письма в ЖЭТФ* 78 (2003) 258–264.

190. В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська, Г.С. Корнющенко, Прояв селективних процесів в умовах нерівноважної стаціонарної конденсації Cu та Al,

ФХТТ 6 (2005) 398–402.

191. В.И. Перекрестов, Ю.А. Косминская, Проявление пространственно распределенной селективности при конденсации меди в крайне неравновесных условиях, МФиНТ 27 (2005) 265–274.

192. В.И. Перекрестов, Ю.А. Косминская, Проявление селективных процессов при формировании слоев Ni, Al, Ta и C в условиях крайне неравновесной конденсации, Вісник СумДУ. Серія: Фізика, Математика, Механіка 67 (2004) 31–48.

193. H.B. Lu, Y. Li, F.H. Wang, Synthesis of porous copper from nanocrystalline two-phase Cu–Zr film by dealloying, Scripta Mater. 56 (2007) 165–168.

194. M. Hieda, R. Garcia, M. Dixon, Ultrasensitive quartz crystal microbalance with porous gold electrodes, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 628–630.

195. J.F. Huang, I.W. Sun, Fabrication and surface functionalization of nanoporous gold by electrochemical alloying/dealloying of Au–Zn in an ionic liquid, and the self-assembly of L-cysteine monolayers, Adv. Funct. Mater. 15 (2005) 989–994.

196. C. Zhao, Z. Qi, X. Wang, Fabrication and characterization of monolithic nanoporous copper through chemical dealloying of Mg–Cu alloys, Corros. Sci. 51 (2009) 2120–2125.

197. Z. Zhang, H. Che, Y. Wang, Facile solvothermal synthesis of porous cubic Cu microparticles as copper catalysts for Rochow reaction, ACS Appl. Mater. Interfaces. 4 (2012) 1295–1302.

198. O.D. Velev, A.M. Lenhoff, Colloidal crystals as templates for porous materials, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 5 (2000) 56–63.

199. P.N. Bartlett, M.A. Ghanem, E. Hallag, Electrochemical deposition of macroporous magnetic networks using colloidal templates, J. Mater. Chem. 13 (2003) 2596–2602.

200. T.S. Eagleton, P.C. Searson, Electrochemical synthesis of 3D ordered ferromagnetic nickel replicas using self-assembled colloidal crystal templates, Chem. Mater. 16 (2004) 5027–5032.

201. G. Duan, W. Cai, Y. Li, Transferable ordered Ni hollow sphere arrays induced by electrodeposition on colloidal monolayer, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 7184–7188.
202. P.V. Braun, P. Wiltzius, Macroporous materials – electrochemically grown photonic crystals, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 7 (2002) 116–123.
203. J. Jiang, H. Lu, L. Zhang, Preparation of monodisperse Ni/PS spheres and hollow nickel spheres by ultrasonic electroless plating, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 7174–7179.
204. J. Wang, Q. Li, W. Knoll, Preparation of multilayered trimodal colloid crystals and binary inverse opals, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 15606–15607.
205. J.D. Halley, D.A. Winkler, Consistent concepts of self-organization and self-assembly, *Complexity* 14 (2008) 10–17.
206. H. Haken, *Synergetics. Introduction and Advanced Topics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2004.
207. Г. Николис, И. Пригожин, Самоорганизация в неравновесных системах: От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации, Мир, Москва, 1979.
208. И. Пригожин, Введение в термодинамику необратимых процессов, Изд-во иностранной литературы, Москва, 1960.
209. В.С. Иванова, А.С. Баланкин, И.Ж. Бунин, А.А. Оксогоев, Синергетика и фракталы в материаловедении, Наука, Москва, 1994.
210. А.И. Олемской, А.В. Хоменко, Синергетика конденсированной среды, Изд-во СумГУ, Сумы, 2002.
211. S. Camazine, J.-L. Deneubourg, N. Frank, G. Theraulaz, E. Bonabeau, *Self-organization in biological systems*, Princeton University Press, New Jersey, 2001.
212. C. Anderson, Self-organization in relation to several similar concepts: are the boundaries to self-organization indistinct?, *Biol. Bull.* 202 (2002) 247–255.
213. A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, Supramolecular inorganic chemistry: small guests in small and large hosts, *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 34 (1995) 2328–2361.

214. Ю.Д. Третьяков, Процессы самоорганизации в химии материалов, Успехи Химии 72 (2003) 731–763.

215. F. Heylighen, The science of self-organization and adaptativity, *Encycl. Life Support Syst. Technol. Information, Syst. Manag. Resour.* (2001) 1–26.

216. S.C. Parisi, J. Müller, eds., *Bottom-Up Self-Organization in Supramolecular Soft Matter Principles and Prototypical Examples of Recent Advances*, Springer, 2015.

217. В.А. Жабрев, В.И. Марголин, В.А. Тупик, Проблемы синтеза наноразмерных пленок с фрактальной структурой, Сб. тез. докл. научно-технических секций 1-го международного форума по нанотехнологиям Роснанофорум (2008) 141–143.

218. А.П. Руденко, Самоорганизация и синергетика, в: «Синергетика». Труды Семинара, Материалы круглого стола «Самоорганизация и синергетика идеи, подходы и перспективы», Изд-во МГУ, Москва, 2000: С. 61–99.

219. Д.В. Стив, Д.Л. Этвуд, Супрамолекулярная химия. Том 1., ИКЦ “Академкнига,” Москва, 2007.

220. F.M. Ross, J. Tersoff, R.M. Tromp, Coarsening of self-assembled Ge quantum dots on Si(001), *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 984–987.

221. D.J. Smith, D. Chandrasekhar, S. Chaparro, P.A. Crozier, J. Drucker, M. Floyd, M.R. McCartney, Y. Zhang, Microstructural evolution of Ge/Si(1 0 0) nanoscale islands, *J. Cryst. Growth* 259 (2003) 232–244.

222. M. Zhang, J. Moore, Z. Mi, P. Bhattacharya, Polarization effects in self-organized InGaN/GaN quantum dots grown by RF-plasma-assisted molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 2069–2072.

223. В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, Рост тонких пленок германия на поверхности W(100), ФТТ 50 (2008) 173–176.

224. G. Renaud, R. Lazzari, F. Leroy, Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering, *Surf. Sci. Rep.* 64 (2009) 255–380.

225. О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер, Кремний-германиевые

наноструктуры с квантовыми точками : механизмы образования и электрические свойства, Обзор, ФТП. 34 (2000) 1281–1299.

226. F. Montalenti, D. Scopece, L. Miglio, One-dimensional Ge nanostructures on Si(001) and Si(1 1 10): Dominant role of surface energy, *Comptes Rendus Phys.* 14 (2013) 542–552.

227. Y.W. Mo, D.E. Savage, B.S. Swartzentruber, M.G. Lagally, Kinetic pathway in SK growth of Ge on Si(001), *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 1020–1023.

228. X.L. Li, C.X. Wang, G.W. Yang, Thermodynamic theory of growth of nanostructures, *Prog. Mater. Sci.* 64 (2014) 121–199.

229. J.T. Robinson, A. Rastelli, O. Schmidt, O.D. Dubon, Global faceting behavior of strained Ge islands on Si, *Nanotechnology* 20 (2009) 085708 (1-8).

230. G. Medeiros-Ribeiro, A.M. Bratkovski, T.I. Kamins, D.A.A. Ohlberg, R. Williams, Shape transition of germanium nanocrystals on a silicon (001) surface from pyramids to domes, *Science* 279 (1998) 353–355.

231. A. Rastelli, H. Von Känel, Surface evolution of faceted islands, *Surf. Sci. Lett.* 515 (2002) L493–L498.

232. A. Rastelli, M. Stoffel, J. Tersoff, G.S. Kar, O.G. Schmidt, Kinetic evolution and equilibrium morphology of strained islands, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 026103(1-4).

233. F. Montalenti, M. Salvalaglio, A. Marzegalli, P. Zaumseil, G. Capellini, T.U. Schüllli, M.A. Schubert, Y. Yamamoto, B. Tillack, T. Schroeder, Fully coherent growth of Ge on free-standing Si(001) nanomesas, *Phys. Rev. B.* 89 (2014) 01410 (1-7).

234. A. Marzegalli, M. Brunetto, M. Salvalaglio, F. Montalenti, G. Nicotra, M. Scuderi, C. Spinella, M. De Seta, G. Capellini, Onset of plastic relaxation in the growth of Ge on Si(001) at low temperatures: atomic-scale microscopy and dislocation modeling, *Phys. Rev. B.* 88 (2013) 165418 (1-6).

235. V. Shchukin, N. Ledentsov, S. Rouvimov, Formation of Three-Dimensional Islands in Subcritical Layer Deposition in Stranski-Krastanow Growth, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 176101 (1-5).

236. B. Pivac, I. Kovačević, P. Dubček, N. Radić, S. Bernstorff, A. Slaoui, Self-

organized growth of Ge islands on Si(100) substrates, *Thin Solid Films* 511–512 (2006) 153–156.

237. J.J. Zhang, G. Katsaros, F. Montalenti, D. Scopece, R.O. Rezaev, C. Mickel, B. Rellinghaus, L. Miglio, S. De Franceschi, A. Rastelli, O.G. Schmidt, Monolithic Growth of Ultrathin Ge Nanowires on Si(001), *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 085502 (1-5).

238. L. V. Arapkina, V.A. Yuryev, An initial phase of Ge hut array formation at low temperature on Si(001), *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 104319 ().

239. H. Brune, Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation, *Surf. Sci. Rep.* 31 (1998) 125–229.

240. J. V Barth, G. Costantini, K. Kern, Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces, *Nature* 437 (2005) 671–679.

241. F.J. Himpsel, A. Kirakosian, J.N. Crain, J.L. Lin, D.Y. Petrovykh, Self-assembly of one-dimensional nanostructures at silicon surfaces, *Solid State Commun.* 117 (2001) 149–157.

242. К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма, Введение в физику поверхности, Наука, Москва, 2005.

243. D. Martrou, P. Gentile, N. Magnea, Self-organized vicinal surfaces: a template for the growth of nanostructures, *J. Cryst. Growth* 201/202 (1999) 101–105.

244. H. Omi, T. Ogino, Self-organization of Ge islands on high-index Si substrates, *Phys. Rev. B.* 59 (1999) 7521–7528.

245. G. Chen, B. Sanduijav, D. Matei, G. Springholz, D. Scopece, M.J. Beck, F. Montalenti, L. Miglio, Formation of Ge Nanoripples on Vicinal Si (1110): From Stranski-Krastanow Seeds to a Perfectly Faceted Wetting Layer, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 055503 (1-5).

246. C. Didiot, S. Pons, B. Kierren, Y. Fagot-Revurat, D. Malterre, Nanopatterning the electronic properties of gold surfaces with self-organized superlattices of metallic nanostructures., *Nat. Nanotechnol.* 2 (2007) 617–21.

247. F. Leroy, G. Renaud, A. Létoublon, R. Lazzari, Growth of Co on Au (111) studied by multiwavelength anomalous grazing-incidence small-angle x-ray scattering :

From ordered nanostructures to percolated thin films and nanopillars, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 235429.

248. S.-J. Hao, H.-F. Xiao, J. Ye, K. Sun, M.-L. Tao, Y.-B. Tu, Y.-L. Wang, Z.-B. Xie, J.-Z. Wang, Self-organized arrays of Cd nanocluster on Si (111)- 7×7 surface, *Surf. Sci.* 656 (2017) 39–42.

249. J.-L. Li, J.-F. Jia, X.-J. Liang, X. Liu, J.-Z. Wang, Q.-K. Xue, Z.-Q. Li, J.S. Tse, Z. Zhang, S.B. Zhang, Spontaneous Assembly of Perfectly Ordered Identical-Size Nanocluster Arrays, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 066101 (1-4).

250. S.-C. Li, J.-F. Jia, R.-F. Dou, Q.-K. Xue, I.G. Batyrev, S.B. Zhang, Borderline Magic Clustering: The Fabrication of Tetravalent Pb Cluster Arrays on Si(111)-(7×7) Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 116103 (1-4).

251. J.-Z. Wang, J.-F. Jia, Z.-H. Xiong, Q.-K. Xue, Spontaneous formation of Mn nanocluster arrays on a Si(111)- 7×7 surface observed with STM, *Phys. Rev. B.* 78 (2008) 045424 (1-4).

252. J. Jia, J.Z. Wang, X. Liu, Q.K. Xue, Z.Q. Li, Y. Kawazoe, S.B. Zhang, Artificial nanocluster crystal: Lattice of identical Al clusters, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 3186–3188.

253. J.-F. Jia, X. Liu, J.-Z. Wang, J.-L. Li, X.S. Wang, Q.-K. Xue, Z.-Q. Li, Z. Zhang, S.B. Zhang, Fabrication and structural analysis of Al, Ga, and In nanocluster crystals, *Phys. Rev. B.* 66 (2002) 165412 (1-10).

254. J.R. Ahn, K. Yoo, J.T. Seo, J.H. Byun, H.W. Yeom, Electronic states of two-dimensional adatom gas and nanocluster array: Na on Si(111) 7×7 , *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 113309 (1-4).

255. Y. Wu, Y. Zhou, C. Zhou, H. Zhan, J. Kang, Atomic structure and formation mechanism of identically sized Au clusters grown on Si(111)-(7×7) surface, *J. Chem. Phys.* 133 (2010) 124706.

256. C. Zhou, Y. Wu, X. Chen, W. Lin, Y. Zhou, J. Kang, H. Zhu, Novel evolution process of zn-induced nanoclusters on si(111)-(7×7) surface, *Nano-Micro Lett.* 7 (2015) 1–9.

257. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, 7×7 Reconstruction on Si(111)

Resolved in Real Space, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 120–123.

258. K. Takayanagi, T. Yasumasa, T. Shigeki, M. Takahashi, Structure analysis of Si(111)- 7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction, *Surf. Sci.* 164 (1985) 367–392.

259. J. Bansmann, S.H. Baker, C. Binns, J.A. Blackman, J.P. Bucher, J. Dorantes-Dávila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert, K.H. Meiwes-Broer, G.M. Pastor, A. Perez, O. Toulemonde, K.N. Trohidou, J. Tuillon, Y. Xie, Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters, *Surf. Sci. Rep.* 56 (2005) 89–275.

260. O. Fruchart, M. Klaua, J. Barthel, J. Kirschner, Self-Organized Growth of Nanosized Vertical Magnetic Co Pillars on Au(111), *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 2769–2772.

261. S. Rousset, V. Repain, G. Baudot, Y. Garreau, J. Lecoer, Self-ordering of Au (111) vicinal surfaces and application to nanostructure organized growth, *J. Phys. Condens. Matter.* 15 (2003) S3363–S3392.

262. V. Repain, G. Baudot, H. Ellmer, S. Rousset, Ordered growth of cobalt nanostructures on a Au(111) vicinal surface: nucleation mechanisms and temperature behavior, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 96 (2002) 178–187.

263. F. Leroy, G. Renaud, A. Letoublon, R. Lazzari, C. Mottet, J. Goniakowski, Self-organized growth of nanoparticles on a surface patterned by a buried dislocation network, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 185501(1-4).

264. F. Ernult, S. Mitani, K. Takanashi, Y.K. Takahashi, K. Hono, Y. Takahashi, E. Matsubara, Self-alignment of Fe nanoparticles on a tunnel barrier, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 85–88.

265. P. Torelli, E.A. Soares, G. Renaud, L. Gragnaniello, S. Valeri, X.X. Guo, P. Luches, Self-organized growth of Ni nanoparticles on a cobalt-oxide thin film induced by a buried misfit dislocation network, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 77 (2008) 6–9.

266. H. Ellmer, V. Repain, M. Sotto, S. Rousset, Pre-structured metallic template for the growth of ordered, square-based nanodots, *Surf. Sci.* 511 (2002) 183–189.

267. А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, Е.И. Слынько, З.Д. Ковалюк, О.С. Литвин, Самоорганизация наноструктур теллуридов свинца и олова на Ван-дер-Ваальсовой поверхности селенида галлия (0001), Письма в ЖТФ 33 (2007) 80–88.

268. В.Н. Водопьянов, А.П. Бахтинов, Е.И. Слынько, Г.В. Лашкарев, В.М. Радченко, П.М. Литвин, О.С. Литвин, Самоорганизация трехмерных нанообразований теллурида свинца в условиях, близких к термодинамическому равновесию, Письма в ЖТФ 31 (2005) 88–94.

269. В.Н. Водопьянов, А.П. Бахтинов, Е.И. Слынько, Формирование трехмерных нанообразований теллурида свинца на деформированной поверхности фторида бария (111), Письма в ЖТФ 32 (2006) 62–69.

270. А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, В.И. Иванов, З.Д. Ковалюк, О.С. Литвин, Влияние внешних воздействий на самоорганизацию наноструктур теллуридов свинца и олова на поверхности (111) BaF_2 в условиях, близких к термодинамическому равновесию, ФТТ 55 (2013) 163–176.

271. P.V. Barna, G. Radnóczy, Structure formation during deposition of polycrystalline metallic thin films, in: K. Barmak, K. Coffey (Eds.), *Met. Film. Electron. Opt. Magn. Appl. Struct. Process. Prop.*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2014: pp. 67–120.

272. Н.Т. Гладких, А.П. Крышталь, Р.В. Сухов, Формирование островковых наносистем в результате самоорганизации при плавлении конденсированных пленок Bi и Sn на Si, *Наносистемы, Наноматериалы, Нанотехнологии* 8 (2010) 79–90.

273. B.Š. Batič, T. Verbovšek, J. Šetina, Decomposition of thin Au films on flat and structured Si substrate by annealing, *Vacuum* 138 (2017) 134–138.

274. F. Leroy, Borowik, F. Cheynis, Y. Almadori, S. Curiotto, M. Trautmann, J.C. Barbé, P. Müller, How to control solid state dewetting: a short review, *Surf. Sci. Rep.* 71 (2016) 391–409.

275. A. Benkouider, A. Ronda, T. David, L. Favre, M. Abbarchi, M. Naffouti, J. Osmond, A. Delobbe, P. Sudraud, I. Berbezier, Ordered arrays of Au catalysts by FIB assisted heterogeneous dewetting, *Nanotechnology* 26 (2015) 505602.

276. R. Cuerno, M. Castro, J. Muñoz-García, R. Gago, L. Vázquez, Nanoscale pattern formation at surfaces under ion-beam sputtering: a perspective from continuum models, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 269 (2011) 894–900.

277. M. Stepanova, S.K. Dew, Ion beam sputtering nanopatterning of thin metal films: the synergism of kinetic self-organization and coarsening, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 224014 (1-11).

278. V.A. Tatarenko, P.O. Selyshchev, O.V. Oliinyk, Yo.B. Park, The evolution of the nanoscale dissipative structures in a distribution of defects within the isothermally irradiated f.c.c. crystal, *Philos. Mag.* 94 (2014) 2724–2749.

279. J. Yang, K. Kim, Y. Lee, K. Kim, W.C. Lee, J. Park, Self-organized growth and self-assembly of nanostructures on 2D materials, *Chem. Flat Mater.* 5 (2017) 50–68.

280. J.E. Kim, J.H. Oh, M. Kotal, N. Koratkar, I.K. Oh, Self-assembly and morphological control of three-dimensional macroporous architectures built of two-dimensional materials, *Nano Today.* 14 (2017) 100–123.

281. I. Levchenko, K. Bazaka, M. Keidar, S. Xu, J. Fang, Hierarchical Multicomponent Inorganic Metamaterials: Intrinsically Driven Self-Assembly at the Nanoscale, *Adv. Mater.* 1702226 (2017) 1702226.

282. H. Imai, Mesostructured crystals: Growth processes and features, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 62 (2016) 212–226.

283. M. Sarikaya, H. Fong, D.W. Frech, R. Humbert, Biomimetic assembly of nanostructured materials, *Mater. Sci. Forum.* 293 (1999) 83–98.

284. R. van Dommelen, P. Fanzio, L. Sasso, Surface self-assembly of colloidal crystals for micro- and nano-patterning, *Adv. Colloid Interface Sci.* 251, (2018) 97–114.

285. S. Mann, Self-assembly and transformation of hybrid nano-objects and nanostructures under equilibrium and non-equilibrium conditions, *Nat. Mater.* 8 (2009) 781–792.

286. K. Ostrikov, E.C. Neyts, M. Meyyappan, Plasma nanoscience: From nano-solids in plasmas to nano-plasmas in solids, *Adv. Phys.* 62 (2013) 113–224.

287. A. Anders, Metal plasmas for the fabrication of nanostructures, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 40 (2007) 2272–2284.

288. U. Cvelbar, Towards large-scale plasma-assisted synthesis of nanowires, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44 (2011) 174014 (1-4).

289. H.U. Rashid, K. Yu, M.N. Umar, N. Anjum, K. Khan, N. Ahmad, M.T. Jan, Catalyst role in chemical vapor deposition (CVD) process: a review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 40 (2015) 235–248.

290. A.S. Barnard, P. Zapol, A model for the phase stability of arbitrary nanoparticles as a function of size and shape, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 4276–4283.

291. M.C. Tringides, M. Hupalo, M. Yakes, Novel diffusion pathways in low temperature self-organization of nanostructures, *Phys. A Stat. Mech. Its Appl.* 357 (2005) 216–249.

292. K. (Ken) Ostrikov, I. Levchenko, S. Xu, Self-organized nanoarrays: Plasma-related controls, *Pure Appl. Chem.* 80 (2008) 1909–1918.

293. E.C. Neyts, A.C.T. van Duin, A. Bogaerts, Insights in the Plasma-Assisted Growth of Carbon Nanotubes through Atomic Scale Simulations: Effect of Electric Field, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 1256–1260.

294. C. Journet, M. Picher, V. Jourdain, Carbon nanotube synthesis: from large-scale production to atom-by-atom growth, *Nanotechnology.* 23 (2012) 142001 (1-19).

295. I. Levchenko, M. Keidar, S. Xu, H. Kersten, K. (Ken) Ostrikov, Low-temperature plasmas in carbon nanostructure synthesis, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 31 (2013) 050801.

296. S. Hofmann, R. Blume, C.T. Wirth, M. Cantoro, R. Sharma, C. Ducati, M. Havecker, S. Zafeiratos, P. Schnoerch, A. Oestereich, D. Teschner, M. Albrecht, A. Knop-Gericke, R. Schloegl, J. Robertson, State of Transition Metal Catalysts During Carbon Nanotube Growth, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 1648–1656.

297. O. Lim, L. Jaehun, J. Seungkyun, D. Sung-Soo, K. Tae-Hwan, N. Kab-Il, K. Yun-Soo, Effects of temperature and catalysts on the synthesis of carbon nanotubes by chemical vapor deposition, *Met. Mater. Int.* 16 (2010) 663–667.

298. A. Gohier, C.P. Ewels, T.M. Minea, M.A. Djouadi, Carbon nanotube growth

mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size, *Carbon* 46 (2008) 1331–1338.

299. A.J. Page, F. Ding, S. Irle, K. Morokuma, Insights into carbon nanotube and graphene formation mechanisms from molecular simulations: a review, *Reports Prog. Phys.* 78 (2015) 36501 (1-38).

300. J.F. AuBuchon, L.-H. Chen, A.I. Gapin, D.-W. Kim, C. Daraio, S. Jin, Multiple Sharp Bendings of Carbon Nanotubes during Growth to Produce Zigzag Morphology, *Nano Lett.* 4 (2004) 1781–1784.

301. S. Brun, V. Savu, S. Schintke, E. Guibert, H. Keppner, J. Brugger, H.J. Whitlow, Application of stencil masks for ion beam lithographic patterning, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 306 (2013) 292–295.

302. A. Notargiacomo, E. Giovinea, L. Di Gaspare, Ion and electron beam deposited masks for pattern transfer by reactive ion etching, *Microelectron. Eng.* 88 (2011) 2710–2713.

303. M. Walter, T. Duttchenhofer, K. Kaiser, J. Meiser, M. Amberger, P. Meyer, D. Kunka, K. Scherer, L. Birnbacher, F. Pfeiffer, J. Schulz, M. J., Direct Write Laser (DWL) lithography manufacturing of masks for high aspect-ratio grating structures, in: *Int. Work. X-Ray Neutron Phase Imaging with Gratings (XNPIG)*, Garmisch-Partenkirchen, January 21-24, 2014 B. Abstr., 2014: p. 220095490 (1).

304. P. Colson, C. Henrist, R. Cloots, Nanosphere lithography: A powerful method for the controlled manufacturing of nanomaterials, *J. Nanomater.* 2013 (2013) 948510 (1-19).

305. A.I. Vorobjova, D.L. Shimanovich, E.A. Outkina, A.A. Khodin, Highly ordered porous alumina membranes for Ni–Fe nanowires fabrication, *Appl. Phys. A.* 124 (2018) 23.

306. I. Levchenko, K. Ostrikov, K. Diwan, K. Winkler, D. Mariotti, Plasma-driven self-organization of Ni nanodot arrays on Si(100), *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 91–94.

307. I.I. Bobrinetskii, A. V. Volkova, A.A. Zaitsev, V.K. Nevolin, K.A. Tsarik,

A.A. Chudinov, Silicon-based nanostructures formed by plasma etching through a mask formed by a focused beam of Ga⁺ ions, *Russ. Microelectron.* 44 (2015) 482–486.

308. A.M. Morales, C.M. Lieber, A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires, *Science* 279 (1998) 208–211.

309. I. Levchenko, K. Ostrikov, Nanostructures of various dimensionalities from plasma and neutral fluxes, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 40 (2007) 2308–2319.

310. J. Tang, P. Photopoulos, A. Tserepi, D. Tsoukalas, Two-dimensional nanoparticle self-assembly using plasma-induced Ostwald ripening, *Nanotechnology.* 22 (2011) 235306 (1-7).

311. М.П. Анисимов, Нуклеация: теория и эксперимент, *Успехи Химии* 72 (2003) 664–705.

312. К.А. Нейгебауэр, Конденсация, образование зародышей и рост тонких пленок, в: Л. Майссел, Р. Глэнг (ред.), *Технология Тонких Пленок. Т.2., Советское радио, Москва, 1977: С. 9–56.*

313. K.S. Sree Narsha, *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*, Elsevier, 2006.

314. S.M. Rossnagel, Magnetron plasma deposition process, in: S.M. Rossnagel, J.J. Cuomo, W.D. Westwood (Eds.), *Handb. Plasma Process. Technol. Fundam. Etching, Depos. Surf. Interact.*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA, 1990: pp. 160–182.

315. Р. Глэнг, Вакуумное испарение, в: Л. Майссел, Р. Глэнг (ред.), *Технология Тонких Пленок. Т. 1., Советское радио, Москва, 1977: pp. 9–174.*

316. В.В. Жиглинский, А. Г., Кучинский, *Массоперенос при взаимодействии плазмы с поверхностью*, Энергоатомиздат, Москва, 1991.

317. Б.И. Москалев, *Разряд с полым катодом*, Энергия, Москва, 1969.

318. A.P. Semyonov, A.F. Belyanin, V.R. Shulunov, I.A. Semyonova, Gas discharge ion sources for serial vacuum facilities VUP-4 and VUP-5, in: *Proc. Int. Congr. Radiat. Physics, High Curr. Electron. Modif. Mater. 5 Conf. Modif. Mater. with Part. Beams Plasma Flows. Vol.3*, Tomsk, 2000: pp. 149–153.

319. А.П. Семенов, *Пучки распыляющих ионов: получение и применение.*,

Изд-во Бурятского научного центра СО РАН, Улан-Удэ, 1999.

320. В.А. Саенко, Источники плазмы и ионов с однородно испаряющимся электродом, Проблемы Специальной Электromеталлургии (1997) 35–60.

321. J. Lu, G. Tao, C.G. Lee, J.H. Yoon, T.Y. Cho, Numerical analysis of geometry effects for target re-deposition during low pressure hollow cathode magnetron sputtering, Vacuum 85 (2011) 657–661.

322. В.І. Перекрестов, О.Д. Погребняк, Ю.О. Космінська, Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Патент на винахід, 57940А UA, 2003.

323. В.І. Перекрестов, О.Д. Погребняк, Ю.О. Космінська, Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Патент на винахід, 57952 UA, 2003.

324. В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська, Розпилювальний пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Патент на винахід, 69974 UA, 2004.

325. В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська, Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі, 69723 UA, 2004.

326. В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська, Розпилювальний пристрій для нанесення покриттів у вакуумі, 76257 UA, 2006.

327. К.К. Ostrikov, Plasma Nanoscience. Basic Concepts and Applications of Deterministic Nanofabrication, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.

328. Y.P. Raizer, Gas Discharge Physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991.

329. G. Franz, Low pressure plasmas and microstructuring technology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.

330. В.В. Наумов, В.Ф. Бочкарев, О.С. Трушин, Исследование влияния низкоэнергетичной ионной стимуляции на плотность и кристаллическую структуру тонких пленок, ЖТФ 71 (2001) 92–97.

331. A. V. Phelps, Cross sections and swarm coefficients for nitrogen ions and neutrals in N₂ and argon ions and neutrals in Ar for energies from 0.1 eV to 10 keV, J. Phys. Chem. Ref. Data. 20 (1991) 557–573.

332. В.І. Перекрестов, С.Н. Кравченко, Изменение состава остаточных

газов в вакуумной камере в процессе осаждения пленки Ti, ПТЭ (2002) 1–4.

333. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика, Наука, Москва, 1976.

334. M.W. Thompson, Atomic collision cascades in solids, *Vacuum* 66 (2002) 99–114.

335. Р. Глэнг, Р.Э. Холмвуд, Д.Э. Курц, Техника высокого вакуума, в: Л. Майссел, Р. Глэнг (ред.), Технология Тонких Пленок. Т. 1., Советское радио, Москва, 1977: С. 175 – 351.

336. А.И. Олемской, А.В. Хоменко. Трехпараметрическая кинетика фазового перехода, *ЖЭТФ* 110 (1996) 2144 – 2167.

337. O.P. Pchelyakov, Y.B. Bolkhovityanov, A. V. Dvurechenskii, A.I. Nikiforov, A.I. Yakimov, B. Voigtländer, Molecular beam epitaxy of silicon-germanium nanostructures, *Thin Solid Films* 367 (2000) 75–84.

338. Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский, Физическая кинетика, Наука, Москва, 1979.

339. A.I. Olemskoi, Axiomatic theory of self-organizing system, *Phys. A Stat. Mech. Its Appl.* 310 (2002) 223–233.

340. J. van Deelen, A. Illiberi, A. Hovestad, I. Barbu, L. Klerk, Transparent conducting materials: overview and recent results, *Proc. SPIE* 8470 (2012) 84700 (1-8).

341. N. Ahmad, J. Stokes, N.A. Fox, M. Teng, M.J. Cryan, Ultra-thin metal films for enhanced solar absorption, *Nano Energy* 1 (2012) 777–782.

342. P. Berini, Long-range surface plasmon polaritons, *Adv. Opt. Photonics.* 1 (2009) 484–588.

343. M. Volmer, A. Weber, Keimbildung in übersättigten Gebilden (Nucleation of supersaturated structures), *Zeitschrift Für Phys. Chemie* 119 (1926) 277–301.

344. X. Yu, P.M. Duxbury, G. Jeffers, M.A. Dubson, Coalescence and percolation in thin metal films, *Phys. Rev. B.* 44 (1991) 13163(R).

345. G.B. Smith, A.I. Maarof, M.B. Cortie, Percolation in nanoporous gold and the principle of universality for two-dimensional to hyperdimensional networks, *Phys. Rev. B.* 78 (2008) 165418.

346. В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко, А.В. Павлов, Механизмы роста и структура пленок Ti, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе, ФММ 88 (1999) 72–77.

347. Г.К. Венер, Д.С. Андерсон, Физические механизмы испарения материалов под действием ионной бомбардировки (ионного распыления), в: Л. Майссел, Р. Гленг (ред.), Технология Тонких Пленок. Справочник, Том 1, Советское радио, Москва, 1977: С. 353–404.

348. В.И. Перекрестов, А.В. Коропов, С.Н. Кравченко, Образование островковых структур при осаждении слабопересыщенных паров алюминия, ФТТ 44 (2002) 1131–1136.

349. В.И. Перекрестов, Получение высокопористых структур металлов в условиях стационарной неравновесной конденсации, Письма в ЖТФ 31 (2005) 41–46.

350. В.И. Перекрестов, А.В. Павлов, Фазовый состав пленок системы Ti-C, полученных при технологических условиях алмазообразования и содержании углерода свыше 50 ат.%, Письма в ЖЭТФ. 73 (2001) 17–20.

351. G.I. Distler, The real structure of crystals and selective nucleation at surface local long range active centres, J. Cryst. Growth. 3–4 (1968) 175–179.

352. Ч. Пул, Ф. Оуэнс, Нанотехнологии, Техносфера, Москва, 2006.

353. Р.Д. Венгреневич, Ю.В. Гудыма, С.В. Ярема, Оствальдовское созревание наноструктур с квантовыми точками, ФТП 35 (2001) 1440–1444.

354. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Кинетика фазовых переходов первого рода на асимптотической стадии, ЖЭТФ 113 (1998) 2193–2208.

355. Б.М. Смирнов, Физика фрактальных кластеров, Наука, Москва, 1991.

356. В.Г. Дубровский, Критерий наступления стадии оствальдовского созревания с учетом флуктуаций числа частиц в зародыше, Письма в ЖТФ 36 (2010) 53–61.

357. K. Reichelt, Nucleation and growth of thin films, Vacuum 38 (1988) 1083–1099.

358. Т.А. Точицкий, Л.Б. Солснговская, А.Э. Дмитриев, Исследование

начальной стадии формирования структуры электролитических пленок никеля на аморфных подложках, Поверхность. Рентг. Синхр. Нейтр. Иссл. (2005) 98–101.

359. А.А. Андреев, Г.Н. Картмазов, В.Н. Надтока, Л.П. Саблев, Р.И. Ступак, Вакумно-дуговое устройство для нанесения покрытий на внутренние поверхности полых изделий, в: Материалы Харьковской Нанотехнологической Ассамблеи, ННЦ ХФТИ, ИПЦ “Контраст,” Харьков, 2007: С. 211–215.

360. В.И. Перекрестов, Ю.А. Косминская, Некоторые особенности формирования покрытий на внутренней поверхности трубы при ионном распылении стержней, МФиНТ 26 (2004) 497–508.

361. V.M. Beresnev, O.V. Sobol', A.A. Andreev, V.F. Gorban', Formation of Superhard State of the TiZrHfNbTaYN Vacuum–Arc High-Entropy Coating, J. Superhard Mater 40 (2018) 102–109.

362. У. Болтон, Конструкционные материалы металлы, сплавы, полимеры, керамика, композиты. Справочник, Додэка-XXI, Москва, 2004.

363. С.А. Johnson, Generalization of the Gibbs-Thomson equation, Surf. Sci. 3 (1965) 429–444.

364. П.Ю. Апель, В.В. Березкин, А.Б. Васильев, Г.С. Жданов, О.В. Раскач, Т.Д. Хохлова, Б.В. Цыганова, Т.В. Мчедлишвили, Критические технологии, Мембраны (2006) 45–54.

365. В.А. Малышевский, Б.В. Фармаковский, Создание объемно-пористых наноструктурированных функционально-градиентных покрытий для эффективных каталитических систем конверсии углеводородного топлива, в: И.М. Неклюдов, А.П. Шпак, В.М. Шулаев (ред.), Харьковская Нанотехнологическая Ассамблея-2007. Т.1., “ХФТИ”; ИПЦ “Контраст,” Харьков, 2007: С. 88–93.

366. D. Walton, The orientation of vapour deposits, Philos. Mag. 7 (1962) 1671–1679.

367. D. Walton, T. Rhodin, R. Rollings, Nucleation of Silver on Sodium Chloride, J. Chem. Phys. 38 (1963) 2698–2712.

368. Т. Родин, Д. Уолтон, Образование зародышей в ориентированных

пленках, в: Монокристаллические Пленки, Мир, Москва, 1966: С. 44–57.

369. I.X. Кан, Рост и структура монокристаллических пленок, в: Л. Майссел, Р. Глэнг (ред.), Технология Тонких Пленок. Справочник, Том 2, Советское радио, Москва, 1977: С. 97–175.

370. H.P. Bonzel, 3D equilibrium crystal shapes in the new light of STM and AFM, *Phys. Rep.* 385 (2003) 1–67.

371. A. Olemskoi, I. Shuda, V. Borisyuk, Generalization of multifractal theory within quantum calculus, *Europhys. Lett.* 89 (2010) 50007.

372. JCPDS-ICDD. Pdf-2 database for diffraction data (2000).

373. R. Bunshah, Handbook of deposition technologies for films and coatings. Science, technology and applications, Noyes Publications, New Jersey, 1994.

374. S. Nogata, T. Tanaka, Self-masking selective epitaxy by molecular-beam method, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 940–943.

375. Л. Майссел, Получение пленок методом ионного распыления, в: Л. Майссел, Р. Глэнг (ред.), Технология Тонких Пленок. Справочник, Том 1, Советское радио, Москва, 1977: С. 405–460.

376. V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, V. V Natalich, Formation of chromium layers under Volmer – Weber conditions at critically small supersaturations, *Solid State Sci.* 33 (2014) 12–18.

377. V.A. Kosobukin, Size dependence of light-field enhancement caused by surface plasmon excitation, *Phys. Lett. A* 160 (1991) 584–288.

378. В.А. Кособукин, Эффект усиления внешнего электрического поля вблизи поверхности металлов и его проявление в спектроскопии, *Поверхность: Физ., Хим., Мех.* 12 (1983) 5–20.

379. В.А. Кособукин, Гигантское рассеяние света молекулами, адсорбированными на поверхности металла, *Изв. Акад. Наук СССР Сер. Физ.* 48 (1984) 1281–1288.

380. Р. Ченг, Т. Фуртака, Гигантское комбинационное рассеяние, 1984.

381. В.И. Емельянов, Н.И. Коротеев, Эффект гигантского комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности металла, *УФН*

135 (1981) 345–361.

382. N. Goutev, M. Futamata, Attenuated total reflection surface-enhanced infrared absorption spectroscopy of carboxyl terminated self-assembled monolayers on gold, *Applied Spectroscopy*. 57 (2003) 506–513.

383. K. Ataka, J. Heberle, Functional vibrational spectroscopy of a cytochrome c monolayer: SEIDAS probes the interaction with different surface-modified electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 9445–9457.

384. H. Miyake, M. Osawa, Electroless deposition of gold thin films on silicon for surface-enhanced infrared spectroelectrochemistry, *Electrochem. Community*. 4 (2002) 973–977.

385. M. Osawa, Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy, in: J.M. Chalmers, P.R. Griffiths (Eds.), *Handb. Vib. Spectrosc. Vol.1*, Wiley, Chichester, 2002: pp. 785–800.

386. M. Osawa, Dynamic processes in electrochemical reactions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy, *Bull. Chem. Soc. Japan*. 70 (1997) 2861–2880.

387. Y. Nishikawa, T. Nagasawa, K. Fujiwara, M. Osawa, Silver island films for surface-enhanced infrared absorption spectroscopy: Effect of island morphology on the absorption enhancement, *Vib. Spectrosc.* 6 (1993) 43–53.

388. A. Priebe, G. Fahsold, A. Pucci, Surface enhanced infrared absorption of CO on smooth iron ultrathin films 482–485, *Surf. Sci.* 90 (2001) 482–485.

389. A. Priebe, G. Fahsold, W. Geyer, A. Pucci, Enhanced infrared absorption of CO on smooth iron ultrathin films in correlation to their crystalline quality, *Surf. Sci.* 388 (2002) 502–503.

390. L.-J. Wan, M. Terashima, H. Noda, M. Osawa, Molecular orientation and ordered structure of benzenethiol adsorbed on gold (111), *J. Phys. Chem. B*. 104 (2000) 3563–3569.

391. A.A. Kamnev, L.A. Dykman, P.A. Tarantilis, M.G. Polissiou, Spectroimmunochemistry using colloidal gold bioconjugates, *Biosci. Rep.* 22 (2002) 541–547.

392. J.A. Seelenbinder, C.W. Brown, P. Pivarnik, A.G. Rand, Colloidal gold

filtrates as metal substrates for surface-enhanced infrared absorption spectroscopy, *Anal. Chem.* 71 (1999) 1963–1966.

393. H.-F. Wang, Y.-G. Yan, S.-J. Huo, W.-B. Cai, Q.-J. Xu, M. Osawa, Seeded growth fabrication of Cu-on-Si electrodes for in situ ATR-SEIRAS applications, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 5950–5957.

394. G. Dovbeshko, O. Fesenko, V. Chegel, Y. Shirshov, D. Kosenkov, A. Nazarova, Effect of nanostructured gold surface on the SEIRA spectra of nucleic acid, albumin, α -Glycine and Guanine, *Asian Chem. Lett.* 10 (2006) 33–48.

395. G.I. Dovbeshko, O.M. Fesenko, Y.M. Shirshov, V.I. Chegel, The enhancement of optical processes near rough surface of metals, *Semicond. Quantum Electron. Optoelectron.* 7 (2004) 411–424.

396. R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, Y. Koga, Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization, *Carbon* 35 (1997) 1654–1658.

397. A. Hirsch, The era of carbon allotropes, *Nat. Mater.* 9 (2010) 868–871.

398. E.H.L. Falcao, F. Wudl, Carbon allotropes: beyond graphite and diamond, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82 (2007) 524–531.

399. A.B. Елецкий, Углеродные нанотрубки, *УФН* 167 (1997) 945–972.

400. Э.Г. Раков, Методы получения углеродных нанотрубок, *Успехи Химии.* 69 (2000) 41–59.

401. J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, R. Kizek, Methods for carbon nanotubes synthesis — review, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 15872–15884.

402. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature.* 354 (1991) 56–58.

403. M. Keidar, Factors affecting synthesis of single wall carbon nanotubes in arc discharge, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 40 (2007) 2388–2393.

404. N. Arora, N.N. Sharma, Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review, *Diam. Relat. Mater.* 50 (2014) 135–150.

405. Y. Su, P. Zhou, J. Zhao, Z. Yang, Y. Zhang, Large-scale synthesis of few-

walled carbon nanotubes by dc arc discharge in low-pressure flowing air, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 3232–3235.

406. Y. Su, Y. Zhang, Carbon nanomaterials synthesized by arc discharge hot plasma, *Carbon* 83 (2015) 90–99.

407. C. Somu, A. Karthi, S. Singh, R. Karthikeyan, S. Dinesh, N. Ganesh, Synthesis of various forms of carbon nanotubes by arc arc discharge methods – comprehensive review, *Int. Res. J. Eng. Technol.* 4 (2017) 344–354.

408. O. Volotskova, J. Fagan, J.Y. Huh, P.J. Frederick R., A. Shashurin, M. Keidar, Tailored distribution of single-wall carbon nanotubes from arc plasma synthesis using magnetic fields, *ACS Nano* 4 (2010) 5187–5192.

409. V.A. Nemchinsky, Y. Raitses, Anode sheath transition in an anodic arc for synthesis of nanomaterials, *Plasma Sources Sci. Technol.* 25 (2016) 035003 (1-10).

410. V.A. Nemchinsky, Y. Raitses, Atmospheric pressure arc discharge with ablating graphite anode, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 48 (2015) 245202 (1-8).

411. J. Ng, Y. Raitses, Self-organisation processes in the carbon arc for nanosynthesis, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 063303 (1-6).

412. S. Kumar, I. Levchenko, K. (Ken) Ostrikov, J.A. McLaughlin, Plasma-enabled , catalyst-free growth of carbon nanotubes on mechanically-written Si features with arbitrary shape, *Carbon* 50 (2012) 325–329.

413. V.I. Perekrestov, A.I. Olemskoy, A.S. Korniyushchenko, Y.A. Kosminskaya, Self-Organization of Plasma – Condensate Quasi-Equilibrium Systems, *Phys. Solid State.* 51 (2009) 1060–1067.

414. I. Levchenko, S. Kumar, M.M.A. Yajadda, Z.J. Han, S. Furman, K. Ostrikov, Self-organization in arrays of surface-grown nanoparticles: characterization, control, driving forces, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44 (2011) 174020 (8pp).

415. I. Levchenko, K. Ostrikov, Carbon saturation of arrays of Ni catalyst nanoparticles of different size and pattern uniformity on a silicon substrate, *Nanotechnology.* 19 (2008) 335703 (7pp).

416. I. Levchenko, K. Ostrikov, D. Mariotti, V. Svrcek, Self-organized carbon connections between catalyst particles on a silicon surface exposed to atmospheric-

pressure Ar + CH₄ microplasmas, *Carbon* 47 (2009) 2379–2390.

417. Y.A. Kosminska, A.A. Mokrenko, V.I. Perekrestov, Self assembly of amorphous silicon island systems due to field induced selectivity, *Tech. Phys. Lett.* 37 (2011) 538–540.

418. V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, Y.A. Kosminskaya, Selective Processes that Proceed during Formation of Aluminum Layers near the Phase Equilibrium in a Plasma – Condensate System, *Tech. Phys.* 53 (2008) 1364–1370.

419. T.W. Ebbesen, Carbon nanotubes, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 24 (1994) 235–264.

420. T.W. Ebbesen, H. Hiura, J. Fujita, Y. Ochiai, S. Matsui, I.L. Tanigaki, Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 209 (1993) 83–90.

421. E.I. Waldorff, A.M. Waas, P.P. Friedmann, M. Keidar, Characterization of carbon nanotubes produced by arc discharge: Effect of the background pressure, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 2749–2754.

422. M. Keidar, A.M. Waas, On the conditions of carbon nanotube growth in the arc discharge, *Nanotechnology* 15 (2004) 1571–1575.

423. A. Shashurin, M. Keidar, Factors affecting the size and deposition rate of the cathode deposit in an anodic arc used to produce carbon nanotubes, *Carbon* 46 (2008) 1826–1828.

424. S. Farhat, I. Hinkov, C.D. Scott, Arc Process Parameters for Single-Walled Carbon Nanotube Growth and Production: Experiments and Modeling, *J. Nanoscience Nanotechnol.* 4 (2004) 377–389.

425. S. Akita, H. Ashihara, Y. Nakayama, Optical Emission Spectroscopy of Arc Flame Plasma for Generation of Carbon Nanotubes, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, part 1 (2000) 4939–4944.

426. H. Zhang, D. Wang, X. Xue, B. Chen, The effect of helium gas pressure on the formation and yield of nanotubes in arc discharge, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 30 (1997) L1–L4.

427. S. Gershman, Y. Raitses, Unstable behavior of anodic arc discharge for synthesis of nanomaterials, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 49 (2016) 345201 (1-9).

428. D.T. Colbert, J. Zhang, S.M. McClure, P. Nikolaev, Z. Chen, J.H. Hafner, D.W. Owens, P.G. Kotula, C.B. Carter, J.H. Weaver, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, Growth and Sintering of Fullerene Nanotubes, *Science* 266 (1994) 1218–1221.

429. Y.-W. Yeh, Y. Raitsev, N. Yao, Structural variations of the cathode deposit in the carbon arc, *Carbon* 105 (2016) 490–495.

430. J. Ng, Y. Raitsev, Role of the cathode deposit in the carbon arc for the synthesis of nanomaterials, *Carbon* 77 (2014) 80–88.

431. A.J. Fetterman, Y. Raitsev, M. Keidar, Enhanced ablation of small anodes in a carbon nanotube arc plasma, *Carbon* 46 (2008) 1322–1326.

432. T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, Large-scale synthesis of carbon nanotubes, *Nature*. 358 (1992) 220–222.

433. E.G. Gamaly, T.W. Ebbesen, Mechanism of carbon nanotube formation in the arc discharge, *Phys. Rev. B*. 52 (1995) 2083–2089.

434. M. Keidar, A. Shashurin, O. Volotskova, Y. Raitsev, I.I. Beilis, Mechanism of carbon nanostructure synthesis in arc plasma, *Phys. Plasmas*. 17 (2010) 057101 (1-9).

435. S.M. Shkol'nik, Anode phenomena in arc discharges: a review, *Plasma Sources Sci. Technol.* 20 (2011) 013001 (1-31).

436. J.-F. Bilodeau, J. Pousse, A. Gleizes, A Mathematical Model of the Carbon Arc Reactor for Fullerene Synthesis, *Plasma Chem. Plasma Process.* 18 (1998) 285–303.

437. A. Ashraf, K. Yaqub, S. Javeed, S. Zeeshan, R. Khalid, S.A. Janjua, S. Ahmad, Sublimation of graphite in continuous and pulsed arc, *Turkish J. Phys.* 34 (2010) 33–42.

438. M. Keidar, I.I. Beilis, Modeling of atmospheric-pressure anodic carbon arc producing carbon nanotubes, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 103304 (1-6).

439. A.G. Ostrogorsky, C. Marin, Heat transfer during production of carbon nanotubes by the electric-arc process, *Heat Mass Transf.* 42 (2006) 470–477.

440. N.I. Alekseyev, G.A. Dyuzhev, Arc Discharge with a Vaporizable Anode: Why Is the Fullerene Formation Process Affected by the Kind of Buffer Gas?, *Tech. Phys.* 46 (2001) 1247–1255.

441. M.S. Benilov, A. Marotta, A model of the cathode region of atmospheric pressure arcs, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 28 (1985) 1869–1882.
442. M.S. Benilov, Understanding and modelling plasma – electrode interaction in high-pressure arc discharges: a review, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 144001 (1–30).
443. R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, 1977.
444. A. Maiti, C.J. Brabec, C.M. Roland, J. Bernholc, Growth Energetics of Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 2468–2472.
445. Y.B. Zeldovich, I.D. Novikov, *Gravitational theory and evolution of stars*, Nauka, Moscow, 1971.
446. R. Glang, Vacuum Evaporation, in: L. Maissel, R. Glang (Eds.), *Handb. Thin Film Technol.*, McGraw-Hill, New-York, 1970: pp. 1–130.
447. А.Л. Суворов, М.И. Гусева, С.Н. Коршунов, А.Г. Залужный, Н.Е. Лазарев, Распыление углеродных материалов ионами водорода, дейтерия и гелия в припороговой области энергий, *ВАНТ* (2000) 6–9.
448. M.S. Benilov, Space-charge sheath with ions accelerated into the plasma, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 (2010) 175203 91-5).
449. R.N. Franklin, The plasma-sheath boundary region, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 36 (2003) R309–R320.
450. K.-U. Riemann, Plasma and sheath, *Plasma Sources Sci. Technol.* 18 (2009) 014006 (1-10).
451. J.R. Howell, A catalog of radiation heat transfer configuration factors, (n.d.). <http://www.thermalradiation.net/calc/sectionc/C-41.html> (accessed November 12, 2016).
452. I.L. Knuniantz, ed., Graphite, *Chem. Encycl.* Vol. 1. (1988) 607–608.
453. A.E. Aliev, M.H. Lima, E.M. Silverman, R.H. Baughman, Thermal conductivity of multi-walled carbon nanotube sheets: radiation losses and quenching of phonon modes, *Nanotechnology* 21 (2010) 035709 (1-11).
454. P.J.F. Harris, Solid state growth mechanisms for carbon nanotubes, *Carbon*

45 (2007) 229–239.

455. L. Brewer, P.W. Gilles, F.A. Jenkins, The Vapor Pressure and Heat of Sublimation of Graphite, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 797–807.

456. C. Pradere, J.C. Batsale, J.M. Goyheneche, R. Pailler, S. Dilhaire, Thermal properties of carbon fibers at very high temperature, *Carbon* 47 (2009) 737–743.

457. H. Gao, J. Zhou, M. Lu, W. Fa, Y. Chen, First-principles study of the IVA group atoms adsorption on graphene, *J. Appl. Physics* 107 (2010) 114311.

458. Y.G. Zhou, Z.G. Wang, P. Yang, X.T. Zu, H.Y. Xiao, X. Sun, M.A. Khaleel, F. Gao, Electronic and magnetic properties of C-adsorbed graphene: a first-principles study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 16574–16578.

459. G. Graziano, J. Klimes, F. Fernandez-Alonso, A. Michaelides, Improved description of soft layered materials with van der Waals density functional theory, *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012) 424216 (1-8).

460. H.O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. Properties, Processing and Applications*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1993.

461. B.I. Yakobson, R.E. Smalley, Fullerene Nanotubes: C_{1,000,000} and Beyond, *Am. Sci.* 85 (1997) 324–337.

462. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Theoretical physics. Vol.5. Statistical physics, part 1*, Nauka, Moscow, 1976.

463. Y.B. Rumer, M.S. Ryvkin, *Thermodynamics, statistical physics and kinetics*, Nauka, Moscow, 1977.

464. A.T.D. Butland, R.J. Maddison, The specific heat of graphite: An evaluation of measurements, *J. Nucl. Mater.* 49 (1973) 45–56.

465. A.A. Chernov, *Modern Crystallography III*, Springer Berlin Heidelberg, 1984.

466. S.A. Kukushkin, A. V Osipov, Thin-film condensation processes, *Phys. - Uspekhi* 41 (1998) 983–1014.

467. O.I. Leypunskiy, On artificial diamonds, *Usp. Khim.* 10 (1939) 1519–1534.

468. Q. Wei, N. J, Superhard diamondlike carbon: preparation, theory, and

properties, *Int. Mater. Rev.* 45 (2000) 133–164.

469. A. Grill, Diamond-like carbon: state of the art, *Diam. Relat. Mater.* 8 (1999) 428–434.

470. A.A. Mokrenko, V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, Influence of energy averaging of sputtered atoms on quasi-equilibrium steady-state condensation, *J. Nano-Electron Phys.* 2 (2010) 36–47.

471. S. Walter, K. Chow, R. Chou, *Molecular Beam Epitaxy: Equipment and Practice*, in: K. Seshan (Ed.), *Handb. Thin-Film Depos. Process. Tech.*, William Andrew Publishing, New-York, 2002: pp. 381–461.

472. V. Perekrestov, A. Korniyushchenko, V. Latyshev, S. Ostendorp, G. Wilde, Formation of porous zinc nanostructures during self-organization of critically small steady-state supersaturations, *Phys. Status Solidi B* 252 (2015) 397–403.

473. J. Schneider, N.I. Maksimova, R. Joshi, R. Schierholz, R. Feile, Catalyst free growth of a carbon nanotube – alumina composite structure, *Inorganica Chim. Acta.* 361 (2008) 1770–1778.

474. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Т. 10. Физическая кинетика*, Наука, Москва, 1979.

475. Л.А. Арцимович, Р.З. Сагдеев, *Физика плазмы для физиков*, Атомиздат, Москва, 1979.

476. W. Eckstein, C. Garcíá-Rosales, J. Roth, J. László, Threshold energy for sputtering and its dependence on angle of incidence, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* 83 (1993) 95–109.

ДОДАТОК А

Список публікацій здобувача 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. V.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 ростову поверхню // *МФиНТ* 2016. Т.38, №8. С. 1103-1116.

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

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

5. Perekrestov V. I., **Kosminska Yu. O.**, Korniyushchenko A. S., Mokrenko A. A. Impact of selective processes on Al porous structures formation during self-organized quasi-equilibrium steady-state condensation // *Journal of Porous Materials*. 2013. V.20, N.4. P.967-974.

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

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

8. Olemskoi A. I., Yushchenko O. V., Borisyuk V. N., Zhilenko T. I., **Kosminska Yu. O.**, Perekrestov V. I. Hierarchical condensation near phase equilibrium // *Physica A. Statistical Mechanics and its Applications*. 2012. V.391, N. 11. P. 3277-3284.

9. Perekrestov V. I., **Kosminska Yu. O.**, Mokrenko A. A., Kononenko I. N., Korniyushchenko A. S. Structure formation mechanisms of low-dimensional porous titanium systems condensed under quasi-equilibrium steady-state conditions // *Vacuum* 2011. V.86, N. 1. P.111-118.

10. Перекрестов В. И., Мокренко А. А., **Косминская Ю. А.**, Рубец Д. И. Формирование развитой поверхности никеля при квазиравновесной стационарной конденсации // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2011. №7. С.65-69. (Perekrestov V. I., Mokrenko A. A., **Kosminskaya Yu. A.**, Rubets D. I. Formation of Nickel Extended Surface upon Quasi-Equilibrium Steady-State Condensation // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2011. V.5, N.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. V.37, N.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. Перекрестов В. И., Кравченко С. Н., **Косминская Ю. А.**, Кононенко И. Н. Структура конденсатов системы Ni–Cu, полученных при ионном распылении составных стержней // *МФиНТ* 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. Dovbeshko G. I., Fesenko O. M., Romanyuk V. R., Perekrestov V. I., **Kosminska Yu. O.**, Kshnyakina S. I. Porous Al and Cu structures as infrared signal enhancers // *Functional Materials*. 2010. V.17, No 1. P.62-66.

16. Perekrestov V. I., Olemskoi A. I., **Kosminska Yu. O.**, Mokrenko A. A. Self-organization of quasi-equilibrium steady-state condensation in accumulative ion-plasma devices // *Physics Letters A*. 2009. V.373, N. 37. P. 3386-3391.

17. Перекрестов В. И., Олемской А. И., Корнющенко А. С., **Косминская Ю. А.** Самоорганизация квазиравновесных систем плазма-конденсат // *ФТТ* 2009. Т.51, № 5. С.1003-1009. (Perekrestov V. I., Olemskoi A. I., Kornyushchenko A. S., **Kosminskaya Yu. A.** Self-Organization of Plasma-Condensate Quasi-Equilibrium Systems // *Physics of the Solid State*. 2009. V. 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 // *ФТТ* 2008. Т.50, № 7. С.1304-1311. (Perekrestov V. I., Kornyushchenko A.S., **Kosminskaya Yu. A.** Regularities of Al layer structure formation near phase equilibrium in plasma-condensate system // *Physics of the Solid State*. 2008. V. 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., Kornyushchenko 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. V. 53, No. 10. P.1364-1370.)

20. Перекрестов В. И., Корнющенко А. С., **Косминская Ю. А.**, Дешин Б. В. Структурообразование слоев меди при околоравновесной стационарной конденсации в накопительных ионно-плазменных системах // *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., Korniyushchenko A. S., **Kosminskaya Yu. A.** Formation of Nanosystems under Near-Equilibrium Copper Condensation in an Ultrapure Inert Medium // JETP Letters. 2007. V.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., Korniyushchenko A. S., **Kosminskaya Yu. A.** Single Crystal Aluminum Deposit Formation on Isotropic Substrates by Means of Self-Organized Ion Sputtering // Technical Physics Letters. 2006. V.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 / В. І. Перекрестов, О. А. Мокренко, **Ю. О. Космінська**. № 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 / В. І. Перекрестов, **Ю. О. Космінська**, А. С. Корнющенко. № 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 / В. І. Перекрестов, **Ю. О. Космінська**, А. С. Корнющенко. №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. V.2. 02NTF26 (1-4).

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. V.5, №1. P. 01NTF04 (1-3).

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).

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. Корнющенко А. С., Латышев В. М., **Косминская Ю. А.**, Перекрестов В. И. Формирование 3D структур меди в стационарных условиях квазиравновесной конденсации // 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. **Kosminska Yu. O.**, Natalich V. V., Korniyushchenko A. S., Perekrestov V. I. Synthesis of one-dimensional metallic and carbon structures under near-equilibrium deposition conditions : International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (Lviv, 26-29 August 2015). Lviv, 2015. P. 103.

37. **Kosminska Yu. O.**, Davidenko T. O., Latyshev V. M., Perekrestov V. I. Role of self-organized low supersaturations in carbon nanofibers formation : 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.**, Latyshev 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. **Космінська Ю. О.**, Корнющенко А. С., Латишев В. М., Перекрестов В. І. Формування систем металевих нанокластерів незбалансованим магнетронним розпиленням : тези доповідей 5-тої Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (Одеса, 4-8 червня 2012 р.). Одеса, 2012. С. 143.

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

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

43. **Kosminska Yu. O.**, Mokrenko A. A., Dyoshin V. B., Perekrestov R. V. Self-organization of Cu and Ni nanosystems during quasi-equilibrium condensation at magnetron sputtering : 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. **Косминская Ю. А.**, Мокренко А. А., Дешин В. Б., Перекрестов В. И. Самоорганизация наносистем металлов при конденсации ионно-распыленного вещества вблизи термодинамического равновесия : тезисы II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2010: Беларусь–Россия–Украина» (Київ, 19-22 жовтня 2010 р.). Київ, 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. **Kosminska Yu. O.**, Mokrenko A. A., Dyoshin V. B., Perekrestov V. I. Sputter deposited porous and fractal metal structures produced under quasi-equilibrium conditions : 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. Перекрестов В. И., Олемской О. И., **Космінська Ю. О.**, Корнющенко А. С. Самоорганізація білярівноважної стаціонарної конденсації в накопичувальних іонно-плазмових системах : 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. И., 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 «Еврика-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, які додатково відображають наукові результати

56. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: пат. 37359 Україна: МПК С23С 14/35 / В. І. Перекрестов, **Ю. О. Космінська**, О. А. Мокренко, Б. В. Дьошин. № у 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 распылители. 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.

Відомості про апробацію результатів дисертації

1. International conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2017) (10-15 вересня 2017 р., Затока), очна участь з усною доповіддю.

2. International conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2016) (14-19 вересня 2016 р., Львів), заочна участь.

3. International conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2015) (16-23 вересня 2015 р., Львів), заочна участь.

4. Міжнародна Кримська конференція "НВЧ-техніка та телекомунікаційні технології" (КриМіКо-2013) (8-13 вересня 2013 р., Севастопіль), заочна участь.

5. Міжнародна Кримська конференція "НВЧ-техніка та телекомунікаційні технології" (КриМіКо-2012) (10-14 вересня 2012 р., Севастопіль), заочна участь.

6. Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем (ICRTTFN-XVI) (15-20 травня 2017 р., Івано-Франківськ), заочна участь.

7. Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем (ICRTTFN-XV) (11-16 травня 2015 р., Івано-Франківськ), очна участь з усною доповіддю. Отримано диплом за перше місце в конкурсі кращих доповідей молодих вчених.

8. Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем (ICRTTFN-XIV) (20-25 травня 2013 р., Івано-Франківськ), очна участь з усною доповіддю.

9. Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем (ICRTTFN-XIII) (16-21 травня 2011 р., Івано-Франківськ), очна участь з усною доповіддю.

10. Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем (ICRTTFN-XII) (18-23 травня 2009 р., Івано-Франківськ), очна участь з усною доповіддю. Доповідь відмічена дипломом як краща серед молодих вчених.

11. Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем (ICRTTFN-XI) (7-12 травня 2007 р., Івано-Франківськ), заочна участь.

12. International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2015) (16-29 серпня 2015 р., Львів), заочна участь.

13. International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2014) (23-30 серпня 2014 р., Львів), заочна участь.

14. International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2013) (25 серпня – 1 вересня 2013 р., Львів), заочна участь.

15. Ukrainian–German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (21-25 вересня 2015 р., Київ), заочна участь.

16. Ukrainian–German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (6-10 вересня 2010 р., Берегове, Крим), очна участь з усною доповіддю. Отримано диплом за друге місце в конкурсі кращих доповідей молодих вчених.

17. 4th International Conference “Nanobiophysics: fundamental and applied aspects” (1-4 жовтня 2015 р., Київ), очна участь з усною доповіддю.

18. Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ) (4-8 червня 2012 р., Одеса), заочна участь.

19. Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ) (2-6 червня 2008 р., Одеса), очна участь з усною доповіддю.

20. II Всеукраїнська конференція молодих вчених "Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології" (16-18 листопада 2011 р., Київ), очна участь з усною доповіддю.

21. EAM conference "Geometry of Interfaces" (2-7 жовтня 2011 р., Прімоштен, Хорватія), очна участь з постерною доповіддю.

22. Міжнародна наукова конференція «Наноструктурні матеріали-2010: Білорусь–Росія–Україна» (19-22 жовтня 2010 р., Київ), очна участь з постерною доповіддю.

23. II Міжнародна конференція "Сучасні проблеми фізики конденсованого стану" (6-9 жовтня 2010 р., Київ), заочна участь.

24. 2nd International Meeting on Clusters and Nanostructured Materials (CNM) (27-30 вересня 2009 р., Ужгород), заочна участь.

25. Міжнародна наукова конференція "Фізико-хімічні основи формування й модифікації мікро- і наноструктур" (ФММН) (21-23 жовтня 2009 р., Харків), заочна участь.

26. Міжнародна конференція "Наноструктурні системи: технології-структура-властивості-застосування" (НСС) (13-16 жовтня 2008 р., Ужгород), очна участь з усною доповіддю. Отримано диплом за перше місце в конкурсі кращих доповідей молодих вчених.

27. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика" (19-21 травня 2008 р., Львів), заочна участь.

28. Конференція молодих учених та аспірантів Інституту електронної фізики НАН України "ІЕФ" (14-19 травня 2007 р., Ужгород), заочна участь.

29. 8-а Міжнародна конференція "Плівки і покриття" (2007 р., Санкт-Петербург), заочна участь.

30. International Conference "Functional Materials" (ICFM) (2007 р., Партеніт, Крим), заочна участь.

31. Міжнародна конференція «HighMatTech» (2007 р., Київ), заочна участь.

32. Семінари Інституту фізики IV Штутгартського університету (січень-березень 2012 р, Штутгарт, Німеччина), усна доповідь.

33. Семінари Інституту нанонауки Паризького університету П'єра й Марії Кюрі (травень, вересень-жовтень 2013 р., Париж, Франція), усна доповідь.

ДОДАТОК Б

Розрахунок розподілу за енергіями розпилених атомів при їх зіткненнях з атомами робочого газу

Для діапазону значень тиску 1 – 3 Па можна вважати, що рух кожної молекули, у тому числі й розпиленої речовини, є відносно вільним, а взаємодія з іншими частинками газу (розпиленої речовини) відбувається при безпосередніх зіткненнях. Середня відстань між молекулами \bar{r} визначається на підставі співвідношення [474]:

$$\bar{r} \sim N_v^{-1/3}, \quad (\text{Б.1})$$

де N_v – повне число частинок в одиниці об'єму. При цьому \bar{r} складає $\sim 10^{-6}$ - 10^{-7} м, тобто значно перевищує радіус дії міжмолекулярних сил $\sim 10^{-12}$ м.

У стаціонарному режимі технологічного процесу, коли параметри системи незмінні в часі, статистичний опис газу здійснюється функцією розподілу по енергіях $f(E)$. Оскільки мова йде про зіткнення атомів, то зважаючи на невизначеність точного їх взаємного розташування й енергії, можна говорити лише про ймовірність того чи іншого результату. З метою визначення характеру еволюції $f(E)$ для розпилених атомів при взаємодії останніх з атомами плазми нижче розглянуто систему, що складається з атомів робочого газу й розпиленої речовини. При взаємодії частинок плазми між собою відбувається повна або часткова їх термалізація [113,316]. Вважаючи газ досить розрідженим, можна знехтувати потрійними, четверними та іншими зіткненнями атомів і припустити, що має місце лише попарна взаємодія (зіткнення).

Скористаємося рівнянням ідеального газу:

$$P_\Sigma = n_\Sigma k_B T_p, \quad (\text{Б.2})$$

де P_{Σ} – сумарний тиск, що створюється розпиленими атомами і атомами робочого газу; $n_{\Sigma} = n_{Ar} + n_{Me}$ – сумарна концентрація відносно важких частинок плазми в одиниці об'єму (відповідно атомів аргону та розпилених атомів металу).

Співвідношення (Б.2) можна застосовувати до плазми в разі її достатньою розрідженості. Як критерій переходу до ідеального газу, може виступати виконання нерівності

$$T_p \gg \frac{e^2}{r} \sim eN_v^{1/3}, \quad (\text{Б.3})$$

що виражає собою малість середньої енергії взаємодії частинок порівняно з їх середньою кінетичною енергією.

Критерій переходу до ідеального газу також може виражатися через дебаївський радіус екранування [474]:

$$r_D^2 \sim \frac{T_p}{4\pi e^2 n_{\Sigma}}, \quad (\text{Б.4})$$

значення якого визначає величину іонної хмаринки навколо заряду. При тиску газу в камері 10 Па температура низькотемпературної плазми газового розряду становить близько 6000 К, дебаївський радіус екранування приймає значення $\sim 2 \cdot 10^{-9}$ м. У цьому випадку, як впливає з літературних даних, плазма може вважатися електронейтральною [333,475], що дозволяє скористатися для її опису законами ідеального газу.

Середнє значення довжини вільного пробігу λ_{fp} для частинок плазми визначається таким виразом [112]:

$$\lambda_{fp} = 1 / (\sqrt{2} n_{\Sigma} \sigma_r), \quad (\text{Б.5})$$

де σ_r – загальний поперечний переріз, що враховує перетин взаємодій і обмін імпульсами між частинками, що стикаються, а також процеси збудження й іонізації.

Необхідно відзначити, що ефективний переріз також є функцією енергії взаємодіючих частинок. Так, у роботі [334] показано, що для середніх енергій взаємодіючих частинок 2, 20 і 100 еВ, відповідно, σ_r приймає значення $60 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, $45 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ і $38 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. З огляду на співвідношення (Б.2) і значення σ_r для різних енергій взаємодіючих частинок, проведено розрахунок залежностей середніх довжин вільного пробігу $\lambda_{\text{фр}}$ від тиску плазми, що складається з атомів аргону. Розрахунки показали (рис. 2.7), що при тисках робочого газу в камері понад 2,5 Па зниження довжини вільного пробігу істотно сповільнюється незалежно від енергії частинок. На підставі цього можна зробити висновок про суттєве підвищення стаціонарності процесу конденсації зі збільшенням $P_{\text{Ар}}$.

Статистична функція розподілу частинок плазми по енергіях $f(E_{\text{pl}})$ [333] по суті є наслідком класичного розподілу Максвелла за швидкостями і може бути представлена у вигляді рівняння:

$$f(E_{\text{pl}}) = 4 \sqrt{\frac{2E_{\text{pl}}}{\pi}} \left(\frac{n_{\Sigma}}{2P_{\Sigma}} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{n_p E_{\text{pl}}}{P_p} \right), \quad (\text{Б.6})$$

де E_{pl} – енергія частинки плазми.

Масоперенесення у прикатодній області, тобто в області безпосередньої взаємодії плазми з конденсатом, являє собою досить складний процес [115,316]. Відомо [316], що розпилені атоми в безпосередній близькості до електрода рухаються спрямовано й з великими швидкостями. У результаті зіткнень з атомами робочого газу енергія розпиленних атомів зменшується до теплової, а рух стає дифузійним. При цьому необхідно зазначити, що частина атомів може бути спрямована до поверхні катода (ростової поверхню) до моменту, коли атоми

почнуть рухатися ізотропно. Це явище необхідно враховувати при розрахунку руху частинок [115].

Добре відомо, що первинний спектр енергій розпилених атомів більш широкий, ніж спектр енергій частинок плазми [331,334]. При розрахунках була використана умова, що первинні енергії розпилених атомів знаходяться в межах 0 – 30 еВ. У першому наближенні початковий енергетичний спектр розпилених атомів описується розподілом Зигмунда-Томпсона [334]:

$$f(E_r) = 2E_{sub} \frac{E_r}{(E_r + E_{sub})^3}, \quad (\text{Б.7})$$

де E_r – кінетична енергія розпиленого атома; E_{sub} – енергія сублимації матеріалу мішені.

Необхідно підкреслити, що розподіл (Б.7) відповідає експериментальним результатам [331,334]. Критерієм повної термалізації або переходу атома в дифузний режим руху є кількість його зіткнень N_0 з частинками плазми, і вона може бути оцінена на підставі такого співвідношення [316]:

$$N_0 \geq \frac{8m_k}{m_a}, \quad (\text{Б.8})$$

де m_k і m_a – маси атомів розпиленого матеріалу й атомів газу відповідно. Як випливає з виразу (Б.5), для різних речовин N_0 може набувати різних значень залежно від природи газу й розпилювальної речовини. У нашому випадку розглядається низькотемпературна плазма, в якій концентрація атомів газу значно перевищує концентрацію розпилених атомів. Так, при розрахунках використовувалося співвідношення $n_{Ar}/n_{Me} = 100$.

Також необхідно брати до уваги той факт, що в початковий момент часу розпилені атоми орієнтовані під довільним кутом відносно розпилюваної поверхні. Траєкторія руху розпиленого атома змінюється за рахунок міжатомних

зіткнень. Розраховуючи числово процес масоперенесення, необхідно відслідковувати зміну значень всіх параметрів процесу, у тому числі фіксувати зміну значень енергії атомів, причому зіткненнями розпиленних атомів між собою можна знехтувати.

У момент часу, коли розпилений атом покидає поверхню мішені, азимутальний кут φ і полярний кут θ_p обчислюються з таких рівнянь:

$$\cos \varphi = \sqrt{1 - \psi_1^2}, \quad (\text{Б.9})$$

$$\psi_2 = \frac{2\theta_p}{\pi} \left[1 - \sin(2\theta_p) / (2\theta_p) \right], \quad (\text{Б.10})$$

де ψ_1, ψ_2 – випадкові величини, рівномірно розподілені на відріжку $[0, 1]$.

Із законів збереження енергії та імпульсу випливає, що співвідношення для енергії розпиленого атома до зіткнення E_k і після нього E_k' визначається так [316]:

$$E_k' = \frac{2}{\left(\sqrt{\mu_k} + \frac{1}{\sqrt{\mu_k}} \right)^{-2}} \cdot \left\{ E_k \frac{\left(\sqrt{\mu_k} + \frac{1}{\sqrt{\mu_k}} \right)}{2} + E_g + \sqrt{E_k E_g} \left(\sqrt{\mu_k} + \frac{1}{\sqrt{\mu_k}} \right) \cos \varphi_v + \right. \quad (\text{Б.11})$$

$$\left. \cos \chi \left(\frac{E_k}{\sqrt{\mu_k}} + E_g \sqrt{\mu_k} - 2\sqrt{E_k E_g} \cos \varphi_v \right)^{\frac{1}{2}} \times \left(E_k \sqrt{\mu_k} + \frac{E_g}{\sqrt{\mu_k}} + 2\sqrt{E_k E_g} \cos \varphi_v \right)^{\frac{1}{2}} \right\},$$

де E_g – середня енергія атомів робочого газу; $\mu_k = m_k / m_a$; φ_v – кут між напрямком швидкостей атомів металу й газу.

Кут χ_s при зіткненні двох частинок може бути розрахований за формулою [316]:

$$\chi_s = |\pi - 2\varphi_0|. \quad (\text{Б.12})$$

Кут φ_0 визначається виразом

$$\varphi_0 = \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{M}{r^2} \frac{dr}{\sqrt{2\bar{m}[E - u(r)] - M^2 r^{-2}}}, \quad (\text{Б.13})$$

де r_{\min} – відстань найменшого зближення частинок; r – відстань між взаємодіючими частинками; $M = \bar{m}\rho_{np}v_{om}$ – момент імпульсу системи частинок; $\bar{m} = 1/(\sqrt{\mu_k} + 1/\sqrt{\mu_k})^2$ – зведена маса; $v_{от} = |v_k - v_a|$ – швидкість розпилених атомів щодо атомів газу; v_k и v_a – швидкості розпиленого атома й атома газу відповідно; $E_{к-а} = \bar{m}|v_k + v_a|^2$ – енергія частинок; ρ_{np} – прицільний параметр.

В моделі пружних куль $u(r) = 0$ при $r > r_{\min}$ та $u(r) \rightarrow \infty$ при $r < r_{\min}$. Таким чином, вирази для кута розсіювання χ приймають вигляд [316]:

$$\begin{aligned} \cos \chi &= 2\left(\rho_{np} / \rho_{\min}\right)^2 - 1, \\ \sin \chi &= 2\left(\rho_{np} / \rho_{\min}\right) \sqrt{1 - \left(\rho_{np} / \rho_{\min}\right)^2}. \end{aligned} \quad (\text{Б.14})$$

Для опису взаємодії розпилених атомів з атомами газу використовувався потенціал Леонарда – Джонса: [316]:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right], \quad (\text{Б.15})$$

де ε – глибина потенціальної ями; r_0 – координата, при якій атоми знаходяться в стані рівноваги; водночас підкореневий вираз у формулі (Б.13) перетворюється в нуль.

Однак в області, що нас цікавить (при $10 < E_k/\varepsilon < 10^4$), може бути використана апроксимувальна формула для визначення $\cos\chi$ [316]:

$$\cos \chi \approx 1 - 2 \left[1 - \left(\rho_{np} / r_0 \right)^2 0.5537 (E / \varepsilon)^{0.1406} \right]^{1.8834 (E / \varepsilon)^{0.0286}} . \quad (\text{Б.16})$$

На основі методу Монте-Карло з використанням в якості випадкових величин таких змінних, як кут зіткнення й енергія частинки плазми, а також з урахуванням формул (Б.6) – (Б.16) створена блок-схема алгоритму розрахунку розподілу енергії розпилених атомів залежно від кількості їх зіткнень з частинками плазми (рис. Б.1).

Відзначимо, що при фіксованій відстані зона ерозії – підкладка ~ 45 мм середня довжина вільного пробігу розпилених атомів при 2, 4, 7 і 13 зіткненнях буде відповідно складати 22,5, 11,3, 6,4 і 3,4 мм. Це можливо при тисках робочого газу 4,2, 10, 14 і 16 Па.

Результати розрахунків наведені на рис. 2.8.

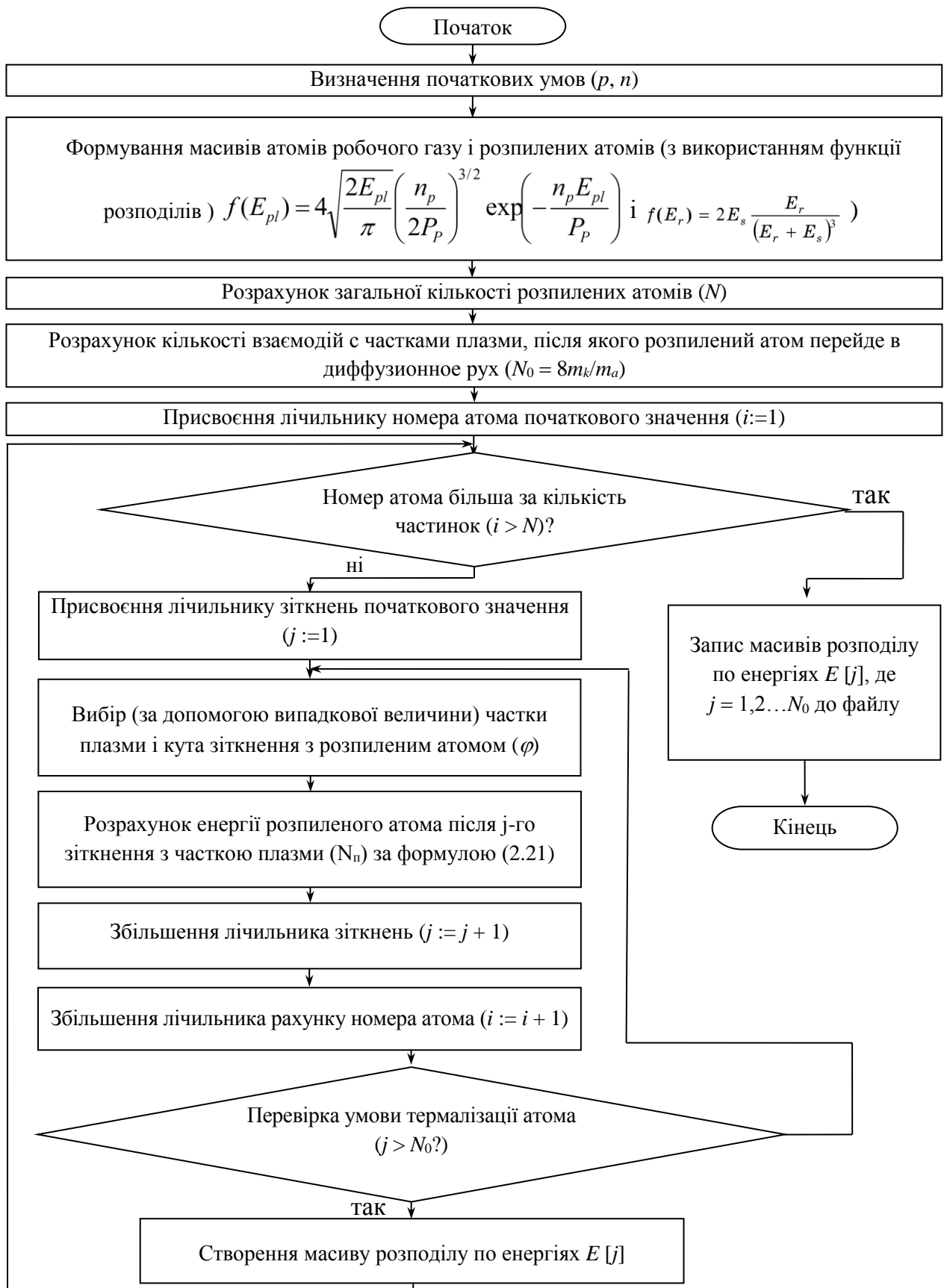


Рис. Б.1. Алгоритм розрахунку енергії термалізованих атомів при взаємодії розпиленних атомів з частинками плазми