

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Корнющенко Ганна Сергіївна

УДК 539.23:538.975;001.891.573

**Структурування і фізичні властивості близько-рівноважних металевих,
оксидних та багатокомпонентних конденсатів з нанорозмірними
елементами**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Суми – 2021

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий консультант – доктор технічних наук, професор
Перекрестов Вячеслав Іванович,
професор кафедри наноелектроніки
та модифікації поверхні
Сумського державного університету.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, старший
науковий співробітник
Дмитрук Андрій Миколайович,
провідний науковий співробітник відділу
фотонних процесів Інституту фізики
НАН України;

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

член-кореспондент НАН України, доктор фізико-
математичних наук, професор
Татаренко Валентин Андрійович,
директор Інституту металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

Захист відбудеться «24» грудня 2021 року о 12:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 при Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус Г, ауд. 304.
E-mail: d55.051.02@sumdu.edu.ua.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, а також на сайті інституційного репозитарія СумДУ. Режим доступу:
<https://sumdu.edu.ua/uk/science/science-info/scientific-infrastructure/specialized-council/permanent-specialized-council.html>

Автореферат розісланий «___» листопада 2021 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Ю. О. Шкурдода

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Елементи самоорганізації в живій природі, що відбуваються на атомарному й молекулярному рівнях, уже на сучасному етапі розвитку науки і техніки можуть бути використані для формування різних за архітектурою та призначенням наносистем. Добре відомо, що селективність під час синтезу різних за функціональними можливостями білків відбувається за умов, наближених до термодинамічної рівноваги. Важливим кроком у розвитку технологій, пов'язаних з конденсацією речовини поблизу рівноваги, було створення методу молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ). Водночас необхідність створення штучного зворотного зв'язку між кінетикою конденсації і системою керування технологічним процесом, призвела до значного здороження технологіїМПЕ. Очевидно, що зовнішнє управління конденсацією за умов близьких до рівноваги є неефективним. Зважаючи на це, в роботі було акцентовано на технологічних системах, у яких консервативна та дисипативна самоорганізації взаємозв'язані і в сукупності становлять систему повної самоорганізації.

Створення та дослідження наноматеріалів із покращеними властивостями є актуальним завданням сучасного матеріалознавства. Важливе прикладне значення вивчення будови та властивостей таких матеріалів обумовлене широким спектром їх потенційного застосування. Різні за морфологією, елементним складом та внутрішньою структурою конденсати з нанорозмірними елементами мають широкий спектр використання. Так, вони можуть бути використані як газові, біологічні та оптичні сенсори, в паливних елементах, каталізаторах, суперконденсаторах, пристроях зберігання водню, сонячних елементах, як електроди літій-іонних акумуляторів, в елементах наноплазмоніки та ін. Зокрема, впорядковані наносистеми міді становлять інтерес із прикладної точки зору для підсилення інфрачервоного поглинання адсорбованими молекулами або підсилення комбінаційного розсіяння світла. На нанорівні магнітні частинки нікелю відіграють усе більш важливу роль як інструмент у галузі біотехнології та медицини. Крім того, низьковимірні системи нікелю становлять великий інтерес унаслідок їх потенційних застосувань в наноелектроніці, нанофотоніці, спінтроніці, каталізі та пристроях зберігання інформації. З наукової та прикладної точок зору також становлять інтерес визначення технологічних параметрів, що відповідають за перехід від атомно-гладкої до атомно-шорсткої ростової поверхні та визначення технологічних умов формування системи віскерів.

Рівноважні в структурному відношенні наносистеми можуть бути сформовані на основі переходу речовини в сконденсований стан за умов, наближених до термодинамічної рівноваги. Розроблений у роботі підхід дозволяє реалізувати стаціонарні та водночас близькі до термодинамічної рівноваги умови конденсації, що є передумовою формування наноструктур із відтворюваними структурно-морфологічними характеристиками. Таким чином, створення умов стаціонарності й відтворюваності результатів конденсації за умов близьких до рівноваги є ключовим під час вирішення низки проблем

матеріалознавства та фізики твердого тіла.

Для вирішення актуального завдання щодо створення функціональних елементів універсальних сенсорів із підвищеною селективністю необхідно отримати структури, відгук від яких може бути поданий у вигляді інформації значного обсягу. У цьому разі оброблення одержаної від різних елементів сенсора інформації дозволяє зробити висновок про природу реактивного газу, що діє на сенсор. Аналіз тенденції розвитку сенсорних технологій свідчить про можливість створення універсальних сенсорів із використанням синаптичної електроніки, тобто систем, у яких є елементи нейронних мереж. Цілком логічним є використання умов конденсації, близьких до термодинамічної рівноваги, реалізованих у накопичувальних системах плазма–конденсат, для отримання тривимірних мереж з елементами синаптичної електроніки, що є одним з основних актуальних напрямків проведених у роботі досліджень.

Багатоелементні високоентропійні сплави та покриття на їх основі останніми роками привернули значну увагу дослідників. Були встановлені такі їх унікальні властивості, як особлива структура, високі трибологічні властивості, адгезія, мікротвердість, міцність, стійкість до радіаційного випромінювання і розігрівання. Багатошарові функціонально-градієнтні композити можуть бути використані з метою створення стійкого до аварій толерантного палива для ядерних реакторів. Так, одним із варіантів попередження пароцирконієвої реакції в ядерному реакторі, що може спричинити вибух, є нанесення захисних покриттів на поверхню оболонок ТВЕЛів. Захисні покриття повинні мати високу адгезію, бути стійкими до значного підвищення температури, дії радіації, фретинг-корозії та утворення тріщин. Крім того, покриття на поверхні оболонок ТВЕЛів не повинні впливати на фізичні параметри активної зони ядерного реактора та зменшувати ймовірність утворення вибухонебезпечних газових сумішей із воднем. Створені в роботі багатошарові градієнтні композити мають перспективи використання в конструкційних матеріалах атомної енергетики.

Таким чином, можна стверджувати, що вищеперелічені напрямки досліджень є актуальними з фундаментальної та прикладної точок зору і розширюють уявлення про формування й відповідні процеси структуроутворення конденсатів за умов близьких до рівноваги.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі наноелектроніки та модифікації поверхні Сумського державного університету за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень у рамках гранту Президента України для молодих учених «Формування пористих наносистем ZnO і NiO для застосування в сенсорній електроніці», номер державної реєстрації 0114U007089, термін виконання 2014 р. (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 у рамках спільного українсько-словацького проекту «Технології отримання сучасних напівпровідникових плівок SiC, AlN для застосування в мікроелектроніці та оптоелектроніці», № 0111U010547, 2011 р. (за участі здобувачки як виконавця);

в рамках держбюджетних тем «Механізми формування універсальних сенсорів на основі анізотропних переходів ZnO/Cu_2O (CuO) у вигляді наносистем типу нейронні мережі», № 0116U002620, 2017-2019 рр. (за участі здобувачки як виконавця), «Закономірності структуроутворення покриттів високоентропійних багатоелементних систем на внутрішніх поверхнях труб малих діаметрів», № 0118U003573, 2018-2020 рр. (за участі здобувачки як виконавця), «Закономірності формування нанопористих ZnO , C , C/ZnO і ZnO/NiO для потенційного застосування у якості електродів літій-іонних акумуляторів», № 00119U100763, 2019-2021 рр. (за участі здобувачки як керівника); за підтримки фонду Фулбрайта в Україні в рамках індивідуального наукового гранту на проведення наукових досліджень у США з 1 вересня 2014 р. до 30 травня 2015 р. (Університет Толедо, м. Толедо, штат Огайо, Сполучені Штати Америки); за підтримки фонду Олександра фон Гумбольдта в рамках індивідуального наукового гранту на проведення наукових досліджень у Німеччині з 1 липня 2017 р. до 31 грудня 2018 р. (Інститут фізики матеріалів, Вестфальський університет, м. Мюнстер, Німеччина).

Мета і завдання дослідження. *Мета роботи* – установлення механізмів і закономірностей фазо- та структуроутворення, та їх впливу на фізичні властивості конденсатів, отриманих за умов, близьких до рівноваги, на основі наноструктур металів (Zn , Ni , Cr , Al та Cu), оксидів (ZnO , ZnO/NiO , ZnO/CuO) і багатокомпонентних систем із залученням металів (W , Ta , Hf , Ti , Mo , Cr , Al , Zr , Co і Ni) та вуглецю.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі *завдання*:

- вивчити фізичні процеси етапу нуклеації металів на монокристалічних та аморфних підкладках за умов конденсації, близьких до термодинамічної рівноваги;
- розробити універсальні технологічні основи формування впорядкованих металевих наносистем, використовуючи мембрани анодно-окисненого алюмінію як шаблон;
- дослідити механізми структуроутворення різних за морфологією та структурою конденсатів Cu , отриманих за умов, близьких до рівноваги при використанні хімічного осадження із газової фази. Провести порівняльний аналіз структурно-морфологічних характеристик отриманих конденсатів із відповідними характеристиками конденсатів Cu , одержаних за допомогою технологій фізичного осадження з газової фази;
- провести комплексні дослідження структурно-морфологічних характеристик конденсатів Zn , Ni і Cr , отриманих за умов, наближених до рівноваги, та встановити оптимальні технологічні умови формування пористих наносистем;
- створити математичну модель, необхідну для визначення відносного пересичення осаджуваної пари в системі плазма–конденсат;
- на основі наносистем фрактально-перколяційного типу з елементами синаптичної електроніки створити універсальні функціональні елементи сенсорів із підвищеною селективністю;
- з використанням поєднаних між собою магнетронного ефекту й ефекту

пустотілого катода створити розпилювачі для отримання багатокомпонентних і водночас багат шарових композитів та провести комплексні дослідження механізмів фазо- і структуроутворення конденсатів під час осадження багатокомпонентної пари за умов, наближених до термодинамічної рівноваги.

Об'єкт дослідження – процеси структуро- і фазоутворення в наноструктурованих конденсатах отриманих за умов, наближених до термодинамічної рівноваги за використання систем плазма–конденсат або хімічно активне середовище–конденсат.

Предмет дослідження – закономірності та механізми структуроутворення, фазовий склад і фізичні властивості (сенсорні, електричні, механічні, оптичні) наноструктурованих конденсатів металів (Zn, Ni, Cr, Al та Cu), оксидів (ZnO, ZnO/NiO, ZnO/CuO) і багатокомпонентних систем із залученням металів (W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al, Zr, Co і Ni) та C, які отримані за умов близьких до рівноваги.

Методи дослідження. Для отримання конденсатів у роботі використовувалися розроблені накопичувальні системи плазма–конденсат та хімічне осадження із газової фази. Комплексні дослідження структурно-морфологічних характеристик, кристалічної структури, фазово-елементного складу здійснювалися методами растрової електронної мікроскопії (прилади Inspect S50-B, PEM-102 E, FEI NanoSEM 230), просвітлювальної електронної мікроскопії (прилади ПЕМ-125 К та TEM Titan Themis G3 300 FEI), атомно-силової мікроскопії (прилад Systems XE-100 PARK), рентгено-фазового аналізу (прилади ДРОН 4 та 2xD5000 X-ray diffractometer Siemens), електронографії (прилади ПЕМ-125 К та TEM Titan Themis G3 300 FEI), енергодисперсійного рентгенівського аналізу (прилад AZtecOne X-MaxN20 Oxford Instruments). Магнітні властивості наноструктур нікелю визначалися за допомогою системи вимірювання фізичних властивостей (прилад PPMS Evercool II Quantum Design). Фотолюмінцентні властивості наноструктур оксиду цинку досліджувалися з використанням спектрометра (прилад Spectrometer Fluorolog III HORIBA). Властивості газового сенсора були протестовані за допомогою вимірювання опору шару оксиду металу між електродами, використовуючи високошвидкісний мультиметр (прилад Keithly Model: 22-816). Сенсорні вимірювання проводили використовуючи комерційне програмне забезпечення (LabView).

Наукова новизна одержаних результатів. Серед нових результатів, отриманих у дисертації, можна виділити наступні:

1. Уперше за допомогою використання системи повної самоорганізації наднизьких пересичень отримані відтворювані за структурно-морфологічними характеристиками ГЦУ конденсати Zn у вигляді тривимірних систем, що складаються із слабозв'язаних між собою нанониток.

2. Уперше реалізована самоорганізація моношару округлих ГЦК нанокристалів Cu з малим розкидом за розмірами використовуючи метод хімічного осадження з газової фази. Показано, що визначальний вплив на процес структуроутворення наносистем відіграють умови близькості до термодинамічної рівноваги, які визначаються наднизькими значеннями відносного пересичення осаджуваної пари. Встановлено, що природа фізичного

чи хімічного активного середовища, що діє на ростову поверхню і таким чином знижує енергію десорбції адатомів до ефективного значення, істотно не впливає на процес структуроутворення наносистем.

3. Створена напівемпірична математична модель, що дозволила встановити зміни відносного пересичення осаджуваної пари залежно від розмірів зон дифузійного захоплення адатомів навколо нанокристалів Cu.

4. Уперше, поєднавши конденсацію іонно-розпиленої речовини за умов, наближених до рівноваги, з використанням наномембран анодно окисненого алюмінію як шаблону для осадження, був розроблений універсальний технологічний підхід формування упорядкованих наносистем металів (на прикладі Zn та Ni) на поверхні підкладок, що мають як електропровідні, так і діелектричні властивості.

5. Уперше за допомогою окиснення цинку отримані фрактально-перколяційні наносистеми ZnO з морфологією, що значною мірою відповідає вихідним характеристикам наносистем Zn.

6. Уперше на основі змін характеру вольт-амперних характеристик в фрактально-перколяційних наносистемах ZnO, ZnO/CuO і ZnO/NiO розроблені універсальні сенсори, що мають підвищену селективність розпізнавання різних газових реагентів та оптичного опромінення.

7. Уперше на основі поєднання магнетронного ефекту з ефектом порожнистого катода розроблені нові за принципом роботи іонні розпилювачі, що дозволяють отримувати багатокомпонентні конденсати на внутрішній поверхні труб малих діаметрів (~ 40 мм) або на плоских підкладках за умов, близьких до рівноваги.

8. Уперше встановлено, що під час конденсації багатокомпонентної пари за умов, наближених до термодинамічної рівноваги, закріплення адатомів відбувається на активних центрах із значно більшою поверхневою концентрацією. У цьому разі мала довжина дифузійного переміщення адатомів (~ 0,9 нм) та їх закріплення на ростовій поверхні з реалізацією максимально міцних хімічних зв'язків визначають високу конфігураційну ентропію змішування компонентів у сформованих багатокомпонентних конденсатах.

Практичне значення одержаних результатів. Насамперед у роботі набули подальшого розвитку фізичні уявлення і технологічні основи щодо формування різних за структурно-морфологічними характеристиками металевих, оксидних та багатокомпонентних систем за умови використання наднизьких відносних пересичень осаджуваної пари і систем плазма-конденсат або хімічно активне середовище-конденсат. Інформація щодо технологічних аспектів отримання пористих наносистем металів та їх оксидів може бути використана для розроблення каталізаторів, фільтрів, комірок паливних елементів, сенсорів, електродів акумуляторів тощо.

До результатів роботи, що мають перспективу практичного застосування, необхідно віднести розроблений і запатентований універсальний підхід формування за допомогою шаблонів АОА впорядкованих наносистем, які можуть бути використані як сенсори та каталізатори. До важливих із практичної точки зору результатів роботи необхідно також віднести запатентовану розробку

функціональних елементів універсальних сенсорів на основі фрактально-перколяційних наносистем ZnO, ZnO/CuO і ZnO/NiO, що мають підвищену селективність до розпізнавання різних газових реагентів та оптичного опромінення.

Особливе практичне значення мають розроблені та запатентовані нові за принципом роботи іонні розпилювачі з рівномірним розподілом зони ерозії на мішені значної площі. За допомогою останніх можна формувати конденсати за умов, наближення до рівноваги на внутрішніх і зовнішніх поверхнях труб у вигляді багатокомпонентних і водночас багат шарових покриттів із практично необмеженим елементним складом, що може бути застосоване в атомній енергетиці, військовій техніці та багатьох інших сферах науки і техніки.

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 й викладені в працях [1–53]. 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 д.т.н., проф. Перекрестовим В. І. Частина результатів одержана авторкою у співпраці з колегами (д.ф.-м.н. Космінською Ю. О., к.ф.-м.н. Мокренком О. А., к.ф.-м.н. Наталіч В. В., к.ф.-м.н. Латишевим В. М.), аспірантами (Загайко І. В., Шевченко С. Т.). Результати спільних досліджень використано в кандидатських дисертаціях Латишева В. М. та Наталіч В.В. Особистий внесок здобувача:

– в статті [1] отримала серію конденсатів вуглецю, провела дослідження методом РЕМ, установила механізми та закономірності структуроутворення наносистем вуглецю, підготувала текст розділів 1, 2 і частину розділу 3;

– в статті [2] отримала серію конденсатів цинку, провела дослідження методом РЕМ, установила механізми та закономірності структуроутворення наносистем цинку, а також оптимальні умови окиснення й отримання наноструктур окислу цинку;

– в статті [3] провела дослідження механізмів структуроутворення наноструктур хрому, дослідила морфологію зразків методом РЕМ, провела рентгено-структурний аналіз та елементний аналіз конденсатів хрому, встановила вплив негативного зміщення на структуроутворення конденсатів, зробила висновки про механізми зародження наноструктур хрому в умовах конденсації поблизу рівноваги, а також підготувала текст статті;

– в статті [4] отримала серію конденсатів AlN, провела дослідження методом РЕМ, установила механізми та закономірності пороутворення, а також оптимальні технологічні умови для формування шарів AlN із необхідними характеристиками, підготувала текст статті;

– в статті [5] виготовила мембрани анодно-окисленого алюмінію з різним діаметром пор, отримала наноструктури Ni, дослідила механізми

структурування впорядкованих наносистем Ni всередині пор анодно окисленого алюмінію, виконала РЕМ дослідження та елементний аналіз, підготувала текст статті;

– в статті [6] вивчила закономірності зародкоутворення та подальшого росту наносистем Ni, виконала дослідження структури наночастинок за допомогою АСМ та РЕМ, елементний аналіз конденсатів, дослідила магнітні властивості наносистем в залежності від морфології, підготувала текст статті;

– в статті [7] отримала серію конденсатів Zn, провела дослідження методом РЕМ та РЕМ, елементний аналіз конденсатів, зробила висновки щодо механізмів структурування в залежності від параметрів конденсації, підготувала текст статті;

– в статті [8] отримала серію конденсатів SiC, провела дослідження методом РЕМ, установила механізми та закономірності структурування, встановила оптимальні технологічні умови для формування шарів SiC із необхідними характеристиками, підготувала текст статті;

– в статті [9] отримала серію конденсатів Cu методом CVD на підкладки зі скла та кремнію, визначила оптимальний склад реактивної газової суміші й технологічні умови для формування наносистем Cu, дослідила конденсати методом РЕМ, провела рентгеноструктурний аналіз, проаналізувала механізми структурування конденсатів Cu з метою їх порівняння з конденсатами отриманими в системі плазма-конденсат, підготувала текст статті;

– в статті [10] отримала серію конденсатів ZnO, провела дослідження методом РЕМ та РЕМ, а також дослідження сенсорних властивостей ZnO до водню, визначила оптимальну температуру функціонування сенсора, підготувала текст статті;

– в статті [11] отримала серію конденсатів ZnO методом магнетронного розпилення, провела дослідження методом РЕМ та РЕМ, а також рентгеноструктурні дослідження;

– в статті [12] отримала серію зразків конденсатів Zn та провела дослідження методом РЕМ, елементний аналіз зразків, установила механізми самозбирання пористих систем, підготувала текст розділів 1, 4 та частково розділів 2 і 3;

– в статті [13] виготовила мембрани анодно-окисленого алюмінію з різним діаметром пор, отримала наноструктури Zn, дослідила механізми структурування впорядкованих наносистем Zn всередині пор анодно-окисленого алюмінію, виконала РЕМ-дослідження та елементний аналіз, підготувала текст статті;

– в статті [14] отримала серію зразків конденсатів Zn та виконала дослідження методом РЕМ, провела елементний аналіз зразків, визначила оптимальні умови окиснення наносистем Zn, що дозволяють зберегти вихідну морфологію, підготувала текст розділів 1, 4 та частково – розділів 2 і 3;

– в статті [15] отримала серію зразків конденсатів ZnO, встановила залежність елементного складу від умов окиснення, дослідила сенсорні властивості конденсатів, підготувала текст розділів 2 і 3;

– в статті [16] отримала серію зразків конденсатів ZnO/CuO, встановила залежність елементного складу від умов окиснення, дослідила сенсорні властивості конденсатів, підготувала текст розділів 2 і 3;

– в статті [17] визначила елементний склад багатокомпонентних металевих покриттів, провела розрахунок елементного складу покриттів, підготувала текст розділу 2 і частково – розділу 4;

– в статті [18] отримала серію фрактально-перколяційних наносистем ZnO, вивчила структурно-морфологічні характеристики конденсатів та механізми зарядоперенесення, підготувала текст розділів 2 і 3;

– в статті [19] вивчила механізми формування багатокомпонентних систем Co-Cr-Ni-Ti-Zr-Hf-Ta-W-C, провела дослідження елементного складу залежно від технологічних умов формування конденсатів, підготувала текст розділу 4 і частково – розділів 2 і 3;

– в статті [20] вивчила механізми формування багатокомпонентних покриттів на основі Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al та C, провела дослідження елементного складу залежно від технологічних умов формування конденсатів, підготувала текст розділів 2, 3 та висновки;

– в статті [21] вивчила механізми формування багатокомпонентних покриттів на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al та C, провела дослідження елементного складу та механічних властивостей залежно від технологічних умов формування покриттів, сформулювала висновки статті, підготувала розділи 2, 3;

– в статті [22] отримала серію фрактально-перколяційних наносистем ZnO/NiO, вивчила їх структурно-морфологічні характеристики за допомогою ПЕМ та РЕМ, провела рентгеноструктурний аналіз конденсатів, дослідила сенсорні властивості наносистем ZnO/NiO, підготувала текст розділів 2, 4 і частково – розділу 3;

– в статті [23] провела дослідження механізмів нуклеації Cr, Zn, Cu, Si, Ag та Al, встановила особливості етапу зародження конденсатів металів, провела РЕМ-дослідження, частково підготувала текст розділів 3 і 4;

– в статті [24] отримала серію конденсатів Zn/ZnO та Zn/ZnO/NiO, провела дослідження методом РЕМ, установила зміни механізму структуроутворення зі зміною пересичення, частково підготувала текст розділів 2 і 3;

– в статті [25] отримала серію конденсатів C/Zn і C/Ni з вуглецевою турбостратною складовою, провела дослідження методом РЕМ, установила зміну механізму структуроутворення зі зміною пересичення; частково підготувала текст розділів 2, 3;

– щодо патенту [26], брала участь в експериментальній апробації розпилювального пристрою і підготовці тексту опису та формули винаходу;

– щодо патенту [27], брала участь в експериментальній апробації способу очистки інертних газів від газоподібних домішок, приймала участь у підготовці тексту опису та формули винаходу;

– щодо патенту [28], брала участь в експериментальному тестуванні способу аналізу складу газових сумішей, приймала участь у підготовці тексту опису та формули винаходу.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної

роботи доповідалися здобувачкою та обговорювались на таких наукових конференціях, симпозіумах та семінарах: International conference «Nanomaterials: Applications and Properties» (NAP) (2012 та 2013 рр., м. Алушта; 2017, 2018, 2019, 2020, 2021 рр., м. Одеса); Міжнародній Кримській конференції «НВЧ-техніка та телекомунікаційні технології» (КриМіКо) (2012 і 2013 рр., м. Севастополь); International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO) (2015, 2020 рр., м. Львів); Міжнародній науково-технічній конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ) (2012 р., м. Одеса), II Всеукраїнській конференції молодих учених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології» (2011 р., м. Київ); EAM conference «Geometry of Interfaces» (2011 р., м. Прімоштен, Хорватія), II Міжнародній конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики» (2020 р., м. Київ).

Публікації. Результати дисертаційної роботи наведені в 53 публікаціях. Серед яких: 25 статей, зокрема 15 статей опубліковано у фахових виданнях України [1, 2, 4, 8, 12, 14–17, 19–21, 23–25] та 10 статей у спеціалізованих закордонних журналах [3, 5–7, 9–11, 13, 18, 22]. Із 25 статей 11 індексуються одночасно наукометричними базами даних Scopus та Web of Science Core Collection [3, 5–7, 9–11, 13, 18, 20, 22], та 14 статей індексуються лише наукометричною базою даних Scopus [1, 2, 4, 8, 12, 14–17, 19, 21, 23–25]. Отримано 3 патенти України на винахід [26–28] та один патент України на корисну модель [53]. Крім того, опубліковано 11 статей у матеріалах конференцій, що індексуються наукометричною базою даних Scopus [31, 33, 34, 36, 37, 40–45], та 11 тез доповідей на наукових конференціях [29, 30, 32, 35, 38, 39, 46–50]. Результати роботи також наведені в одній монографії [51] та одному розділі у закордонній монографії [52].

Структура й зміст роботи. Дисертаційна робота містить вступ, шість розділів, висновки, список використаних джерел. Обсяг дисертації становить 323 сторінки, із яких 276 сторінок основного тексту, 127 рисунків, зокрема 14 винесені на окремі аркуші, 9 таблиць, список використаних джерел, що містить 409 найменувань на 39 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

У **першому розділі «Методи формування наноструктур різних розмірностей та їх застосування»** на основі аналізування літературних джерел встановлено, що основою формування наносистем є просторово-розподілена селективність нуклеації та подальшого нарощування конденсату. У результаті проведеного аналізу встановлено, що найбільш ефективний спосіб отримання відтворюваних за структурно-морфологічними характеристиками наносистем

базується на процесах дисипативної самоорганізації наднизьких пересичень осаджуваної пари. Основою такої самоорганізації є нелінійно зв'язані між собою основні технологічні параметри та дія активного середовища у вигляді плазми або хімічно активних газів на ростову поверхню. Важливим наслідком дії активного середовища на ростову поверхню є можливість формування конденсатів за умов, близьких до рівноваги навіть для речовин, що мають низькі рівноважні тиски пари. Також важливим елементом самоорганізації є накопичення осаджуваної речовини біля ростової поверхні, що дозволяє навіть за умови змін технологічних параметрів у певних межах стабілізувати наднизькі відносні пересичення пари.

У літературному огляді також розглянуті питання консервативної самоорганізації наносистем безпосередньо на ростовій поверхні за умов близько-рівноважної конденсації. Аналіз літературних джерел засвідчив, що прояв консервативної самоорганізації в разі дозрівання за Оствальдом або за наявності напруженості електричного поля над ростовою поверхнею можливий за умови проходження технологічного процесу поблизу термодинамічної рівноваги. Оскільки під час дисипативної самоорганізації наднизьких пересичень відбувається консервативна самоорганізація наносистем, можна говорити про об'єднання дисипативної та консервативної самоорганізацій у рамках системи повної організації.

Аналіз літературних джерел стосовно газових сенсорів дозволив зробити висновок про те, що розроблення методів розпізнавання газів визначається розширенням обсягу інформації для виявлення різних газів. У цьому разі обсяг інформації та чутливість сенсорів збільшується в разі переходу до структур у вигляді мереж на основі 1D-структурних фрагментів з елементами синаптичної електроніки.

На основі аналізу літературних джерел встановлено, що кінетика осадження багатоконпонентних конденсатів за умов, наближених до рівноваги дозволяє локалізувати ділянки адсорбції різних атомів, що під час реалізації останніми максимально міцних хімічних зв'язків призводить до їх максимального перемішування або створення жорсткої системи різних атомів, що зв'язаних між собою сильними хімічними зв'язками.

Другий розділ «Технологічні основи отримання наноструктурованих конденсатів за умов, близьких до рівноваги і методи їх дослідження». Насамперед для формування бездомішкових високопористих наносистем розроблено два варіанти глибокого очищення робочого інертного газу (Ar), на один із яких отримано патент. Комбінація очищення інертних газів безпосередньо в робочій камері шляхом розпилення Ti двома магнетронами за її межами під час розпилення титанового стрижня (рис. 1а) дозволяла проводити процес конденсації за умов парціального тиску хімічно активних залишкових газів $\sim 10^{-7}$ – $8 \cdot 10^{-8}$ Па. Переважна кількість експериментів по отриманню пористих наносистем металів була проведена з використанням розробленої та запатентованої накопичувальної системи плазма–конденсат, принцип роботи якої базується на основі поєднання магнетронного ефекту та ефекту порожнистого катода (рис. 1 б). Важливою особливістю конденсації речовини, за умов

близьких до термодинамічної рівноваги, є вбудовування окремих атомів в активні центри ростової поверхні за умови реалізації максимально міцних хімічних зв'язків. Через неоднорідність розподілу активних центрів на ростовій поверхні спостерігається селективний ріст структурних фрагментів із різною швидкістю. Також неповне зрощення поряд розміщених структурних фрагментів приводить до формування пористих структур.

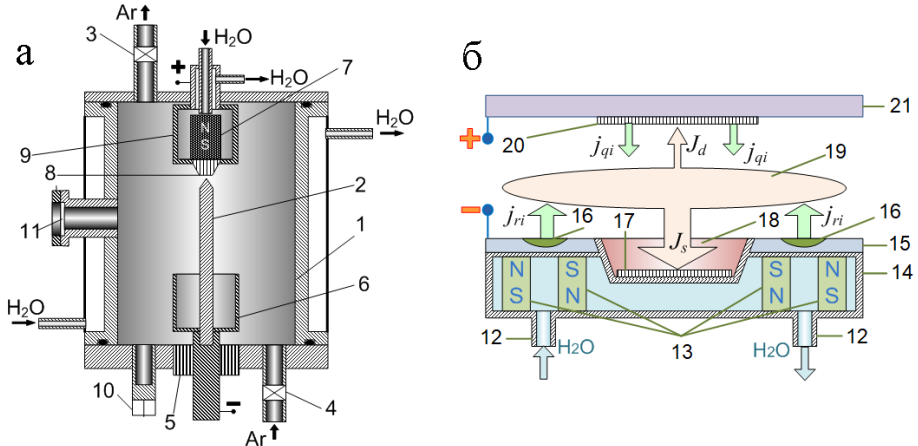


Рисунок 1 – Схематичне зображення перерізу: **а** – пристрою для очищення інертних газів (1 – циліндрична вакуумна камера; 2 – стрижень із титану; 3 – клапан дозованого відведення очищеного газу; 4 – клапан напуску аргону; 5 – ізолятор; 6 – порожнистий катод; 7 – постійний магніт; 8 – магнітопровід; 9 – анод; 10 – датчик вакууму; 11 – вікно для спостереження за розрядом) та **б** – накопичувальної системи плазма–конденсат (12 – водяне охолодження; 13 – магнітна система; 14 – магнетрон; 15 – мішень; 16 – зона ерозії; 17, 20 – підкладки; 18 – зона накопичення речовини; 19 – зона термалізованих атомів; 21 – анод)

Водночас показано, що накопичення розпиленої речовини біля ростової поверхні є необхідною передумовою реалізації близьких до рівноважних умов конденсації. Крім того, основною передумовою конденсації слабо летких речовин за умов, наближених до рівноваги, є дія плазми на ростову поверхню, що приводить до відповідного зменшення енергії десорбції адатомів до ефективного значення.

На основі поєднання магнетронного ефекту та ефекту порожнистого катода розроблено два пристрої з різними функціональними можливостями. Так, один із запатентованих пристроїв дозволяє рівномірно розпилювати стрижні, що складені з шайб різних металів і графіту, і внаслідок цього дозволяє формувати багатокомпонентні або багат шарові покриття на внутрішні поверхні труб, діаметр яких перевищує 40 мм (рис. 2 а). У другому пристрої (рис. 2 б) реалізоване рівномірне розпилення плоскої мішені, складеної з різних металів та

графіту, що дозволяє отримувати багатокомпонентні й водночас багат шарові системи. Необхідно підкреслити, що в зазначених вище розроблених пристроях реалізовані передумови конденсації слабо летких речовин за умов близькості до рівноваги, що визначаються дією плазми на ростову поверхню та відповідним зменшенням енергії десорбції адатомів до ефективного значення.

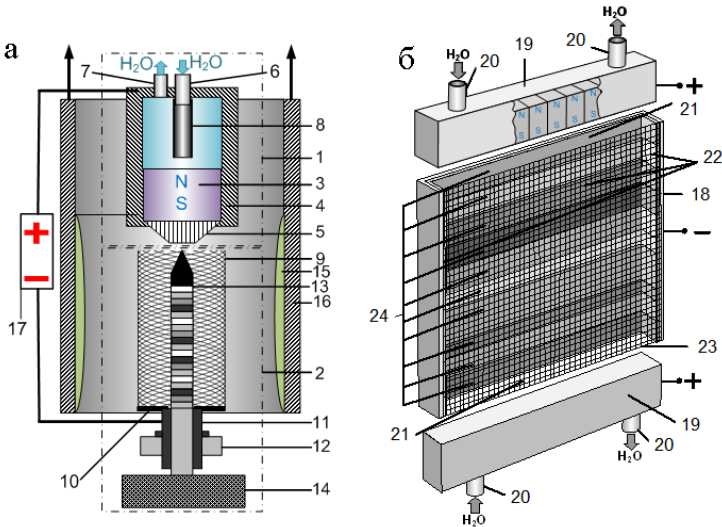


Рисунок 2 – Схематичне зображення перерізу: **а** – розпилювача стрижнів (1 – анод; 2 – катод; 3 – магнітна система; 4 – корпус анода; 5 – фокусує магнітопровід; 6 – патрубок для подачі води; 7 – патрубок для відведення води; 8 – трубка для підведення води до магнітної системи; 9 – сітковий корпус катода; 10 – основа корпусу катода; 11 – тримач катода; 12 – ізолятор; 13 – розпилювальний стрижень; 14 – механізм переміщення стрижня; 16 – труба для нанесення покриттів; 17 – джерело живлення) та **б** – розпилювача пластин (18 – катод; 19 – двосекційний анод; 20 – патрубки для подачі та відведення води; 21 – вхід у порожнистий катод; 22, 23 – складові розпилювального катода; 24 – сітка)

Із використанням як шаблону надтонкої наномембрани анодно-окисненого алюмінію (АОА) на основі магнетронного розпилювача та системи трубок розроблений і запатентований пристрій, що дозволяє під час реалізації визначеного градієнта температури в напрямку зміни товщини наномембрани АОА формувати впорядковану систему острівців на поверхні підкладок, які мають як електропровідні, так і діелектричні властивості.

Для зіставлення можливостей структуроутворення наносистем, отриманих за умов близькості до рівноваги під час використання фізичного або хімічного осадження з газової фази в роботі також запропонована технологія одержання наносистем міді, що базується на розкладанні сполуки CuCl_2 за наявності водню та азоту. Відповідний реактор складається з кварцової трубки з трьома зонами

розігрівання, системи вакуумного відкачування та напускання реагентів, а також із датчиків вимірювання тиску реагентів і швидкості руху газових сумішей.

Розроблено дві методики одержання пористих наносистем оксидів металів. Перша методика базується на реактивному магнетронному розпиленні металеві мішені в суміші аргону та кисню. У другій – використовують окиснення пористих наносистем металів в атмосфері повітря зі збереженням вихідної морфології неокиснених зразків.

Третій розділ «Етапи нуклеації та подальшого структуроутворення конденсатів із нанорозмірними елементами за умов близько-рівноважної стаціонарної конденсації». *Підрозділ 3.1* присвячений вивченню етапу нуклеації металів за умови Фольмера–Вебера та використання надслабких

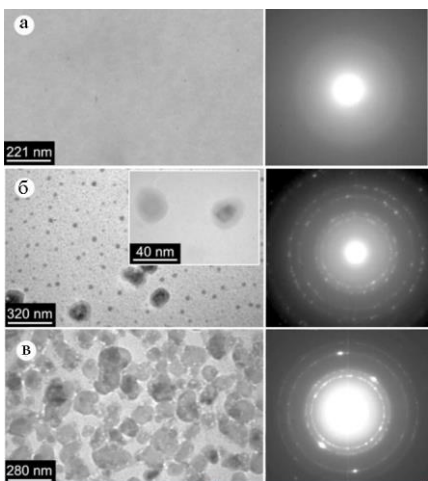


Рисунок 3 – Результати електронографічних досліджень етапів нуклеації конденсатів Al, одержаних на відколах (001) KCl за умов $T_c = 553$ К, $P_{Ar} = 8$ Па і $P_w = 16$ Вт (час осадження: а – 0,05 год; б – 0,28 год; в – 0,38 год)

поданий на рисунку 3. Водночас визначальну роль у формуванні пористих наносистем відіграють процеси, пов'язані з переорієнтацією конденсованого потоку в області первинних скупчень кристалічних кластерів, а також із гомогенною нуклеацією в місцях їх зрощування за відсутності класичного варіанту коалесценції.

Підрозділ 3.2 присвячений дослідженню структуроутворення пористих конденсатів Zn із нанорозмірними структурними елементами під час конденсації речовини поблизу рівноваги. Під час одержання конденсатів Zn із використанням пристрою, схематичне зображення якого подано на рис. 1 б, встановлено існування трьох зон технологічних параметрів, у межах яких зміна

осаджуваних потоків на вакуумні відколи монокристалів KCl та ізотропні скляні підкладки. Водночас для одержання надслабких потоків конденсованої речовини, та додаткової дії плазми на ростоу поверхню використаний незбалансований магнетрон за малих потужностей розряду (~8–50 Вт) та підвищених тисків високоочищеного Ag (~5–8 Па). Установлено, що загальновідомі механізми щодо нуклеації конденсатів за умови високих відносних пересичень істотно відрізняються від механізмів нуклеації конденсатів за умов, близьких до рівноваги. До останніх необхідно віднести експериментально встановлений ріст метастабільної аморфної фази на відколах KCl (рис. 3), яка за певної товщини локальних ділянок конденсату переходить у кристалічний стан. Подібний варіант переходу від метастабільної аморфної фази до зародження кристалічних включень на прикладі нуклеації конденсатів Al

потужності розряду розпилювача й тиску високочистого робочого газу (Ar) не приводить до зміни структурно-морфологічних характеристик конденсатів. Найбільш перспективні структури цинку з морфологією у вигляді тривимірних мереж із нанониток були одержані за умов використання технологічних параметрів першої зони. На рисунку 4 подані результати досліджень структурно-морфологічних характеристик та фазового складу найбільш типових конденсатів цинку, що одержані в першій зоні змін технологічних параметрів.

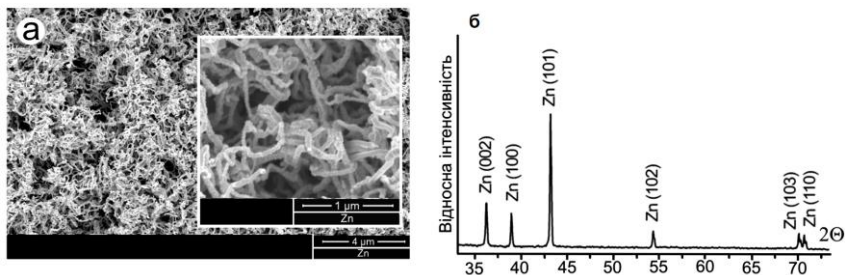


Рисунок 4 – Результати досліджень наносистем цинку: **а** – РЕМ-зображення морфології конденсатів цинку, одержаних під час використання технологічних параметрів першої зони ($P_{Ar} = 12$ Па і $P_w = 29$ Вт); **б** – рентенограма

На відміну від раніше використаних технологій у роботі запропоновано більш універсальний підхід переведення речовини в пароподібний стан, тобто іонне розпилення з використанням незбалансованих магнетронів. Такий технологічний підхід також дозволяє формувати стаціонарні гранично малі потоки та діяти на ростову поверхню плазмою, що є передумовою для одержання наносистем металів поблизу термодинамічної рівноваги. У *третьому та четвертому підрозділах* під час використання незбалансованих магнетронів одержані тривимірні наносистеми Ni та Cr. На початковому етапі, конденсати побудовані на основі слабозв'язаних один з одним структурних елементів (рис. 5 а, в). Водночас на заключному етапі довготривалої конденсації відбувається перехід до формування системи віскерів (рис. 5 б, г).

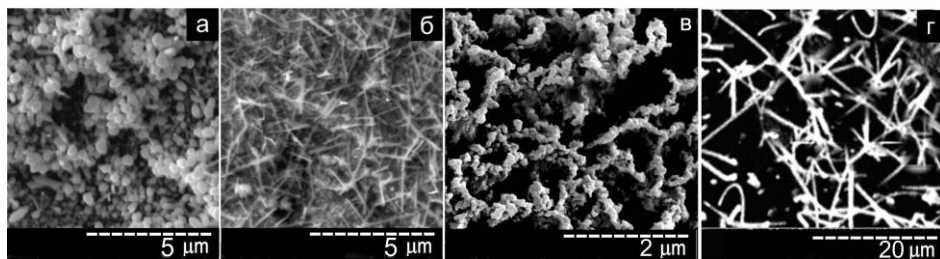


Рисунок 5 – РЕМ-зображення етапів росту: **а, б** – конденсатів Ni, сформованих за $T_c = 620$ К, $P_{Ar} = 2,7-4,9$ Па і $P_w = 3,8$ Вт (**а** – $t_c = 4$ год; **б** – $t_c = 5$ год); **в, г** – конденсатів Cr, одержаних за $T_c = 690$ К, $P_w = 5,4$ Вт (**в** – $P_{Ar} = 16$ Па, $t_c = 1$ год; **г** – $P_{Ar} = 9,5$ Па, $t_c = 1,5$ год)

Також установлений значний вплив на конденсатів Cr підведеного до ростової поверхні від'ємного зміщення на рівні 130 В. На підставі РЕМ-досліджень установлено, що за технологічних умов $T_c = 693$ К, $P_w = 5,4$ Вт, $P_{Ar} = 5$ Па та $U_s = 130$ В одержані конденсати хрому, що складаються із слабозв'язаних один з одним тригранних пірамід (рис. 6 а). РЕМ-дослідження структури перерізу (рис. 6 б) свідчать про морфологію у вигляді слабозв'язаних один з одним ниткоподібних кристалів, орієнтованих перпендикулярно до поверхні підкладки, габітуси яких базуються на площинах, споріднених із (100) і (111). У конденсатах, одержаних упродовж восьми годин, установлена наявність текстури росту, за якої (111) Cr \parallel (100) KCl.

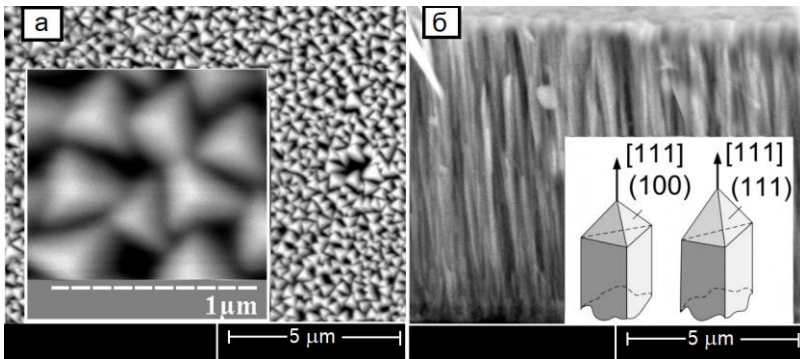


Рисунок 6 – Результати РЕМ-досліджень структури конденсатів Cr, одержаних упродовж 8 годин за наявності негативного зміщення 130 В (**а** – вигляд ростової поверхні; **б** – переріз конденсату)

У підрозділі 3.5 викладена математична модель, із використанням якої залежно від розмірів зон дифузійного захоплення адатомів навколо нанокристалів Си встановлені зміни відносного пересичення осаджуваної пари. Водночас показано, що коефіцієнт конденсації за наднизьких пересичень визначається співвідношенням

$$m(t) = \frac{(1-k_1)J_s(t) - k_1J_R(1+k_1) \pm \sqrt{D}}{2k_1J_R(1-k_1)(1-F(t))}, \quad (1)$$

де $D = (k_1(1+k_1)J_R - (1-k_1)J_s(t))^2 + 4k_1^2(1-k_1)J_RJ_s(t)$; J_R – потік розпиленої речовини; J_s – потік пари, що переходить в сконденсований стан; k_1 – коефіцієнт розсіювання розпиленних атомів у плазмі; $F(t)$ – залежна від часу швидкість конденсації. При цьому на основі співвідношення

$$\xi(t) = \frac{m(t)}{1-m(t)} \quad (2)$$

установлено, що значення відносного пересичення ζ осаджуваної пари залежно від розмірів зони дифузійного захоплення атомів змінюється в межах від 0,06 до 0,1.

У роботі запропонований принципово новий технологічний підхід до процесу отримання впорядкованих нанострівців металів (на прикладі Zn та Ni), поєднавши конденсацію іонно-розпиленої речовини за умов, близьких до рівноваги, з використанням наномембран анодно-окисненого алюмінію як шаблону. Розроблений підхід дозволяє реалізувати конденсацію речовини всередині пор АОА (рис. 7а) і, як наслідок, формувати впорядковані наноструктури металів (рис. 7 б, в, г) на поверхні як електропровідних, так і діелектричних підкладок.

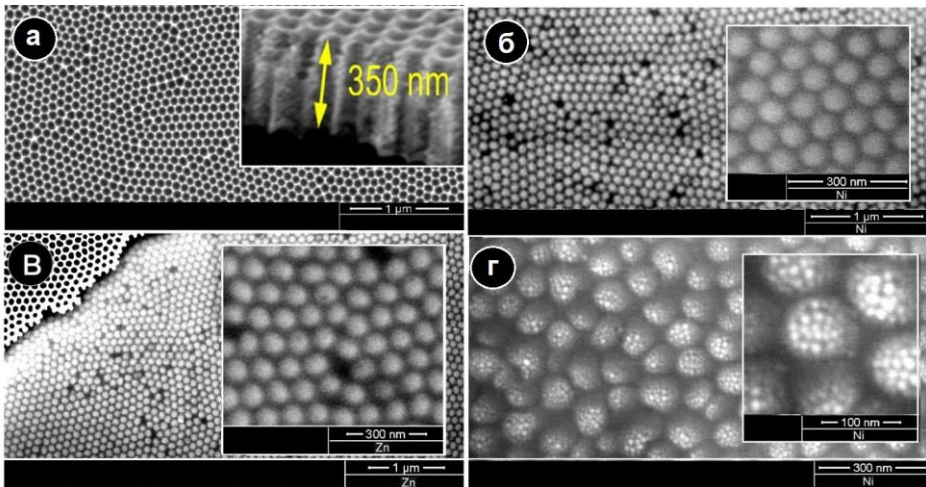


Рисунок 7 – Результати РЕМ-досліджень: **а** – мембрана АОА вигляд зверху та поперечний переріз (вставка); **б** – впорядковані наносистеми Ni; **в** – впорядковані наносистеми Zn; **г** – наносистеми Ni, одержані за допомогою мембран АОА з розмірами пор 50 і 70 нм

У підрозділі 3.6 під час конденсації нікелю всередину пор АОА діаметром 50–70 нм, були одержані впорядковані нанокластери нікелю, які, у свою чергу, складаються зі слабозв'язаних один з одним нанокристалів розмірами від 5 нм до 22 нм (рис. 7 г). Підрозділ 3.7 присвячений структуроутворенню наносистем цинку при використанні мембран АОА як шаблону. За технологічних умов $T_c = 423$ К, $P_{Ar} = 1,5$ Па $t_c = 0,6$ год отримані впорядковані нанострівці цинку (рис. 7 в).

У четвертому розділі «Закономірності формування мікро- та наносистем Си під час використання CVD-технології» викладені результати дослідження процесів формування наносистем Си за допомогою технології хімічного осадження з газової фази. Як прекурсор міді використовували хлорид міді $CuCl_2$ за наявності азотно-водневої суміші. У цьому разі, конденсація міді за

умов, близьких до рівноваги, визначається приблизно однаковими за ймовірністю прямими та зворотними хімічними реакціями:



Отже, на відміну від системи плазма–конденсат, у цьому разі активним середовищем є хімічна взаємодія сконденсованих атомів міді з хлором або HCl. За різних температурних режимів зон розігрівання реактора на полірованих і шорстких поверхнях кремнієвих підкладок одержані наносистеми Cu, що мають широкий спектр структурно-морфологічних характеристик. Так, на шорстких підкладках Si були одержані пористі структури, що складаються з слабозв'язаних між собою кристалів (рис. 8 а).

Також до важливих результатів необхідно віднести структуроутворення наносистем Cu за умови, якщо три зони реактора мають температуру $T_1 = T_2 = T_c = 603 \text{ K}$. Установлено, що за цих технологічних умов формується конденсат у вигляді накопичення віскерів діаметром 80–100 нм, що пов'язані між собою додатково сконденсованою міддю (рис. 8 б).

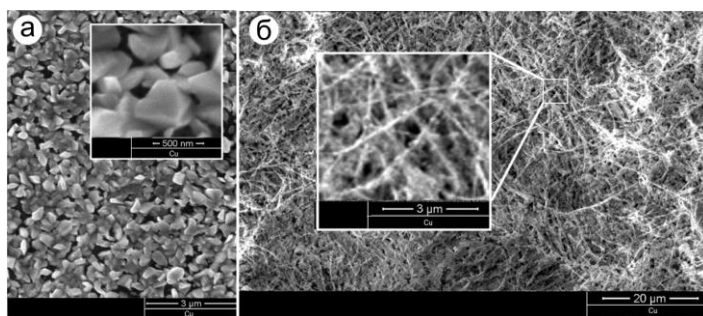


Рисунок 8 – РЕМ-дослідження конденсатів Cu, одержаних на шорсткій поверхні Si: **а** – за $T_1 = T_2 = 593 \text{ K}$, $T_c = 773 \text{ K}$ і $t_c = 2$ год; **б** – $T_1 = T_2 = T_c = 603 \text{ K}$ і $t_c = 2$ год

Водночас до найбільш важливих експериментальних результатів потрібно віднести одержання на полірованих підкладках Si моношарів шароподібних нанокристалів Cu з малим розкидом за розмірами, що є наслідком дозрівання за Оствальдом за наднизьких відносних пересичень осаджуваної пари (рис. 9). Маючи на увазі зазначені вище особливості розподілу кристалів за розмірами, а також довготривалість технологічного процесу формування наносистеми, поданої на рисунку 9, можна говорити про визначальну роль в усередненні структурних елементів наносистем дозрівання за Оствальдом.

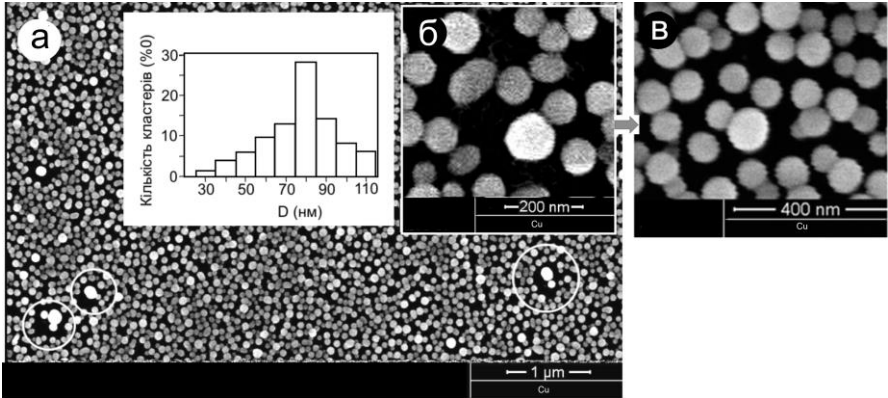


Рисунок 9 – РЕМ-дослідження наносистем Cu, одержаних на полірованих підкладках кремнію при $T_1 = T_2 = T_c = 473$ К і $t_c=2$ год: **а** – структура та розподіл нанокристалів за розмірами; **б** – перехід від огранованих до **в** – шароподібних кристалів

Так, швидкість зміни радіуса r нанокристала впродовж часу технологічного процесу за наявності Оствальдівського дозрівання можна подати в такому вигляді:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{\sigma \Omega_c^2 n_e D}{k_b T_c} \left(\frac{j_v}{j_w} \frac{r_c^3}{r^3} + 1 \right) \left(\frac{r}{r_c} - 1 \right), \quad (4)$$

де n_e – рівноважна концентрація атомів; Ω_c – об'єм одного сконденсованого атома; σ – питома поверхнева енергія кристала; D – коефіцієнт дифузії адатома по поверхні підкладки; j_w і j_v – відповідно матрична та дислокаційна складові дифузійних потоків адатомів; r_c – радіус критичного зародка.

Оскільки $r_c \sim 1/\zeta$, за умов малих значень ζ і відповідного виконання нерівності $r/r_c < 1$, найменші кристали розпадаються на атоми, що шляхом дифузії можуть переходити в більш стійкі і відповідно більші за величиною кристали. На рисунку 9 а виділені ділянки з найбільшими кристалами, що оточені кристалами значно меншого розміру та значною за площею зоною дифузійного захоплення адатомів, що підтверджує процес дозрівання за Оствальдом.

Порівняльний аналіз конденсатів Cu, що одержані за умов, близьких до рівноваги в системах хімічно активне середовище–конденсат і плазма–конденсат, свідчить про схожість їх структурно-морфологічних характеристик. Так, кожен із зазначених технологічних підходів дозволяє одержувати досить близькі до термодинамічної рівноваги умови конденсації і, як наслідок, перехід від атомно-гладкої до атомно-шорсткої ростової поверхні або від тангенціального росту огранованих кристалів до нормального росту кристалів кулястої форми (рис. 9 б, в). Цей факт свідчить про домінуючий вплив на процес структуроутворення наносистем наднизьких відносних пересичень осаджуваної

пари, а не типу активного середовища над ростою поверхнею. Дослідження елементного та фазового складів наносистем міді свідчить про незначний вміст у них кисню (~ 2 ат. %) та наявність ГЦК-ґратки Cu. Розраховані значення міжплощинних відстаней для конденсатів міді

Таблиця 1 – Табличні та експериментальні міжплощинні відстані для міді

hkl	Табличні дані			Cu, $T = 593$ К, $T_c = 773$ К, $t_c = 1,5$ год		
	d_{hkl} , нм	J, %	Фаза	d_{hkl} , нм	J, %	Фаза
	Cu			Cu		
111	0,2082	100	ГЦК	0,2080	100	ГЦК
200	0,1813	53	ГЦК	0,1811	60	ГЦК
220	0,1277	33	ГЦК	0,1274	35	ГЦК
311	0,1089	33	ГЦК	0,1085	23	ГЦК
222	0,1043	9	ГЦК	0,1042	10	ГЦК

У п'ятому розділі «Отримання та можливості практичного застосування пористих оксидів металів» розглянуті питання структуроутворення наносистем ZnO, ZnO/CuO і ZnO/NiO. У підрозділі 5.1 визначені оптимальні умови формування наносистем ZnO методом окиснення. Установлено, що підвищена швидкість початкового розігрівання (16–21 град./с) в атмосфері повітря наносистем Zn до температури подальшого їх повного окиснення за температури 623 К упродовж трьох годин відповідає найбільш оптимальним умовам збереження морфології вихідних структур та формуванню фрактально-перколяційних наносистем ZnO (рис. 10).

Підрозділ 5.2 присвячений вивченню особливостей зарядоперенесення в фрактально-перколяційних наносистемах ZnO, ZnO/CuO і ZnO/NiO та дослідженню їх сенсорних властивостей. Під час сенсорних досліджень пористих наносистем ZnO за умов концентрації водню в атмосфері повітря 3000 ppm одержаний відгук ~ 50 %. Водночас температура сенсора становила 523 К. Установлено, що відгук залежить від морфології наносистем ZnO і має максимальне значення для структури у вигляді мереж із пов'язаних між собою найбільш тонких нанониток (~ 70–140 нм).

Зміна характеру вольт-амперних характеристик наносистем ZnO на повітрі і за різних тисків залишкових газів у вакуумі та за температури 623 К залежить від швидкості зміни напруги, що узгоджується з наявністю в наносистемах RC-ланцюгів. На рисунку 11 представлені вольт-амперні характеристики наносистем ZnO/NiO при наявності в повітрі різних концентрацій $C_3H_8 + C_4H_{10}$, $CH_3-C(O)-CH_3$ або C_2H_5OH .

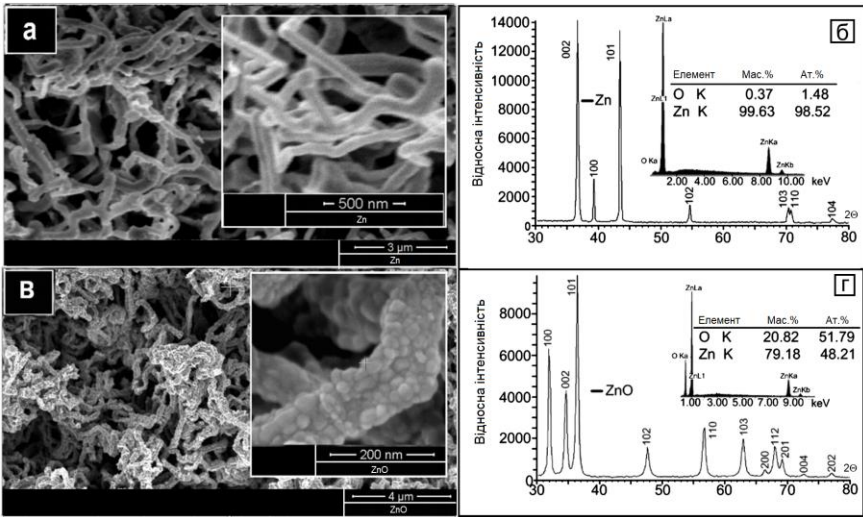


Рисунок 10 – Дослідження окиснення наносистем цинку: **а** – морфологія та **б** – фазовий і елементний склади наносистем Zn до окиснення; відповідні **в** – морфологія і **г** – фазовий та елементний склади наносистем після окиснення

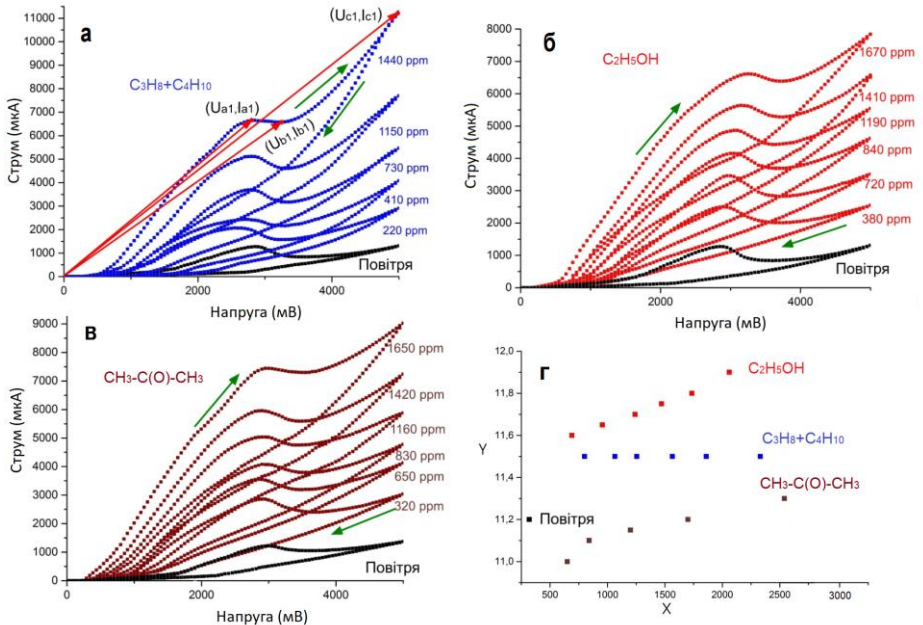


Рисунок 11 – Вольт-амперні характеристики за наявності в повітрі різних концентрацій: **а** – $\text{C}_3\text{H}_8+\text{C}_4\text{H}_{10}$; **б** – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; **в** – $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$; **г** – результати математичного оброблення ВАХ

ВАХ в цифровому варіанті представляють собою масиви чисел, у яких є інформація про наявність того чи іншого відновлювального газу, що є важливим кроком у підвищенні селективності сенсора в розпізнаванні реагенту. Так, математичне оброблення одержаної інформації щодо різних реагентів за допомогою співвідношень (5) дозволяє визначати природу реагентів, а також їх концентрацію в атмосфері повітря (рис. 11 г):

$$\begin{aligned} X &= (U_{ai} + U_{bi} + U_{ci})/10, \\ Y &= (I_{ai} + I_{bi} + I_{ci})/1000, \end{aligned} \quad (5)$$

тут U_{ai} , U_{bi} , U_{ci} – координати максимумів та мінімумів на ВАХ.

На основі аналізу змін в характері ВАХ фрактально-перколяційних наносистем ZnO, ZnO/CuO і ZnO/NiO показана принципова можливість розпізнавання таких реагентів в атмосфері повітря, як CO₂, C₃H₈+C₄H₁₀ (LPG), CH₃-C(O)-CH₃, CH₄ або C₂H₅OH, що можна пояснити наявністю в наносистемах RC-ланцюгів та під'єднанням до зарядоперенесення різних кластерів наносистем.

У підрозділі 5.3 досліджена дія лазерного випромінювання на залежності струм–напруга наносистем ZnO і ZnO/CuO. Як показали дослідження, дія на наносистеми ZnO і ZnO/CuO лазерного випромінювання зеленого або червоного діапазону довжин хвиль не призводить до змін їх провідності. Водночас дія лазерного випромінювання з довжиною хвилі у фіолетовому діапазоні приводить до істотних змін як опору наносистеми ZnO і ZnO/CuO загалом, так і характеру залежностей струм–напруга. На рисунку 12 наведені залежності струм–напруга в наносистемах ZnO і ZnO/CuO за дії лазерного випромінювання та різних швидкостей зміни напруги w , а також залежності, що показують зміну з часом ВАХ після припинення дії лазерного випромінювання на наносистему.

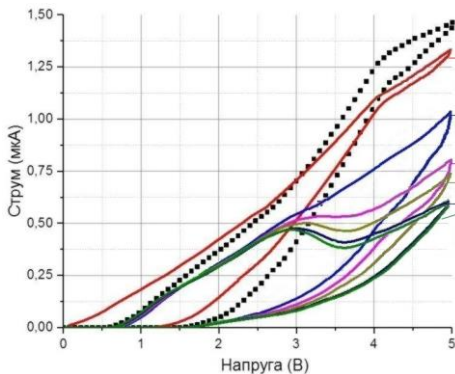


Рисунок 12 – ВАХ наносистем ZnO і ZnO/CuO в повітряній атмосфері при дії фіолетового лазерного випромінювання (1 – ZnO, $w=107$ мВ/с; 2 – ZnO, $w=13,5$ мВ/с; 3 – ZnO/CuO, $w=13,5$ мВ/с; 4 і 5 – ВАХ для ZnO/CuO при припиненні дії лазерного випромінювання, $w=13,5$ мВ/с; 6 – ВАХ для ZnO, $w=13,5$ мВ/с)

На базі фрактально-перколяційних наносистем ZnO, ZnO/CuO і ZnO/NiO й аналізу ВАХ створені та запатентовані універсальні сенсори, що можуть бути використані для розпізнавання в атмосфері повітря різних газових реагентів, а також для вимірювання температури, вакууму та встановлення дії оптичного фіолетового випромінювання.

У *підрозділі 5.4* визначені можливості практичного використання наносистем ZnO/NiO в якості електродів літій-іонних, які можуть бути основою для подальших досліджень.

У **шостому розділі «Механізми структуроутворення та фізичні властивості покриттів на основі багатокомпонентних карбідів отриманих за умов, близьких до рівноваги»** на основі розроблених та запатентованих іонних розпилювачів поданий новий технологічний підхід отримання багатокомпонентних або багатокомпонентних і водночас багаточарових покриттів, що можуть формуватися як на внутрішніх поверхнях труб малих діаметрів (~ 40 мм, рис. 2 а), так і на плоских підкладках (рис. 2 б). При цьому умови близько-рівноважної конденсації визначалися температурою підкладки (за незмінних інших технологічних параметрів), вище від якої швидкість нарощування конденсату істотно зменшувалася. Основна мета *підрозділу 6.1* полягала в установленні відмінностей в структуроутворенні наносистем під час переходу від однокомпонентної до багатокомпонентної конденсації слабко пересиченої пари за умов, наближених до рівноваги.

Підрозділ 6.2. присвячено формуванню та фізичним властивостям покриттів на основі Cr, Co, Ni, W, Ta, Hf, Zr, Ti та C. На рисунку 13 наведені фото працюючого розпилювача та схематичне зображення складеного з різних металів та графіту розпилювального стрижня в трубі (1-6 – підкладки; 7 – стрижень; 8 – нагрівник підкладок; 9 – труба); **в** – залежність елементного складу конденсатів від положення підкладки

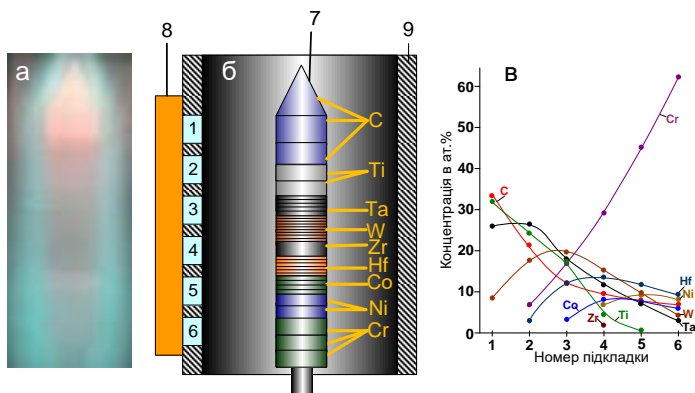


Рисунок 13: **а** – фото працюючого розпилювача; **б** – схематичне зображення складеного з різних металів та графіту розпилювального стрижня в трубі (1-6 – підкладки; 7 – стрижень; 8 – нагрівник підкладок; 9 – труба); **в** – залежність елементного складу конденсатів від положення підкладки

У цьому разі, на підкладках 1-6 формувалися різні за елементним складом конденсати, елементний склад яких визначався розподілом елементів у розпилювальному стрижні. На підкладках із лабораторного скла отримували покриття товщиною 3,8 мкм, окремо для ПЕМ-досліджень були отримані півки на свіжих відколках КСІ товщиною 60–80 нм. При цьому температура підкладок

складала 503–533 К, а потужність розряду розпилювача 330 Вт. На основі енерго-дисперсійних рентгенівських досліджень установлена залежність елементного складу конденсатів від положення підкладки (рис. 13 в). До того ж установлено, що на підкладках із найбільшим вмістом Cr відповідно до цього елемента формується ОЦК-фаза, а перехід до покриттів із підвищеним вмістом вуглецю супроводжується формуванням однорідної за структурно-морфологічними характеристиками аморфної фази (рис. 14) з підвищеною мікротвердістю (~ 17 ГПа для покриття $(\text{CrWTaHfTi})\text{C}_{0,22}$).

Подальші комплексні дослідження структурно-морфологічних характеристик, елементного складу та фазового стану покриттів, отриманих під час розпилювання стрижнів з інших елементів, показали, що покриття з наближеними до еквіатомних елементними складами формуються у вигляді фази, близької до аморфної. Поряд із цим покриття з високим вмістом хрому (62 ат. %) мають в своєму складі відповідну до цього елемента ОЦК-гратку, а покриття, в складі яких переважають вуглець і титан, очікувано мають у своєму складі ГЦК-гратку TiC.

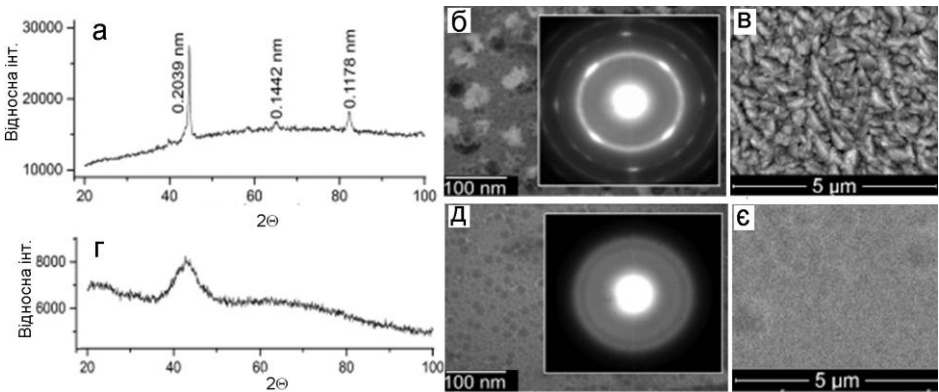


Рисунок 14: а – рентгенограма, б – електронорама та мікроструктура, в – РЕМ-зображення морфології поверхні конденсатів підкладки б; г – рентгенограма, д – та результати ПЕМ- і РЕМ-досліджень конденсатів підкладки 1

Зазвичай покриття із зазначеними ГЦК- і ОЦК-гратками мають полікристалічну дрібнодисперсну будову з розмірами зерен, що не перевищують 20 нм. Водночас установлено, що мікротвердість покриттів визначається як морфологією поверхні або її пористістю, так і елементним складом. При цьому основний вклад в підвищення мікротвердості до 17 ГПа в покриттях $(\text{CrWTaHfTi})\text{C}_{0,22}$ вносить збільшення концентрації вуглецю.

Підрозділ 6.3 присвячено отриманню та дослідженню фізичних властивостей покриттів на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al, V та C. Як і в попередньому підрозділі, формування покриттів відбувалося шляхом розпилення стрижня, складеного з шайб відповідних матеріалів. У порівнянні з

попереднім експериментом, усі покриття мають в своєму складі більший вміст вуглецю, що визначається підвищеною кількістю вуглецевої складової в стрижні. Найбільш значна кількість вуглецю спостерігається в покриттях, сформованих на підкладках під номером 1 (~ 55 ат. %). Використання сплаву ВТ6 в якості складової стрижня дозволило отримати покриття на підкладках під номером 1, що мають в своєму складі незначну кількість Al (~ 2,6 ат. %). Покриття, що сконденсовані на підкладках 6 і мають в своєму складі Hf, Ti, Cr та ~22 ат.% C, а також незначну кількість W і Mo, характеризуються в цій серії експериментів максимальним значенням мікротвердості (~21 ГПа).

У підрозділ 6.4 досліджено закономірності структуроутворення покриттів на основі W, Ta, Hf, Ti, Cr, Zr та C з градієнтною зміною концентрації складових. Уперше показані функціональні можливості принципово нового розпилювача пакета пластин (рис. 2 б). Так, під час розпилювання пакета пластин, схематичне зображення яких наведено на рисунку 15 а, б та переміщення підкладки з положення 1 у положення 2, отримані багат шарові й водночас багатоконцентні покриття (див. розподіл елементів у покритті рис. 15 в).

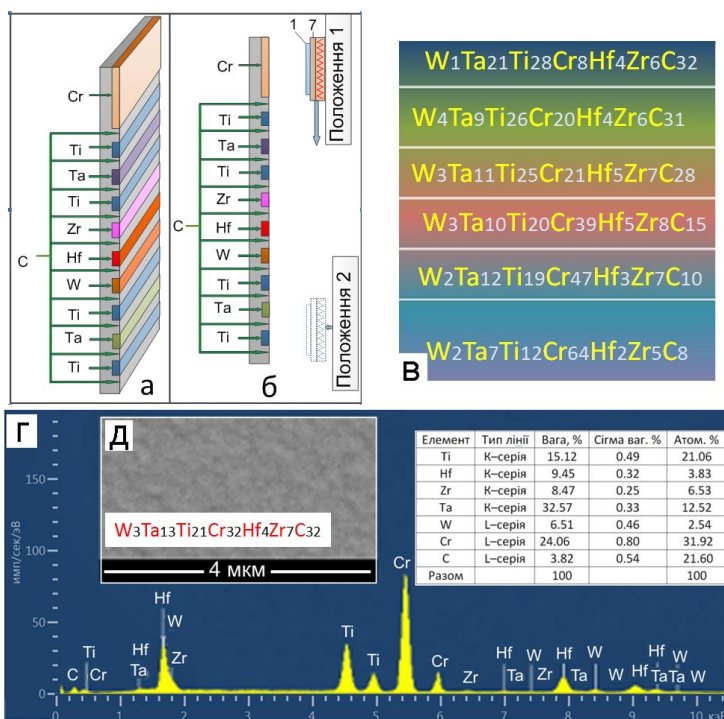


Рисунок 15: **а, б** – схематичне зображення складеної з різних матеріалів мішені; **в** – розподіл хімічних елементів у покритті, отриманого під час переміщення підкладки з положення 1 у положення 2 (див. позицію б); **г** – результати досліджень елементного аналізу; **д** – РЕМ-дослідження морфології поверхні

Водночас тиск очищеного робочого газу становив 3 Па, а потужність розряду розпилювача – 60 Вт. Інтегральний елементний склад покриттів та морфологія поверхні наведені на рисунку 15 г, д. Маючи на увазі відому на цей час інформацію щодо радіаційної стійкості покриттів, а також зважаючи на мікротвердість ($\sim 25\div 27$ ГПа) та розподіл елементного складу за товщиною в отриманих на ситалі багат шарових градієнтних композитів, можна прогнозувати можливість використання останніх як конструкційних матеріалів атомної енергетики. Водночас на відміну від структуроутворення пористих однокомпонентних систем за конденсації багатоконпонентної пари в умовах, близьких до термодинамічної рівноваги, закріплення адатомів відбувається на активних центрах, щільність яких на ростовій поверхні має підвищене значення.

Зважаючи на те, що за умов конденсації поблизу рівноваги довжина дифузійного переміщення адатомів має малі значення ($\sim 0,9$ нм), а закріплення адатомів на ростовій поверхні відбувається за умови реалізації останніми максимально міцних хімічних зв'язків, отримані за цих умов конденсати мають високу конфігураційну ентропію змішування компонентів. Водночас просторово-розподілена селективність структуроутворення конденсатів відсутня, а можливий розмір кристалічних включень у межах кількох нанометрів.

ВИСНОВКИ

Проведене у дисертаційній роботі комплексне дослідження дало можливість здійснити подальший експериментальний і теоретичний розвиток наукового напрямку «Фізичні основи, фазо- та структуроутворення наноструктурованих конденсатів однокомпонентних та багатоконпонентних систем за умов їх формування поблизу термодинамічної рівноваги». Значний обсяг експериментального матеріалу розширює уявлення про поагомне «будівництво» різних за архітектурою наносистем. Важливий крок зроблений у напрямку досліджень систем повної самоорганізації нанотехнологічного процесу на основі пристроїв, у яких поєднується магнетронний ефект з ефектом порожнистого катода. У результаті виконання роботи були зроблені такі узагальнюючі висновки:

1. Під час використання накопичувальної системи плазма–конденсат були отримані відтворювані за структурно-морфологічними характеристиками тривимірні пористі конденсати Zn у вигляді слабозв'язаних між собою нанониток, видовжених структурних фрагментів або об'ємних нанокристалів. Водночас дослідження фазового та елементного складів отриманих наносистем вказують на їх відповідність бездомішковому цинку.

2. Під час використання технології хімічного осадження з газової фази і розкладанні сполуки CuCl_2 за наявності водню вперше отримані моношари округлих нанокристалів Cu із вузьким розкидом за розмірами. Створена математична модель, із використанням якої залежно від розмірів зон дифузійного захоплення адатомів навколо нанокристалів Cu установлені значення відносного пересичення осаджуваної пари в межах від 0,06 до 0,1, що є

передумовою переходу від огранованих нанокристалів до їх округлої форми з одночасним усередненням розмірів останніх завдяки дозріванню за Оствальдом.

3. Уперше встановлені спільні структурно-морфологічні характеристики конденсатів Cu , отриманих за умов використання систем плазма–конденсат або хімічно активне середовище–конденсат. Проведений порівняльний аналіз свідчить про домінуючий вплив на процес структуроутворення наносистем наднизьких відносних пересичень осаджуваної пари, а природа фізичного чи хімічного активного середовища, що діє на ростову поверхню, і тим самим знижує енергію десорбції адатомів до ефективного значення, істотно не впливає на процес структуроутворення наносистем.

4. За допомогою розробленого і запатентованого пристрою на основі магнетронного розпилювача, системи трубок та за умови градієнта температури в напрямку зміни товщини наномембрани АОА отримані впорядковані системи кластерів Zn і Ni на підкладках, що можуть мати як електропровідні, так і діелектричні властивості. Водночас за допомогою АСМ та РЕМ встановлено, що кластери Ni складаються зі слабозв'язаних між собою округлих нанокристалів з розмірами $\sim 5\text{--}20$ нм.

5. Уперше встановлено, що під час переходу від малої ($\sim 0,27\text{--}0,35$ град./с) до підвищеної ($\sim 16\text{--}21$ град./с) швидкості початкового розігрівання наносистем Zn до температури подальшого повного їх окиснення в атмосфері повітря за температури 623 К відбувається зменшення дифузійного переміщення атомів Zn за рахунок швидкого окиснення поверхні нанониток. Унаслідок зазначених процесів відбувається перехід до наносистем, морфологічні характеристики яких значною мірою відповідають вихідній морфології наносистем Zn , а фазовий стан і елементний склад відповідають бездомішквій сполуці ZnO . Водночас показано, що електропровідність наносистем ZnO визначається їх фрактально-перколяційними властивостями.

6. Установлено, що чутливість сенсора на основі наносистем ZnO за температури 523 К до наявності водню в атмосфері повітря на рівні 3000 ppm перевищує 50 % і має максимальне значення для структур із найбільш тонкими нанонитками ($\sim 70\text{--}140$ нм). До того ж час відновлення електропровідності сенсора після відведення водню зменшується під час переходу до структури з більш товстими нитками і в подальшому до об'ємних слабозв'язаних між собою нанокристалів.

7. Уперше встановлено, що зміна характеру ВАХ у фрактально-перколяційних наносистемах ZnO за температури 623 К залежно від тиску атмосфери повітря в межах від 3 Па до 170 Па та швидкості зміни напруги пояснюється наявністю в наносистемах RC -ланцюгів, характеристики яких визначаються кількістю адсорбованого кисню. Водночас електричну рушійну силу заряджених мікроконденсаторів можна «законсервувати» за умови початкового перебування наносистеми ZnO у вакуумі за підвищеної температури (~ 623 К) і підведеної до наносистеми зовнішньої напруги та подальшого поступового підвищення тиску повітря до атмосферного і зниження температури наносистем до кімнатної.

8. Уперше на основі змін характеру ВАХ у фрактально-перколяційних

наносистемах ZnO, ZnO/CuO і ZnO/NiO розроблені і запатентовані універсальні сенсори, що можуть розпізнавати дію таких реагентів, як CO₂, C₃H₈ + C₄H₁₀, CH₃-C(O)-CH₃, CH₄ та C₂H₅OH, а також визначати тиск атмосфери повітря та розпізнавати дію оптичного фіолетового випромінювання. Водночас зміни характеру ВАХ за дії різних чинників на фрактально-перколяційні наносистеми пояснюються під'єднанням до зарядоперенесення їх різних частин.

9. Під час використання розроблених та запатентованих нових за принципом роботи іонних розпилювачів із рівномірним розподілом зони ерозії за значною за площею і складеною з різних металів та графіту мішені вперше отримані багатокомпонентні конденсати за умов конденсації, близьких до рівноваги та встановлені такі особливості їх структуроутворення:

- за умови збільшення вуглецевої складової до 22 ат. % в отриманих покриттях на основі Cr, Co, Ni, W, Ta, Hf, Zr, Ti та C відбувається формування однорідної за структурно-морфологічними характеристиками аморфної фази з підвищеною мікротвердістю (~ 17 ГПа), а при збільшенні концентрації Cr до 64 ат. % в конденсатах присутня ОЦК решітка з відповідними до цього металу параметрами;

- при отриманні покриттів на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, сплаву ВТ6 і С з концентрацією вуглецю 41–55 ат. % і титану 34–37 ат. % встановлено формування ГЦК-фази просторової групи Fm3m з близькими до сполуки TiC параметрами ґратки, а за збільшення в покриттях концентрації таких металів, як Ta, Hf, Ti, Mo, Cr та W, спостерігається процес структурного розупорядкування, що закінчується поступовим переходом до аморфного стану;

- встановлено, що під час переходу від покриттів із приблизно еквіатомним багатоелементним складом до покриттів, в яких одна з компонентів є істотно домінуючою (~ 50–60 ат. %) відбувається відповідний перехід від гладкої до розвиненої ростової поверхні одночасно з переходом від аморфного стану до полікристалічного з розмірами зерен до 20 нм;

- на відміну від однокомпонентних конденсатів у вигляді пористих наносистем, за конденсації багатокомпонентної пари за умов, наближених до термодинамічної рівноваги, закріплення адатомів відбувається на активних центрах значно більшої поверхневої концентрації. Водночас мала довжина дифузійного переміщення адатомів (~ 0,9 нм) і їх закріплення на ростовій поверхні з реалізацією максимально міцних хімічних зв'язків забезпечують високу конфігураційну ентропію змішування компонентів, що за наявності вуглецевої складової є передумовою формування аморфних або наноструктурованих ГЦК фаз із мікротвердістю покриттів на основі W, Ta, Ti, Cr, Hf, Zr та С до 28 ГПа.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Perekrestov V. I., Latyshev V. M., **Korniyushchenko A. S.**, Davidenko T. A. Production of carbon nanostructures under stationary quasi-equilibrium condensation

during magnetron sputtering // Instruments and Experimental Techniques. 2013. № 56 (6). P. 736–740.

2. Latyshev V. M., **Kornyushchenko A. S.**, Perekrestov V. I. Preparation of Zn nanosystems and some peculiarities of their oxidation // Journal of nano- and electronical physics. 2014. № 6 (4). P. 04023–1–4.

3. Perekrestov V. I., **Kornyushchenko A. S.**, Nayalich V. V. Formation of chromium layers under Volmer–Weber conditions at critically small supersaturations // Solid State Sciences. 2014. № 33. P. 12–18.

4. **Kornyushchenko A. S.** Formation of AlN layers at magnetron sputtering of aluminum in Ar + N₂ gas mixture // Journal of nano- and electronical physics. 2014. № 6 (2). P. 02017–1–5.

5. Perekrestov V. I., **Kornyushchenko A. S.**, Kosminska Y. O., Wilde G., Ostendorp S., Winkler N. Formation of porous nickel nanosystems using alumina membranes as templates for deposition // Materials Letters. 2015. № 153 (15). P. 171–174.

6. Perekrestov V. I., **Kornyushchenko A. S.**, Kosminska Y. O., Wilde G., Ostendorp S., Winkler N. Formation of porous low-dimensional nickel systems during near equilibrium condensation in ultrapure inert environment // Applied Surface Science. 2014. № 316. P. 155–162.

7. Perekrestov V. I., **Kornyushchenko A. S.**, Latyshev V. M., Ostendorp S., Wilde G. Formation of porous zinc nanostructures during self-organization of critically small steady-state supersaturations // Physica Status Solidi B. 2015. № 252 (2). P. 397–403.

8. Perekrestov V. I., **Kornyushchenko A. S.**, Zahaiko I. V. Formation of silicon carbide films by magnetron sputtering of compound carbon-silicon target // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2015. №7 (2). P. 02016–1–5.

9. **Kornyushchenko A. S.**, Natalich V. V., Perekrestov V. I. Formation of copper porous structures under near-equilibrium chemical vapor deposition // Journal of Crystal Growth. 2016. № 442. P. 68–74.

10. **Kornyushchenko A.S.**, Jayatissa A. H., Natalich V. V., Perekrestov V. I. Two step technology for porous ZnO nanosystem formation for potential use in hydrogen gas sensors // Thin Solid Films. 2016. № 604. P. 48–54.

11. Latyshev V. M., Berestok T. O., Opanasyuk A. S., **Kornyushchenko A. S.**, Perekrestov V. I. Nanostructured ZnO films for potential use in LPG gas sensors // Solid State Sciences. 2017. № 67. P. 109–113.

12. Latyshev V. M., Perekrestov V. I., **Kornyushchenko A. S.**, Zahaiko I. V. Formation of porous zinc nanosystems using direct and reverse flows of DC magnetron sputtering // Functional Materials. 2017. № 24 (1). P.154–161.

13. **Kornyushchenko A. S.**, Perekrestov V. I., Natalich V. V., Zagaiko I. V. Zinc-nanosystem-structure formation using anodic-oxidized aluminum membranes // Technical Physics Letters. 2017. № 43 (2). P. 227–230.

14. **Kornyushchenko A. S.**, Rybalko Y. O., Perekrestov V. I. Regularities of structural and morphological changes of nanosystems based on Zn condensates at their oxidation in air atmosphere // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2018. №10 (6). P. 00021–1–4.

15. **Kornyushchenko A. S.**, Natalich V. V., Perekrestov V. I., Kosminska Y. O. Obtaining, structure and sensory properties of fractal-percolation ZnO nanosystems // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. № 10 (1). P. 06021–1-4.

16. **Корнющенко Г. С.**, Наталіч В. В., Перекрестов В. І. Отримання, структурно-морфологічні характеристики та сенсорні властивості наносистем ZnO/CuO // *Металофізика та новітні технології*. 2019. № 41 (7). С. 953–963.

17. Космінська Ю. О., Перекрестов В. І., **Корнющенко Г. С.** Розрахунок розподілу елементного складу багатокомпонентних металевих покриттів на внутрішній поверхні труб малого діаметра // *Металофізика та новітні технології*. 2019. № 41 (6). С. 733–749.

18. Perekrestov V. I., Latyshev V. M., **Kornyushchenko A. S.**, Kosminska Y. O. Formation, charge transfer, structural and morphological characteristics of ZnO fractal-percolation nanosystems // *Journal of Electronic Materials*. 2019. № 48 (5). P. 2788–2793.

19. Perekrestov V. I., Kosminska Y. O., **Kornyushchenko A. S.**, Gannych Y. V., Gedeon O. Formation and physical properties of multicomponent coatings sputter-deposited from Co-Cr-Ni-Ti-Zr-Hf-Ta-W-C segment target // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. № 12. P. 01005–1-4.

20. Perekrestov V. I., Kosminska Y. O., Gannych Y. V., **Kornyushchenko A. S.** Regularities of structure formation and physical properties of multilayer composites based on W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al, and C // *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. № 21. P.347–354.

21. Kosminska Yu. O., **Kornyushchenko A. S.**, Gannych Yu. V., Perekrestov V. I. Obtaining and physical properties of coatings of multicomponent systems based on W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al and C // *Journal of Superhard Materials*. 2020. № 6. P. 30–38.

22. **Kornyushchenko A. S.**, Kosminska Yu. O., Shevchenko S. T., Wilde G., Perekrestov V. I. Structural, morphological and sensor properties of the fractal-percolation nanosystem ZnO/NiO // *Journal of Electronic Materials*. 2021. № 50. P. 2268–2276.

23. **Корнющенко Г. С.**, Космінська Ю. О., Шевченко С. Т., Наталіч В. В., Перекрестов В. І. Етапи нуклеації квазірівноважних конденсатів іонно розпилених атомів Cr, Zn, Cu, Si, Ag та Al // *Журнал нано- та електронної фізики*. 2021. № 13(2). С. 02034–1-6.

24. **Корнющенко Г. С.**, Шевченко С. Т., Наталіч В. В., Перекрестов В. І. Отримання та структурно-морфологічні характеристики поруватих наносистем Zn/ZnO та Zn/ZnO/NiO // *Металофізика та новітні технології*. 2021. № 43(5) P. 613–628.

25. **Корнющенко Г. С.**, Наталіч В. В., Шевченко С. Т., Перекрестов В. І. Фізико-технологічні передумови формування та структурно-морфологічні характеристики композитів C/Zn і C/Ni з вуглецевою турбостратною складовою // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2021. № 19(2). С. 375–389.

26. Перекрестов В. І., **Корнющенко Г. С.**, Наталіч В. В. Спосіб отримання конденсатів всередині нанопор анодно-окисленого алюмінію. Патент України на

Винахід 95509 UA, МПК H01L 21/20 (2006. 01). 95509 UA, МПК H01L 21/20 (2006.01) № u 2014 07832; заявл. 11.07.2014; опубл. 25.12.2014, бюл. №24. – 4 с.

27. Перекрестов В.І., **Корнющенко Г.С.** Спосіб очистки інертних газів від газоподібних домішок. Патент України на Винахід. Пат. 117407 UA, МПК B01D 53/04. заявл. 26.12.2016; опубл.25.07.2018, бюл. №14.

28. Перекрестов В.І., **Корнющенко Г.С.** Спосіб аналізу складу газових сумішей. Патент України на винахід. Пат. 120404 UA, МПК (2019.01) G01N 27/14 (2006.01) B82Y 15/00 G01N 33/00 заявл. 02.04.2018; опубл. 25.11.2019, бюл. No 22.

Наукові праці апробаційного характеру

29. Космінська Ю. О., Мокренко О. А., **Корнющенко А. С.**, Дьошин В. Б. Формування дво- та тривимірних наносистем металів шляхом квазірівноважної конденсації іонно-розпиленої речовини // Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології». Київ: Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова, 2011. с. 10.

30. Kosminska Yu. O., Mokrenko A. A., **Kornyushchenko A. S.**, Dyoshin V. B., Perekrestov V. I. Self-assembly of low-dimensional inorganic structures in vicinity to equilibrium during sputter deposition // International EAM conference «Geometry of Interfaces». Primosten, Croatia: FAU Erlangen-Nuremberg, 2011. p. 91.

31. Косминская Ю. А., **Корнющенко А. С.**, Латышев В. М. Эффект самоорганизации медных наночастиц на подложках KCl (001) при квазиравновесной конденсации // International Crimean Conference «Microwave and Telecommunication Technology». Sevastopol: Sevastopol National Technical University, 2012. P.663–664.

32. Космінська Ю. О., **Корнющенко А. С.**, Латышев В. М., Перекрестов В. І. Формування систем металевих нанокластерів незбалансованим магнетронним розпиленням // Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології». Одеса: Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2012. с. 143.

33. **Kornyushchenko A. S.**, Mokrenko A. A., Davydenko T. A. Formation of aluminium porous structures under conditions of quasi-equilibrium condensation // International Crimean Conference «Microwave and Telecommunication Technology». Sevastopol: Sevastopol National Technical University, 2012. P. 643–644.

34. Perekrestov V. I., **Kornyushchenko A. S.**, Mokrenko A. A. Formation of fractal nickel condensates in ultrapure inert medium // International Crimean Conference «Microwave and Telecommunication Technology». Sevastopol: Sevastopol National Technical University, 2012. P. 671–672.

35. Sukhodub L. F., Perekrestov V. I., **Kornyushchenko A. S.**, Kosminska Yu. A. Metal and calcium-phosphate nanoparticles for biomedical applications // International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties». Alushta: Sumy State University, 2012. P. 02NFC09(1-2).

36. Perekrestov V. I., Latyshev V. M., **Kornyushchenko A. S.** Two-stage technology of ZnO nanosystems formation // International Crimean Conference «Microwave and Telecommunication Technology», Sevastopol: Sevastopol National Technical University, 2013. P. 810–811.

37. **Kornyushchenko A. S.**, Latyshev V. M., Kosminska Y. O., Perekrestov V. I. Formation of copper 3D structures under stationary conditions of quasi-equilibrium condensation // International Crimean Conference «Microwave and Telecommunication Technology». Sevastopol: Sevastopol National Technical University, 2013. P. 844–845.

38. Perekrestov V. I., **Kornyushchenko A. S.**, Latyshev V. N., Ostendorp S., Wilde G. Formation of porous ZnO nanosystems for potential use in sensor electronics // International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties». Alushta: Sumy State University, 2013. P. 01NTF23(1-2).

39. Kosminska Yu. O., Natalich V. V., **Kornyushchenko 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: Institute of Physics of NAS of Ukraine. p. 103.

40. **Kornyushchenko A. S.**, Latyshev V. M., Perekrestov V. I., Rybalko Y. O. Formation of porous metal nanosystems using direct and reverse flows of DC magnetron sputtering // International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties». Odessa: Sumy State University, 2017. P. 02NTF16(1-5).

41. Perekrestov V. I., **Kornyushchenko A. S.**, Latyshev V. M. Effective CH₄ and C₂H₅OH gas sensor created on the basis of three-dimensional ZnO nanosystems // International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties». Odessa: Sumy State University, 2018. P. 03TFNMC75 (1-4).

42. **Kornyushchenko A. S.**, Natalich V. V., Shevchenko S. T. Selective processes during formation of porous carbon nanosystems // International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties. Odessa: Sumy State University, 2019. P. 01SSAN20(1-4).

43. **Kornyushchenko A. S.**, Natalich V. V., Shevchenko S. T. Formation, structural and morphological characteristics and some features of electrodes charge transfer of lithium-ion batteries based on ZnO/NiO nanosystems // International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties. Odessa: Sumy State University, 2019. P. 02NEE18(1-4).

44. **Kornyushchenko A. S.**, Natalich V. V., Shevchenko S. T., Perekrestov V. I. Formation of Zn/ZnO and Zn/ZnO/NiO multilayer porous nanosystems for potential application as electrodes in Li-ion batteries // International Conference «Nanomaterials: Application and Properties» Odessa: Sumy State University, 2020. –P. 01NSSA0(1-6).

45. **Kornyushchenko A. S.**, Natalich V. V., Shevchenko S. T., Perekrestov V. I. Formation of C/Zn C/Ni nanocomposites for potential application in electrodes of LIB // International Conference «Nanomaterials: Application and Properties». Odessa: Sumy State University, 2020. P. 02NEE05.

46. **Корнющенко Г. С.**, Шевченко С. Т., Наталіч В. В., Перекрестов В. І. Формування багатошарових пористих наносистем Zn/ZnO та Zn/ZnO/NiO // Матеріали II Міжнародної конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики 2020». Київ: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2020. с. 34.

47. **Корнющенко Г. С.**, Шевченко С. Т., Наталіч В. В., Перекрестов В. І. Селективні процеси при формуванні пористих наносистем вуглецю // Матеріали II Міжнародної конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики», Київ: Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, 2020. с. 39.

48. Перекрестов В. І., Космінська Ю. О., Ганніч Ю. В., **Корнющенко Г. С.** Формування багатошарових композитних захисних покриттів на основі С, Al, Cr, Hf, Ta, Ti, W // Матеріали II Міжнародної конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики 2020». Київ: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2020. с. 35.

49. **Kornyushchenko A. S.**, Shevchenko S. T., Natalich V. V., Perekrestov V. I. Formation of porous carbon nanosystems for application as electrodes of Li-ion batteries // Materials of the 8th International Conference on Nanotechnologies and Nanomaterials (NANO-2020). Lviv: Institute of Physics of NAS of Ukraine, 2020. p. 93.

50. **Kornyushchenko A. S.**, Natalich V. V., Shevchenko S. T., Perekrestov V. I. Porous Zn/ZnO and Zn/ZnO/NiO nanosystems for potential application in Li-ion batteries // Materials of the 8th International Conference on Nanotechnologies and Nanomaterials (NANO-2020). Lviv: Institute of Physics of NAS of Ukraine, 2020. p. 94.

Праці, які додатково відображають наукові результати

51. Перекрестов В. І., Космінська Ю. О., **Корнющенко Г. С.** Монографія «Самоорганізація селективних процесів квазірівноважної конденсації». Суми: Видавничо-виробниче підприємство «Мрія», 2018. 300 с.

52. **Kornyushchenko A. S.**, Perekrestov V. I., Wilde G. «Gas nanosensors» in book Nanosensors for smart cities. Netherlands: Elsevier. 2020. P. 267-283.

53. **Корнющенко Г. С.**, Перекрестов В. І., Шевченко С. Т. Розпилювальний пристрій для нанесення пористих шарів графіту у вакуумі. Патент України на корисну модель. Пат. 143585 UA, МПК C23C 14/35 (2006.01) заявл. 10.03.2020; опубл. 10.08.2020, бюл. № 15.

АНОТАЦІЯ

Корнющенко Г. С. Структурування і фізичні властивості близькорівноважних металевих, оксидних та багатокомпонентних конденсатів з нанорозмірними елементами. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2021.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню процесів фазо- та структурування близькорівноважних конденсатів окремих металів (Zn, Cu, Ni, Cr і Al), їх оксидів (ZnO, NiO і CuO), фрактально-перколяційних наносистем (ZnO, ZnO/NiO та ZnO/CuO), а також багатоеlementних систем за наявності різних металів (W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Zr, Al, Co і Ni) і вуглецю.

Основним результатом роботи є вивчення трансформації селективних

процесів фазоутворення й просторово розподіленого росту конденсатів за умов осадження пари під час наближення системи плазма–конденсат або хімічно активне середовище–конденсат до термодинамічної рівноваги та за переходу від однокомпонентних до багатокомпонентних систем. Встановлено, що домінуючий вплив на процес структуроутворення наносистем мають наднизькі відносні пересичення осаджуваної пари, а не тип активного середовища над ростовою поверхнею. Водночас значна частина роботи присвячена вивченню процесів зарядоперенесення в сенсорах фрактально-перколяційного типу на основі ZnO, ZnO/NiO і ZnO/CuO в разі дії на останні газовими реагентами й оптичним опроміненням, а також фізичним властивостям багатокомпонентних систем.

Ключові слова: структуроутворення, наносистеми, селективність, близько-рівноважна конденсація, пористість, низькорозмірні структури, метали, фазовий стан, багатоелементні системи, конфігураційна ентропія.

АННОТАЦІЯ

Корнющенко А. С. Структурообразование и физические свойства близко-равновесных металлических, оксидных и многокомпонентных конденсатов с наноразмерными элементами. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Сумский государственный университет, Сумы, 2021.

Диссертационная работа посвящена исследованию процессов фазо- и структурообразования близко-равновесных конденсатов отдельных металлов (Zn, Cu, Ni, Cr и Al), их оксидов (ZnO, NiO и CuO), фрактально-перколяционных наносистем (ZnO, ZnO/NiO и ZnO/CuO), а также многоэлементных систем при наличии различных металлов (W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Zr, Al, Co и Ni) и углерода.

Основным результатом работы является изучение трансформации селективных процессов фазообразования и пространственно распределенного роста конденсатов при осаждении пара в условиях приближения системы плазма–конденсат или химически активная среда–конденсат к термодинамическому равновесию и переходе от однокомпонентных систем к многокомпонентным. Установлено, что доминирующее влияние на процесс структурообразования наносистем оказывают сверхнизкие относительные пересыщения осаждаемого пара, а не тип активной среды над ростовой поверхностью. При этом значительная часть работы посвящена изучению процессов зарядопереноса в сенсорах фрактально-перколяционного типа на основе ZnO, ZnO/NiO и ZnO/CuO при воздействии на наносистемы газовыми реагентами и оптическим облучением, а также физическим свойствам многокомпонентных систем.

Ключевые слова: структурообразование, наносистемы, селективность, распыление, близко-равновесная конденсація, пористость, низкоразмерные структуры, металлы, фазовое состояние, многоэлементные системы, конфигурационная энтропия.

SUMMARY

Korniyushchenko A.S. Structure formation and physical properties of near-equilibrium metal, oxide and multicomponent condensates with nanoscale elements - Manuscript.

Thesis for Doctor of Science degree in Physics and Mathematics in speciality 01.04.07 – Solid State Physics. – Sumy State University, Sumy, 2021.

The dissertation is devoted to the investigation of the processes of phase and structure formation of near-equilibrium condensates of individual metals (Zn, Ni, Cu, Cr and Al), oxides (ZnO, NiO and CuO), fractal-percolation nanosystems (ZnO, ZnO/NiO and ZnO/CuO), as well as a multi-element systems composed of various metals (W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Zr, Al, Co and Ni) and carbon.

The main result of the work is investigation of selective processes transformation at the phase formation and the condensates spatially distributed growth under vapor deposition conditions close to thermodynamic equilibrium in plasma-condensate and chemically active medium-condensate system in one component systems and during the transition from one-component to multicomponent systems. Mathematical model has been developed, that allows to estimate changes in the relative supersaturation of the depositing vapours in the range from 0.06 to 0.1 depending on the size of the zones of adatoms diffusion capture around Cu nanocrystals.

With aim to compare the possibilities of the structure formation of near-equilibrium nanosystems using PVD and CVD technology, the technology of obtaining copper nanosystems based on the decomposition of CuCl_2 in the presence of hydrogen and nitrogen have been proposed. It has been proved experimentally, that the dominant influence onto the nanosystems structure formation process plays ultralow relative saturation of the deposited vapour rather than the type of active medium above the growth surface.

Based on fractal-percolation nanosystems ZnO, ZnO/CuO and ZnO/NiO selective gas sensors have been developed, that based on current-voltage characteristics shape allow to distinguish between different gaseous reagents. The analysis of changes in the shape of the I – V characteristics of fractal-percolation nanosystems ZnO, ZnO/CuO and ZnO/NiO have shown the fundamental possibility of recognizing such reagents in the air as CO_2 , $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ (LPG), $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3$, CH_4 or $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. It has been shown, that during the transition to near-equilibrium condensation of a multicomponent layers, a growth surface with an increased density of active centres is formed. Therefore, adatoms attachment to the multicomponent growth surface occurs only provided the strongest chemical bonds are realized. This fact cause the high configurational entropy of mixing components, which in the presence of a carbon component is a prerequisite for the coatings formation with high micro-hardness characteristics.

Key words: structure formation, nanosystems, selectivity, near-equilibrium condensation, porosity, low-dimensional structures, metals, phase state, multi-component systems, configuration entropy.

Підписано до друку 15.11.2021.
Формат 60×90/16. Ум. друк. арк. 2,1. Обл.-вид. арк. 1,8. Тираж 100 пр. Зам. №

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