

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Корнющенко Ганна Сергіївна

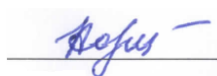
УДК 539.23:538.975; 001.891.573

ДИСЕРТАЦІЯ

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

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



Г.С. Корнющенко

Науковий консультант Перекрестов Вячеслав Іванович, доктор технічних наук,
професор

Суми – 2021

АНОТАЦІЯ

Корнющенко Г.С. Структурування і фізичні властивості близько-рівноважних металевих, оксидних та багатокомпонентних конденсатів з нанорозмірними елементами. – 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, 2021.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню процесів фазо- та структурування близько-рівноважних конденсатів окремих металів (Zn, Cu, Ni, Cr і Al), їх оксидів (ZnO, NiO і CuO), фрактально-перколяційних наносистем (ZnO, ZnO/NiO і ZnO/CuO), а також багатоелементних систем за наявності різних металів (W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Zr, Al, Co і Ni) та вуглецю. Основним результатом роботи є вивчення трансформації селективних процесів фазоутворення та просторово-розподіленого росту конденсатів за умов осадження пари при наближенні системи плазма-конденсат або хімічно активне середовище-конденсат до термодинамічної рівноваги та при переході від однокомпонентних до багатокомпонентних систем. При цьому значна частина роботи присвячена вивченню процесів зарядопереносу в сенсорах фрактально-перколяційного типу на основі ZnO, ZnO/NiO і ZnO/CuO при дії на останні газовими реагентами та оптичним опроміненням, а також фізичним властивостям багатокомпонентних систем.

В літературному огляді проаналізовано фізичні процеси структурування конденсатів за умов переходу пари з різним відносним пересиченням в сконденсований стан. Зроблений висновок про те, що просторово-розподілена та фазова селективності нарощування конденсатів у вигляді наносистем із різноманітною морфологією можливі за умови використання близько-рівноважного переходу речовини в сконденсований стан. Аналіз літературних джерел стосовно реалізації близько-рівноважної конденсації показав, що найбільш ефективно вирішення цієї проблеми базується на поєднаних між собою дисипативної самоорганізації наднизьких пересичень осаджуваної пари з консервативною самоорганізацією наносистем на поверхні підкладки, що в сукупності представляє собою систему повної самоорганізації. При цьому значна увага в літературному огляді була присвячена вивченню питання стаціонарності процесів структурування близько-рівноважних конденсатів, що є необхідною передумовою отримання відтворюваних структурно-морфологічних характеристик. Інформація щодо цього питання вказує на те, що в якості критерія стаціонарності може бути використана незмінна в часі критична енергія десорбції. Також в літературному огляді розглянуті питання формування сенсорів з підвищеною селективністю, та тенденції в створенні ефективних електродів літій-іонних акумуляторів.

Оскільки за умов близько-рівноважної конденсації на процес структурування конденсатів званою мірою впливає наявність навіть незначної кількості залишкових хімічно активних газів, в другому розділі роботи, перш за все, розглянуті вакуумні умови реалізації просторово-розподіленої або фазової селективності формування конденсатів. Для глибокої очистки робочого газу (Ar) розроблено два технологічні підходи. Реалізація першого варіанту очищення робочого інертного газу відбувалася за рахунок розпилення титану двома магнетронами безпосередньо в робочій камері. В розробленому і запатентованому другому варіанті очистки використаний розпилювач титанового стрижня, що розміщений в додатковій вакуумній камері, яка за допомогою дозуючого клапану з'єднана з робочою камерою.

На основі поєднання магнетронного ефекта та ефекта порожнистого катода, розроблено ряд пристроїв із різними функціональними можливостями. Так один із запатентованих пристроїв подібного типу дозволяє рівномірно розпилювати стрижні, що складені з шайб різних металів та графіту, що дозволяє формувати багатокомпонентні або багаточарові покриття на внутрішні поверхні труб, діаметр яких перевищує 40 мм. Використовуючи інший, теж запатентований пристрій, можна отримувати конденсати безпосередньо всередині пустотілого катода. При цьому відбувається накопичення речовини у вигляді пари над поверхнею нарощування конденсату та розігрів плазмою ростової поверхні, що є передумовою дисипативної самоорганізації

наднизьких пересичень і, як наслідок, консервативної самоорганізації пористих наносистем конденсуючої речовини. В розробленому третьому пристрої реалізовано рівномірне розпилення плоскої мішені, яка складена з різних металів та графіту, що дозволяє отримувати багатокомпонентні і водночас багаточарові системи. Слід підкреслити, що в зазначених вище розроблених пристроях реалізовані передумови близько-рівноважної конденсації слабо летючих речовин, що визначаються дією плазми на ростову поверхню та відповідним зменшенням енергії десорбції адатомів до ефективного значення. З використанням в якості шаблону надтонкої наномембрани анодно-окисленого алюмінію (АОА) на основі магнетронного розпилювача та системи трубок розроблених та запатентованих пристрій, що дозволяє при реалізації визначеного градієнта температури у напрямку зміни товщини наномембрани АОА формувати упорядковану систему острівців на поверхні підкладок, що мають, як електропровідні так і діелектричні властивості.

Для співставлення можливостей структуроутворення близько-рівноважних наносистем при використанні технологій фізичного та хімічного осадження із газової фази в роботі також запропонована технологія отримання наносистем міді, що базується на розкладі сполуки CuCl_2 за присутності водню та азоту. Відповідний реактор складається з кварцової трубки з трьома зонами розігріву, системи вакуумної відкачки та напуску реагентів, а також датчиків вимірювання тиску реагентів та швидкості протікання газових сумішей.

Перша частина Розділу 3 дисертації присвячений вивченню етапу нуклеації металів за умови Фольмера-Вебера і використання надслабких осаджуваних потоків на вакуумні відколи монокристалів KCl та ізотропні підкладки із лабораторного скла марки С48-3. При цьому для отримання надслабких потоків конденсуючої речовини та додаткової дії плазми на ростову поверхню використаний незбалансований магнетрон при малих потужностях розряду ($\sim 8\div 50$ Вт) та при підвищених тисках високоочищеного Ar ($\sim 5\div 8$ Па). Встановлено, що загальновідомі механізми щодо нуклеації конденсатів за умови високих відносних пересичень суттєво відрізняються від механізмів нуклеації близько-рівноважних конденсатів. До останніх необхідно віднести експериментально встановлений за допомогою ПЕМ ріст метастабільної аморфної фази на відколах KCl , яка при певній товщині на локальних ділянках переходить в кристалічний стан. При цьому визначальну роль у формуванні пористих наносистем відіграють процеси, пов'язані з переорієнтацією конденсованого потоку в області первинних скупчень кристалічних кластерів, а також з гомогенною нуклеацією в місцях їх зрощування за відсутності класичного варіанту коалесценції.

Друга частина Розділу 3 присвячена питанням структуроутворення близько-рівноважних пористих конденсатів Zn , Ni і Cr з нанорозмірними структурними елементами. При отриманні конденсатів Zn з використанням пристрою з самоорганізацією наднизьких відносних пересичень встановлено існування зон, в межах яких зміна потужності розряду розпилювача та тиску високочистого робочого газу (Ar) не призводить до зміни структурно-морфологічних характеристик конденсатів. При використанні незбалансованих магнетронів були отримані тривимірні наносистеми Ni та Cr , що побудовані на основі слабо пов'язаних один із одним структурних елементів. Також встановлений значний вплив на морфологію близько рівноважних конденсатів Cr підведеного до ростової поверхні від'ємного зміщення на рівні 130 В. Для отримання упорядкованих наносистем Zn і Ni був використаний шаблонний метод на основі наномембран анодно окисленого алюмінію (АОА). При цьому на основі РЕМ- та АСМ-досліджень встановлено, що впорядковані нанострівці Ni складають з слабо пов'язаних між собою нанокристалів з розмірами від 5 до 22 нм. Також в розділі 3 викладена математична модель, з використанням якої залежно від розмірів зон дифузійного захвату адатомів навколо нанокристалів Cu встановлені зміни відносного пересичення осаджуваної пари в межах від 0,06 до 0,1.

В Розділі 4 викладені результати дослідження процесів формування наносистем Cu за допомогою CVD-технології. Так на основі розкладу сполуки CuCl_2 за присутності водню з утворенням міді та HCl безпосередньо біля поверхні підкладки, та при різних температурних режимах зон розігріву реактора отримані наносистеми Cu , що мають широкий спектр

структурно-морфологічних характеристик на полірованих і шорстких поверхнях кремнію. При цьому до найбільш важливих експериментальних результатів слід віднести отримання моношарів округлих нанокристалів Cu з малим розкидом за розмірами, що є наслідком дозрівання за Оствальдом при наднизьких відносних пересиченнях осаджуваної пари. Також до важливих результатів слід віднести структуроутворення наносистем Cu за умови, коли три зони реактора мають температуру $T_1=T_2=T_c=603$ К. Встановлено, що за цих технологічних умов формується конденсат у вигляді скупчення віскерів діаметрами $80\div 100$ нм, що пов'язані між собою додатково сконденсованою міддю. Порівняльний аналіз близько-рівноважних конденсатів Cu, що отримані в системах хімічно активне середовище-конденсат і плазма-конденсат, вказує на схожість їх структурно-морфологічних характеристик. Так кожен із зазначених технологічних підходів дозволяє отримувати 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. Цей факт свідчить про домінуючий вплив на процес структуроутворення наносистем наднизьких відносних пересичень осаджуваної пари, а не типу активного середовища над ростовою поверхнею.

В Розділі 5 розглянуті питання структуроутворення наносистем ZnO, ZnO/CuO і ZnO/NiO та їх використання в якості сенсорів та електродів літій-іонних акумуляторів. Встановлено, що підвищена швидкість початкового розігріву ($\sim 16 \div 21$ град./с) в атмосфері повітря наносистем Zn до температури подальшого їх повного окислення при 623 К на протязі трьох годин відповідає найбільш оптимальним умовам збереження морфології вихідних структур та формуванню фрактально-перколяційних наносистем ZnO. Разом із тим співвідношення величини УФ і зелених піків фотолюмінесценції вказує на більш розвинену систему структурних дефектів у наносистемах ZnO, окислення яких відбувалося при прискореному початковому розігріві.

При сенсорних дослідженнях пористих наносистем ZnO за умов концентрації водню в атмосфері повітря 3000 ppm був отриманий відгук $\sim 50\%$. При цьому температура сенсора складала 523 К. Встановлено, що відгук залежить від морфології наносистем ZnO і має максимальне значення для структури у вигляді мереж з пов'язаних між собою найбільш тонких нанониток ($\sim 70\div 140$ нм). Зміна характеру ВАХ наносистем ZnO на повітрі і при різних тисках залишкових газів в вакуумі та при температурі 623 К залежить від швидкості зміни напруги, що узгоджується з наявністю в наносистемах RC-ланцюгів. Останній висновок підтверджується представленими в роботі зонними структурами перетинів нанониток. Запропонована методика отримання фрактально-перколяційних наносистем ZnO/CuO і ZnO/NiO, в якій складові CuO або NiO наносяться реактивним методом на поверхню наносистем ZnO, що мають будову тривимірних мереж у вигляді в'язаних між собою нанониток. 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 підключенням до зарядопереносу різних областей наносистем. На базі фрактально-перколяційних наносистем ZnO, ZnO/CuO і ZnO/NiO та аналізу ВАХ створені та запатентовані універсальні сенсори, що можуть бути використані для розпізнавання в атмосфері повітря різних газових реагентів, а також для вимірювання температури, вакуума та встановлення дії оптичного фіолетового випромінювання. Визначені можливості практичного використання наносистем ZnO/NiO в якості електродів літій-іонних акумуляторів узгоджуються з результатами інших авторів та можуть бути основою для подальших досліджень.

У Розділі 6 показано, що при переході до близько-рівноважної конденсації багатокомпонентної пари формується ростова поверхня з підвищеною щільністю активних центрів. Виходячи з цього, на відміну від близько-рівноважної конденсації однокомпонентних систем, просторово-розподілена селективність при нарощуванні багатокомпонентних систем відсутня, що виключає формування пористих наносистем. Цей факт підтверджується тим, що при переході від покриттів із приблизно еквіатомним багатоелементним складом до покриттів, у яких одна із компонентів є суттєво домінуючою ($\sim 50\div 60$ ат. %) відбувається відповідний перехід від

гладкої до розвинутої ростової поверхні одночасно з переходом від аморфного до наноструктурованого кристалічного стану. Разом із тим мала довжина дифузійного переміщення адатомів (~0,9 нм) на багатокомпонентній ростовій поверхні в поєднанні з їх закріпленням за умов реалізації максимально міцних хімічних зв'язків визначають високу конфігураційну ентропію змішування компонентів, що за наявності вуглецевої складової є передумовою формування аморфних або наноструктурованих ГЦК фаз з мікротвердістю покриттів на основі W, Ta, Ti, Cr, Hf, Zr та C до 28 ГПа.

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

Список публікацій здобувача за темою дисертації

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати:

1. Perekrestov V. I., Latyshev V. M., **Kornyushchenko 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., Zahaiko 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 багатокomпонентних 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 розпиленних 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.

2. 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.**, Латишев 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.**, Kosminskaya Yu. A. Metal and calcium-phosphate nanoparticles for biomedical applications // International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties». Alushta: Sumy State University, 2012. P. C.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.

3. 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 р. 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 С23С 14/35 (2006.01) Заявл. 10.03.2020; Опубл. 10.08.2020, Бюл. No 15.

ABSTRACT

Kornyushchenko 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 – Physics of Solid State. – 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. A significant part of the work is devoted to the study of charge transfer processes in fractal-percolation-type sensors based on ZnO, ZnO/NiO and ZnO/CuO under the action of gaseous reagents and optical irradiation onto their surface, as well as to investigation of physical properties of the multicomponent systems.

In the literature review, the physical processes that occur during condensate structure formation under the conditions of vapours transition into the condensed state have been analysed depending on relative supersaturation value. It has been concluded that the spatially distributed selectivity and phase selectivity of the condensate formation in the form of nanosystems with different morphology is possible at substance condensation under near-equilibrium conditions. The literature analysis have revealed that the near-equilibrium condensation conditions can be effectively implemented based on combination of a dissipative self-organization of ultralow deposited vapours supersaturations with a conservative self-organization of nanosystems on the substrate surface, which together comprise a system of complete self-organization. At the same time, in the literature review a considerable attention has been devoted to the maintaining the process stationarity of the near-equilibrium condensates formation, which is a necessary prerequisite for obtaining reproducible structural and morphological characteristics. Information on this issue indicates that the time-constant critical desorption energy can be used as a criterion of the stationarity. Besides that, in the literature review the issues of sensors development with increased selectivity and trends in the creation of effective electrodes for lithium-ion batteries have been considered.

Since under the conditions of near-equilibrium condensation, the condensate formation process can be significantly influenced by a presence of even a small amount of residual chemically active gases, the second section of the work is devoted to the implementation of clean vacuum conditions during the condensate formation. Two technological approaches have been developed for deep purification of working gas (Ar). The realization of the first variant of purification procedure is achieved by sputtering of titanium with two magnetrons installed directly in the working chamber. The second developed and patented technological approach uses a titanium rod sputterer, which is placed in an additional vacuum chamber, connected to the working chamber by means of a dosing valve.

Based on the combination of the magnetron effect and the hollow cathode effect, a number of devices with different functionalities have been developed. For example, one of the patented sputtering devices allows even sputtering of the rods, composed of wafers of different metals and graphite, which provides possibility to form multi-component or multilayer coatings on the inner surfaces of tubes with small diameters of around 40 mm. Using another patented device, it is possible to obtain condensates directly inside the hollow cathode. In this case, the substance accumulates above the condensate growth surface in the form of steam causing heating of the growth surface with plasma, which is a prerequisite for dissipative self-organization of ultralow saturations and, as a consequence, conservative self-organization of porous condensate nanosystems. The third device that utilizes uniform sputtering of a flat target made of various metals and graphite allows to form multicomponent and at the same time multilayer condensate systems. It should be emphasized that in the above-mentioned devices the prerequisites for near-equilibrium condensation of weakly volatile substances are determined by the action of plasma onto the growth surface and the corresponding reduction of the desorption energy of

adatoms to the effective value. Using an anode-oxidized aluminium (AOA) membrane as a template for deposition a new device has been developed and patented, with principle of operation based on a magnetron sputterer and a system of tubes. When realizing a certain temperature gradient, the device allows to form the system ordered of islands of both electrically conductive and dielectric substrate surface.

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. The corresponding CVD reactor consists of a quartz tube with three heating zones, a system of vacuum pumps and reagent inlet, as well as sensors for measuring the pressure of reagents and the flow rate of gas mixtures.

First part of the Section 3 is devoted to the investigation of Cu, Cr, Al, Zn condensates nucleation stage under the Volmer-Weber condensation condition and the usage of ultra-weak deposited flows onto KCl single crystals cleavages and onto isotropic substrates made of C48-3 laboratory glass. An unbalanced magnetron sputterer operating at low discharge powers ($\sim 8\div 50$ W) and at high pressures of highly purified Ar ($\sim 5\div 8$ Pa) was used to obtain ultraweak fluxes of the condensing substance and to implement additional action of plasma onto the growth surface. It is established that the well-known mechanisms for condensates nucleation under conditions of high relative saturations significantly differ from the mechanisms of near-equilibrium nucleation condensates. These peculiarities include experimentally established with TEM investigations growth of a metastable amorphous phase on KCl cleavages, that turns into a crystalline state when thickness of the local areas exceeds some value. The decisive role in the porous nanosystems formation is played by the processes associated with the reorientation of the condensed flow to the areas of the primary clusters accumulation, as well as with homogeneous nucleation at primary clusters junctions. It is necessary to point out, that in this case the classical variant of coalescence has not been observed.

In the second part of the Section 3, the processes that take place at the structure formation of the near-equilibrium porous Zn, Ni, and Cr condensates with nanoscale structural elements are considered. During Zn condensates formation with help of a device with self-organization of ultra-low relative saturations, the existence of zones within which the change of the sputtering discharge power and the pressure of high-purity working gas (Ar) does not change the structural and morphological characteristics of the condensates. The usage of unbalanced magnetron sputterer resulted in three-dimensional Ni and Cr nanosystems formation consisting of weakly interconnected structural elements. It was also established, that a significant impact on the morphology of near equilibrium Cr condensates has applied to the growth surface negative bias at the level of 130 V. At the same time, on the basis of SEM and AFM studies, it was found that ordered Ni nanorods consist of weakly interconnected nanocrystals with sizes from 5 to 22 nm. Besides that, in Section 3, a 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.

Section 4 presents the results on Cu nanosystems formation using CVD technology. In this case, using decomposition of CuCl_2 in the presence of hydrogen resulting in copper and HCl vapour formation directly near the substrate surface, Cu nanosystem with a wide range of structural and morphological characteristics have been obtained on polished and rough surfaces of Si substrates at different temperature regimes of the CVD reactor heating zones. The most important experimental result include formation of Cu nanocrystals monolayers with round shape that are characterized by small scattering in size, which is a consequence of Ostwald ripening taking place at ultralow relative supersaturation of the depositing vapours. Besides that, another important result include formation of Cu nanosystems in the form of whiskers aggregation with a thickness of $80\div 100$ nm that are interconnected among themselves. In this case, the three zones of CVD reactor had temperature of $T_1=T_2=T_c=603$ K. Comparative analysis of near-equilibrium Cu condensates obtained with help of *chemically active medium- condensate* systems and *plasma-condensate system* have proved the similarity of their structural and morphological characteristics. Therefore, both technological approaches give possibility to obtain condensation

conditions quite close to thermodynamic equilibrium and, as a consequence, provide the transition from atomically smooth to atomically rough growth surface or from tangential growth of faceted crystals to normal growth of spherical crystals. This fact indicates the dominant influence of ultralow relative saturation of the deposited vapor onto the nanosystems structure formation process the rather than the type of active medium above the growth surface.

Section 5 discusses the structure formation of ZnO, ZnO/CuO and ZnO/NiO nanosystems and their use as sensors and electrodes for lithium-ion batteries. The optimal conditions of Zn oxidation that allow preserving the initial morphology and formation of fractal percolation ZnO nanosystems have been determined experimentally and corresponds to the increased rate of initial heating of Zn nanosystems ($\sim 16\div 21$ deg./s) in the air atmosphere to the temperature of their further complete oxidation at 623 K for three hours corresponds. However, the ratio of the value of UV and green peaks of photoluminescence indicates a more developed system of structural defects in ZnO nanosystems, the oxidation of which occurred during accelerated initial heating.

During sensor measurements of porous ZnO nanosystems with respect to hydrogen gas with concentration in an air atmosphere of 3000 ppm, a response of $\sim 50\%$ has been detected. The sensor temperature was 523 K. It is established that the response depends on the morphology of ZnO nanosystems and has the maximum value for the structure in the form of networks of interconnected thinnest nanowires ($\sim 70\div 140$ nm). The change in the nature of the $I-V$ characteristics of ZnO nanosystems in air and at different pressures of residual gases in vacuum and at a temperature of 623 K depends on the rate of voltage change, which is consistent with the presence of RC circuits in nanosystems. The latter conclusion is confirmed by the band structures of nanowire cross sections. A method for obtaining ZnO/CuO and ZnO/NiO fractal-percolation nanosystems has been proposed, in which the CuO or NiO components are deposited by a reactive sputtering method onto the surface of ZnO nanosystems having the structure of three-dimensional networks in the form of interconnected nanowires. Based on the analysis of changes in the nature of the $I-V$ characteristics of fractal-percolation nanosystems ZnO, ZnO/CuO and ZnO/NiO, 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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, which can be explained by the presence of RC chains in nanosystems and connection to charge transfer of different nanosystem areas. On the basis of fractal-percolation nanosystems ZnO, ZnO/CuO and ZnO/NiO and $I-V$ analysis, universal sensors have been created and patented, which can be used to recognize various gaseous reagents in air atmosphere, as well as to measure temperature, vacuum and to determine the effect of optical violet radiation. The possibilities of practical usage of ZnO/NiO nanosystems as electrodes of lithium-ion batteries have been established. The results are consistent with the results of other authors and may be the basis for further research in this direction.

In Section 6 it was 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. Based on this fact, in contrast to the near-equilibrium condensation of one-component systems, spatially distributed selectivity in the growth of multicomponent systems is absent, which excludes the formation of porous nanosystems. This conclusion is confirmed by the fact that during a transition from coatings with approximately equiatomic multi-element composition to coatings in which one components is significantly dominant ($\sim 50\div 60$ at.%) a corresponding transition from smooth to developed growth surface has been observed with simultaneous transition from amorphous to the nanostructured crystalline state. Besides that, the small adatoms diffusion (~ 0.9 nm) and their attachment to the multicomponent growth surface under the conditions of the implementation of the strongest chemical bonds cause the high configurational entropy of mixing components, which in the presence of a carbon component is a prerequisite for phases formation coatings based on W, Ta, Ti, Cr, Hf, Zr and C with micro-hardness of up to 28 GPa.

Keywords: structure formation, self-organization, nanosystems, selectivity, sputtering, near-equilibrium condensation, supersaturation, porosity, low-dimensional structures, metals, coatings, phase state, multi-component systems, configuration entropy.

List of publications by the thesis topic

1. Publications containing the main scientific results:

1. Perekrestov V. I., Latyshev V. M., **Kornyushchenko 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., Zahaiko 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. **Kornyushchenko A. S.**, Natalich V. V., Perekrestov V. I. Formation, structural morphological and sensor properties of ZnO/CuO nanosystems // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. 2019. № 41 (7). P. 953-963.

17. Kosminska Y. O., Perekrestov V. I., **Kornyushchenko A. S.** Calculation of elemental composition distribution of multicomponent metallic coatings deposited onto inner surfaces of low diameter pipes // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2019. № 41 (6). P. 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. 01005-4.

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 Y. 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 Y. 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. **Kornyushchenko A. S.**, Kosminska Yu. O., Shevchenko S. T., Natalich V. V., Perekrestov V. I. Stages of Cr, Zn, Cu, Si, Ag, and Al nucleation under quasi-equilibrium condensates of ion-sputtered atoms // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2021. № 13 (2). P. 02034(1-6).

24. **Kornyushchenko A. S.**, Shevchenko S. T., Natalich V. V., Perekrestov V. I. Formation, structural and morphological characteristics of porous Zn/ZnO and Zn/ZnO/NiO nanosystems // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2021. № 43 (5). P. 613-628.

25. **Kornyushchenko A. S.**, Shevchenko S. T., Natalich V. V., Perekrestov V. I. Physical and technological preconditions of C/Zn and C/Ni composites formation with carbon turbostrate component and their structural and morphological characteristics // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2021. №19 (2). P. 375-389.

26. Perekrestov V. I., **Kornyushchenko A. S.**, Natalich V. V. The method of condensates formation inside the nanopores of anodized aluminum. Patent of Ukraine for Invention. Pat. 95509 UA, IPC H01L 21/20 (2006. 01). 95509 UA, IPC H01L 21/20 (2006.01) № u 2014 07832; Decl. 11.07.2014; Publ. 25.12.2014, Bul. №24.

27. Perekrestov V. I., **Kornyushchenko A. S.** The method of purification of inert gases from gaseous impurities. Patent of Ukraine for Invention. Pat.117407 UA, IPC B01D 53/04. Decl. 26.12.2016; Publ.25.07.2018, Bul. No14.

28. Perekrestov V. I., **Kornyushchenko A.S.** The method of analyzing the composition of gas mixtures. Patent of Ukraine for Invention. Pat. 120404 UA, IPC (2019.01) G01N 27/14 (2006.01) B82Y 15/00 G01N 33/00 Decl. 02.04.2018; Publ. 25.11.2019, Bul. No 22.

2. Publications of approbation character:

29. Kosminska Yu. O., Mokrenko O. A., **Kornyushchenko A. S.**, Deshin V. B. Formation of two- and three-dimensional metal nanosystems by means of quasi-equilibrium condensation of ion-sputtered substance // Ukrainian young scientist conference «Modern material science: materials and technologies». Kyiv: G.V. Kurdyumov Institute of Metals Physics, 2011. p. 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. Kosminska Yu. O., **Kornyushchenko A. S.**, Latyshev V. M. Self-organization of copper nanoparticles on KCl (001) at quasi-equilibrium condensation // International Crimean Conference «Microwave and Telecommunication Technology». Sevastopol: Sevastopol National Technical University, 2012. P.663-664.

32. Kosminska Yu. O., **Kornyushchenko A. S.**, Latyshev V. M., Perekrestov V. I. Formation of metal nanocluster systems by unbalanced magnetron sputtering // International scientific and technical conference «Sensor electronics and microsystem technologies». Odessa: National University of Odessa named after I.I. Mechnikov, 2012. p.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 nikel 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. C.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, 2015. 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 «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 «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. 02NEE0(1-5).

46. **Kornyushchenko A. S.**, Shevchenko S. T., Natalich V. V., Perekrestov V. I. Formation of multilayer porous nanosystems Zn/ZnO and Zn/ZnO/NiO // International conference «Functional Materials for Innovation Energetics». Kiev: G.V. Kurdyumov Institute of Metals Physics, 2020. p.34.

47. **Kornyushchenko A. S.**, Shevchenko S. T., Natalich V. V., Perekrestov V. I. Selective processes at copper porous nanosystems formation // International conference «Functional Materials for Innovation Energetics». Kiev: G.V. Kurdyumov Institute of Metals Physics, 2020. p. 39.

48. Perekrestov V. I., Kosminska Yu. O., Gannych Y. V., **Kornyushchenko A. S.** Formation of multilayer composite protective coatings composed of C, Al, Cr, Hf, Ta, Ti, W // International conference «Functional Materials for Innovation Energetics». Kiev: G.V. Kurdyumov Institute of Metals Physics, 2020. p.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 // 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 // International Conference on Nanotechnologies and Nanomaterials (NANO-2020). Lviv: Institute of Physics of NAS of Ukraine, 2020. p. 94.

3. Publications containing additional scientific results:

51. Perekrestov V. I., Kosminska Yu. O., **Kornyushchenko A. S.** Monograph "Self-organization of selective processes of quasi-equilibrium condensation". Sumy: Publishing and Production Agency Mriya, 2018. 300 p.

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

53. Perekrestov V. I., **Kornyushchenko A. S.**, Shevchenko S. T. Sputtering device for porous layers of graphite formation in vacuum. Patent of Ukraine for utility model. Pat. 143585 UA, ICP C23C 14/35 (2006.01) Decl. 10.03.2020; Publ. 10.08.2020, Bul. No 15.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	20
ВСТУП.....	21
РОЗДІЛ 1	
МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУР РІЗНИХ РОЗМІРНОСТЕЙ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	35
1.1. Загальні уявлення про нуклеацію конденсатів пару з різними відносними пересиченнями.....	35
1.2. Методи реалізації близько-рівноважної конденсації	40
1.2.1. Технологічна реалізація близько-рівноважної конденсації	41
1.2.2. Наближення до рівноважних умов шляхом створення штучного зворотного зв'язку між технологічними параметрами конденсації	42
1.2.3. Наближення до рівноважних умов конденсації при дії на поверхню росту активним середовищем	43
1.2.4. Наближення до рівноважних умов конденсації шляхом самоорганізації технологічного процесу	45
1.3. Умови стаціонарності і селективності білярівноважної конденсації та взаємні зв'язки між локальними технологічними параметрами на ростовій поверхні.....	55
1.4. Застосування пористих наноматеріалів у газових сенсорах.....	65
1.5. Застосування пористих наноматеріалів у якості електродів літій-іонних акумуляторів	70
1.6. Функціональні характеристики та методи отримання покриттів на основі багатокомпонентних систем	72
Висновки до розділу 1	76
РОЗДІЛ 2	
ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ КОНДЕНСАТІВ ЗА УМОВ, БЛИЗЬКИХ ДО РІВНОВАГИ І МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ	78
2.1. Вакуумні умови отримання близько-рівноважних конденсатів	78
2.2. Фізичні основи роботи накопичувальної системи плазма-конденсат	83
2.3. Отримання пористих наносистем окислів металів та дослідження їх сенсорних властивостей	90
2.4. Пристрій для нанесення високоентропійних багатоелементних систем на внутрішню поверхню труби.....	92

2.5. Пристрій для нанесення високоентропійних багатоеlementних систем на плоскі підкладки значної площі.....	98
2.6. Метод отримання мембран анодно-окисленого алюмінію.....	102
2.7. Метод отримання впорядкованих металевих нанокластерів з використанням в якості шаблонів мембран АОА.....	104
2.8. Метод хімічного осадження з газової фази близько рівноважних конденсатів.....	106
2.9. Дослідження електрохімічних властивостей електродів літій-іонних акумуляторів (ЛІА)	109
Висновки до розділу 2	111
РОЗДІЛ 3	
ЕТАПИ НУКЛЕАЦІЇ ТА ПОДАЛЬШОГО СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КОНДЕНСАТІВ ІЗ НАНОРОЗМІРНИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ ЗА УМОВ БЛИЗЬКО-РІВНОВАЖНОЇ СТАЦІОНАРНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ.....	
3.1. Етапи нуклеації конденсатів металів за умов близько-рівноважної стаціонарної конденсації	112
3.2. Структурування конденсатів цинку	124
3.3. Механізми структурування наносистем нікелю	135
3.4. Механізми структурування наносистем хрому.....	140
3.5. Розрахунок зміни пересичення в процесі нарощування конденсату.....	148
3.6. Формування впорядкованих наносистем нікелю та цинку при використанні мембрани Al_2O_3 у якості шаблону.....	158
3.7. Структурування упорядкованої системи наноострівців цинку при використанні мембран Al_2O_3 у якості шаблону	163
Висновки до розділу 3	166
РОЗДІЛ 4	
ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ МІКРО ТА НАНОСИСТЕМ Cu	
ПІД ЧАС ВИКОРИСТАННЯ CVD-ТЕХНОЛОГІЇ	
Висновки до розділу 4	185
РОЗДІЛ 5	
ОТРИМАННЯ ТА МОЖЛИВОСТІ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ ПОРИСТИХ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ	
5.1. Формування наносистем ZnO методом окиснення пористих конденсатів цинку.....	187
5.2. Особливості зарядопереносу в фрактально-перколяційних наносистемах ZnO, ZnO/CuO і ZnO/NiO та їх газосенсорні властивості	198

5.2.1. Фізичні основи зарядопереносу в фрактально-перколяційних наносистемах ZnO	198
5.2.2. Зміна провідності наносистем ZnO з різною морфологією при наявності в повітрі H ₂	205
5.2.3. Отримання та сенсорні властивості наносистем ZnO та ZnO/CuO при різних тисках атмосфери повітря та при наявності в ньому CO ₂ , LPG, CH ₄ , C ₂ H ₅ OH і LPG+CO ₂	208
5.2.4. Дослідження ВАХ фрактально-перколяційних наносистем ZnO при наявності в атмосфері повітря LPG, ацетону або етанол.....	215
5.2.5. Отримання, структурно-морфологічні характеристики та сенсорні властивості фрактально-перколяційних наносистем на основі ZnO/NiO	218
5.3. Дослідження характеристик струм-напруга при дії лазерного випромінювання	231
5.4. Дослідження циклів зарядки-розрядки ЛІА при використанні в якості аноду наносистем ZnO/NiO.....	233
Висновки до розділу 5	234
РОЗДІЛ 6	
МЕХАНІЗМИ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ КАРБІДІВ ОТРИМАНИХ ЗА УМОВ, БЛИЗЬКИХ ДО РІВНОВАГИ	
6.1. Структурування багатоконпонентних близько-рівноважних конденсатів.....	237
6.2. Формування та фізичні властивості покриттів на основі Cr, Co, Ni, W, Ta, Hf, Zr, Ti та C	242
6.2.1. Елементний склад покриттів	242
6.2.2. Фазовий склад та структурно-морфологічні характеристики покриттів	243
6.2.3. Мікротвердість покриттів	248
6.2.4. Математичне моделювання елементного розподілу покриттів	249
6.3. Отримання та фізичні властивості покриттів на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al, V та C	252
6.3.1. Елементний склад покриттів	253
6.3.2. Фазовий склад та структурно-морфологічні характеристики покриттів	255
6.3.3. Мікротвердість покриттів	259

6.4. Закономірності структуроутворення покриттів на основі W, Ta, Hf, Ti, Cr, Zr та C з градієнтною зміною концентрації складових.....	260
6.4.1. Елементний склад покриттів	261
6.4.2. Структура, фазовий склад та мікротвердість покриттів	264
6.5. Закономірності зміни елементного складу покриттів при їх окисненні в атмосфері повітря.....	268
Висновки до розділу 6	271
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	273
ПОДЯКИ	277
Список літератури	278
ДОДАТОК А.....	317

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АОА – мембрани анодно окисленого алюмінію

МПЕ – молекулярно-променева епітаксія

НСПК – накопичувальна система плазма-конденсат

ПЕМ – просвітлювальна електронна мікроскопія

РЕМ – растрова (скануюча) електронна мікроскопія

АСМ – атомно-силова мікроскопія

ЛІА – літій-іонні акумулятори

СПС – системи повної самоорганізації

БВНТ – багатошарові вуглецеві нанотрубки

АПО – атомно-пошарове осадження

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

PVD – фізичне осадження із газової фази (physical vapour deposition)

МОСVD – хімічне осадження із газової фази металорганічних сполук (metal organic chemical vapor deposition)

ІТО – оксид індія-олова (indium tin oxide)

LPG – зріджений нафтовий газ (liquefied petroleum gas)

ДТЕ – дебаєвська товщина екранування

ВАХ – вольт-амперні характеристики

ЕРС – електро-рушійна сила

БВЕП – багатокомпонентні високо-ентропійні покриття

ppm – мільйонна частинка (parts per million)

ТВЕЛ – тепловидільний елемент

ВСТУП

Актуальність теми

Елементи самоорганізації в живій природі, що відбуваються на атомарному та молекулярному рівнях, уже на сучасному етапі розвитку науки і техніки можуть бути використані для формування різних за архітектурою та призначенням наносистем [1-4]. Так добре відомо, що селективність при синтезі різних за функціональними можливостями білків відбувається за умов, наближених до термодинамічної рівноваги [5]. Важливим кроком у розвитку технологій, пов'язаних з конденсацією речовини поблизу рівноваги, було створення методу молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ) [6]. Водночас необхідність створення штучного зворотного зв'язку між кінетикою конденсації і системою керування технологічним процесом, призвела до значного здороження технології МПЕ [7, 8]. Очевидно, що зовнішнє управління близько-рівноважною конденсацією являється не ефективним. Виходячи з цього значний акцент в роботі був зроблений на технологічні системи, в яких конзервативна та дисипативна самоорганізації взаємно пов'язані і в сукупності представляють систему повної самоорганізації. Разом з тим виникає багато питань щодо механізмів формування близько-рівноважних конденсатів багатокomпонентних систем, що також стало предметом дослідження в даній роботі. Так на сьогодні вчені працюють над створенням універсальних сенсорів з елементами синаптичної електроніки [9, 10]. Виходячи з цього в роботі розглянуті технологічні проблеми, що пов'язані з елементами синаптичної електроніки на основі фрактально-перколяційних наносистем.

Створення та дослідження наноматеріалів з покращеними властивостями є актуальним завданням сучасного матеріалознавства. Важливе прикладне значення вивчення будови та властивостей таких матеріалів обумовлене широким спектром їх потенційного застосування [11, 12]. Різні за морфологією, елементним складом та внутрішньою структурою конденсати з нанорозмірними елементами мають широкий спектр застосування. Так вони можуть бути використані як газові, біологічні та оптичні сенсори [13], в паливних елементах [14], каталізаторах [15],

суперконденсаторах [16], пристроях зберігання водню [17], сонячних елементах [18], як електроди літій іонних акумуляторів [19], в елементах наноплазмоніки [20] та ін.

Зокрема, впорядковані наносистем міді представляють інтерес із прикладної точки зору для підсилення інфрачервоного поглинання адсорбованими молекулами [21-23], або для підсилення комбінаційного розсіяння світла [24, 25]. На нанорівні магнітні частинки нікелю відіграють все більш важливу роль в якості інструменту в галузі біотехнології та медицини [26]. Крім того, низьковимірні систем нікелю представляють великий інтерес через їх потенційні застосування в наноелектроніці, нанофотоніці, спінтрониці, каталізі та в пристроях зберігання інформації [27-29]. З наукової та прикладної точок зору також представляє інтерес встановлення технологічних параметрів, які 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 [30-32]. 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 та відтворюваності результатів близько-рівноважної конденсації є ключовим у вирішенні цілого ряду проблем матеріалознавства та фізики твердого тіла.

Для вирішення актуального завдання щодо створення універсальних сенсорів із підвищеною селективністю необхідно отримати структури, відгук від яких може бути представлений у вигляді інформації значного об'єму. В цьому випадку обробка отриманих від різних елементів сенсора інформації дозволяє зробити висновок про природу реактивного газу, що діє на сенсор. Аналіз тенденції розвитку сенсорних технологій говорить про можливість створення універсальних сенсорів з використанням систем, в яких є елементи нейронних мереж [33].

Багатоелементні високоентропійні сплави та покриття на їх основі в останні роки завоювали суттєву увагу дослідників [34]. Водночас були встановлені такі унікальні їх властивості, як особлива структура, високі трибологічні властивості, адгезія, мікротвердість, міцність, стійкість до радіаційного випромінювання і розігріву [35-38]. Багатошарові функціонально-градієнтні композити можуть бути використані з метою створення стійкого до аварій толерантного палива для ядерних реакторів. Так, одним із варіантів попередження виникнення паро-цирконієвої реакції в ядерному реакторі, яка може спричинити вибух, виступає нанесення захисних покриттів на поверхню оболонок ТВЕЛів [38]. Захисні покриття повинні мати високу адгезію, бути стійкими до значного підвищення температури, дії радіації, фреттинг-корозії та до утворення тріщин. Окрім того покриття на поверхні оболонок ТВЕЛів не повинні впливати на фізичні параметри активної зони ядерного реактора та зменшувати ймовірність утворення вибухонебезпечних газових сумішей з воднем. Створені в роботі багатошарові градієнтні композити мають перспективи використання в конструкційних матеріалах атомної енергетики.

Таким чином можна стверджувати, що перераховані вище напрямки досліджень є актуальними з наукової та прикладної точок зору і розширюють уявлення про технології та відповідні до них процеси структуроутворення близько-рівноважних конденсатів.

Зв'язок роботи з науковими програмами і 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/Cu₂O (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, Вестфалівський університет, м. Мюнстер, Німеччина).

Мета й основні задачі досліджень.

Мета роботи – устанавлення 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 отриманих 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 ГЩУ 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

структурування 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 структурування 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 ($\sim 0,9$ 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 отриманих 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 багатосарових 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 [39-91]. 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. [92] та Наталіч В.В [93]. Особистий внесок здобувача:

– в статті [39] 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 [40] 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 [41] провела дослідження механізмів структуроутворення наноструктур хрому, дослідила морфологію зразків методом РЕМ, провела рентгеноструктурний 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 [42] 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 [43] виготовила мембрани анодно-окисненого алюмінію з різним діаметром пор, отримала наноструктури Ni, дослідила механізми структуроутворення впорядкованих наносистем Ni всередині пор анодно окисненого алюмінію, виконала РЕМ дослідження та елементний аналіз, підготувала текст статті;

– в статті [44] вивчила закономірності зародкоутворення та подальшого росту наносистем Ni, виконала дослідження структури наношарів за допомогою АСМ та РЕМ, елементний аналіз конденсатів, дослідила магнітні властивості наносистем в залежності від морфології, підготувала текст статті;

– в статті [45] отримала серію конденсатів Zn, провела дослідження методом ПЕМ та РЕМ, елементний аналіз конденсатів, зробила висновки щодо механізмів структуроутворення в залежності від параметрів конденсації, підготувала текст статті;

– в статті [46] отримала серію конденсатів SiC, провела дослідження методом РЕМ, установила механізми та закономірності структуроутворення, встановила оптимальні технологічні умови для формування шарів SiC із необхідними характеристиками, підготувала текст статті;

– в статті [47] 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 структуроутворення конденсатів Cu з метою їх порівняння з конденсатами отриманими в системі плазма–конденсат, підготувала текст статті;

– в статті [48] отримала серію конденсатів ZnO, провела дослідження методом РЕМ та ПЕМ, а також дослідження сенсорних властивостей ZnO до водню,

визначила оптимальну температуру функціонування сенсора, підготувала текст статті;

– в статті [49] отримала серію конденсатів ZnO методом магнетронного розпилення, провела дослідження методом РЕМ та ПЕМ, а також рентгено-структурні дослідження;

– в статті [50] 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 [51] виготовила мембрани анодно-окисненого алюмінію з різним діаметром пор, отримала наноструктури Zn, дослідила механізми структуроутворення впорядкованих наносистем Zn всередині пор анодно-окисненого алюмінію, виконала РЕМ-дослідження та елементний аналіз, підготувала текст статті;

– в статті [52] 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 [53] отримала серію зразків конденсатів ZnO, встановила залежність елементного складу від умов окиснення, дослідила сенсорні властивості конденсатів, підготувала текст розділів 2 і 3;

– в статті [54] 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 [55] визначила елементний склад багатокomпонентних металевих покриттів, провела розрахунок елементного складу покриттів, підготувала текст розділу 2 і частково – розділу 4;

– в статті [56] отримала серію фрактально-перколяційних наносистем ZnO, вивчила структурно-морфологічні характеристики конденсатів та механізми зарядоперенесення, підготувала текст розділів 2 і 3;

– в статті [57] 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 [58] 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 [59] 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 [60] 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 [61] 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 [62] 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 [63] 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 [64], брала участь в експериментальній апробації розпилювального пристрою і підготовці тексту опису та формули винаходу;

– щодо патенту [65], брала участь в експериментальній апробації способу очистки інертних газів від газоподібних домішок, приймала участь у підготовці тексту опису та формули винаходу;

– щодо патенту [66], 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 доповідались здобувачкою та обговорювались на таких наукових конференціях, симпозіумах та семінарах [67-88]: 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 них: 25 статей, при чому 15 статей опубліковано у фахових виданнях України [39, 40, 42, 46, 50, 52–55, 57–59, 61–63] та 10 статей у спеціалізованих закордонних журналах [41, 43–45, 47–49, 51, 56, 60]. Із 25 статей, 11 індексуються одночасно наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection [41, 43–45, 47–49, 51, 56, 58, 60], та 14 статей індексується тільки наукометричною базою Scopus [39, 40, 42, 46, 50, 52–55, 57, 59, 61–63]. Крім того, опубліковано 11 статей у матеріалах конференцій, які індексуються наукометричною базою Scopus [69, 71, 72, 74, 75, 78–83], та 11 тез доповідей на наукових конференціях

[67, 68, 70, 73, 76, 77, 84–88]. Результати роботи також представлені в одній монографії [89] та одній главі у закордонній монографії [90]. Отримано 3 патенти України на винахід [64-66] та один патент України на корисну модель [91].

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

РОЗДІЛ 1

МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУР РІЗНИХ РОЗМІРНОСТЕЙ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Загальні уявлення про нуклеацію конденсатів пару з різними відносними пересиченнями

Одним із важливих завдань нанотехнології є формування матеріалів із необхідними для практичного застосування структурно-морфологічними характеристиками [94, 95]. Нанорозмірні пористі матеріали та наносистеми, що складаються із слабо зв'язаних між собою нанорозмірних структурних фрагментів, мають високі значення відношення площі поверхні до об'єму, що є необхідною передумовою для їх застосування у сенсорах [96-98], електрохімічних комірках [99, 100], каталізаторах [101, 102], паливних комірках [103], сонячних перетворювачах [104-106], елементах наноплазмоніки [107-110] та інших пристроях [111-113]. У цьому випадку поверхневий шар стає більш активним, відповідно забезпечуючи більш ефективні реакції адсорбції-десорбції та більш інтенсивні хімічні процеси. Подібні властивості також підсилюються тим, що розвинута поверхня різних за структурно-морфологічними характеристиками наносистем забезпечує більш активну взаємодію з навколишнім середовищем. В цьому випадку активність поверхневого шару пояснюється тим, що не всі електрони поверхневих атомів задіяні у формуванні хімічних зв'язків, і, як наслідок, знаходяться в активному енергетично нестабільному стані [112,113].

На даний час існує два підходи до формування наносистем із розвинутою поверхнею: перший «згори-вниз» і другий «знизу-вгору» [114-116]. За використання підходу «згори вниз», об'ємний матеріал, який має великі розміри, подрібнюється до наночасток, із яких у подальшому можна створити пористі наносистеми. Окрім цього такі шаблонні методи, як фотолітографія, електропроменева літографія, струменений друк також належать до цього підходу. Також отримувати мікро- та наноструктуровані поверхні із необхідною морфологією, і як результат фізичними властивостями, можна опромінюючи

матеріал лазерним випромінюванням певної інтенсивності та довжини хвилі [117, 118].

Разом із тим, за використання підходу «знизу вгору», відбувається маніпулювання частками речовини на атомарному чи молекулярному рівні з метою формування наноматеріалу із затребуваними властивостями [114, 115]. Часто у підході «знизу-вгору» використовуються процеси самозбирання атомів і молекул у наносистеми. Під самозбиранням наносистем у загальному сенсі розуміють процес спонтанної організації молекул та атомів у впорядковані структури з розміром елементів на нанорівні. У цьому випадку можна сказати, що наносистема будує сама себе або відбувається її самоорганізація. Яскравим прикладом такої самоорганізації є селективне самозбирання білків та інших макромолекул, як основа існування живої природи. Імітуючи процеси самозбирання, що властиві живій природі, та синтезуючи новітні наносистеми можна створювати матеріали з необхідними властивостями [119, 120].

Усі методи отримання наноматеріалів при використанні підходу «знизу-вгору» базуються на осадженні із рідкої або із газової фази. Слід зазначити, що в обох випадках необхідно створити умови, при яких вихідна фаза (газ або рідина) є термодинамічно нестійкою щодо утворення сконденсованого матеріалу [121, 122]. З класичної точки зору основними етапами формування сконденсованої фази являються нуклеація, ріст острівців, коалесценція острівців, формування острівців та каналів, і в кінцевому підсумку формування суцільної плівки [114-116]. Разом з тим необхідно зазначити, що класичний варіант формування суцільних конденсатів відбувається за значних відхилень від термодинамічної рівноваги і не відповідає умовам формування пористих наносистем або самоорганізації системи наноострівців з приблизно однаковими розмірами [30-32]. Виходячи з цього, необхідно більш детально розглянути питання процесів нуклеації конденсатів за умов різних пересичень осаджуваної пари, що є основою структурно-морфологічних характеристик наносистем, отриманих під час їх подальшого нарощування.

Необхідною передумовою початку процесу конденсації являється наявність над ростовою поверхнею відмінного від нуля відносного пересичення пари ($\xi > 0$), що свідчить про те, що система знаходиться в метастабільному стані [121, 122]. Також важливим термодинамічним параметром, що описує фазові перетворення являється зміна вільної енергії системи ΔG . У цьому разі необхідна умова спонтанного фазового переходу полягає в тому, що значення ΔG повинно бути негативним [30]. В залежності від значення пересичення або ступеня відхилення системи від рівноважного стану, розрізняють три механізми зародження нової фази, а саме нуклеація за умов великих, малих та критично малих відносних пересичень [123-125]. У випадку малих пересичень зародження нової фази відбувається шляхом утворення критичних зародків, які подолали активаційний бар'єр нуклеації за рахунок флуктуаційного об'єднання адатомів. Для опису процесів нуклеації використовується класична теорія бар'єрної нуклеації [124, 125]. На рисунку 1.1 зображено зміну поверхневої вільної енергії, об'ємної вільної енергії та повної вільної енергії у залежності від радіусу зародку нової кристалічної фази за умов малих пересичень. З графіку видно що початковий етап формування сконденсованої фази, що полягає у об'єднанні окремих атомів у кластери, супроводжується зростанням значення вільної енергії, а за розмірів зародків, що перевищують деяке критичне значення r^* , відбувається зниження вільної енергії Гіббса [123-126].

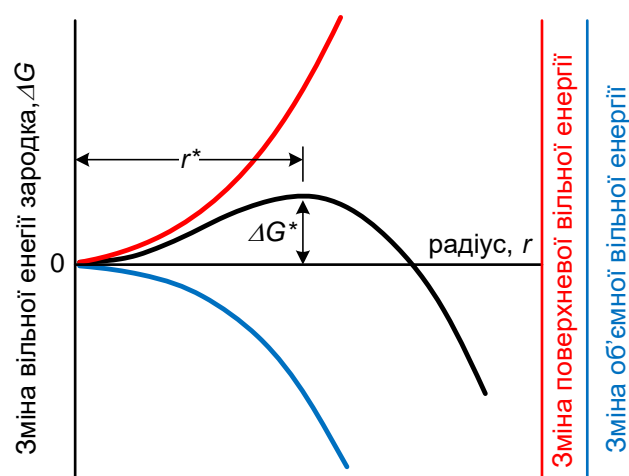


Рис. 1.1. Зміна вільної енергії ΔG зародка залежно від радіусу r , тут ΔG^* – вільна енергія утворення критичного зародка [адаптовано з роботи 127]

Таким чином, необхідні передумови для проходження фазового переходу визначаються формуванням надкритичних кластерів з радіусами, більшими ніж r^* . Водночас швидкість, з якою утворюються такі надкритичні кластери, називається швидкістю зародкоутворення J , тобто кількістю зародків, які утворилися на одиниці поверхні підкладки за одиницю часу. У цьому випадку J можна розрахувати за допомогою співвідношення [116]:

$$J \sim \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T_c}\right) \exp\left(\frac{E_a}{k_B T_c}\right), \quad (1.1)$$

тут ΔG^* – вільна енергія утворення критичного зародка;

T_c – температура ростової поверхні;

k_B – стала Больцмана;

E_a – енергія активації.

Другий множник у співвідношенні (1.1) характеризує вклад дифузії атомів у зародження та наступний ріст зародків. Оскільки G^* обернено пропорційна квадрату температури, то швидкість зародкоутворення змінюється $\sim \exp(1/T_c^3)$. При цьому потенційний бар'єр нуклеації можна визначити за допомогою виразу [125]:

$$\Delta G_{\text{гом}}(r^*) = \Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta G_V^2}, \quad (1.2)$$

де σ – міжфазна енергія, що припадає на одиницю довжини границі острівця.

У випадку гомогенної нуклеації, розмір критичного зародку визначається виразом [125]:

$$r^* = \frac{4\gamma\Omega_c}{k_B T_c \ln(\xi)}, \quad (1.3)$$

де γ – коефіцієнт поверхневого натягу;

Ω_c – об'єм, який займає атом в зародку;

ξ – відносне пересичення.

За умов високих пересичень концентрація адатомів на поверхні росту приймає настільки велике значення, що існує велика ймовірність їх флуктуаційного об'єднання у надкритичні зародки нової фази. Як видно із формули 1.3, за високих значень пересичення, значення розміру критичного зародку зменшується, в результаті чого менші за розміром зародки починають бути стабільними [116, 123, 125]. Однак класична теорія нуклеації не може бути застосована для опису росту конденсату за умов надзвичайно високих пересичень, оскільки в цьому випадку критичний зародок може містити лише кілька атомів і, як наслідок, не можна розглядати його як макроскопічний об'єкт з такими властивостями, як поверхневий натяг. Для опису таких процесів використовується теорія на основі нелінійних диференціальних рівнянь [125].

Разом з тим за малих пересичень кількість атомів у критичному зародку в залежності від значення пересичення визначається співвідношенням [123]:

$$i_c = \frac{a_v}{\ln^2(\xi + 1)}, \quad (1.4)$$

де $a_v = \pi \Omega_c (\sigma / k_B T_c)^2 / h_z$;

де h_z – висота зародка.

За умов гранично низьких пересичень, або за наближення системи до термодинамічної рівноваги, формування та ріст нової фази відбувається виключно за рахунок закріплення окремих атомів на активних центрах ростової поверхні за умови створення максимально міцних хімічних зв'язків. Відповідно до цього, центрами зародження нової фази слугують моносходинки росту, їх злами, поверхневі дефекти та неоднорідності різного роду [123, 126]. Значно підвищити кількість зародків можна за рахунок зниження висоти активаційного бар'єру нуклеації шляхом бомбардування ростової поверхні потоком енергетичних частинок, що створює систему точкових дефектів або вакансій на поверхні росту [128, 129]. У цьому випадку пара атом-вакансія стає настільки стійкою, що може розглядатися як критичний зародок нової фази.

На рисунку 1.2 якісно представлена залежність кількості атомів у критичному зародку від значення пересичення, а також різними кольорами позначені зони, що відповідають вище зазначеним механізмам зародження нової фази.

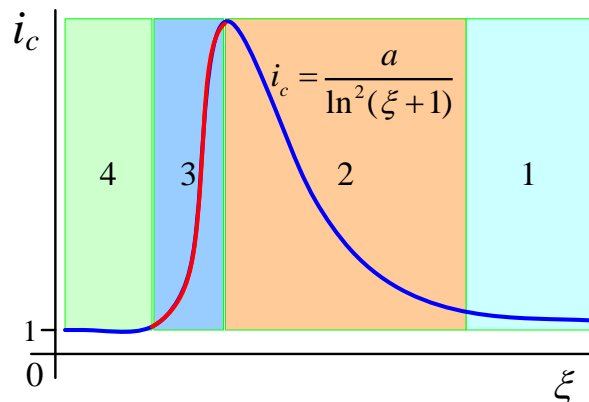


Рис. 1.2. Якісна залежність кількості атомів у критичному зародку від величини пересичення [адаптовано з роботи 130]

Зона 1 – визначає область великих пересичень, зона 2 відповідає бар'єрній нуклеації, зона 4 – визначає область зародження конденсату за умов гранично низьких пересичень. Очевидно, що зона 3 являється перехідною, та має ознаки обох прилеглих до неї зон 2 та 4. Як показали експерименти [131-133], за формування пористих наносистем та самоорганізацію за Оствальдом системи зародків з однаковими габітусами та приблизно з однаковими розмірами, відповідають малі пересичення осаджуваної пари.

1.2. Методи реалізації близько-рівноважної конденсації

Як уже зазначалося вище, гранично малі значення відносного пересичення пари над ростовою поверхнею створюють передумови для формування конденсатів шляхом вбудовування окремих атомів у активні центри ростової поверхні [131-133]. В якості критерія наближення до рівноважних умов конденсації також може виступати мале значення різниці хімічних потенціалів $\Delta\mu$ речовини в сконденсованому та несконденсованому станах. У системі пар-конденсат, що складається з одного виду частинок, які входять до конденсату, в залежності від

відхилення тиску пари ΔP і температури ростової поверхні ΔT від їх відповідних рівноважних значень, $\Delta\mu$ визначається наступним співвідношенням [126]:

$$\Delta\mu = (\Omega_v - \Omega_c)\Delta P + (s_v - s_c)\Delta T, \quad (1.5)$$

де Ω_v, Ω_c – питомі об'єми, що припадають на одну частинку відповідно в парі і конденсаті;

s_v та s_c – ентропії відповідно пари й конденсату.

З рівняння (1.5) можна зробити висновок про те, що зменшити значення $\Delta\mu$ і тим самим наблизитися до термодинамічної рівноваги можна шляхом зниження потоку речовини що осаджується, тобто зменшуючи ΔP , та одночасного збільшення температури осадження речовини T_c , до значень близьких до рівноважних температур [126, 134]. Слід підкреслити, що найбільш рівноважні в структурному відношенні наносистеми з різними структурно-морфологічними характеристиками можна отримати за умов близько-рівноважної конденсації [131, 133, 135, 136], що покладено в основу дисертаційної роботи.

1.2.1. Технологічна реалізація близько-рівноважної конденсації

На рис. 1.3 схематично зображено чотири варіанти технологічного забезпечення умов конденсації близьких до рівноваги. Перший варіант відповідає найбільш простому випадку, тобто коли низькі значення пересичення досягаються підбором температури ростової поверхні T_c і тиском осаджуваних парів P над поверхнею росту. Схематично факт впливу T_c і P на відносне пересичення ξ відображено зеленими стрілками. У цьому випадку зворотний зв'язок між ξ , з одного боку, і такими параметрами, як T_c і P з іншого боку, відсутній, що знижує стаціонарність процесу і, як результат, погіршує відтворюваність отриманих результатів. Зазвичай такий варіант можна реалізувати під час випаровування речовини в вакуумі [137-140]. У цьому разі T_c визначається нагрівачем підкладки, а значення P потужністю випарника або розпилювача речовини.

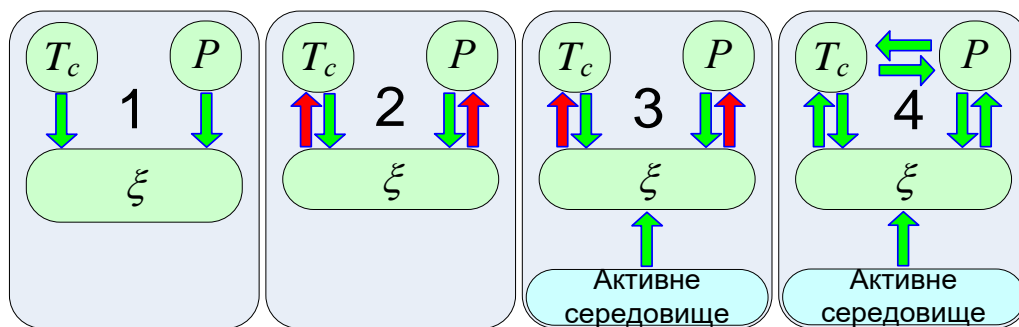


Рис. 1.3. Схематичне зображення чотирьох варіантів реалізації близьких до рівноважних умов конденсації [адаптовано з роботи 48]

1.2.2. Наближення до рівноважних умов шляхом створення штучного зворотного зв'язку між технологічними параметрами конденсації

Важливим кроком у розвитку технологій, пов'язаних з конденсацією речовини поблизу рівноваги, було створення методу молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ) [141, 142]. На відміну від варіанту 1 (рисунок 1.3), в технологічно досконалих установках МПЕ присутній штучно створений зворотний зв'язок між параметрами конденсації ξ і T_c , а також між ξ і P . На рисунку 1.3 (варіант 2) даний зв'язок схематично зображений червоними стрілками і здійснюється за рахунок контролю механізму структуроутворення конденсату в реальному часі і подальшого використання цієї інформації для коригування значень T_c і P .

Необхідно зазначити, що для слабо летких металів з гранично малими значеннями рівноважного тиску парів (наприклад, для Al рівноважний тиск $P_e \sim 10^{-7}$ Па при температурі плавлення), неможливо створити близькі до рівноважних умови даним способом, так як в цьому випадку необхідно конденсувати речовину за температури, що значно перевищує температуру плавлення [126, 134]. Отже, для отримання близькорівноважних умов конденсації для слабо летких речовин варіант МПЕ виявився неприйнятним. Наприклад, відсутня інформація про те, що за допомогою випаровування в вакуумі графіту і за відсутності дії активного середовища на ростову поверхню отримані близько рівноважні конденсати вуглецю у вигляді нанотрубок, фулеренів, графену або алмазоподібної фази.

1.2.3. Наближення до рівноважних умов конденсації при дії на поверхню росту активним середовищем

Розглянемо процеси, які виникають за дії активного середовища у вигляді плазми на ростову поверхню конденсату [143-147]. У цьому випадку слід розрізнити три механізми, що стимулюють перехід адатомів у навколишнє середовище. Перший з них є наслідком підвищення T_c за рахунок впливу плазми на поверхню росту. Залежно від теплопровідності підкладки та інтенсивності її охолодження, такий розігрів може змінюватися в досить широких межах, що в тій чи іншій мірі стимулює повторне випарування адатомів. Другий механізм базується на прямій передачі імпульсу (енергії) адатомам від частинок плазми, в якості яких можуть виступати іони осаджуваної речовини й робочого інертного газу. І нарешті, третій механізм визначається тим, що іони осаджуваної речовини також являються складовою частиною плазми, і відповідно мають підвищену енергію в декілька еВ. Ця обставина виключає повну термічну акомодацию адатомів [126, 134], що неминуче підвищує ймовірність їх повторного випарування або знижує енергію десорбції адатомів E_d до ефективного значення. При цьому рівноважний тиск пари за умови відсутності активного середовища визначається співвідношенням [126]:

$$P_e = A(T_c) \exp\left(-\frac{E_d}{k_b T_c}\right), \quad (1.6)$$

де $A(T_c) = \exp(\alpha + \beta T_c + \gamma_s / T_c)$;

α , β і γ_s – постійні величини, що залежать від речовини, яка осаджується.

Згідно до виразу (1.6) відомо, більш низькі енергії десорбції E_d визначають підвищення рівноважного тиску над поверхнею нарощування і відповідно до цього, знижують відносне пересичення пари:

$$\xi = \frac{P - P_e}{P_e} = \frac{n - n_e}{n_e}, \quad (1.7)$$

тут P – поточний тиск пари над поверхнею нарощування конденсату;
 n і n_e – відповідно поточна та рівноважна концентрація атомів над ростовою поверхнею.

Знижене під дією плазми на ростову поверхню ефективне значення енергії десорбції визначається співвідношенням [132, 148]:

$$E_{df} = E_d - \delta E, \quad (1.8)$$

де δE – стохастична величина зниження енергії десорбції, що має середнє значення $\langle \Delta E \rangle$.

У цьому випадку розрахунки показують, що для системи пар (плазма) – конденсат справедливе співвідношення [149]:

$$\langle \Delta E \rangle = k_b T_c \ln \left(1 + \frac{\Delta S (T_p - T_c)}{\Delta \Omega \exp(\alpha + \beta T_c + \gamma / T_c)} \exp \left(\frac{E_d}{k_b T_c} \right) \right), \quad (1.9)$$

де $\Delta \Omega = \Omega_v - \Omega_c$; Ω_v і Ω_c – питомі об'єми, що займає одна частинка відповідно в парі й конденсаті;

$\Delta S = S_v - S_c$; S_v і S_c – ентропії частинок відповідно у парі й конденсаті;

T_p – температура плазми.

Як слідує із співвідношень (1.6)-(1.9), підвищення температури плазми T_p визначає наближення процесу конденсації до рівноважних умов, а у випадку коли температура плазми наближається до температури ростової поверхні, $\langle \Delta E \rangle \rightarrow 0$. Разом із тим на основі (1.7) можна легко отримати співвідношення

$$P_c = P_e (\xi + 1), \quad (1.10)$$

яке підтверджує можливість збільшення P_c і тим самим осаджуваного потоку J_s за умов підвищення P_e і незмінного в часі малого значення ξ . Оскільки основні метали та напівпровідники, навіть за досить високих температур мають досить малі значення P_e , дія плазми на поверхню нарощування дозволяє формувати наносистеми за малих значень ξ із більш високою швидкістю нарощування наносистем.

Таким чином, важливою особливістю третього варіанту конденсації речовини є присутність штучно створеного зворотного зв'язку між основними технологічними параметрами, а також одночасного впливу на ростову поверхню активним середовищем (рисунок 1.3 варіант 3). У свою чергу активне середовище стимулює наближення системи пар-конденсат до рівноваги, дозволяє формувати рівноважні в структурному відношенні наносистеми. Слід зауважити, що для наближення процесу конденсації до рівноважних умов можна також використовувати дію хімічно активного середовища на ростову поверхню. У цьому випадку слабо пов'язані з ростовою поверхнею адатоми будуть переходити в парову фазу під дією зворотних хімічних реакцій.

1.2.4. Наближення до рівноважних умов конденсації шляхом самоорганізації технологічного процесу

Пошук систем, які відтворювано формують ті чи інші нанооб'єкти за рахунок самоорганізації стаціонарних малих пересичень, без необхідності створення штучного зворотного зв'язку між технологічними параметрами, привертає значну увагу дослідників. Згідно основоположнику сенергетики Г. Хакену [150, 151], до самоорганізації слід віднести внутрішні процеси, що призводять до формування в деякій системі просторової, часової, просторово-часової або функціональної структури без специфічного втручання зовнішніх чинників. Прикладом дії зовнішніх чинників може бути використання мембран в якості шаблонів для формування упорядкованої системи острівців [43, 51].

На сьогодні найбільш відомі такі дві концепції процесу самоорганізації, як

дисипативна та консервативна. Основні принципи дисипативної самоорганізації, що були сформовані Г. Хакеном та І. Пригожеєм, базуються на проходженні процесів в нерівноважних умовах, нелінійному взаємозв'язку між різними параметрами системи та на обміні системи енергією та речовиною з зовнішнім середовищем. У кінцевому підсумку під час проходження зазначених процесів через деякі критичні параметри відбувається спонтанне зменшення ентропії системи, що переводить її в стан деякої упорядкованості [152-155]. У цьому разі досить важливим варіантом дисипативної самоорганізації є формування незмінної в часі функціональної структури або технологічних умов самозбирання різних нанооб'єктів.

На відміну від дисипативної самоорганізації, самоорганізація в консервативних або закритих системах, згідно Ж.-М. Лена, визначає формування супермолекул або супрамолекулярних ансамблів із окремих компонентів [156-160]. Консервативна самоорганізація, подібно до дисипативної самоорганізації, також базується на основі пов'язаних між собою фізико-хімічних процесів. Слід зауважити, що ідеальних закритих систем не існує, оскільки завжди на мінімальному рівні відбувається обмін речовиною і енергією цих систем з зовнішнім середовищем. Виходячи з цього окрему клітину живих організмів, з деяким наближенням, можна віднести до закритої системи, а самоорганізація в ній макромолекул є необхідною передумовою існування живої природи. Згідно до Ж.-М. Лена, самоорганізація в закритих системах базується на основі не ковалентних зв'язків міжмолекулярного рівня. Разом із тим, не існує фізично обґрунтованих заперечень на участь у самозбиранні наносистем будь-яких можливих для конкретного випадку хімічних зв'язків. Також слід зазначити, що аналогічно консервативній самоорганізації процеси самозбирання наносистем проходять за умов, наближених до термодинамічної рівноваги. При цьому результатами самоорганізації супрамолекул і консервативного самозбирання, наприклад металевих наносистем [131, 136], є мінімізація вільної енергії Гіббса та поява нової відмінної від суми складових наносистем якості. Таким чином процеси самоорганізації за Ж.-М. Леном та самозбирання наносистем мають єдину фізичну

основу [161, 162]. Саме тому четвертий варіант впливає з логіки подальшого розвитку технологій і відноситься до самоорганізації малих пересичень. Як приклад, для реалізації процесів самоорганізації розроблений пристрій у вигляді накопичувальної системи плазма-конденсат (НСПК) [131-133, 135, 136].

Зазначена самоорганізація є наслідком нелінійної взаємозалежності технологічних параметрів конденсації ζ , T_c і P , та одночасного впливу плазми на ростову поверхню (рисунок 1.3, варіант 4) [148, 149]. Основна особливість НСПК полягає в тому, що існують зони зміни таких технологічних параметрів, як тиску робочого газу P_{Ar} і потужність розпилювача P_W в межах яких формуються пористі наносистеми з приблизно однаковою морфологією [131, 136].

До основних складових НСПК слід віднести порожнистий катод та анод з охолоджуваною водою магнітною системою (див рис. 1.4) [163]. Внаслідок перетинів силових ліній магнітної індукції B та напруженості електричного поля E в області 4 створюються передумови для магнетронного ефекту. Окрім того через отвори в верхній частині катоду 5 з об'єму останнього виходить потік електронів,

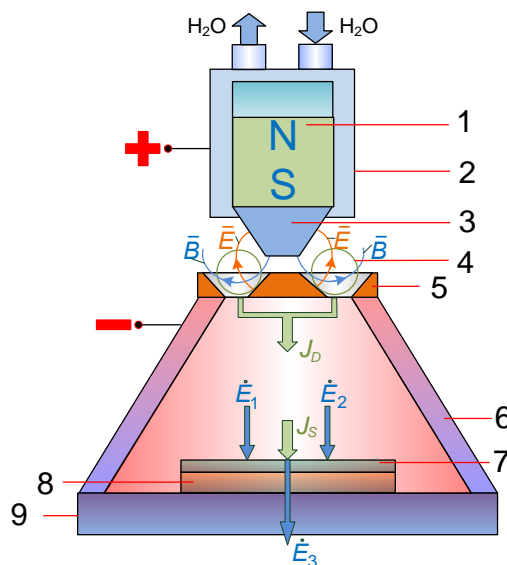


Рис. 1.4. Пристрій для отримання наносистем: 1 – постійний магніт; 2 – корпус аноду; 3 – магнітопровід; 4 – область перетину силових ліній магнітного та електричного полів; 5 – верхня частина катоду, що розпилюється; 6 – корпус катоду; 7 – конденсат; 8 – підкладка; 9 – основа катоду [адаптовано з роботи 130]

який визначає ефект порожнистого катоду, підтримуючи несамостійний тліючий розряд між катодом та анодом. У свою чергу іони розряду розпилюють переважно верхню частину катоду, усі елементи якого виготовляють з матеріалу, запланованого до отримання конденсату.

Під час розміщення пристрою у вакуумній робочій камері та за умови тиску очищеного інертного газу $\sim 4\div 8$ Па і підведеної різниці потенціалів ~ 400 В між катодом та анодом виникає тліючий несамостійний розряд. Слід зауважити, що завдяки реалізації магнетронного ефекту та ефекту порожнистого катоду, струм розряду та ступінь іонізації інертного газу в порожнистому катоді будуть підвищені [164]. Водночас відносно високі тиски робочого газу визначають дифузійний варіант переміщення розпилених атомів і, як наслідок, їх накопичення у серединній частині порожнистого катоду до рівня, який відповідає малому значенню відносного пересичення пари. Конденсат 7 формується на підкладці 8, що розташована в середині порожнистого катоду на його нижній основі 9. Цілком закономірно, що після виходу технологічного процесу в стаціонарний режим біля отвору порожнистого катоду формується постійна концентрація розпилених атомів n_0 . На рис 1.4. схематично зображені питомий дифузійний потік розпилених атомів до поверхні підкладки $J_d = -D(n - n_0)/\lambda$, де D – коефіцієнт взаємної дифузії розпилених атомів; n – поточна концентрація розпилених атомів над поверхнею підкладки; λ – відстань між точками спостереження концентрацій n і n_0 , питомі потоки енергій, що підводяться до ростової поверхні при дії на неї плазми (\dot{E}_1) та рахунок повної термічної акомодатії сконденсованих атомів (\dot{E}_2), а також питомий відтік енергії \dot{E}_3 від ростової поверхні за рахунок градієнта температур між конденсатом та нижньою поверхнею підкладки. Відповідно до зв'язків між основними технологічними параметрами, в роботі [148] побудована математична модель самоорганізації малих пересичень у вигляді наведених нижче системи рівнянь:

$$\dot{T}_c = (\dot{E}_1 + \dot{E}_2 + \dot{E}_3)/c, \quad (1.11)$$

$$\dot{n} = \frac{\pi}{\delta} \left(\frac{s}{S} J_d - J_s \right), \quad (1.12)$$

$$\dot{\xi} = \frac{s}{S} \frac{D}{\lambda \delta} \xi_0 - \left(\frac{1}{\tau} + \frac{s}{S} \frac{D}{\lambda \delta} \right) \xi - B(T_c)(1 + \xi) T_c, \quad (1.13)$$

$$\dot{J}_s = \frac{s}{S} \frac{D}{\lambda \tau} n_0 - J_s \left(\frac{1}{\tau} + \frac{s}{S} \frac{D}{\lambda \delta} \right) - \frac{n_e}{\tau} \left(\frac{s}{S} \frac{D}{\lambda} - \delta \cdot B(T_c) \dot{T}_c \right). \quad (1.14)$$

Тут і ділі точки над символами визначають диференціювання за часом, а s – теплоємність поверхні нарощування; τ – середній час руху розпилених атомів над поверхнею нарощування конденсату по кільцевій траєкторії з середньою довжиною δ ; n_e – рівноважна концентрація атомів конденсату над поверхнею нарощування; S – площа внутрішньої поверхні катоду; s – площа отвору в порожнистий катод; ξ_0 – відносне пересичення пару розпилених атомів на вході у порожнистий катод. Слід зазначити, що рівняння (1.11) і (1.12) представлені в скороченому виді, тобто без функціональних залежностей параметрів рівнянь від інших технологічних параметрів.

Як слідує з рівняння 1.12, під час виходу в стаціонарний режим, тобто за $\dot{n} = 0$ дифузійний потік співпадає за величиною з потоком розпиленої речовини, що переходить в сконденсований стан, тобто $sJ_d = SJ_s$. Цей результат досить важливий для розуміння ключової ролі накопичення розпиленої речовини в деякому об'ємі або біля поверхні нарощування конденсату в процесі самоорганізації малих пересичень. Так в цьому випадку накопичення речовини відбувається до рівня, за якого поточний тиск P_c осаджуваної пари над поверхнею нарощування незначно перевищує рівноважний тиск P_e , що відповідає умовам малих пересичень. Разом із тим, під час зміни температури ростової поверхні T_c , наприклад, внаслідок розігріву за дії на неї плазми, підвищується P_e і накопичення розпиленої речовини продовжується до більш високого рівня, зберігаючи малі значення ξ . Подібні зміни температури ростової поверхні в технологічних системах за відсутності накопичення речовини біля ростової поверхні приводять до суттєвих змін механізмів структуроутворення конденсатів або до переривання самого процесу

конденсації. Разом із тим, у наведеній вище розпилювальній системі, збільшення потужності розряду обумовлює відповідне підвищення швидкості розпилення матеріалу катоду з одночасним підвищенням температури всього порожнистого катоду, що вказує на існування зв'язків між осаджуваним потоком та температурою ростової поверхні. У цьому випадку розігрів катоду в цілому залежить від його геометричних характеристик та теплоємності матеріалу, з якого він виконаний. Таким чином за оптимальних геометричних характеристик катоду можна створити технологічну систему для конкретного матеріалу, в якій усі основні технологічні параметри будуть нелінійно пов'язані.

Такі особливості роботи пристрою є передумовою самоорганізації надмалих пересичень і, як наслідок, відтворюваного формування наносистем у стаціонарних умовах без зовнішнього контролю за технологічним процесом. На основі системи рівнянь (1.11), (1.13) і (1.14) були побудовані фазові портрети [148], за використання кремнію в якості матеріалу розпилення (рисунок 1.5).

Представлені на фазовому портреті координати особливої точки мають такі значення: $T_c = 898$ К, $\xi = 4,31 \cdot 10^{-4}$, $J_s = 4,31 \cdot 10^6$ ($\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$). Поряд із цим присутність на фазових портретах особливої точки з координатами наднизьких пересичень вказує

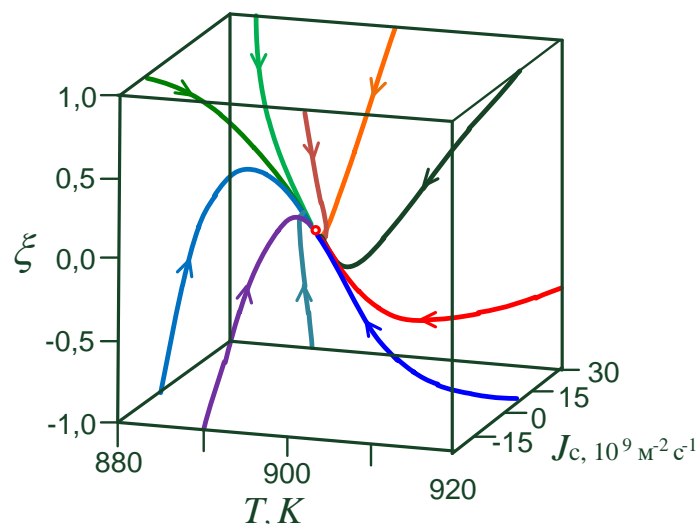


Рис.1.5. Фазові портрети, які дозволяють отримати розв'язок системи рівнянь (1.11), (1.13) та (1.14) за конденсації кремнію [адаптовано з роботи 148]

на процес дисипативної самоорганізації технологічних умов, необхідних для відтвореного формування наносистем. Слід також підкреслити, що наносистеми в цьому випадку формуються в об'ємі порожнистого катоду, що, з деяким наближенням, можна вважати консервативною самоорганізацією. Використовуючи НСПК були отримані структури Cu, C, Zn, Al і Ti [1, 92, 93, 131-133,135,136]. Аналізуючи структурно-морфологічні характеристики отриманих при цьому пористих наносистем Al і Ti (рис. 1.6) був зроблений висновок про те, що самоорганізація однакових габітусів кристалів можлива під час забудови кристалографічних площин із максимальною щільністю атомів [132, 148].

Цей факт підтверджує високу стаціонарність технологічного процесу та формування максимально міцних хімічних зв'язків під час переходу атомів у сконденсований стан.

У роботі [149] розглянуто ще один приклад дисипативної функціональної самоорганізації під час формування багат шарових вуглецевих нанотрубок (БВНТ) за допомогою дугового розряду між двома графітовими електродами в атмосфері гелію [165-169]. Перш за все необхідно звернути увагу на використаний у цьому випадку досить малий зазор між графітовими електродами (~ 1 мм, [168-171]), що вказує на можливість накопичення випаруваних з анода атомів вуглецю біля ростової поверхні конденсату у вигляді БВНТ. Також слід зазначити, що

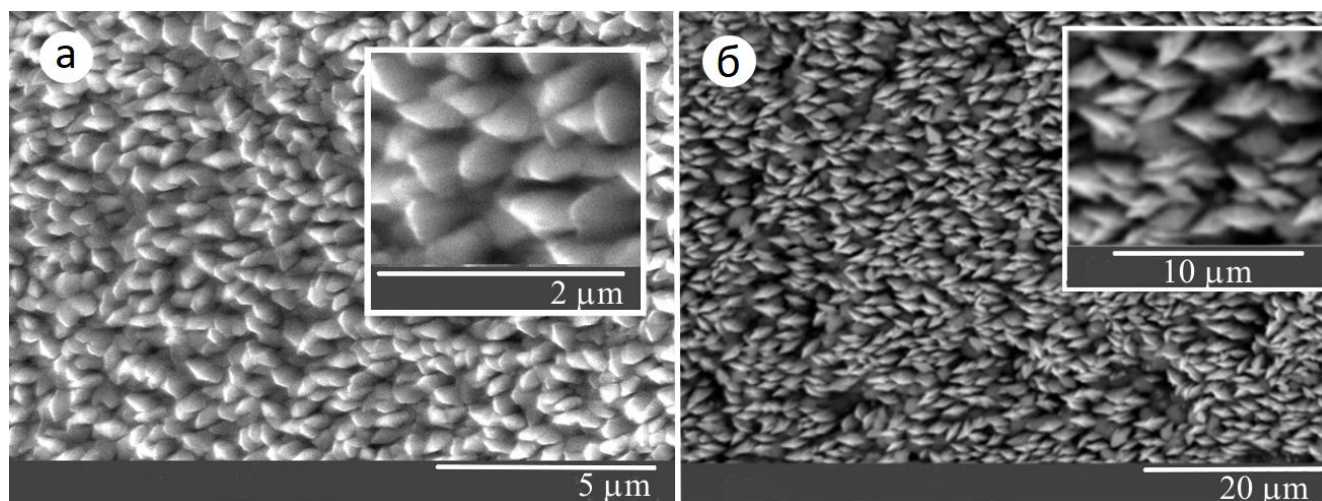


Рис. 1.6. РЕМ-зображення структури конденсатів Al (а) і Ti (б) [адаптовано з роботи 130]

замкнутість системи підсилюється накопиченням позитивних іонів вуглецю біля ростової поверхні, тобто біля поверхні катоду. Фізична модель масоперенесення випаруваних з аноду 1 атомів вуглецю між двома графітовими електродами схематично представлена на рис. 1.7 і характеризується балансом наступних питомих потоків: J_D – потік атомів, що входить в область накопичення 2; J_v – потік атомів вуглецю до області накопичення, що повторно випарувалися з катоду; J_f – потік іонів вуглецю до поверхні конденсації БВНТ.

Баланс енергій на катоді або на ростовій поверхні визначається наступними питомими потоками підведеної енергії: \dot{E}_1 – потік енергії під час рекомбінації адсорбованих іонів C^+ та врахуванні роботи виходу електронів із об'єму до поверхні БВНТ; \dot{E}_2 – потік енергії при поглинанні кінетичної енергії іонів вуглецю; \dot{E}_3 – потік енергії за рахунок дії нейтральних атомів гелію; \dot{E}_4 – потік енергії за рахунок термічної акомодатії сконденсованих атомів вуглецю та за умови врахування прихованої теплоти конденсації; \dot{E}_5 – потік енергії за рахунок теплового випромінюванням розігрітим анодом.

В той же час від поверхні нарощування БВНТ відводяться наступні питомі потоки енергій: \dot{E}_6 – потік енергії за рахунок десорбції атомів вуглецю;

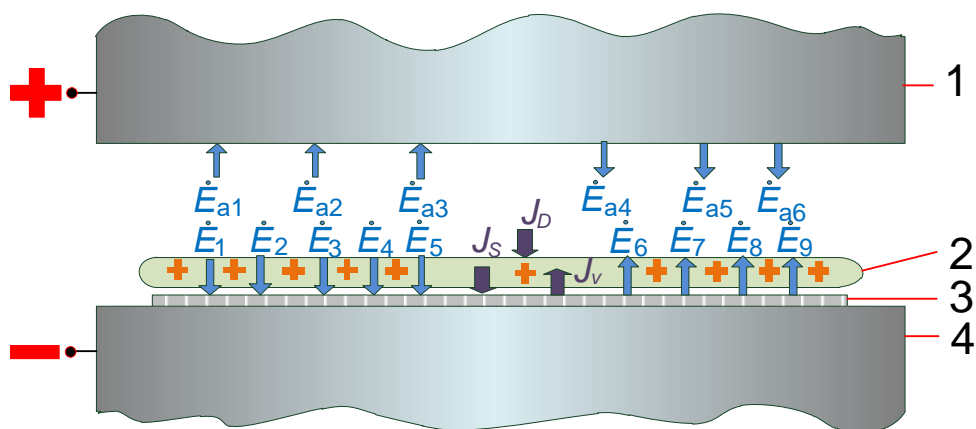


Рис. 1.7. Схематичне зображення фізичної моделі балансу потоків випаруваних атомів вуглецю та енергетичного балансу між двома графітовими електродами (1 – анод; 2 – область накопичення іонів вуглецю; 3 – конденсат у вигляді БВНТ; 4 – катод) [адаптовано з роботи 130]

\dot{E}_7 – потік енергії за рахунок термоемісії електронів; \dot{E}_8 – потік енергії за рахунок градієнта температури графітового стрижня катода; \dot{E}_9 – потік за рахунок теплового випромінювання.

Баланс енергій на аноді визначається наступними питомими потоками підведеної до нього енергії: \dot{E}_{a1} – потік енергії за рахунок бомбардування електронами плазми; \dot{E}_{a2} – потік енергії за рахунок дії на неї потоком нейтральних атомів гелію; \dot{E}_{a3} – потік енергії за рахунок теплового випромінювання з боку нагрітого катода. Разом із тим відведена від анода енергія визначається наступними питомими потоками: \dot{E}_{a4} – потік енергії за рахунок випаровування атомів вуглецю; \dot{E}_{a5} – потік енергії за рахунок градієнта температури графітового стрижня аноду; \dot{E}_{a6} – потік енергії за рахунок теплового випромінювання.

На основі аналізу фізичної моделі в роботі [149] побудована відповідна математична модель, яка складається із системи наступних диференціальних рівнянь:

$$\dot{n} = (J_D + J_v + J_f) / h_n, \quad (1.15)$$

$$\dot{T}_c = \sum_{i=1}^9 \dot{E}_i / c_{dep}, \quad (1.16)$$

$$\dot{T}_a = \sum_{i=1}^6 \dot{E}_{ai} / c_a, \quad (1.17)$$

$$\dot{\xi} = (\dot{n}n_e - n\dot{n}_e) / n_e^2. \quad (1.18)$$

тут h_n – характерний розмір області накопичення атомів вуглецю;

\dot{n} – швидкість зміни концентрації атомів вуглецю в області їх накопичення;

c_{dep} – теплоємність поверхневого шару нарощуваних на катоді БВНТ;

n_e – рівноважна концентрація атомів вуглецю в зоні накопичення або над поверхнею нарощування БВНТ.

В роботі [149] також були встановлені співвідношення, які визначають залежність параметрів системи рівнянь (1.15)-(1.18) від параметрів плазми

дугового розряду, закономірностей її взаємодії з поверхнею аноду та ростовою поверхнею БВНТ, фізичних основ випаровування атомів вуглецю з аноду, теплового випромінювання з катоду та аноду, а також дифузійного руху і технологічних параметрів конденсації атомів вуглецю у вигляді БВНТ на катоді. У кінцевому підсумку рівняння (1.15), (1.16) і (1.17) відповідно визначають баланс потоків у області накопичення випаруваних з аноду атомів вуглецю і баланси енергій на катоді й аноді. Водночас рівняння (1.18) є похідною від рівняння (1.7), а аналіз усіх рівнянь в розгорнутому вигляді вказує на прямий або опосередкований взаємний зв'язок усіх основних параметрів системи рівнянь, що є передумовою функціональної самоорганізації необхідних для формування БВНТ технологічних умов. Доказом такої самоорганізації є наявність особливих точок на фазових портретах, що побудовані на основі системи рівнянь (1.15), (1.16) і (1.17) (рис. 1.8 а) та системи рівнянь (1.16), (1.17) і (1.18) (рис. 1.8 б) [149]. Координати особливих точок на фазових портретах підтверджують необхідні передумови формування БВНТ, що визначаються наднизькими стаціонарними значеннями відносного пересичення.

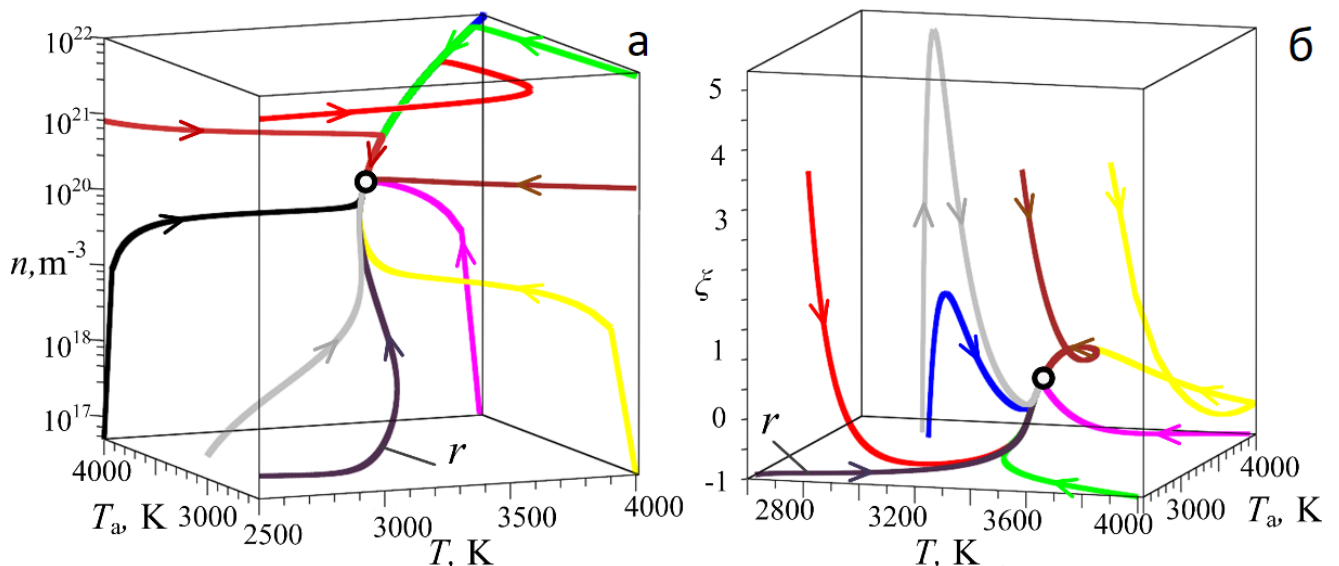


Рис. 1.8. Фазові портрети: а – побудовані на основі системи рівнянь (1.15), (1.16) і (1.17); б – на основі системи рівнянь (1.16), (1.17) і (1.18). Координати особливих точок на фазових портретах $T = 3363$ К, $T_a = 3569$ К, $n = 1,41 \cdot 10^{20}$ м⁻³, $\xi = 3,08 \cdot 10^{-2}$ [адаптовано з роботи 149]

У цьому випадку можна говорити про просторово-розподілену селективність формування БВНТ на поверхні катоду за накопичення вуглецевої плазми в деякому об'ємі, що має ознаки консервативної самоорганізації. Таким чином, у наведених двох прикладах дисипативної самоорганізації малих пересичень присутні ознаки консервативної самоорганізації наносистем.

1.3. Умови стаціонарності і селективності білярівноважної конденсації та взаємні зв'язки між локальними технологічними параметрами на ростовій поверхні

В НСПК, малі пересичення підтримуються впливом низькотемпературної плазми на ростову поверхню. Окрім зазначених вище, до числа основних технологічних параметрів, які тією чи іншою мірою впливають на формування наноструктур у системі пар (плазма)-конденсат, слід також віднести паровий потік осаджуваної речовини J_c , що підходить безпосередньо до поверхні нарощування наносистем, потік J_s , що переходить в сконденсований стан (для близькорівноважної конденсації $J_s = kJ_c$, $0 < k < 1$) і потік плазми J_p , що діє на поверхню нарощування конденсату. На етапі процесу самоорганізації не лінійно пов'язані між собою основні параметри системи пар (плазма) – конденсат повинні змінюватися в часі. Разом із тим є технологічні параметри які, за необхідності отримання того чи іншого відтворюваного результату, повинні бути постійними і опосередковано впливати на основні технологічні параметри. До останніх слід віднести тиск робочого інертного газу P_{Ar} , іони якого розпилюють речовину, наприклад, з використанням магнетронів, парціальний тиск залишкових хімічно активних газів P_z , що знаходяться в вакуумній робочій камері, різноманітні геометричні характеристики технологічної системи та матеріал і особливості структури поверхні підкладок.

Під час переходу пари в сконденсований стан поблизу термодинамічної рівноваги різниця хімічних потенціалів $\Delta\mu$ парової і сконденсованої фаз повинна мати відносно мале значення, у цьому випадку, згідно до роботи [126]

$$\Delta\mu \approx k_b T_c \frac{P_c - P_e}{P_e} \equiv k_b T_c \xi. \quad (1.19)$$

Таким чином, за умови дисипативної самоорганізації незмінних у часі технологічних параметрів, малі значення відносного пересичення ξ , на рівні з $\Delta\mu$, можуть виступати в якості критерію наближення системи до термодинамічної рівноваги.

Для розуміння впливу умов конденсації наближених до рівноваги на формування наносистем, у роботі [134] розглянуто спрощене схематичне зображення залежності $\Delta\mu$ від деякої координати ростової поверхні x відповідно за високих $\Delta\mu_1(x)$ та низьких $\Delta\mu_2(x)$ значень цього параметру (рис. 1.9).

Представлені на схематичному зображенні флуктуації різниці хімічних потенціалів є наслідком локальних особливостей морфології підкладки та її структурного стану. Зазначені флуктуації більшою мірою проявляють себе за малих значень $\Delta\mu$ та у випадку нуклеації конденсатів за умов Фольмера-Вебера. Так у цьому випадку для $\Delta\mu_2(x)$ відносні значення флуктуацій набувають підвищених значень, тобто згідно до схематичного зображення (рис. 1.9) має місце нерівність (1.20).

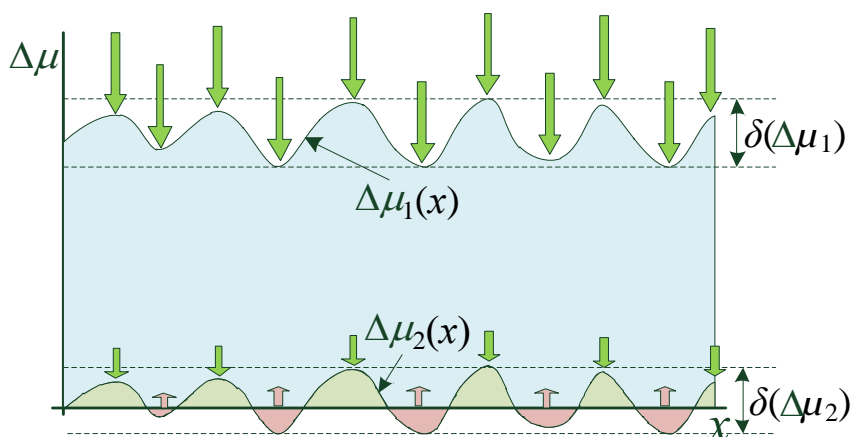


Рис. 1.9. Залежності $\Delta\mu_1(x)$ та $\Delta\mu_2(x)$ від координати ростової поверхні x відповідно при високих та низьких значеннях $\Delta\mu$, а $\delta(\Delta\mu_1)$ і $\delta(\Delta\mu_2)$ максимальні значення флуктуацій $\Delta\mu$ відповідно при високих та низьких її значеннях [адаптовано з роботи 134]

$$\frac{\delta(\Delta\mu_2(x))}{\Delta\mu_2(x)} \gg \frac{\delta(\Delta\mu_1(x))}{\Delta\mu_1(x)}. \quad (1.20)$$

Так, у цьому випадку спостерігається зародження і ріст конденсату тільки на окремих локальних ділянках поверхні підкладки, тобто за умови $\Delta\mu_2 < 0$ (на схематичному зображенні рис. 1.9 такі ділянки зафарбовані рожевим кольором) конденсація речовини не відбувається. Важливо підкреслити, що за цих умов переважна конденсація речовини на окремих ділянках ростової поверхні буде знижувати пересичення пари на сусідніх ділянках. Іншими словами під час конденсації обмежених потоків речовини буде спостерігатися взаємний зв'язок між локальними технологічними параметрами. Разом із тим, використання близьких до рівноважних умов нуклеації Крастанова-Странського або Франка-ван-дер-Мерве та монокристалічних підкладок здебільшого буде визначати епітаксійне нарощування суцільного конденсату, а в окремих випадках графену [172, 173].

У випадку значних відхилень від рівноваги, тобто за умови $\Delta\mu_1(x) \gg 0$ (рис. 1.10) відносні флуктуації хімічного потенціалу приймають малі значення, що визначає зародження нової фази з приблизно однаковою ймовірністю за будь-яких значень координати x . Іншими словами за цих умов локальні особливості поверхні підкладки суттєво не впливають на процеси нуклеації та подальшого росту конденсату, що здебільшого є передумовою формування на поверхні підкладки суцільної плівки. Слід також зазначити, що на початковому етапі формування конденсатів за значних пересичень, концентрація адатомів на поверхні підкладки також має досить високі значення. Водночас періодичні флуктуації концентрації адатомів на поверхні підкладки спричиняють утворення нової фази. Іншими словами, значна поверхнева концентрація адатомів із великою ймовірністю приведе до прискореного флуктуаційного їх об'єднання в стійкі до розпаду острівці нової фази. У подальшому фазовий стан острівця визначається температурою і тиском зовнішнього середовища. Наприклад, за осадження високопересичених парів вуглецю, згідно до діаграми станів Лейпунського, завжди формується графітоподібна фаза. Поряд із цим добре відомо, що конденсація

високопересиченої пари металів визначає формування слабо упорядкованих у структурному відношенні суцільних плівок. Нерівноважні в структурному відношенні, такі плівки під дією зовнішніх чинників можуть переходити в більш упорядкований стан. Поряд із цим, за наближення до термодинамічної рівноваги, кількість атомів у критичному зародку під час зменшення ξ , згідно до співвідношення (1.4) збільшується за одночасного зменшення щільності адатомів на поверхні підкладки. Ці дві тенденції поступово мінімізують можливість прискореного об'єднання адатомів у закритичний зародок і за досить малих значень ξ , відбувається перехід до поатомного закріплення на активних центрах. У цьому разі, процеси десорбції атомів із нестійких докритичних зародків можуть призвести до їх розпаду. Разом із тим, для окремих найбільш стійких зародків, додатні флуктуації вільної енергії можуть привести до подолання активаційного бар'єра нуклеації. Внаслідок зазначених процесів, відповідно до класичної теорії бар'єрної нуклеації Беккера-Дерінга-Зельдовіча-Френкеля [126, 123, 174-182], зароджується нова фаза.

Таким чином процес конденсації за наближення системи пар (плазма)-конденсат до термодинамічної рівноваги характеризується поатомним закріпленням на різних активних центрах ростової поверхні. Під час переходу до поатомного закріплення на поверхні нарощування важливу роль відіграють активні центри, що характеризуються дискретним рядом різних за величиною енергій десорбції ($E_{d1} > E_{d2} > \dots > E_{di} > \dots > E_{dn}$). Використовуючи (1.6) та (1.7) легко отримати співвідношення

$$\frac{P \cdot \exp(E_d / (k_b T_c))}{A(T_c)} - 1 = \xi, \quad (1.21)$$

аналіз якого дозволяє зробити висновок про те, що за умови незмінності поточного тиску пари над ростовою поверхнею P , а також сталого малого значення ξ , закріплення атомів під час підвищення T_c може відбуватися тільки на активних центрах ростової поверхні, які мають відповідні підвищені значення E_{di} , тобто за

умови реалізації максимально міцних хімічних зв'язків. Іншими словами, для малих значень E_{di} та підвищених T_c відносно пересичення може приймати від'ємні значення, що виключає закріплення конденсуючих атомів на відповідних активних центрах. У цьому разі, як зазначено вище, у випадку дії плазми на ростову поверхню, енергія десорбції знижується до ефективного значення, що також переводить активні центри з малими енергіями десорбції в розряд неефективних.

Цілком зрозуміло, що отримати ту чи іншу відтворювану наносистему можна за умови відповідних відтворюваних та стаціонарних умов конденсації, що ускладнюється проходженням процесу конденсації за умов досить малих пересичень. Так у цьому випадку значні відносні зміни малого пересичення будуть відбуватися навіть за досить малих флуктуацій основних технологічних параметрів. У цьому разі, зміни на локальному рівні структури та морфології поверхні конденсату в процесі його нарощування також можуть суттєво впливати на значення локальних малих пересичень. Тому, в якості критерію стаціонарності процесу конденсації на локальному рівні доцільно використовувати незмінну в часі критичну енергію десорбції E_{dc} [183], для якої $\zeta=0$. Виходячи з визначення E_{dc} , можна отримати на основі (1.8) наступне співвідношення:

$$E_{dc} = k_b T_c \ln \left(\frac{A(T_c)}{P_c} \right). \quad (1.22)$$

З фізичної точки зору E_{dc} розділяє весь спектр локальних енергій десорбції на дві частини. Так на активних центрах, для яких виконується умова $E_{di} > E_{dc}$, закріплення атомів відбувається з високою ймовірністю і, навпаки, за умови $E_{di} < E_{dc}$ закріплення атомів на відповідних активних центрах здебільшого неможливе. Виходячи з цього, під час конденсації вуглецю, спрощені умови переходу від графіту до алмазу і далі до графену або вуглецевих нанотрубок за зниження пересичення конденсованої пари, можна представити наступним чином. Формування графітоподібних фаз можливе за умови $E_{i(vd)} > E_{dc}$, де $E_{i(vd)}$ – набір відносно малих енергій десорбції атомів вуглецю на поверхні графітових

гексагонів. За цих умов під час подальшої конденсації відбувається формування пакету гексагонів із ван-дер-ваальсовими силами зв'язків між ними, тобто графіту. Слід зауважити, що формування графітоподібної фази може супроводжуватися зародженням включень алмазної фази [184], оскільки $E_{i(sp3)} > E_{i(vd)} > E_{dc}$, де $E_{i(sp3)}$ енергія десорбції, що базується на sp^3 формах зв'язків атомів вуглецю. Поряд із цим необхідні передумови формування переважно алмазної фази визначаються нерівністю $E_{i(sp3)} > E_{dc} > E_{i(vd)}$, а для епітаксії графену або формування нанотрубок необхідно, щоб $E_{i(sp2)} > E_{dc} > E_{i(sp3)}$, де $E_{i(sp2)}$ спектри енергій десорбції атомів із активних центрів ростової поверхні, що сформовані на sp^2 формах зв'язків атомів вуглецю. Крім того важливо зауважити, що поатомне збирання алмазної фази відбувається поза діаграми станів Лейпунського, що, на відміну від високих пересичень, говорить про якісні зміни в структуроутворенні конденсатів із наближенням до термодинамічної рівноваги. Разом із тим реалізація більш міцних хімічних зв'язків визначає зниження вільної енергії або підвищення структурної рівноважності конденсатів. В окремих випадках така мінімізація приводить до самоорганізації системи кристалів слабо зв'язаних між собою, однакові габітуси яких побудовані на основі одного типу кристалографічних площин із максимально міцними хімічними зв'язками атомів [148, 184]. Окрім того, за тривалої конденсації можлива самоорганізація системи віскерів або взаємно пов'язаних нанониток, що також визначається ростом структурних елементів у напрямку забудови кристалографічних площин із високими енергіями хімічних зв'язків [185].

На локальну стаціонарність нарощування конденсату також може впливати розкид енергій часток плазми, що контактують з ростовою поверхнею. Так більш широкий спектр енергій часток плазми та атомів, що конденсуються, закономірно збільшує дисперсію усіх можливих ефективних енергій десорбцій. Унаслідок такого збільшення відбувається зниження дискретності спектру енергій десорбцій, що неминуче знижує просторово розподілену селективність нарощування конденсату. Такий процес не є бажаним для формування наносистем у вигляді слабо пов'язаних між собою структурних фрагментів. Усереднити енергію часток плазми можна підвищенням тиску робочого інертного газу, що використовується

для формування потоку іонів для розпилення речовини. У цьому разі розрахунки показують, що тиск робочого газу повинний мати величину $\sim 5 \div 8$ Па [186], а відносні пересичення не повинні перевищувати величину $\sim 0,1$ [148, 149].

За наближення процесу конденсації до термодинамічної рівноваги, посилюються взаємні зв'язки між параметрами конденсації на сусідніх ділянках ростової поверхні, що є важливим фактором самоорганізації наносистем. Прикладом такої самоорганізації може виступати дозрівання за Оствальдом. Так відомо [187, 188], що зазначений процес дозрівання і відповідне усереднення за розмірами зародків нової фази є можливим за умови обміну атомами між зародками. Виходячи з цього, концентрація відокремлених між собою зародків n_c , їх середній розмір \bar{r} та середня довжина вільного пробігу атомів по поверхні підкладки λ_i повинні бути зв'язані нерівністю

$$\left[\pi(\bar{r} + \lambda_i)^2 \right]^{-1} < n_c. \quad (1.23)$$

У свою чергу також відомо [187-191], що швидкість зміни радіусу зародка r залежить від його розміру наступним чином:

$$\frac{dr}{dt} \propto \frac{1}{r^2} \left(\frac{r}{r_c} - 1 \right). \quad (1.24)$$

Оскільки радіус критичного зародку $r_c \sim 1/\zeta$ [188], враховуючи (1.24) можна стверджувати, що за малих ζ матеріал зародків із розмірами $r < r_c$ під час їх розпаду частково перейде до більш стійких до розпаду зародків. Таким чином, малі пересичення визначають самоорганізацію системи надкритичних зародків, із незначним розкидом їх розмірів [131, 190]. Основою такої самоорганізації є зв'язок між зародками, що проявляє себе у взаємному обміні речовиною. У процесі початкової конденсації за низьких пересичень відбувається збільшення площі ростової поверхні, що за сталого значення потоку J_s , що конденсується, визначає подальше зменшення ζ [190] і тим самим сприяє більш ефективному проходженню процесів самоорганізації за Оствальдом. На рис. 1.10 представлені етапи самоорганізації наносистем міді за умов близько-рівноважної конденсації [190].

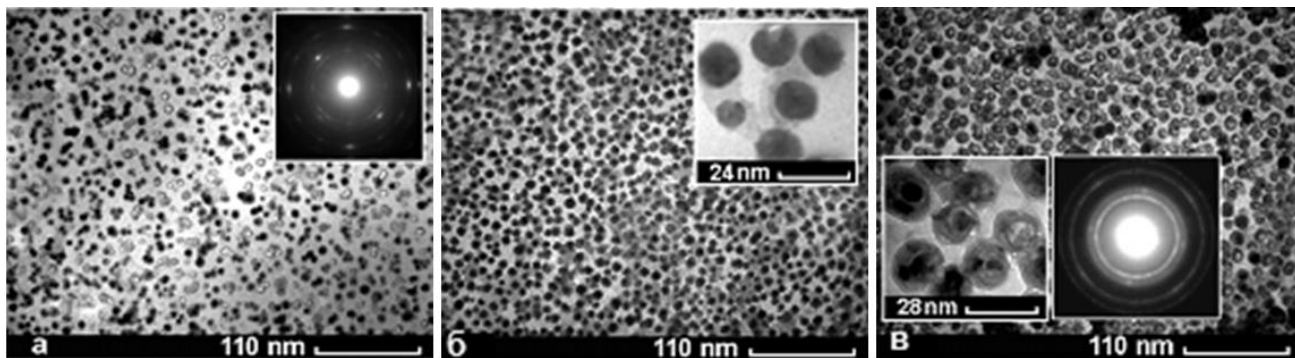


Рис. 1.10. Наносистеми міді, сформовані на свіжих відколах (001) КСІ за $P_w = 24$ Вт, $P_{Ar} = 10$ Па, $T_c = 653$ К та різному часу осадження (а – 8 хв.; б – 12 хв.; в – 20 хв.) [адаптовано з роботи 190]

Малі пересичення за наявності флуктуацій напруженості електричного поля E над розвинутим рельєфом ростової поверхні також можуть визначати самоорганізацію її специфічної морфології [191]. Рушійною силою такої самоорганізації виступають взаємопов'язані між собою зміни різниць хімічних потенціалів $\Delta\mu_a$, $\Delta\mu_b$ і $\Delta\mu_c$ на сусідніх ділянках ростової поверхні, які в свою чергу залежать від флуктуацій напруженості електричного поля та від зміни рельєфу ростової поверхні. За цих умов самоорганізація рельєфу ростової поверхні пов'язана із швидкостями нарощування конденсату на сусідніх трьох ділянках \dot{a} , \dot{b} і \dot{c} , що змінюються з часом та визначаються наступною системою рівнянь [191]:

$$\dot{a} = \frac{2a\Omega_c J_s}{b|a|\pi} - Z_a(\Delta\mu_b, \Delta\mu_c, a, c, b, \gamma_e), \quad (1.25)$$

$$\dot{b} = \frac{2\Omega_c J_s}{(a+c)\pi} - Z_b(\Delta\mu_a, \Delta\mu_c, a, b, c, \gamma_e), \quad (1.26)$$

$$\dot{c} = \frac{2c\Omega_c J_s}{|c|\pi(\gamma-b)} - Z_c(\Delta\mu_a, \Delta\mu_b, a, c, b, \gamma_e). \quad (1.27)$$

Тут γ_e – характерний розмір локальної ділянки ростової поверхні, на якій відбувається процес самоорганізації, а функції $Z_a(\Delta\mu_b, \Delta\mu_c, a, c, b, \gamma_e)$, $Z_b(\Delta\mu_a, \Delta\mu_c, a, b, c, \gamma_e)$ і $Z_c(\Delta\mu_a, \Delta\mu_b, a, c, b, \gamma_e)$ визначають взаємний зв'язок між

параметрами системи рівнянь (1.25), (1.26) і (1.27), тобто є основою самоорганізації.

Фазові портрети, що дозволяють отримати розв'язок даних рівнянь при різних значеннях напруженості електричного поля E_{e0} над плоскою ростовою поверхнею, ширині області катодного падіння потенціалу d і потоків конденсуючої речовини J_s представлені на рис. 1.11 [191]. На рис. 1.11 також представлені відповідні до рішень рівнянь морфології поверхонь конденсату [191].

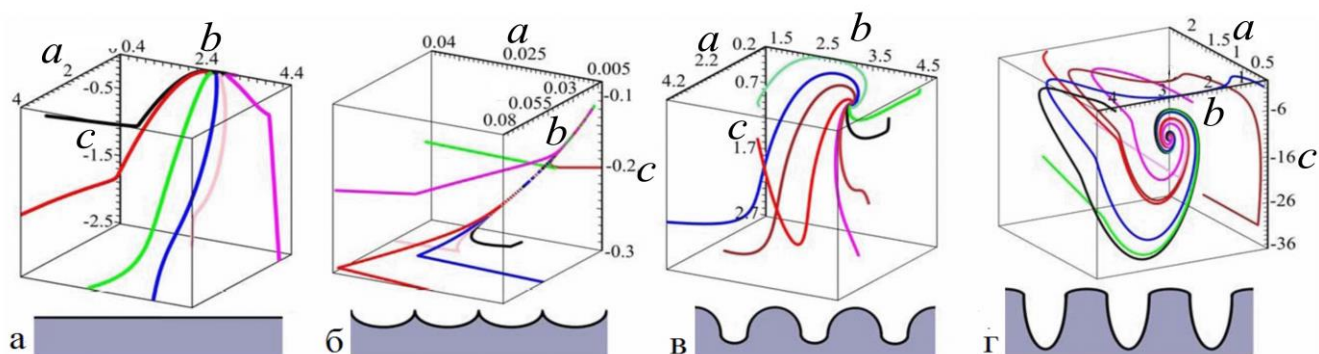


Рис. 1.11. Фазові портрети та морфології поверхонь конденсатів, що побудовані на основі системи рівнянь (1.16)–(1.18) і їх рішень при різних значеннях E_{e0} , d і J_s (а – $E_{e0} = 0,001$ В/м, $J_s = 0,01$ м²с⁻¹, $d = 4,1$ мм; б – $E_{e0} = 1,0$ В/м, $J_s = 1,0$ м²с⁻¹, $d = 2,1$ мм; в – $E_{e0} = 0,24$ В/м, $J_s = 2,0$ м²с⁻¹, $d = 1,5$ мм; г – $E_{e0} = 0,24$ В/м, $J_s = 2,0$ м²с⁻¹, $d = 4,1$ мм) [адаптовано з роботи 191]

Із фазових портретів слідує висновок, що під дією флуктуацій напруженості електричного поля над ростовою поверхнею відбувається самоорганізація структури поверхні конденсату у вигляді паттернів. Підтвердженням такої самоорганізації є структура поверхні близькорівноважних конденсатів міді та графітоподібної фази при використанні системи плазма-конденсат та підведеної до ростової поверхні напруженості електричного поля (рис. 1.12). За умови високих пересичень або за значних потоків конденсованої пари J_s , процес самоорганізації, згідно до системи рівнянь (1.25), (1.26) і (1.27), не відбувається.

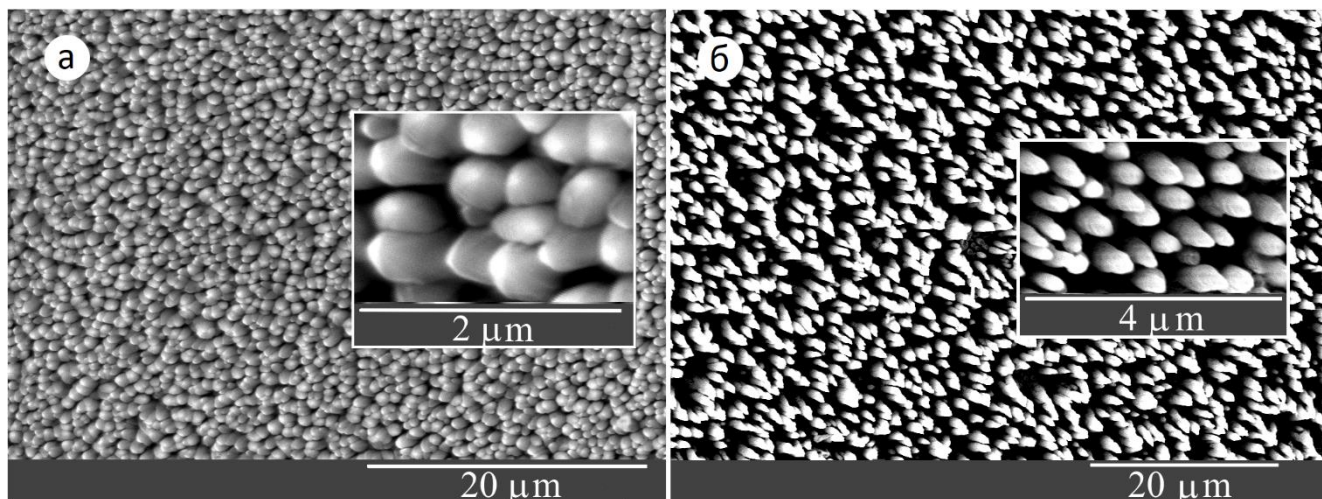


Рис. 1.12. РЕМ-зображення структури поверхні близькорівноважних конденсатів міді (а) та графітоподібної фази (б) [адаптовано з роботи 130]

Так у цьому випадку $\frac{2a\Omega_c J_c}{b|a|\pi} \gg Z_a(\Delta\mu_b, \Delta\mu_c, a, c, b, \gamma_e)$,
 $\frac{2\Omega_c J_c}{(a+c)\pi} \gg Z_b(\Delta\mu_a, \Delta\mu_c, a, b, c, \gamma_e)$ і $\frac{2c\Omega_c J_c}{|c|\pi(\gamma_e - b)} \gg Z_c(\Delta\mu_a, \Delta\mu_b, a, c, b, \gamma_e)$, внаслідок чого швидкість нарощування конденсату на сусідніх трьох ділянках не змінюється з часом. Таким чином, необхідною передумовою самоорганізації рельєфу поверхні конденсату є низькі пересичення осаджуваної пари. На основі вище викладеного можна говорити про те, що реалізація наближених до рівноваги стаціонарних умов конденсації за умов дії плазми на поверхню конденсації є необхідною передумовою появи взаємних зв'язків між технологічними параметрами, що спостерігаються на локальних ділянках ростової поверхні. Остання особливість близько-рівноважної конденсації є основою самоорганізації різних за структурно-морфологічними характеристиками наносистем.

Оскільки, як наслідок, дисипативної самоорганізації наднизьких пересичень виступає консервативна самоорганізація наносистем, можна говорити про об'єднання дисипативної та консервативної самоорганізацій в рамках системи повної організації. Схематичне зображення взаємних зв'язків у системі повної самоорганізації на основі порожнистого катоду (див. рис. 1.4) за наявності напруженості електричного E поля над ростовою поверхнею представлено на рис. 1.13. У цьому випадку зелені стрілки на схематичному зображенні вказують

на прямі та зворотні нелінійні зв'язки між усіма параметрами системи, що є основою повної самоорганізації нанотехнологічного процесу.

Головна функціональна особливість систем повної самоорганізації полягає в існуванні зон, в межах яких зміна тиску робочого газу або підведеної потужності розряду не впливають на структурно-морфологічні характеристики отриманих конденсатів [166-169]. У той же час, зміни параметрів управління технологічним процесом без залучення самоорганізації призводять до суттєвих відхилень в кінетиці формування конденсатів, що вказує на суттєві переваги систем повної самоорганізації.

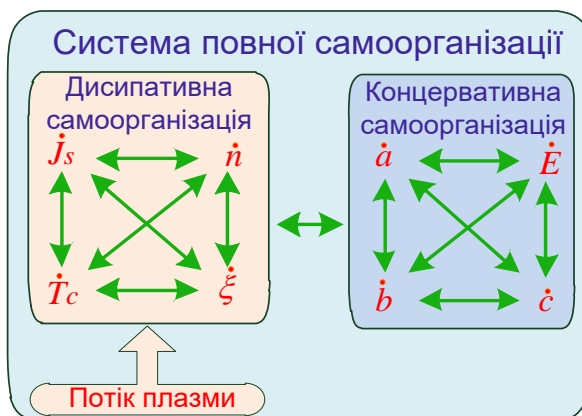


Рис. 1.13. Схематичне зображення системи повної самоорганізації, що реалізована в пристрою на основі порожнистого катоду (рис. 1.4) [адаптовано з роботи 130]

1.4. Застосування пористих наноматеріалів у газових сенсорах

За допомогою газових сенсорів визначають наявність у навколишньому середовищі концентрації певного типу газу (займистого, вибухонебезпечного, токсичного, без запаху, горючого і т.і.) [192]. Об'єднання сенсорів у сенсорні вузли та матриці, їх інтеграція у безпроводні wi-fi мережі відкрили можливість реєстрації забруднюючих речовин у реальному часі та негайно оцінити ризики впливу шкідливих домішок на населення [193-198]. У даний час проводяться інтенсивні наукові дослідження з метою розробки дешевих газочутливих функціональних

наноматеріалів для застосування в мікро- та наносенсорах, що споживають відносно невелику енергію [199-203].

Під пріоритетною розробкою для моніторингу навколишнього середовища знаходяться наступні сенсорні матеріали та нанотехнології: датчики на основі оксидів металів; на основі графену та оксиду графену; на основі вуглецевих нанотрубок; на основі провідникових полімерів [204-206]. Принцип виявлення газу може ґрунтуватися на принципах електрохімічної взаємодії. У цьому випадку зміна концентрації певного газового компонента перетворюється у зміну деякої електричної характеристики наноматеріалу (наприклад, опору, струму, провідності, імпедансу). Разом із тим існують оптичні, акустичні, газово-хроматографічні та калориметричні методи виявлення реагентів [205, 206].

Сенсори на основі оксидів металів мають низьку вартість синтезу, високу стабільність та чутливі до великої кількості різних газів [207-211]. Останнім часом велика увага приділяється дослідженню властивостей сенсорів на основі таких оксидів металів як ZnO, SnO₂, TiO₂, CuO, NiO і т.і. через те, що ці матеріали мають високу чутливість, швидкість реакції та швидкість відновлення. Крім того, вони мають високу чутливість до цілого ряду таких «невидимих газів», як H₂, CO, алкоголь, толуол та метанол [213-217]. Чутливість датчиків на основі наноструктур оксидів металів сильно залежить від їх морфології та різко зростає зі зростанням пористості чутливого шару та зі зменшенням розміру структурних елементів [218-220]. В останні роки були отримані різноманітні пористі наноструктури оксидів металів, що мають різну морфологію, форму структурних елементів [221].

Для виготовлення пористих наноструктур оксидів металів із різною морфологією, застосовуються такі методи осадження, як термічне випаровування [222], гідротермальне осадження [223, 224], золь-гель метод [225, 226], електрохімічне осадження [227, 228], фізичне осадження із газової фази (PVD) [229, 230], хімічне осадження із газової фази (CVD або MOCVD) [231, 232] та молекулярно-променева епітаксія (МПЕ) [233, 234]. Огляд літературних джерел показує, що більшість сенсорів, виготовлених на основі оксидів металів, діють як резистивні датчики [207-211].

Слід зазначити, що в останні роки були отримані різноманітні пористі наноструктури оксидів металів, що мають різну морфологію, форму структурних елементів. Ці наноструктуровані блоки можуть бути зібрані в порожнисті та ієрархічні оксидні наноструктури з більшими розмірами, що мають періодичну пористу структуру (рисунок 1.14) [221].









Складові наноблоки	Ієрархічні наноструктури
0-D  Наночастки	 0-3 порожнисті структури
1-D  Нанонитки, нановіскери	 1-1 гребінець  1-1 щітка
	 1-2 дендрит 1-3 порожнистий їжак
	 1-3 їжак  1-3 нитка 
2-D  нанолисти	 2-3 квітка  2-3 порожниста квітка
3-D  нанокуби	 3-3 порожниста структура

Рис. 1.14. Ієрархічні наноструктури оксиду металу, що складаються зі структурних елементів різної розмірності 1D, 2D, 3D [адаптовано з роботи 221]

Газочутливий механізм резистивного датчика заснований на залежності електричного опору оксиду металу від складу навколишньої атмосфери [207, 211].

Відомо, що кисневі вакансії, розташовані на поверхні оксиду металу, мають електричну та хімічну активність. На вакансії молекула кисню з навколишнього повітря утворює зв'язок з електроном, захопленим біля поверхні оксиду металу. Захоплений електрон більше не сприяє електропровідності матеріалу, в результаті чого вона зменшується, а опір поверхні збільшується. Під впливом відновлювального газу (наприклад, NH_3 , CO , H_2S , SO_2 , H_2 , CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ та ін.), який взаємодіє з адсорбованими іонами кисню та видаляє їх з поверхні, провідність збільшується. У випадку окислювальних газів (наприклад, NO_2 , O_3 , O_2), навпаки, провідність зменшується [207-211]. Розглянемо сенсорний механізм електрохімічного резистивного сенсора на прикладі окислювального газу NO_2 . При адсорбції молекули NO_2 на поверхні оксиду відбувається захоплення електрону із зони провідності, що призводить до утворення області збіднення електронами поверхні оксиду металу, в результаті чого електропровідність сенсора знижується. На рис.1.15 схематично показаний описаний принцип роботи хемірезистора [235, 236].

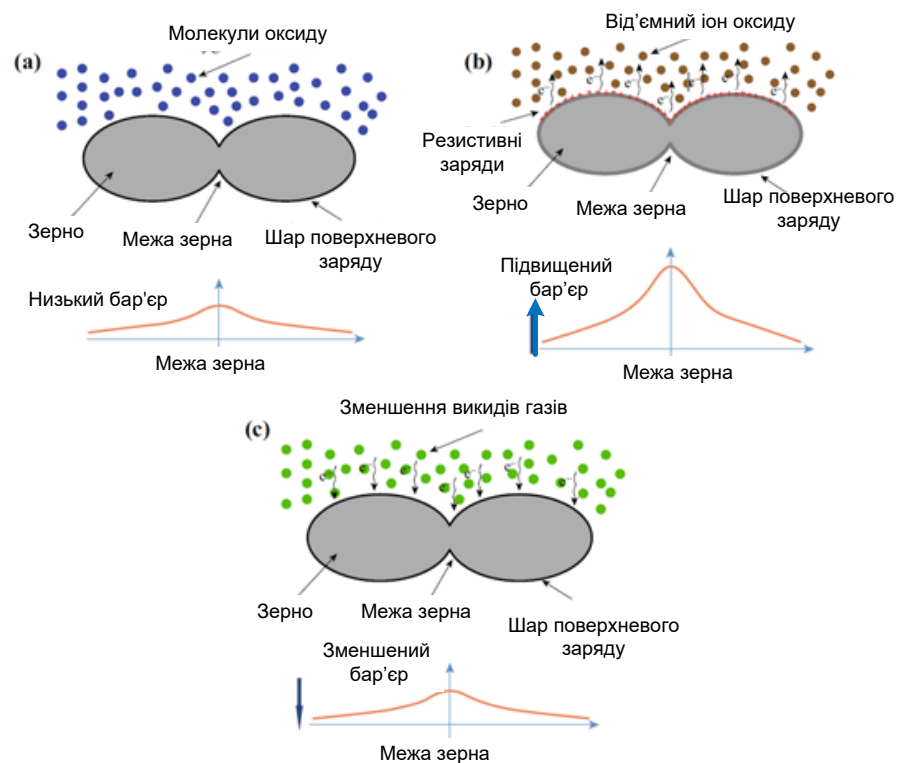


Рис.1.15. Загальний прогрес роботи сенсора на основі хемірезистора [адаптовано з роботи 235]

Газові сенсори на основі оксидів металів працюють за досить високих температур, а саме 473 К і більше, що пояснюється їх механізмом роботи. Відомо, що для того, щоб відбулася зміна електропровідності, слід подолати деякий бар'єр активації. Величезна кількість наукових робіт присвячена тому, щоб знизити робочу температуру функціонування сенсору. Другий недолік газових датчиків на основі оксидів металів, що значно обмежує їх практичне застосування, - це те, що вони мають низькі характеристики селективності. Приймаючи до уваги той факт, що принцип роботи даного виду датчика базується на поверхневих процесах, їх чутливість різко зростає, коли розмір структурних елементів наночастинок стає порівняним із товщиною виснаження електронами провідності. З літератури відомо, що для поліпшення функціональності газових сенсорів на основі оксиду металу використовуються три підходи. У першому з них селективність сенсора збільшується за рахунок підвищеної чутливості до конкретного відновлювального газу. З цією метою датчики на основі оксиду легуються благородними або рідкісноземельними металами [237-241]. У цьому випадку стає можливим розпізнати лише один конкретний тип газу.

Інший із способів підвищення селективних властивостей і, як результат функціональності, є створення багатокомпонентних пористих наносистем, наприклад, SnO_2/CuO [242], $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, TiO_2/CuO [243, 244], $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ [245], NiO/ZnO [246, 247] та ін. Слід зазначити, що наявність p(NiO)-n(ZnO) гетеропереходів зменшує час відгуку датчика, час відновлення, а також робочу температуру [246, 247]. Однак слід зазначити, що такий підхід створює передумови для розпізнавання лише однієї газової складової.

Продуктивність приладів на основі оксиду металу також може бути покращена шляхом синтезу наносистем у вигляді тривимірних мереж, що включають елементи синаптичної електроніки [248]. З цієї причини сьогодні велике значення приділяється тим технологіям, які дозволяють відносно просто і відтворено формувати тривимірні наносистем у вигляді "нейронних мереж" із можливістю їх інтегрування в елементи синаптичної електроніки.

Другий підхід заснований на використанні сенсорної матриці з різними властивостями та параметрами чутливості [249-252]. У цьому випадку проблема визначення складу навколишнього середовища полягає у знаходженні функції перетворення $F: X \rightarrow Y$, де X – вектор значення концентрації газу в навколишньому середовищі, а Y – вектор інформації про вихід сенсорної системи.

Третій підхід використовує динамічний аналіз поверхневих реакцій [253]. Для різних газів використовується різниця температурних залежностей опору датчика. Ця різниця спостерігається через зміщення балансу поверхневих реакцій адсорбції та десорбції під час виявлення різних газів. У цьому випадку унікальність таких реакцій для кожного газу визначає зміну характерного часу реакції, що дає можливість побудувати метод розпізнавання різних газів.

До ефективних підходів щодо поліпшення газочутливих властивостей датчиків газів оксиду металу відноситься збільшенні площі поверхні взаємодії матеріалу та газу шляхом архітектури пористого шару окислу металу. У цьому випадку кількість адсорбованих молекул кисню на поверхні матеріалу значним чином збільшується, відповідно посилюючи каталітичні реакції на поверхні та збільшуючи чутливість матеріалу. Відомо, що 1-D наноструктури у вигляді нанопроводів, нанодротів, нанотрубок або наноголок мають найбільше співвідношення поверхні до об'єму в порівнянні з тонкими плівками. Як результат, вони мають підвищену чутливість, що призводить до зменшення часу реакції [254, 255]. Таким чином, наносистема, що складається з 1-D елементів, є кращою для застосувань як датчик газу.

1.5. Застосування пористих наноматеріалів у якості електродів літій-іонних акумуляторів

Оскільки літій-іонні акумулятори (ЛІА) являються найперспективнішими джерелами портативного електрохімічного зберігання енергії, то зниження їх вартості та підвищення продуктивності можуть значно розширити спектр застосування останніх, а також сприяти розвитку нових технології, які залежать від

накопичення енергії [256, 257]. На даний час великий обсяг досліджень зосереджений на матеріалах для електродів літій-іонних акумуляторів. Електроди з більш високою швидкістю зарядки, більшою ємністю заряду і (для катодів) достатньо високою напругою можуть поліпшити щільність енергії і потужність ЛІА та зробити їх меншими і дешевшими. Однак, це справедливо лише за умови, що сам матеріал не надто дорогий або рідкісний. При цьому відомо, що розмір частинок та їх розподіл за розмірами відіграють важливу роль в електрохімічних показниках. На сьогодні до найбільш перспективних матеріалів для електродів ЛІА виступають пористий вуглець, пористі окисли металів та багатокomпонентні пористі наносистеми на їх основі.

Нові архітектури з вуглецю, отримані за допомогою нанотехнологій мають такі переваги в ЛІА, як збільшення електрохімічно активних ділянок і особливо посилення здатності буферувати напругу [258]. Нановуглецеві матеріали з нанорозміром та специфічною морфологією мають високу електричну провідність та теплопровідність, відмінну механічну гнучкість та гарну хімічну стійкість. Інженерія нановуглецевих матеріалів для архітектури поверхні анодів являє собою ефективний принцип підвищення продуктивності ЛІА, включаючи більшу потужність, швидкість руху носіїв струму та стабільну циклічність [259-262].

Графіт дозволяє інтеркалювати тільки один іон літію в шість атомів вуглецю, що має в результаті стехіометрію LiC_6 і еквівалентну ємність 372 мАгод./грам. Ці характеристики набагато нижчі ємності анодів на основі окислів металів. Окрім цього, швидкість дифузії літію в вуглецевому матеріалі становить від 10^{-12} до $10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ (для графіту вона знаходиться в межах $10^{-9} - 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$), в результаті чого батарея на основі вуглецевих матеріалів має низьку потужність [263-265]. Отже, існує нагальна потреба замінити графітні аноди на матеріали з більш високою ємністю, енергією та питомою потужністю, які можуть забезпечити високу продуктивність і полегшити дифузії Li -іонів в анод.

Серед оксидів перехідних металів ZnO має досить високе теоретичне значення питомої ємності ($\sim 978 \text{ мА} \cdot \text{год/грам}$) [266, 267]. Проте, оксид цинку характеризується низькою зворотною ємністю, поганою кінетикою і великими

втратами потужності під час перезарядження навіть за низьких режимів струму, що виникають в наслідок низької електронної провідності та значних змін об'єму активних частинок матеріалу ZnO [268-270]. Зниження ємності може бути аж до 200 мА·год/грам вже після декількох циклів. З метою усунення цих недоліків більше уваги почали приділяти наноструктурованим матеріалам, оскільки вони здатні забезпечити велику поверхню контакту електроліт-електрод, тим самим зменшити дифузійні відстані для іонів Li та електронів. Крім того вирішити дану проблему можна зменшуючи розміри структурних елементів матеріалу аноду до нанорівня та використовуючи композити C/ZnO і ZnO/NiO [271-276]

1.6. Функціональні характеристики та методи отримання покриттів на основі багатокомпонентних систем

Проведений вище літературний огляд відноситься до особливостей формування білярівноважних однокомпонентних конденсатів. Разом із тим останнім часом привертається суттєва увага до конденсатів, що мають в своєму складі п'ять і більше компонентів [277-279], завдяки їх унікальним властивостям, таким як особлива структура, високі трибологічні властивості, адгезія, мікротвердість, міцність, стійкість до радіаційного випромінювання і розігріву [280-282]. Одним із ключових напрямків досліджень багатокомпонентних високоентропійних покриттів (БВЕП) є підбір складових елементів із метою отримання необхідного поєднання властивостей для вимог конкретного застосування.

На сьогодні набувають розвитку напрямки, що пов'язані з отриманням нітридних, карбідних, оксидних, боридних та силіцидних покриттів на основі багатокомпонентних систем [282-284]. Серед найбільш досліджених покриттів слід виділити нітриди багатокомпонентних систем [285, 286]. Поряд із цим багатокомпонентні карбіди, як правило, мають більш низькі коефіцієнти тертя, а їх механічні характеристики знаходяться на рівні нітридів [285, 286], що дозволяє

говорити про можливість широкого використання останніх у різних областях науки і техніки [285-287].

Багатокомпонентні високоентропійні покриття, в основному, отримують такими методами, як плазмово-дугове осадження [288], лазерне або плазмове плавлення [289], плазмотронне осадження [290] та магнетронне розпилення [291]. Серед зазначених технологій, магнетронне розпилення займає важливе місце. Так в інших технологічних підходах процеси плавлення, а також існування крапельної фракції порушують високоентропійність і, відповідно до цього, знижують експлуатаційні можливості покриттів [292]. Поряд із цим, функціональні можливості магнетронного розпилення досить широкі. Так за допомогою одночасного розпилення різних металів різними магнетронами, можна контролювати необхідні співвідношення елементів у покриттях [293, 294]. Також отримати покриття з необхідним співвідношенням компонентів можна при магнетронному розпиленні сплавних мішеней, мішеней, що складаються з сегментів різних хімічних елементів, або розпиленням із залученням хімічно-активного середовища у вигляді метану [295-297]. Разом із тим, слід зазначити що локалізація зони ерозії за магнетронного розпилення складених із різних матеріалів мішеней та використання декількох магнетронів, значно ускладнює технологічний процес. Поряд із класичним високочастотним магнетронним розпиленням та розпиленням на постійному струмі, з'явилися і набувають широкого розповсюдження незбалансоване магнетронне розпилення та імпульсне магнетронне розпилення високої потужності [298-301].

Найчастіше для отримання високоентропійних нітридних покриттів використовують вакуумно-дугове осадження в азотному середовищі із сплавлених з необхідної кількості компонентів суцільнолитих катодів. Так, в роботі [302] отримана наноструктура покриття $(\text{ZrTiAlNbY})\text{N}$ із величиною зерен до 30 нм, твердістю 4929 $\text{HV}_{0,2}$ та високою адгезією до підкладки із сталі. В роботі [303] отримані покриття $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$, твердість яких сягала 44,3 ГПа. До важливого результату слід віднести отримані наноструктурні покриття $(\text{TiHfZrVNb})\text{N}$ [304], що мають радіаційну стійкість та відповідно до цього перспективу використання в

якості покриттів оболонок ТВЕЛів для запобігання пароцирконієвої реакції. У цьому разі в порівнянні з мононітридними покриттями, високоентропійні нітридні покриття мають кращі триботехнічні характеристики [305] та жаростійкість [302], а збільшення вмісту азоту може підвищити твердість покриттів до 51 ГПа для $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$ [306]. У наплавлених покриттях $\text{Al}_x\text{CoFeNiCu}_{1-x}$, згідно до [307], зі збільшенням долі Al від 0,25 до 0,75 та зменшенням долі Cu структура змінюється від ГЦК до змішаної ГЦК та ОЦК решіток і одночасно підвищується твердість.

Слід зазначити, що кількість публікацій щодо отримання нітридних покриттів суттєво переважає кількість публікацій, що пов'язані з карбідними багатокомпонентними покриттями [308-310]. Найбільш ймовірно це пов'язано з різними технологічними можливостями. Для отримання багатокомпонентних карбідних покриттів широко використовується метод магнетронного розпилення в хімічно активному або інертному середовищах. Так, у роботі [295] отримували покриття системи $(\text{AlCrTiNbY})\text{C}$ магнетронним розпиленням одноелементних мішеней в атмосфері CH_4+Ar . Отримані в цьому випадку покриття склалися з інтерметалідної, карбідної та вуглецевої фаз та мали максимальну твердість 23 ГПа. У роботі [296] отримали покриття $(\text{CrNbSiTiZr})\text{C}_x$ з мікротвердістю 32 ГПа для 36,7 ат.% вуглецю. Також карбідні покриття з мікротвердістю 36 ГПа системи $(\text{CrNbTaTiW})\text{C}$ були отримані магнетронним розпиленням мішеней з C, Nb, Ti/Cr (1:1) та складеної мішені Ta/W (1:1) [308].

Відомо, що взаємодія водяного пару з поверхнею цирконієвої оболонки ТВЕЛів за умови аварійної втрати теплоносія призводить до паро-цирконієвої реакції і спричинить вибух. Зазначені процеси призводять до руйнування оболонки ТВЕЛів та забруднення навколишнього середовища. Так відомо, що паро-цирконієва реакція стала причиною аварії на АЕС «Фокусіма-1» та Чернобилі. На даний час у світовому науковому товаристві відбувається активний пошук вирішення проблеми по створенню стійкого до аварій толерантного палива [311, 312]. В якості одного із варіантів вирішення зазначеної проблеми виступає нанесення покриттів на поверхню оболонок ТВЕЛів, які мають високу адгезію, є

стійкими до стрімкого підвищення температури, до дії радіації, до фреттинг-корозії та до утворення тріщин. Окрім того, покриття на поверхні оболонок ТВЕЛів не повинні впливати на фізичні параметри активної зони ядерного реактора та зменшувати ймовірність утворення вибухонебезпечних газових сумішей з воднем. Очевидно, що в якості покриттів з зазначеним комплексом властивостей можуть виступати спеціально створені функціональні багатошарові-градієнтні композити.

До найбільш перспективних методів нанесення подібних покриттів слід віднести магнетронне розпилення. На даний час корозійна стійкість оболонок ТВЕЛів на основі цирконієвих сплавів реалізована шляхом нанесення покриттів із Cr за наявності тугоплавких керамічних або металевих прошарків [313-318]. Окрім того покриття на основі Cr підвищують зносостійкість [317] та суттєво знижують проникнення води до оболонки [313, 319]. Разом із тим слід зазначити, що за підвищення температури до 1373 K відбувається небажана дифузія хрому всередину оболонки. Зменшити дифузійні процеси можна завдяки попередньому нанесенню прошарків на основі нітриду хрому [318] або таких металів із низьким перетином захоплення теплових нейтронів, як Ta, Mo, Nb, W [313].

В роботі [319] методом лазерного осадження отримані керамічні покриття Al_2O_3 на поверхнях сталевих ТВЕЛів для застосування в реакторах на швидких нейтронах. У цьому випадку було встановлено, що отримані керамічні покриття мають високі значення зносостійкості, корозійної стійкості, а також кращі показники адгезії. У більшості випадків руйнування оболонок ТВЕЛів відбувається за дії фреттинг-корозії, що є наслідком їх тертя об решітку тепловиділяючої збірки. Запобігти зазначеному процесу руйнування можна завдяки високій зносостійкості поверхні ТВЕЛів, що модифіковані покриттями на основі карбідів перехідних металів.

До актуальних проблем конструкційних матеріалів атомної енергетики також слід віднести їх радіаційну стійкість. У цьому зв'язку, все більша увага приділяється багатокомпонентним покриттям, що отримані за допомогою магнетронного або плазмово-дугового розпилення сплавленої з багатьох компонентів мішені. Як зазначалося вище, на сьогодні вивчений вплив іонного

опромінення на високоентропійне покриття $(\text{TiHfZrVNb})\text{N}$, що отримане реактивним плазмово-дуговим розпиленням сплавленої мішені [320]. На основі результатів досліджень був зроблений висновок про те, що наноструктуровані покриття $(\text{TiHfZrVNb})\text{N}$ є радіаційно-стійкими і перспективними, для застосувань у якості покриття оболонок ТВЕЛів. Крім того, такі багатокомпонентні покриття, як $(\text{Ti,Zr})_{0,54}\text{Al}_{0,46}\text{N}$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$ також можуть бути використанні в якості матеріалів стійких до дії високоенергетичних часток (електронів та іонів) [55, 321-325], тобто мають перспективу використання в атомній енергетиці. Разом із тим, отримання відтворюваних багатокомпонентних покриттів потребує створення нових більш універсальних технологічних підходів. Також у [325] акцентується увага на високій ентропії покриттів і, відповідно, на низькому значення вільної енергії Гельмгольца, що, визначає стійкість покриттів до радіації.

Таким чином досить часто в якості компонентів покриттів, що можуть бути використані для створення аварійно толерантного палива, фігурують такі метали, як Cr, Zr, Ti, Hf, Ta, W та вуглець [326]. У цьому разі екстремальні умови функціонування покриттів у атомному реакторі, та відповідний для цього комплекс їх властивостей, вказує на необхідність їх багатошарової та багатокомпонентної будови з необхідним функціональним наповненням кожної складової. Маючи це на увазі, одне із поставлених у роботі завдання полягає у створенні та апробації принципово нової системи іонного розпилення пакету пластин із зазначених металів та вуглецю для формування і подальшого дослідження елементного складу, структури та механічних властивостей отриманого багатошарового градієнтного композиту.

Висновки до розділу 1

1. Встановлено, що уже на етапі нуклеації конденсатів пару, що мають наднизькі пересичення, відбується закладення фундаменту для подальшого формування різноманітних наносистем із розвинутою поверхнею. Базою такого

формування наносистем є просторово-розподілена селективність нуклеації та подальшого нарощування конденсату.

2. Для прогнозованого та відтворюваного отримання наносистем під час конденсації речовини за умов, наближених до термодинамічної рівноваги, необхідно вирішити проблему керованості та стаціонарності технологічного процесу. Критерій стаціонарності технологічного процесу в цьому випадку визначається незмінним в часі значенням критичної енергії десорбції адатомів.

3. 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 пов'язані між собою основні технологічні параметри та дія активного середовища на ростову поверхню.

4. Показано, що наслідком дисипативної самоорганізації наднизьких пересичень являється консервативна самоорганізація наносистем. Таким чином, можна говорити про об'єднання дисипативної та консервативної самоорганізацій в рамках системи повної організації. Головна особливість систем повної самоорганізації полягає в існуванні зон технологічних параметрів, в межах яких зміна їх значень не впливає на структурно-морфологічні характеристики отриманих конденсатів.

5. Кінетика осадження близько рівноважних багатокомпонентних конденсатів дозволяє локалізувати ділянки адсорбції різних атомів, що за реалізації останніми максимально міцних хімічних зв'язків приводе до їх максимального перемішування або до створення жорсткої системи різних атомів, що пов'язані між собою сильними хімічними зв'язками. Такі багатокомпонентні конденсати представляють стабільний твердий розчин із високою конфігураційною ентропією.

РОЗДІЛ 2

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ КОНДЕНСАТІВ ЗА УМОВ, БЛИЗЬКИХ ДО РІВНОВАГИ І МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Вакуумні умови отримання близько-рівноважних конденсатів

Переважаюча кількість експериментів по отриманню конденсатів була проведена з використанням технологічної установки ВСА-350. Окремі експерименти по формуванню конденсатів були проведені на установці ВУП-5М. Зазначені вакуумні прилади були укомплектованих трьома магнетронними розпилювачами, один з яких, за необхідності, замінювався необхідним за призначенням іонним розпилювачем (рис. 2.1.). При цьому один з магнетронних розпилювачів або розроблений розпилювач нового типу використовувався для розпилення матеріалу, який осаджувався на підкладку у вигляді різноманітних за морфологією пористих мікро- або наносистем, а два інших застосовувалися для розпилення титану. Слід зазначити, що особлива конструкція розпилювачів на основі порожнистих катодів та водоохолоджуваних анодів із магнітними системами (див. розд. 1) забезпечувала самоорганізацію близьких до термодинамічної рівноваги умов конденсації [148, 327], що визначало відтворюване формування широкого спектру низькорозмірних структур [327, 328]. Два додаткових магнетронних розпилювача титану, виступали аналогами геттерних насосів і застосовувалися для очищення робочого газу, в якості якого виступав аргон. Крім того, робоча камера була укомплектована мас-спектрометром залишкових газів МХ7304А, абсолютна чутливість якого становила $\sim 10^{-12}$ Па.

Очищення робочого газу або створення високочистого інертного середовища є необхідною передумовою реалізації близьких до термодинамічної рівноваги умов отримання бездомішкових пористих наносистем із високою відтворюваністю їх структурно-морфологічних характеристик. Процедура очищення робочого газу проводилася у наступній послідовності: спочатку робоча камера відкачувалася за допомогою системи насосів до попереднього вакууму $3 \cdot 10^{-5}$ Па; далі відбувалось

знегажування вакуумної камери шляхом її прогрівання до високих температур і паралельного відкачування залишкових хімічно-активних газів. На наступному етапі об'єм робочої камери повністю відключали від системи вакуумного відкачування. Після створення попередніх вакуумних умов, у робочий об'єм проводився напуск аргону до парціального тиску $\sim 7 \div 10$ Па. На останньому етапі процедури очищення включали два магнетронні розпилювачі титану, та проводили досить довготривалу процедуру очищення ($5 \div 15$ годин) шляхом поглинання хімічно активних газів плівками титану, що конденсувалися на внутрішню поверхню робочої камери. У кінцевому підсумку сумарний парціальний тиск хімічно активних газів при тиску аргону $\sim 3 \div 5$ Па становив $8 \cdot 10^{-8} - 10^{-7}$ Па [329]. Зміни складу залишкових газів у залежності від часу осадження титану проводилися за методикою, викладеною в роботі [329]. В якості основних складових хімічно активних залишкових газів виступають H_2 , CH_4 , N_2 , H_2O , CO_2 , O_2 , а також їх похідні. Серед різних елементів спектру залишкових газів найбільш вагомий внесок компонент в їх сумарний тиск вносять вуглеводні і продукти їх розкладу. Це пов'язано з тим, що в установці для відкачування використовується дифузійний паромасляний насос. Поряд із цим кисень і азот досить швидко поглинаються плівкою титану. Високу чистоту робочого газу підтверджує також той факт, що отримані в зазначених вакуумних умовах плівки титану мають фазовий склад, що відповідає ГЦУ-гратці α -Ti, і питомий опір співставний з питомим опором масивного зразка титана.

Слід зазначити, що процес розпилення титану не припинявся під час отримання низькорозмірних наносистем. Тому, з метою запобігання потрапляння парів титану в область осадження речовини і в конденсат, магнетронні розпилювачі титану відділені від зони росту наносистем спеціальною системою екранів (рис. 2.1, позиція 9). Оскільки отримання металевих наносистем можливе за умови використання тільки високоочищеного аргону, був розроблений та запатентований ще один спосіб глибокої очистки робочого інертного газу поза межами робочої вакуумної камери. На рис. 2.1 він представлений позицією 4.

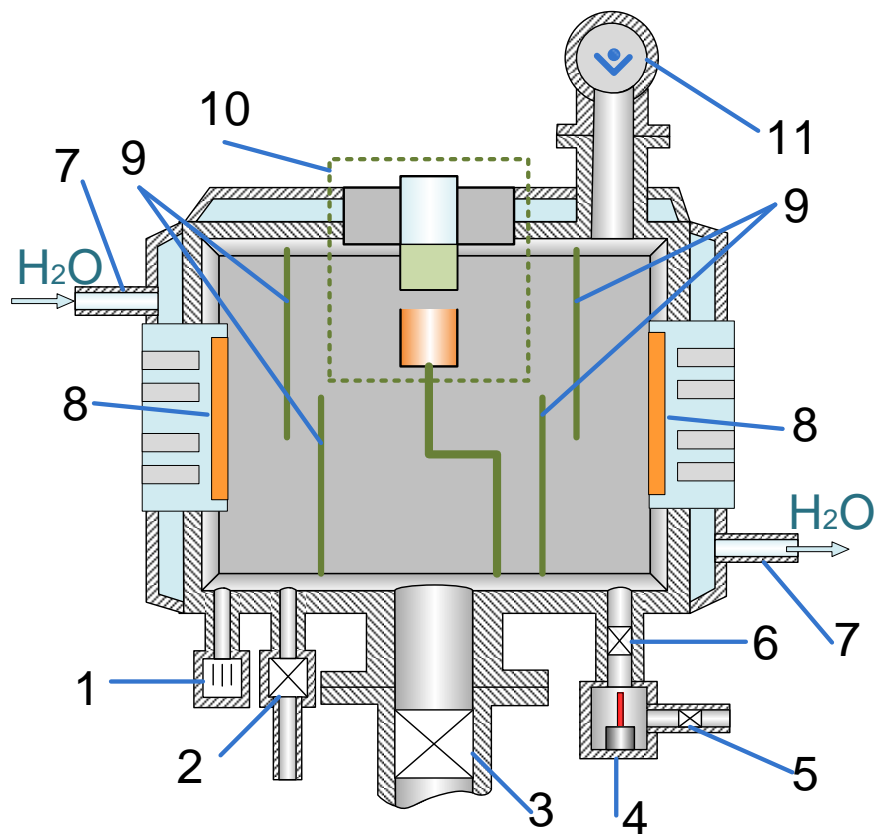


Рис. 2.1. Схематичне зображення перетину робочої вакуумної камери установки VCA-350 (1 – датчик вакууму; 2 – клапан для напуску повітря; 3 – клапан для підключення системи відкачки; 4 – пристрій для очистки Ar; 5 і 6 – клапани для дозованого напуску Ar; 7 – патрубки для напуску і відведення води; 8 – магнетрони для розпилення титану; 9 – екрани; 10 – розпилювачі для отримання наноструктурованих конденсатів; 11 – мас-спектрометр залишкових газів)

Необхідність розробки методу очистки визначалася тим, що аналіз відомих на сьогодні способів очистки інертних газів на основі порошків титану вказує на їх громіздкість та обмеженість в часі використання [330]. На рис. 2.2 представлена схема пристрою тонкої очистки інертних газів від газоподібних хімічно активних домішок. Процес глибокої очистки інертних газів відбувався в камері 1 циліндричної форми, поверхня якої охолоджується зовні проточною водою. У цьому випадку, фізичні основи очищення базуються на іонному розпиленні титанового стрижня 2, що розміщений співвісно циліндричній камері.

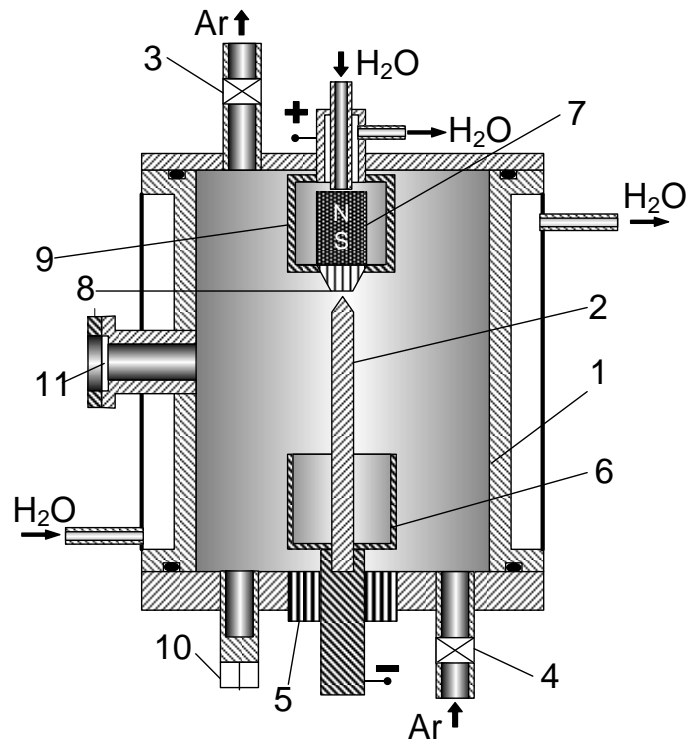


Рис. 2.2. Схематичне зображення перетину пристрою глибокої очистки інертних газів (1– циліндрична вакуумна камера, що охолоджується проточною водою; 2 – стрижень з титану; 3 – клапан дозованого відведення очищеного газу; 4 – клапан для напуску аргону; 5 – ізолятор для введення катодного вузла; 6 – порожнистий катод; 7 – секція постійного магніту; 8 – магнітопровід; 9 – корпус аноду; 10 – датчик вакууму; 11 – вікно для спостереження за розрядом)

Підвищена ефективність очищення інертних газів пояснюється тим, що геометрія взаємного розташування циліндричної камери 1 та стрижня 2 дозволяє конденсувати плівку титану на всю внутрішню бокову поверхню камери. Водночас внутрішня площа циліндричної вакуумної камери, на яку не наноситься плівка титану і яка може бути джерелом газоподібних домішок суттєво менша в порівнянні з площею, на яку конденсується титан. Крім того, на відміну від класичних магнетронних розпилювачів охолоджуваних плоских мішеней, стрижень титану, що розпилюється, водою не охолоджується. З цих причин під дією іонного бомбардування титановий стрижень розігрівається до високих температур. За температури стрижня, що перевищує $2/3T_p \sim 1373$ К (T_p – температура плавлення титану), швидкість розпилення стрижня значно

збільшується за рахунок того, що коефіцієнт розпилення $\propto \exp T_z$ (T_z – поточна температура стрижня). Також у цьому випадку відбувається не тільки розпилення титанового стрижня, а і його сублімація. Перераховані вище фактори дозволяють значно підвищувати швидкість нарощування плівки титана на бокову поверхню вакуумної камери, і тим самим збільшувати швидкість очищення інертних газів. Разом із тим охолодження бокової поверхні циліндричної вакуумної камери проточною водою дозволяє поглинати плівкою титану весь спектр газових домішок та запобігати перегріванню вакуумної камери. Так у цьому випадку водень більш активно поглинається плівкою титану за температур, що не перевищують $573 \div 623$ К [330]. Також слід зауважити, що оснащення циліндричної вакуумної камери клапаном 3 для дозованого відведення очищених інертних газів, дозволяє проводити процес очищення інертних газів в проточному варіанті та розділяти об'єми, в яких відбувається очищення інертних газів від об'ємів, в яких використовується вже очищений газ у технологічному процесі.

Реалізація тонкого очищення інертних газів, у сукупності з технологічним процесом отримання бездомішкових конденсатів в окремій вакуумній камері, проводилася за послідовного виконання наступних етапів.

1. Спочатку проводилась відкачка робочої камери до максимально можливого вакууму при повністю відкритому клапані 3 і закритому клапані 4 системи очистки. У цьому разі тиск залишкових газів у циліндричній камері 1 системи очистки, як правило встановлювався на рівні 10^{-1} Па.

2. На наступному етапі закривали клапан 3 і поступово відкриваючи клапан 4, отримували в системі очистки тиск $5 \div 7$ Па, а потім закривали клапан 4.

3. Включали розпилювач титанових стрижнів за потужності розряду ~ 350 Вт. За цих умов титановий стрижень діаметром 8 мм розігрівається до температури $1373 \div 1573$ К. За допомогою датчика вакууму 10 слідкували за процесом очищення газу. У цьому випадку підвищення швидкості розпилення титанового стрижня 2 відбувалося за рахунок підвищення струму розряду згідно до ефекту пустотілого катоду [331], а також завдяки тому, що розігрітий стрижень і пустотілий катод 6 випромінюють термоелектрони, які в свою чергу іонізують інертний газ. Якщо

процес очищення відбувається ефективно, то датчик вакууму 10 покаже зменшення тиску приблизно на 2÷5%, тобто на величину початкового парціального тиску хімічно активних домішок. У цьому випадку, для досягнення в системі очистки збалансованого тиску 5÷7 Па, поступово відкривалися клапани 3 та 4, та проводили технологічний процес у вакуумній камері. Збалансований тиск у системі очистки визначався за допомогою датчика вакууму 10 (рис. 2.2) та датчика вакууму 1 розташованого у вакуумній камері (рис. 2.1).

4. У випадку, коли при виконанні пункту 3 тиск газу в циліндричному об'ємі системи очистки не зменшувався, а навпаки підвищувався, відключали живлення розпилювача стрижнів, та повторно виконували етапи 2 і 3. Зазначене підвищення тиску можливе за умови забруднення вакуумної камери системи очистки та дегазації адсорбованих газів із внутрішньої поверхні камери. У разі довготривалого використання системи очистки, підвищення тиску в системі за рахунок десорбції газів із внутрішньої поверхні циліндричної камери, як правило, не відбувалося.

Як показали експерименти, таке поєднання очистки аргону магнетронним розпиленням титану безпосередньо в робочій вакуумній камері із очисткою шляхом розпилення титанових стрижнів поза межами технологічної камери, дозволило скоротити час підготовки до проведення технологічного процесу по отриманню наносистем приблизно на 30 %.

2.2. Фізичні основи роботи накопичувальної системи плазма-конденсат

Селективне формування рівноважних у структурному відношенні мікро- та наносистем із бажаною морфологією і фізичними властивостями являється одним із найважливіших завдань нанотехнології та може бути реалізоване під час конденсації речовини за умов близькості до термодинамічної рівноваги. У цьому разі, для отримання структур із відтворюваними морфологічними характеристиками, процес конденсації повинен бути стаціонарним. У першому наближенні в якості критерію стаціонарності може виступати не змінна в часі достатньо мала й усередненим по всій ростовій поверхні різниця хімічних

потенціалів $\Delta\mu$ атомів у пароподібному і сконденсованому станах. Переважна кількість експериментів по отриманню пористих наносистем металів була проведена з використанням розробленої та запатентованої накопичувальної системи плазма-конденсат (НСПК) [327, 332]. На рис. 2.3 представлено схематичне зображення системи розпилення, основними елементами якої являються магнетронний розпилювач на постійному струмі у поєднанні з пустотілим об'ємом в його середній частині.

Принцип роботи пристрою полягав у наступному. Після отримання високого вакууму і очищення робочого газу та підведення різниці потенціалів ~ 400 В між анодом 10 і корпусом магнетрона 3 виникає розряд, який підтримується за допомогою магнітної системи 2. У цьому разі зона розпилення мішені 5 локалізується на ділянці обмеженого розміру, а розпилена речовина завдяки зворотній дифузії конденсується на підкладку 6, яка розташована в середній пустотілій частині магнетронного розпилювача. Слід підкреслити, що значна частина речовини, а саме, інертний газ і розпилені атоми, потрапляючи всередину пустотілого катоду, переходить в іонізований стан.

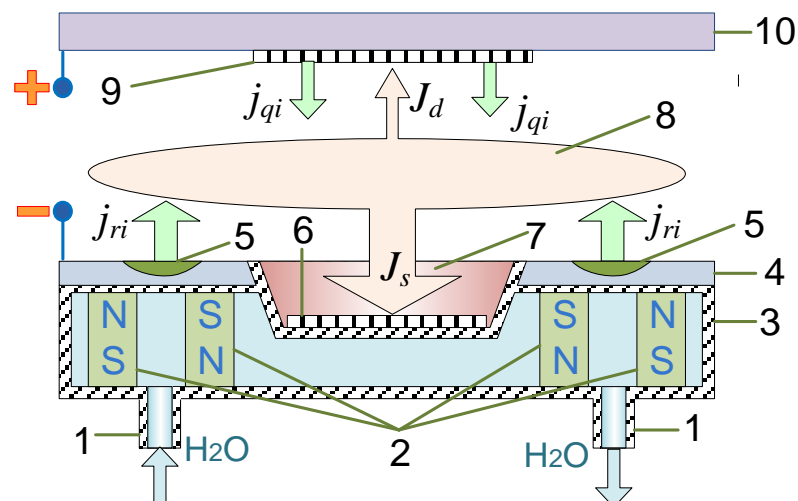


Рис. 2.3. Схема накопичувальної системи плазма-конденсат (1 – система водяного охолодження магнетронного розпилювача; 2 – магнітна система; 3 – корпус магнетрона; 4 – розпилювальна мішень; 5 – зона ерозії; 6 – підкладка; 7 – зона накопичення розпиленої речовини; 8 – зона термалізованих атомів розпиленої речовини; 9 – підкладка на аноді; 10 – анод з нагрівачем)

Для розуміння процесів, що відбуваються за самоорганізації надмалих значень пересичень, необхідно розглянути процеси масопереносу речовини від області розпилення до підкладки. Перш за все слід відмітити, що всі експерименти по осадженню речовини проводилися за підвищених тисків робочого газу аргону ($\sim 5 \div 20$ Па), та відносно малих значень потужності розряду ($P_w = 7 \div 30$ Вт). За вище зазначених тисків аргону, довжина вільного пробігу розпиленних атомів не перевищує 8 мм [333, 334], що значно менше за відстань мішень-анод. За цих умов, згідно до представлених на рис. 2.3 позначень, розпилений потік речовини можна представити у вигляді суми потоків $J_r = J_d + J_s$. За рахунок багаточисельних зіткнень атомів розпиленої речовини із атомами робочого газу, відбувається термалізація та усереднення значень їх енергії. На рисунку 2.3 об'єм, у якому відбувається остаточна термалізація атомів розпиленої речовини, представлений у вигляді зони 8. Потрапляючи у зону термалізації, атоми починають рухатися дифузійним шляхом. У цьому разі дифузійні потоки розпиленої речовини рухаються, як у напрямку підкладки 6, так і у напрямку підкладки 9, відповідно, у вигляді потоків J_s і J_d . Згідно до [334] зазначені потоки визначаються наступними співвідношеннями:

$$J_s \approx J_r \frac{d}{d_{ts}}, \quad (2.1)$$

$$J_d \approx -J_r \left(1 - \frac{d}{d_{ts}} \right), \quad (2.2)$$

тут d – довжина термалізації розпиленних атомів;

d_{ts} – відстань мішень-підкладка.

Довжину термалізації можна визначити у першому наближенні, використовуючи співвідношення [334]:

$$d \approx 16(T_a + \Delta T_p) / T_a P_{Ar}, \quad (2.3)$$

де $T_a = 300$ К – температура не розігрітого робочого газу;

$\Delta T_p \approx 1700$ К – додаткова температура розігріву газу під дією розряду;

$P_{Ar} = 10$ Па – тиск робочого газу [334].

Отже, за відносно великих тисків робочого газу, довжина термалізації складає $d = 10 \div 13$ мм, що істотно менше ніж відстань мішень-підкладка d_{ts} . Маючи це на увазі, згідно до співвідношень (2.1)-(2.3) значення потоку J_s набагато перевищує значення J_d . Даний висновок підтверджений експериментально, шляхом порівняння ефективної товщини конденсатів, отриманих на підкладках розташованих на аноді 9 та всередині пустотілого катода 6 за умови однакового часу осадження.

В окремих випадках, з метою підвищення інтенсивності накопичення речовини біля поверхні підкладок, розташованих у пустотілому об'ємі катода, анод розігрівався до температури порядку 573 К. Таке підвищення температури сприяло повторному випаровуванню адсорбованої на поверхні аноду речовини і формуванню відповідного потоку $J_q = \sum J_{qi}$, спрямованого у напрямку пустотілого катода. Слід зазначити, що незначна частина потоку розпиленої речовини втрачається за рахунок руху дифузійних потоків у напрямках перпендикулярних осі розпилювача. Разом із тим потік J_s підсилюється при дії електричного поля на його іонізовану частину. Так як швидкість розпилення мішені слабо залежить від тиску робочого газу, можна зробити висновок про те, що після розпилення відбувається накопичення речовини в області пустотілої частини катода 7, що неминуче спричинить конденсацію розпилених атомів на поверхню підкладки, навіть за умови дії значних плазмових потоків на поверхню росту.

Доведемо, що під час виходу системи в стаціонарний режим, потік сконденсованої речовини J_c буде в точності дорівнювати дифузійному потоку J_s . Позначимо загальну концентрацію атомів та іонів розпиленої речовини в зоні повної термалізації як n_0 , а в області біля підкладки як n . Тоді залежність концентрації n від часу можна представити як суму вхідних і вихідних потоків:

$$\dot{n} = -D(n - n_0)/\Delta l - J_c, \quad (2.4)$$

де $J_s = -D(n - n_0)/\Delta l$ – потік, що входить до пустотілого катода б;

Δl – характерна відстань між точками спостереження n_0 і n ;

D – коефіцієнт взаємної дифузії атомів розпиленої речовини в аргоні.

У першому наближенні можна вважати значення концентрації n_0 незмінним у часі. Тоді розв'язок рівняння (2.4) буде мати вигляд:

$$n = \exp(-Dt/\Delta l) + n_0 - J_c \Delta l / D. \quad (2.5)$$

Використовуючи рівняння (2.5) можна легко показати, що за виходу системи в стаціонарний режим ($t \rightarrow \infty$), потоки J_c та J_s завжди дорівнюють один одному. Вище зазначена поведінка системи пояснюється сомоузгодженою зміною потоків J_s і J_c та концентрації речовини біля підкладки n . У тому випадку коли $J_s < J_c$, значення концентрації n зменшується. У цьому разі одночасно зростає градієнт концентрації між точками n і n_0 , що в свою чергу призводить до підсилення потоку речовини, що входить у пустотілий катод. Усі ці процеси в сукупності стабілізують значення J_s на рівні потоку, що конденсується. За збільшення товщини пористого конденсату, зменшується тепловідведення від ростової поверхні, що призводить до зміни температури росту. Зміна значення одного параметру конденсації неминуче призводить до змін інших параметрів системи, у тому числі зазнає змін і значення осаджуваного потоку J_c . Унаслідок цього можна зробити висновок про те, що крім прямого нелінійного взаємозв'язку між значеннями температури росту T_c та значенням потоку, що осаджується на поверхню росту під впливом плазми, існує ще і зворотний вплив T_c на осаджуваний потік [148]. Слід зазначити, що механізми конденсації речовини в системах, яким притаманна самоорганізація надмалих пересичень (наприклад, в НСПК) значно відрізняються від конденсації речовини в звичайних системах (наприклад, за використання молекулярно-променевої епітаксії).

Проведемо порівняльний аналіз особливостей осадження речовини за наявності самоорганізації та за її відсутності. Перш за все розглянемо процеси масоперенесення та особливості реалізації стаціонарних близько рівноважних умов конденсації у випадку молекулярно-променевої епітаксії, що схематично представлено на рис. 2.4 а. У цьому випадку в якості критерію наближення до термодинамічної рівноваги виступає мале значення абсолютного пересичення пари $n-n_e$ над ростовою поверхнею. Із наведеної схеми можна зробити висновок про те, що зміна температури ростової поверхні призведе до неминучих змін величини концентрації атомів над поверхнею нарощування конденсату. Як наслідок, n може стати значно більшою або меншою n_e і, відповідно, пересичення зросте або конденсація припиниться. Важливо зазначити, що за умов близькості до рівноваги, значна частина потоку речовини J_s , що наближається до підкладки, повторно випаровується у вигляді потоку J_k , та більше не повертається до поверхні росту, тобто даний потік безповоротно втрачається.

Причому, за відсутності самоорганізації та за малих значень пересичення, у сконденсований стан переходить тільки незначна частина від загального потоку розпиленої речовини. У цьому випадку $J_c = J_s - J_k$ приймає досить мале значення в порівнянні з потоком J_s . У подібних системах такі технологічні параметри процесу як температура випаровування та температура підкладки і їх похідні не залежать одна від одної. Саме тому виникають складнощі із реалізацією стаціонарних умов конденсації. Разом із тим, навіть за незмінності температури росту структурно-морфологічні зміни поверхні нарощування можуть призвести до зміни пересичення і зміни відповідної кінетики конденсації. У цьому випадку в якості критерію стаціонарності більш доречно використовувати незмінну в часі критичну енергію десорбції адатомів [148]. Перейдемо до розгляду НСПК, що характеризуються процесами самоорганізації. Особливість масоперенесення у цьому випадку полягає у тому, що біля ростової поверхні відбувається накопичення речовини до тих пір, поки не буде виконуватися нерівність $n \geq n_e$, що є необхідною умовою початку конденсації поблизу рівноваги.

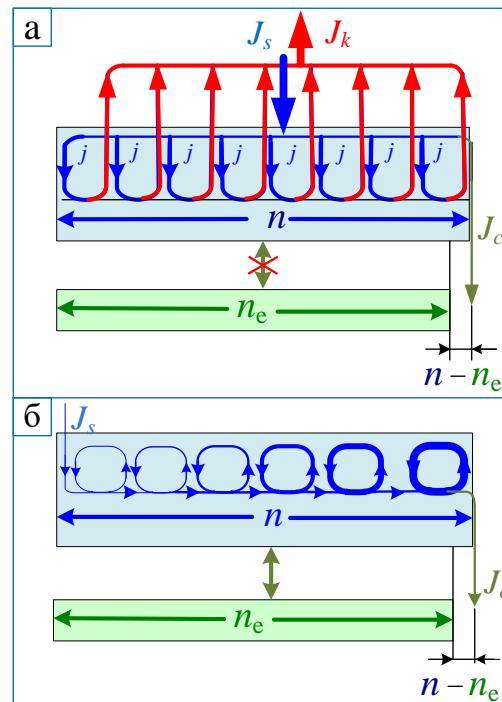


Рис. 2.4. Схематичне зображення потоків розпиленої речовини при відсутності (а) і наявності (б) самоорганізації малих пересичень [адаптовано з роботи 130]

Як було зазначено вище, при досягненні системою стаціонарного режиму роботи, дифузійний потік речовини J_s повністю конденсується у вигляді потоку J_c . Зазначена особливість масоперенесення є важливою передумовою самоорганізації незмінних у часі малих пересичень. У випадку самоорганізованих систем, навіть якщо температура ростової поверхні змінилась під дією будь-яких факторів, кількість накопиченої речовини над ростовою поверхнею самоузгоджено зменшиться або збільшиться відповідно до змін температури, і необхідна умова конденсації поблизу рівноваги $n \geq n_e$ все одно буде виконуватися, що свідчить про те, що стаціонарність процесу буде підтримуватися автоматично. Також зазначимо, що вплив плазми на ростову поверхню призводить до того, що переважна кількість адатомів речовини повторно випаровується або розпилюється, і в подальшому повторно іонізується і під дією електричного поля повертається на ростову поверхню. Такі кільця масоперенесення проявляють себе більшою мірою за підвищених тисків робочого газу і додатково акумулюють речовину в безпосередній близькості до ростової поверхні (рис. 2.4). Слід підкреслити, що

накопичення речовини поблизу підкладки не тільки підсилює об'ємне дифузійне поле, але і дозволяє більш економно використовувати розпилений матеріал. За своєю суттю, кожне кільце подібного масопереносу є свого роду "будівником" структури. У цьому випадку кожний окремий атом "шукає" найбільш енергетично вигідне місце вбудовування в ростову поверхню. У зв'язку з цим таке селективне поатомне "будівництво" структури є основою формування різних за архітектурою конденсатів.

Таким чином, важливою особливістю конденсації речовини за малих значень пересичення парових потоків являється вбудовування окремих атомів в активні центри ростової поверхні за умови реалізації максимально міцних хімічних зв'язків. У силу неоднорідності розподілу активних центрів по ростовій поверхні спостерігається селективний ріст структурних фрагментів із різною швидкістю. У свою чергу неповне зрощення поруч розташованих структурних фрагментів приводить до формування пористих структур. За цих умов можна відтворено отримувати пористі наносистеми із різними структурно-морфологічними характеристиками.

2.3. Отримання пористих наносистем окислів металів та дослідження їх сенсорних властивостей

Як відомо, оксиди металів є перспективними матеріалами для застосування в газових сенсорах, завдяки їх низькій вартості синтезу, високій стабільності та високій чутливості до різних газів. Для отримання наносистем окислів металів ми використовували дві методики. Перша базувалася на реактивному магнетронному розпиленні металеві мішені в суміші аргону і кисню (Ar-70\% , $\text{O}_2\text{-30\%}$) за температури 513 К, використовуючи розпилювальну систему, зображену на рисунку 2.3. Попередньо до нанесення шару активного сенсорного матеріалу, на підкладки із скла наносилися контактні майданчики ІТО. Чутливість сенсору була протестована за допомогою вимірювання опору шару оксиду металу між електродами, використовуючи високошвидкісний мультиметр (Keithly).

Другий технологічний підхід складався із двох етапів, а саме, використовуючи НСПК (рис. 2.3), на першому етапі були отримані пористі наносистеми металів із різними структурно-морфологічними характеристиками. Далі відбувався процес окиснення металевих наноструктур в атмосфері повітря за температури 623 К. У цьому разі використовувався швидкий початковий розігрів зразків ($\sim 16 \div 21$ К за секунду) до температури окиснення, а закінчення цього процесу здійснювалося шляхом витягування зразка із термостата. Для контролювання ефективності окиснення, і визначення необхідного часу закінчення процесу, проводилася реєстрація змін опору пористих шарів у процесі їх окиснення. Технологічні параметри регулювалися таким чином, щоб максимально зберегти вихідну морфологію пористого шару.

Для дослідження сенсорних властивостей оксидів металів була використана установка, схематичне зображення якої представлено на рис. 2.5. Залежності струм-напруга та інші характеристики зарядопереносу вивчалися в цифровому варіанті на підставі програмного забезпечення LabVIEW 2012. Блок вимірювання залежностей струм-напруга або ВАХ позначений на схематичному зображенні установки позицією 2. До основних складових установки необхідно віднести систему вимірювання температури зразка 1 за допомогою термопари, датчики тиску газів різних діапазонів 8 і 9, що змонтовані на основі приладів ВМТ-001 і ОБВ1-160. Також установка оснащена системою вакуумної відкачки, що з'єднується об'ємом за допомогою клапана 13. Для дослідження сенсорних властивостей в об'єм установки через систему напуску можна вводити різні гази, що знаходяться в балонах 10 та 11.

Для дослідження дії лазера 12 на роботу сенсора 5 використано прозору кварцову трубку 7, частина об'єму якої разом із розміщеним у ньому сенсором розігрівається до необхідної температури за допомогою нагрівача 6. Для реалізації більш стабільного тиску в системі та можливості під'єднання до системи різних елементів вимірювання, установка оснащена додатковим об'ємом, напуск в який зовнішньої атмосфери проводиться за допомогою клапана 14. Для підтримання вакууму в установці використані вакуумні ущільнення 4.

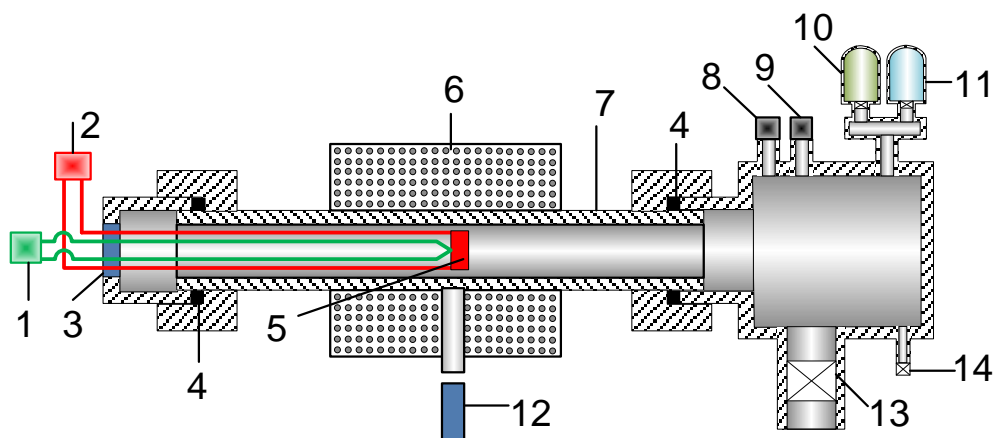


Рис. 2.5. Установка для дослідження сенсорних характеристик (1 – система вимірювання температури; 2 – блок вимірювання залежностей струм-напруга; 3 – діелектрик; 4 – вакуумні ущільнення; 5 – датчик сенсора; 6 – нагрівач; 7 – кварцова трубка; 8 і 9 – датчики тиску газів різних діапазонів; 10 та 11 – системи напуску реагентів; 12 – лазер; 13 – вакуумна відкачка; 14 – клапан напуску повітря)

Дослідження газових сенсорів проводилося в закритій скляній камері з прижимними золотими електродами, які контактують з контактними майданчиками ІТО. Необхідна температура сенсора встановлювалася за допомогою нагрівальної котушки постійного струму з регульованим джерелом живлення та вимірювалася за допомогою Ni-Cr термопар у контакті з поверхнею сенсора. Тести газового датчика проводилися при різних швидкостях потоку досліджуваного газу: $150 \text{ см}^3/\text{с}$, $100 \text{ см}^3/\text{с}$, $50 \text{ см}^3/\text{с}$ і $25 \text{ см}^3/\text{с}$. Газ, присутність якого повинен реєструвати сенсор, вводиться в потік повітря безпосередньо через датчик потоку. Швидкості потоку газу регулювали шляхом контролерів масової витрати.

2.4. Пристрій для нанесення високоентропійних багатоеlementних систем на внутрішню поверхню труби

Основними конструкційними елементами розробленого та запатентованого пристрою являється анод 1, що має водоохолоджувану магнітну систему 3, циліндричний катод 2 з розпилювальним елементом у вигляді стрижня 13

(рис. 2.6). Підвищені струми тліючого розряду реалізуються завдяки магнетронному ефекту та ефекту пустотілого катода. Основна особливість пристрою полягає в тому, що циліндричний корпус катода був виконаний із сітки 9. У цьому разі довжина пустотілого сіткового корпусу катода співпадала з усією довжиною розпилювального елемента (рис. 2.6). Така конструкція розпилювача дозволяє отримувати покриття за рахунок розпилення усього елемента 13, що знаходиться всередині сіткового корпусу катода. Слід також підкреслити, що використання стрижня 13 складеного із шайб різних хімічних елементів дозволяє формувати покриття з різним елементним складом.

У цьому випадку для реалізації тліючого розряду з підвищеним значенням струму можна використовувати відносно знижений тиск робочого газу (~ 3 Па). У цьому випадку циліндричний корпус катода із сітки виконує ті ж функції, що і суцільний катод, так як потенціал сітки не дозволяє електронам виходити за межі об'єму циліндричного сітчастого корпусу катода. Разом із тим, атоми, що розпилюються із елемента 13 легко проходять через сітку і конденсуються на внутрішній поверхні труби. Довжина розпилювального елемента при використанні циліндричного корпусу катода із сітки може сягати 140 мм, що дозволяє водночас формувати покриття на значній площі внутрішньої поверхні труби.

Експериментально встановлено, що у випадку використання суцільного циліндричного корпусу катода, оптимальна довжина частини розпилювального елемента, що виходить за межі суцільного циліндричного корпусу катода, становить лише 25 мм. За умови, коли довжина труби для нанесення покриття перевищує довжину розпилювального елемента і є необхідність нанесення покриття на всю внутрішню поверхню труби, остання переміщується відносно стрижня 13.

Покриття багатокомпонентних систем отримані шляхом розпилення складеного з різних металів (Cr, Co, Ni, W, Ta, Hf, Zr, Ti) та графіту стрижня. Особливості взаємного розміщення шайб різних хімічних елементів у стрижні, що, у свою чергу, розміщений співвісно трубі, представлено на рис. 2.7. Діаметр шайб складав 11 мм, а відстань між центрами підкладок 1 і 6 становила 93 мм.

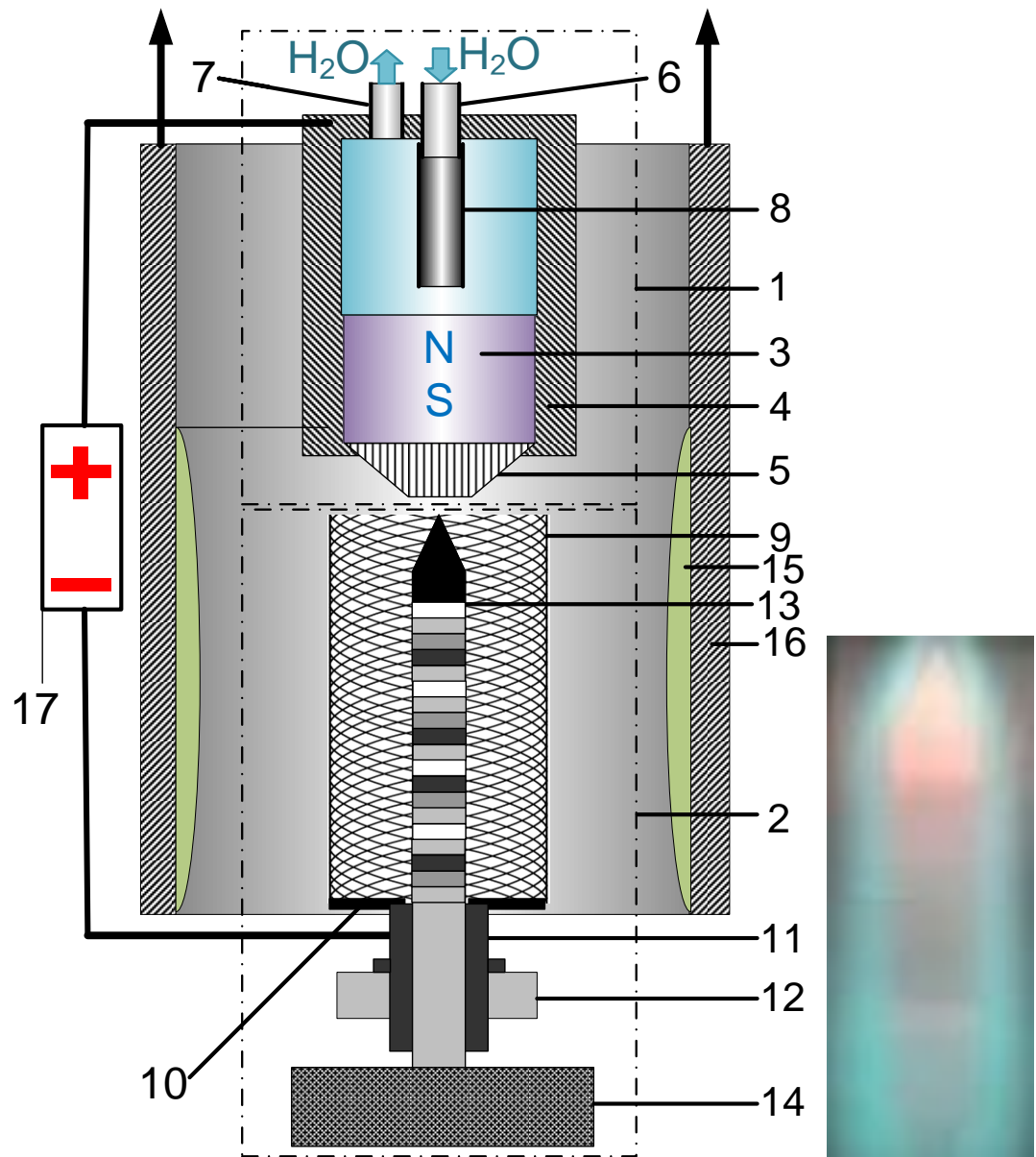


Рис. 2.6. Схематичне зображення перетину розпилювача стрижнів та фото стрижня в процесі роботи пристрою (1 – анод; 2 – катод; 3 – магнітна система; 4 – корпус аноду; 5 – фокуруючий магнітопровід; 6 – патрубок для подачі води; 7 – патрубок для відведення води; 8 – трубка для підведення води до магнітної системи; 9 – сітковий корпус катоду; 10 – основа корпусу катоду; 11 – трубчатий тримач катоду; 12 – ізолятор; 13 – розпилювальний стрижень, що складений із шайб різних хімічних елементів; 14 – механізм переміщення розпорошувального стрижня; 16 – труба для нанесення покриттів; 17 – джерело живлення розпилювача)

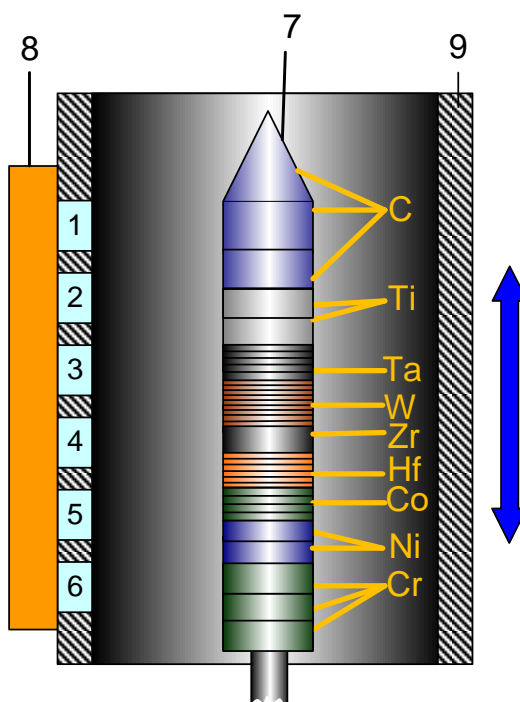


Рис. 2.7. Схематичне зображення елементів пристрою для нанесення покриттів (1-6 – підкладки; 7 – складений з різних металів та вуглецю розпилювальний стрижень; 8 – нагрівач підкладкотримача; 9 – труба)

Розпилення стрижня проводилося шляхом бомбардування іонами аргону, що формувалися в тліючому розряді. Важливою особливістю роботи розпилювального пристрою є відсутність охолодження складеного стрижня. З цих причин навіть за потужності розряду ~ 450 Вт, як показали пірометричні дослідження, температура стрижня може сягати $923 \div 1023$ К. Перш за все підвищена температура стрижня приводить до росту коефіцієнту розпилення його складових і, як наслідок, підвищує швидкість нарощування конденсатів. У цьому разі з огляду на те, що підкладки знаходяться на відстані приблизно 15 мм від поверхні стрижня, відбувається значний радіаційний розігрів поверхні нарощування конденсатів. Так дослідження за допомогою термопар показали, що без включеного нагрівача 8 і за потужності розряду розпилювача 450 Вт температура ростової поверхні знаходиться в межах $553 \div 623$ К.

Виходячи з зазначеного вище, методика нанесення покриттів на підкладки 1÷6 полягала в наступному. Спочатку підкладка 1 встановлювалася на рівні шайб із хрому. Потім за допомогою нагрівача 8 підкладки розігрівалися до температури

593 К. У подальшому включався блок живлення розпилювача стрижня і виставлялася потужність 450 Вт. На наступному етапі при незмінному взаємному розташуванні підкладок і стрижня проводилося нанесення, в основному Cr, на підкладку 1 на протязі 2 хвилин. Після цього на протязі 12 хвилин проводилося поступове переміщення підкладок відносно стрижня в положення, що зафіксоване на рис. 2.7. Одночасно з переміщенням підкладок поступово знижувалася потужність нагрівача 9 до нуля і в подальшому проводилося нанесення покриттів на всі підкладки на протязі двох годин. Таким чином зазначені вище етапи проведення експерименту дозволяли на всіх підкладках спочатку сконденсувати хром, який відповідає за високу адгезію. У цьому випадку подальше довготривале нанесення покриттів на всі підкладки за умови незмінного взаємного положення стрижня і підкладок дозволяє визначити розподіл елементного та фазового складів покриттів, сконденсованих напроти різних частин стрижня. У майбутньому це дозволяє прогнозувати розподіл по товщині елементного складу і фізичних властивостей багат шарових композитів, отриманих на внутрішній поверхні труби за умови безперервного переміщення труби відносно стрижня. За цих умов у послідовному порядку будуть формуватися шари з максимальним вмістом таких хімічних елементів, як Cr, Ni, Co, Hf, Zr, W, Ta, Ti та C. Слід зазначити, що за косинусоїдального розподілу розпилених атомів по напрямкам та дифузійному характеру руху розпилених атомів, у конденсатах формуються плавні переходи від одних хімічних елементів до інших. Ця обставина є необхідною передумовою для делокалізації внутрішніх механічних напружень в покриттях. Також слід зауважити, що поступове відключення нагрівача 9 виключає перегрівання поверхні нарощування конденсатів тепловим випромінюванням стрижня, що суттєво знижує швидкість нарощування конденсатів.

Представлене на рисунку 2.7 взаємне розміщення шайб різних хімічних елементів у стрижні дозволило отримати багатоконпонентні покриття, які у переважній більшості мають відносно не високу концентрацію вуглецю. Добре відомо, що збільшення вмісту вуглецевої компоненти та наявність в покриттях незначної концентрації Al позитивно впливає на їх жаростійкість, тому для

отримання багатокомпонентних покриттів на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr і Al з підвищеною концентрацією вуглецю використовувався стрижень із іншим взаємним розміщенням шайб різних хімічних елементів (рис. 2.8). На відміну від попереднього випадку (рис. 2.7) складений стрижень має довжину 120 мм, а відстань між центрами підкладок 1 і 6 становила 105 мм. У цьому випадку тиск робочого газу складав 5 Па, а потужність розряду 420 Вт. Температура ростої поверхні знаходилася в межах 573-593 К. Слід зазначити, що використовувалася така ж сама методика нанесення покриттів як і у попередньому випадку. Спочатку на підкладки 1-6 наносили прошарок із хрому, який контактуючи безпосередньо з підкладкою забезпечував адгезію покриття. На наступному етапі відбувалося довготривале (протягом 3 год) формування покриттів за умови незмінного взаємного положення стрижня і підкладок. Оскільки використання шайб із Al в якості складових стрижня унеможлиблюється низькою температурою його плавлення, для отримання покриттів із незначним вмістом Al і V були використані шайби із сплаву ВТ6.

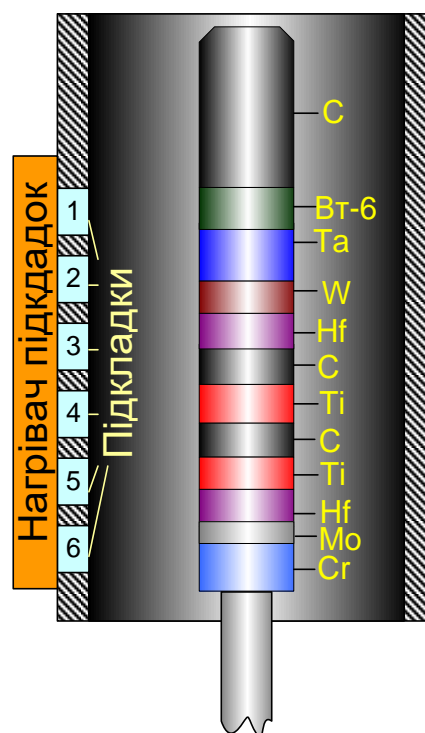


Рис. 2.8. Схематичне зображення розміщенням шайб різних хімічних елементів (1-6 – підкладки)

2.5. Пристрій для нанесення високоентропійних багатоелементних систем на плоскі підкладки значної площі

Для нанесення багатокомпонентних, а за необхідності водночас багат шарових покриттів був розроблений пристрій, в основу якого покладено рівномірне іонне розпилення складеної з різних матеріалів мішені значної площі. Така особливість розпилювача була досягнута поєднанням у пристрої магнетронного ефекту з ефектом порожнистого катоду за умови використання аноду із двох секцій. До недоліків існуючих на сьогодні іонних розпилювачів відноситься те, що магнітна система знаходиться в охолоджуваних катодах і в них не використовуються порожнисті катода, виготовлені частково із сіток [335-339]. Також на сьогодні не знайдені ефективні методи розпилення пакету пластин з різних матеріалів за умови рівномірного розподілу іонів по зоні ерозії. Як правило методи отримання багатокомпонентних систем базуються на іонному розпиленні сплавів [279, 340, 341]. Слід також зазначити, що добре відомий метод магнетронного розпилення складених із різних матеріалів планарних мішеней не є ефективним для отримання покриттів, що мають 5 або більше компонентів. Це пов'язано зі складною геометрією зони ерозії, обмеженням мішені за товщиною та з нерівномірним розподілом потоку іонів, що діють на мішень. За допомогою даного пристрою, та використовуючи переміщення підкладки в напрямку зміни елементного складу мішені можна отримати багат шарові і водночас багатокомпонентні покриття. Слід також підкреслити, при використанні пристрою ростова поверхня опромінюється плазмою, що наближає процес конденсації до умов, наближених до термодинамічної рівноваги.

Схематичне зображення пристрою представлено на рис. 2.9. Він складається з пустотілого катоду 1, відповідно до якого симетрично розміщені дві секції 2 аноду. У геометричних корпусах двох секцій аноду 2 знаходяться водоохолоджувані секції постійних магнітів. У цьому разі до одного із полюсів магнітів приєднані магнітопроводи із магнітом'якого матеріалу, а інші частини корпусів аноду виконані з немагнітних матеріалів. Дві протилежні грані пустотілого катоду 1 є

отворами 4, що орієнтовані в бік магнітопроводів двох секцій аноду 2. Важливо зазначити, що геометричні характеристики зовнішньої поверхні магнітопроводів у вигляді видовжених прямокутників із сторонами b і d ($b \gg d$) приблизно співпадають з геометричними характеристиками двох отворів 4 розпилювального пустотілого катоду 1, а одна із граней розпилювального пустотілого катоду 2, що утворена на основі ребра довжиною b виготовлена із сітки 6. Усередині розпилювального пустотілого катоду 1 формується плазма з підвищеною концентрацією іонів робочого газу. Позитивні іони плазми бомбардують складений із різних пластин електропровідних матеріалів розпилювальний елемент 7 пустотілого катоду 1, що призводить до розпилення.

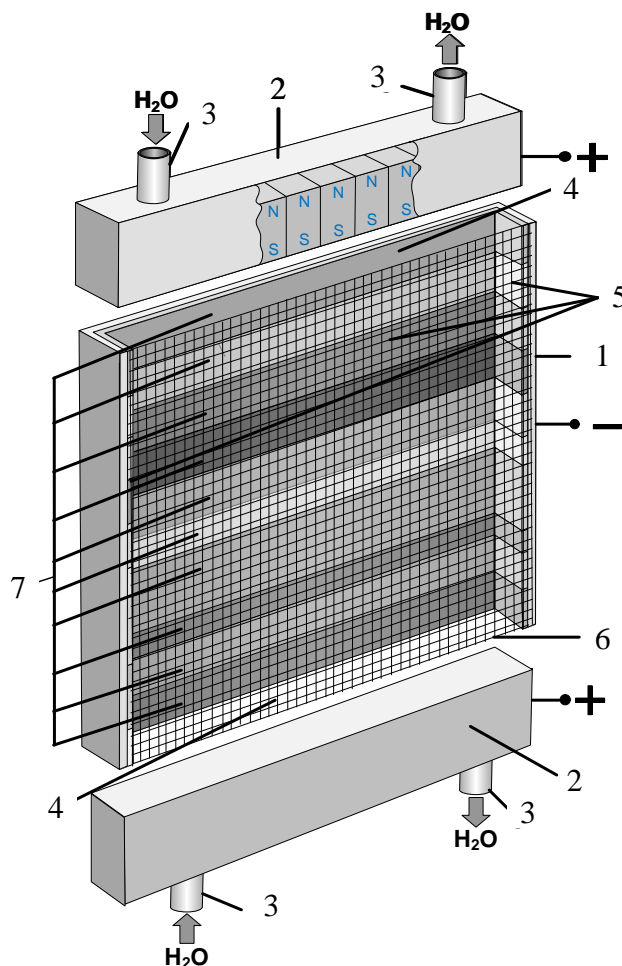


Рис. 2.9. Схематичне зображення пристрою для нанесення покриттів шляхом рівномірного іонного розпилення складеної з різних матеріалів мішені (1 – пустотілий катод; 2 – двухсекційний анод; 3 – система водяного охолодження; 4 – отвори; 5 – графітова основа; 6 – сітка; 7 – пластини, що розпилюються)

Після знегажування пристрою в процесі його роботи та стабілізації розряду відкривали заслінку перед плоскою підкладкою і починали процес конденсації речовини. Розпилювальний елемент 7 представляє собою внутрішню поверхню трьох інших граней пустотілого катода 1 і викладений набором пластин із необхідної кількості електропровідних матеріалів, розпилення яких є основою для формування багатокомпонентних або багат шарових покриттів (рисунок 2.10). Пристрій працює наступним чином. Попередньо в об'ємі вакуумної камери за методикою, що викладена в розділі 2.1 отримували очищене середовище аргону з тиском $3\div 5$ Па. Далі за допомогою блоку живлення подають напругу між розпилювальним пустотілим катодом 1 і двома секціями аноду 2. У результаті чого виникає тліючий розряд, який підтримується при відносно високих значеннях струму за рахунок магнетронного ефекту та ефекту пустотілого катода.

Водночас у разі отримання однорідних за товщиною багатокомпонентних покриттів використовують підвищену щільність укладки складових розпилювального елемента 7, а нерухому плоску підкладку розташовують перед сіткою 6. Експерименти показують, що для отримання однорідних за елементним складом покриттів ширина пластин різних електропровідних матеріалів, якими викладений розпилювальний елемент 7, не повинна перевищувати $2\div 5$ мм. Крім того, за необхідності отримання багат шарових покриттів із різних матеріалів, складові розпилювального елемента 7 необхідно виготовляти з широких пластин різних матеріалів, а підкладку вводити поступово в область розпиленого потоку і в подальшому не змінюючи напрямку переміщувати в положення де відсутня конденсація. Слід зазначити, що переміщення підкладки необхідно проводити в напрямку зміни елементного складу розпилювального елемента, а ширина пластин 7 різних електропровідних матеріалів залежить від товщини необхідних прошарків покриттів, швидкості переміщення підкладок та відстані від поверхні розпилювального елемента 7 до підкладки.

Складові мішені були закріплені в заглибленнях графітової основи 5. Складена з металів та вуглецю мішень мала розміри $140\times 54\times 12$ мм. За умови переміщення підкладок відносно мішені з положення 1 в положення 2 (рис. 2.10 в), рівномірний

розподіл іонного пучка по поверхні розпилення дозволяє на основі аналізу коефіцієнтів розпилення та площ складових мішені прогнозовано отримувати багатокомпонентні градієнтні композити з необхідними функціональними можливостями.

У даній конструкції мішені витримані пропорції площ розпилення різних металів та вуглецю та їх взаємне розташування базуються на необхідності реалізації високої адгезії покриттів, їх стійкості до радіаційного випромінювання в поєднанні з високими трибологічними характеристиками карбіду суміші металів.

Тиск робочого газу за його безпроточного напуску складав 1,5 Па, а підведена до розпилювача потужність становила ~ 90 Вт. Температура підкладок для різних експериментів змінювалася в межах $553 \div 623$ К. Геометричні характеристики та будова складеної із різних металів мішені для іонного розпилення та взаємне розміщення підкладок (1-6) відносно мішені представлено на рисунку 2.10.

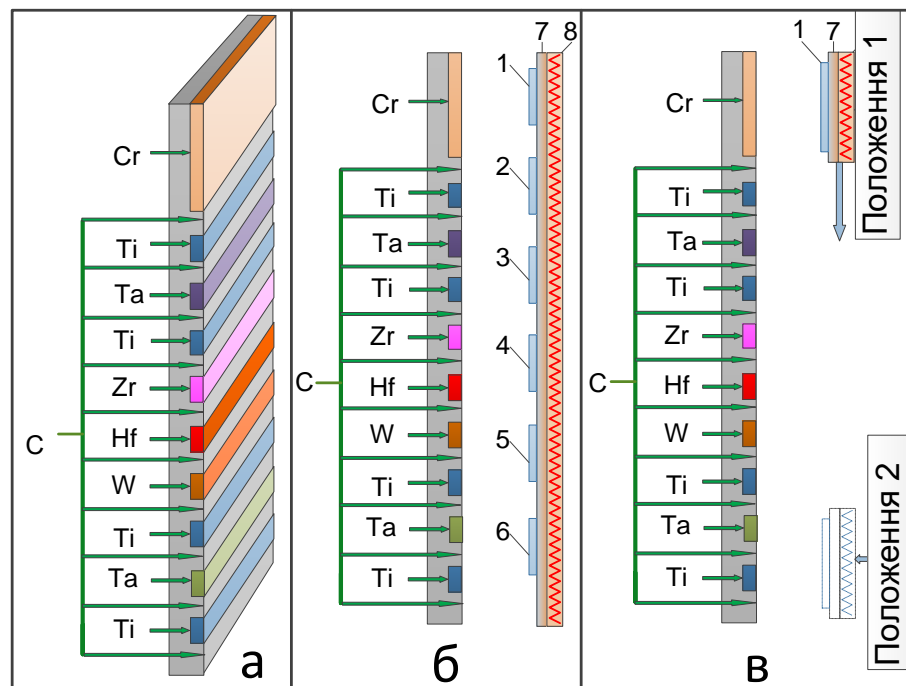


Рис. 2.10. а – Геометричні характеристики та будова мішені для іонного розпилення; б – взаємне розміщення підкладок (1-6) та мішені при незмінному положенні підкладок відносно мішені; в – взаємне розміщення мішені відносно підкладки 1, що поступово переміщується в процесі нанесення покриття з положення 1 в положення 2 (7 – підкладкотримач; 8 – нагрівач підкладок)

2.6. Метод отримання мембран анодно-окисленого алюмінію

Для отримання упорядкованих наноострівців нікелю та цинку на підкладці, у якості шаблону для осадження були використані надтонкі мембрани анодно-окисленого алюмінію (АОА). Мембрани Al_2O_3 представляють собою систему впорядкованих гексагональних комірок, у центрі кожного з осередків комірки знаходиться циліндрична пора, яка розташована перпендикулярно до поверхні нижнього шару алюмінію [342, 343] (рисунок 2.11). На границі поділу $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ утворюється бар'єрний шар, сферичної форми, який відділяє пору від шару алюмінію. Структура комірки характеризується діаметром та глибиною пор, відстанню між порами (дорівнює розміру комірки) та товщиною бар'єрного шару. Структурні характеристики шаблону визначалися технологічними умовами їх отримання [344-349]. Для формування впорядкованих пор АОА використовували двоступеневе анодування у розчині кислоти. У цьому разі, розмір комірок, тобто, відстань між порами, визначається значенням прикладеної напруги анодування.

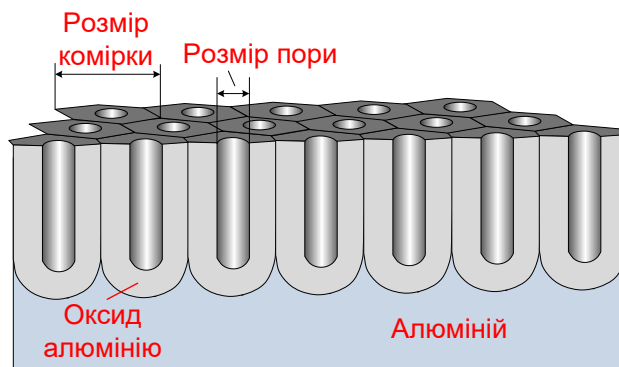


Рис. 2.11. – Схематичне зображення впорядкованих пор АОА, виготовленого шляхом двоступеневої анодизації [адаптовано з роботи 342]

Хімічний склад електроліту, його температура також визначають розмір отриманих пор. Сірчаноокислий розчин використовувався для отримання мембран з найменшим розміром пор (від 10 до 30 нм). Розчин щавлевої кислоти застосовувався у випадку коли необхідно синтезувати структури із середнім розміром пор, від 30 до 80 нм, у той час як використання фосфорно-кислотного розчину забезпечує формування пор із діаметром більшим за 80 нм. Розширити

діаметр пор, і як результат зменшити відстань між порами можна шляхом додаткового травлення у розчині кислоти, уже після процесу двоступеневого анодування [344, 345].

На початковому етапі анодування пори утворюються випадково на різних ділянках вихідної алюмінієвої фольги. Зі збільшенням часу анодування та товщини шару окислу, вони стають більш впорядкованими, завдяки вищезгаданому процесу самоорганізації. Після першого, досить тривалого процесу анодування на протязі 10 годин, були отримані мембрани, що мають нерегулярний верхній шар та упорядкований нижній шар (рис. 2.12 а). Тому, для поліпшення регулярності пористої структури в роботі використовувався двоступеневий процес анодування [342, 343]. Він полягає у тому, що оксидний шар сформований після першого етапу анодування, видаляється шляхом травлення у розчині кислот H_3PO_4 і H_2CrO_4 , залишаючи за собою увігнуту візерункову текстуровану поверхню (рис. 2.12 б). Потім проводилося друге анодування попередньо структурованого на першому етапі алюмінію, в результаті чого отримують регулярні пористі наноструктури. Нетривале повторне анодування упродовж 1-2 годин дає в результаті впорядкований масив нанопор, при чому час анодування визначає глибину пор (рис. 2.12 с). Для отримання ультратонких пор АОА, друге анодування складало десятки хвилин.

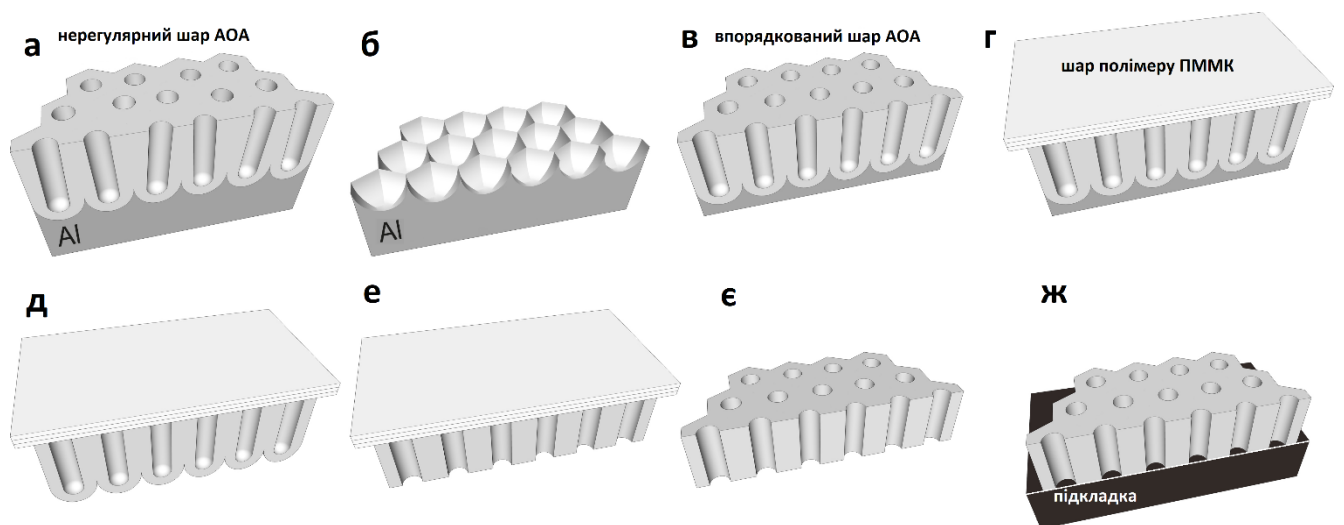


Рис. 2.12. Схематичне зображення процесу формування наскрізних мембран АОА [адаптовано з роботи 349]

Для використання мембран АОА в якості універсальних шаблонів виготовлялися наскрізні мембрани АОА, тобто видалялися бар'єрний шар та прилеглий шар алюмінію. Тому на наступному етапі, після другого короткочасного процесу анодування, поверхню покривали шаром полімеру поліметилметакрилату (ПММК) з розчину ПММК і хлорбензолу, що є підтримувальним шаром для мембрани (рис. 2.12 г). У подальшому нижній шар алюмінію видаляли травленням у концентрованому розчині хлориду міді CuCl_2 (рис. 2.12 д). Для видалення бар'єрного шару оксиду алюмінію, проводили травлення в 5 % розчині фосфорної кислоти H_3PO_4 (рис. 2.12 е). На наступному кроці шар полімеру розчиняли ацетоном або хлороформом (рис. 2.12 є). Отриману в результаті мембрану з наскрізними порами (рис. 2.12 ж) розміщували на поверхні бажаної підкладки, у нашому випадку кремнію. Відповідно до поставленої мети для проведення експерименту були виготовлені наномембрани з різними діаметрами пор (55, 70 і 95 нм).

2.7. Метод отримання впорядкованих металевих нанокластерів з використанням в якості шаблонів мембран АОА

Для вивчення процесів конденсації металів всередині пор АОА використовували вакуумну установку зображену на рис. 2.1, принцип роботи якої та методика отримання високочистого інертного середовища описані детально у розділі 2.1. Для формування впорядкованих наноструктур металів за допомогою шаблонних методів осадження, необхідно забезпечити керування просторово-розподіленою селективністю нарощування конденсатів всередині пор, та виключити осадження речовини за межами пор. Для цього необхідно використовувати різний ступінь пересичення пари поблизу термодинамічної рівноваги, що можна забезпечити формуванням гранично слабких спрямованих осаджуваних потоків.

Відомо, що у випадку магнетронного розпилення речовини, розподіл розпиленних атомів за напрямками швидкостей, як правило, має косинусідальний

характер [126], що забезпечує рівно-ймовірнісний рух атомів у різних напрямках. Крім того, беручи до уваги достатньо велику площу мішені, що розпилюється, можна зробити висновок про те, що атоми наближаючись до поверхні пор АОА мають досить широкий спектр напрямків. З цих причин частина розпиленої речовини буде осаджуватися поза межами пор, або у вхідних отворах пор, призводячи до блокування вхідних частин пори, що в подальшому виключає використання мембран в якості шаблонів. Все це разом ускладнює застосування традиційного магнетронного розпилення на постійному струмі для осадження речовини всередині пор шаблону АОА. З метою подолання даної перешкоди, для формування впорядкованих наносистем всередині пор АОА було розроблено та запатентоване технологічне рішення, що дозволило формувати вузько-спрямований потік розпиленої речовини (рис. 2.13). Основним елементом відповідного пристрою є система щільно прилеглих одна до одної трубок із діаметром порядку 2 мм, осі яких орієнтовані перпендикулярно до поверхні мембрани, тобто вздовж пор. Функція системи трубок полягала у тому, що через них проходять лише ті атоми, напрям руху яких орієнтований паралельно осі.

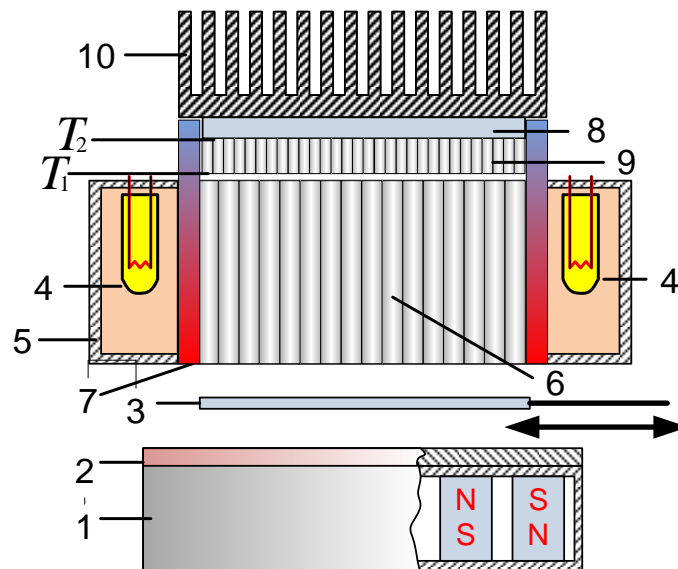


Рис. 2.13. Розпилювальний пристрій (1 – магнетронний розпилювач; 2 – мішень; 3 – заслінка; 4 – нагрівач; 5 – корпус нагрівача; 6 – система трубок; 7 – мідний циліндр; 8 – підкладка; 9 – мембрана, 10 – холодильник на основі радіатора)

У цьому разі ефективність формування вузько-спрямованого потоку розпилених атомів які направлені всередину пор найбільш висока, коли довжина вільного пробігу атомів співставна із відстанню мішень-підкладка. Однак навіть формування спрямованого пучка розпилених атомів, за допомогою системи паралельних трубок, не запобігає осадженню речовини на торцевій частині мембрани, що також додатково блокує проникнення речовини всередину пор. Мінімізувати небажане заростання входних отворів мембрани конденсатом можна більш інтенсивним розігрівом відповідної її поверхні. З цією метою верхня частина мембрани розігрівалась до температури T_1 , значення якої перевищувало температуру поверхні кремнієвої підкладки T_2 .

Умова $T_1 > T_2$ реалізована за рахунок радіатора охолодження підкладки 10 і розігріву зовнішньої поверхні мембрани нагрівачем 4. Для рівномірного розігріву системи трубок 6 і зовнішньої поверхні мембрани останні розміщені у внутрішній частині мідного циліндра 7. Висока теплопровідність циліндра відіграє важливу роль у створенні ефективного градієнта температур у мембрані за рахунок створення температурно-ізотропного середовища у внутрішній частині циліндра. Даний пристрій дає можливість реалізувати всі необхідні умови для конденсації речовини всередині пор і забезпечує формування системи впорядкованих острівців з високою відтворюваністю експериментальних результатів.

2.8. Метод хімічного осадження з газової фази близько рівноважних конденсатів

На відміну від фізичних методів осадження із газової фази, за використання CVD методів вирішальну роль в формуванні наноструктур відіграють хімічні процеси [350-354]. У роботі для отримання конденсатів міді використовували CVD установку (рис. 2.14), що має три температурні зони, позначені на схематичному зображенні Зона 1, Зона 2 і Зона 3. За допомогою нагрівальних елементів у кожній зоні окремо можна підтримувати температури відповідно T_1 , T_2 і T_c . До основних елементів установки належать кварцова трубка, що витримувала температури

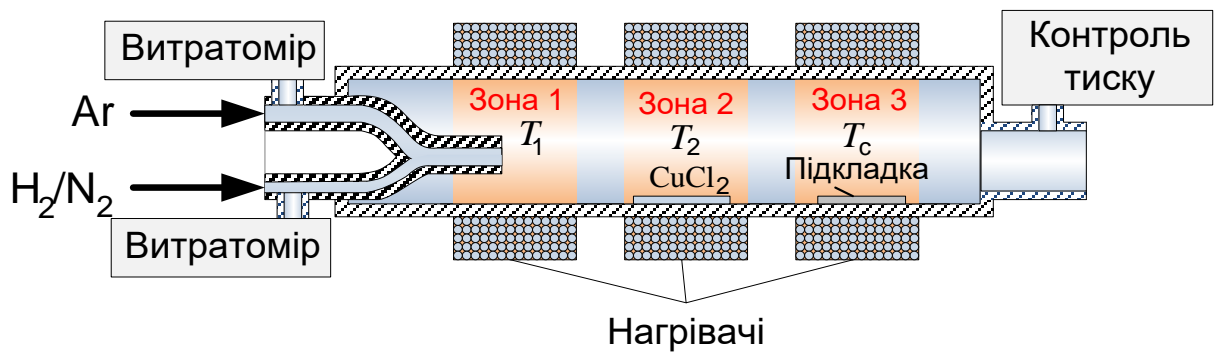
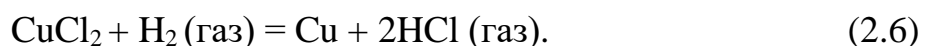


Рис. 2.14. Схематичне зображення CVD-установки [адаптовано з роботи 355]

розігріву ~ 1273 К. Всередині цієї трубки розміщена трубка меншого діаметра для створення спрямованого потоку газу-носія до області підкладки, де відбувається осадження речовини. До параметрів CVD процесу, що впливають на структуроутворення конденсату належать тиск робочого газу, парціальний тиск реактивного газу, швидкість руху газу, температура осадження та склад газової суміші [352-354]. Для контролю швидкості напуску газу використовували витратомір. У цьому разі необхідний тиск усередині трубки встановлювали регулятором тиску. Установа також оснащена системою вакуумної відкачки.

В якості транспортного газу був використаний аргон. Для отримання конденсатів міді в якості її прекурсора був використаний порошок хлориду міді CuCl_2 . Для дотримання вибухо-небезпеки в якості робочого газу використовувалась суміш водню зі зниженою концентрацією з азотом. Порошок із хлоридом міді розміщався у температурній Зоні 2, в кюветці з відкритим верхом, де відбувалося його випарування. Температура Зони 3 підтримувалася нижчою за температуру зони випарування. Завдяки градієнту температур, утворені пари хлориду міді та водень потрапляли до зони конденсації в потоці газу носія. Підкладки для осадження міді розміщені в зоні осадження (Зона 3). Біля поверхні підкладки відбувалася хімічна реакція з утворенням міді та хлороводню. Робоча реакція має наступний вигляд:



Процес формування нової фази при використанні CVD процесу складається з наступних етапів: доставка реагентів потоком транспортного газу носія до області осадження; адсорбція молекул реагентів на поверхні підкладки; поверхневі процеси, що включають хімічні реакції та міграцію атомів і молекул утвореної сполуки до місць їх прикріплення на ростовій поверхні; утворення зародків твердої фази на поверхні підкладки; десорбція побічних продуктів реакції з поверхні росту у газову фазу; транспортування побічних продуктів від області підкладки. Іншими словами мідь осаджувалася на підкладку, а утворений хлороводень видалявся із зони осадження потоком газу-носія. Необхідно підкреслити, що в цьому випадку, на відміну від системи плазма-конденсат, наближення процесу конденсації до термодинамічної рівноваги відбувалося за рахунок взаємодії адатомів міді з хлором та утворення летючої сполуки CuCl_2 .

Відомо, що характерні особливості зародження конденсатів поблизу термодинамічної рівноваги значною мірою визначаються характеристиками поверхні підкладок, і наявністю на поверхні росту активних центрів. Тому, для дослідження механізмів структуроутворення конденсатів за наявності малої та великої кількості активних центрів для закріплення адатомів, використовували кремній із полірованою та шорсткою поверхнями. При цьому для створення ще більшої кількості центрів зародкоутворення, шорстку поверхню кремнію додатково обробляли наждачним папером.

Швидкість осадження R визначається швидкістю поверхневих реакцій k_s та коефіцієнтом масопереносення h_q [353]

$$R \propto \frac{k_s h_q}{k_s + h_q} \quad (2.7)$$

За умови коли $k_s \ll h_q$ осадження обмежується хімічною реакцією, а при $k_s \gg h_q$ осадження обмежується масопереносом речовини. Таким чином швидкість осадження можна контролювати за рахунок варіювання об'єму реактивних газів, що поступають до підкладки або контролюючи швидкість потоку газу носія.

Формування наноструктур при хімічному осадженні із газової фази протікає як правило дуже повільно [351, 353]. Для прискорення процесу конденсації використовують каталізатор, наприклад плівку золота, що може адсорбувати осаджувану речовину із газу. У нашому випадку таким каталізатором пришвидшення зародкоутворення і наступного росту конденсату виступала створена система активних центрів у вигляді нерівностей та шорсткостей на поверхні підкладки. Формування конденсатів відбувалося за механізмом пар→тверда фаза→кристал. При цьому молекули металу формувалися ще у паровій фазі, і, досягаючи активних центрів осаджувалися на поверхні підкладки.

Основні етапи технологічного процесу полягали в наступному. Спочатку проводили відкачування робочої зони до тиску залишкових газів $\sim 10^{-5}$ Па. Потім напускали високочистий інертний газ (аргон) до тиску 10^4 Па і включалися нагрівачі. Аргон закачували з метою блокування хімічної реакції до настання потрібного температурного режиму. Коли температура в усіх трьох зонах досягала необхідного значення, аргон відкачувався із робочої зони і починався напуск робочого газу $\text{H}_2 + \text{N}_2$. Цей момент вважали початком процесу осадження. Для встановлення близьких до термодинамічної рівноваги умов конденсації, використовуючи відносно низькі температури випаровування CuCl_2 ($T_2 = 473$ К, 623 К), а також варіюючи такі параметри, як температура осадження T_c і швидкість напускання газу-носія V_r та його тиск P_r , одержували гранично слабкі швидкості осадження Cu на кремнієвій підкладці. Після закінчення заданого часу осадження нагрівання припиняли, робочий об'єм відкачували і напускали Ar до тиску 10^4 Па. У такому стані система перебувала до повного охолодження.

2.9. Дослідження електрохімічних властивостей електродів літій-іонних акумуляторів (ЛІА)

На основі отриманих пористих наноструктур окислів металів та композитів на їх основі були виготовлені аноди з метою дослідження електрохімічних характеристик ЛІА укомплектованого розробленими електродами. Для

електрохімічних вимірів ми використовували трьох-електродну саморобну тестову комірку, де у якості катоду та електроду відліку (проти-електроду) застосовувалася пластинка високочистого 99,9% літію, а анод був виготовлений на основі синтезованих пористих наноструктур. Слід зазначити, що перед нанесенням активного матеріалу електроду, на підкладки із скла попередньо наносився шар золота, який слугував накопичувачем струму. У якості електроліту, що містить іони літію, виготовлявся розчин літієвої солі LiPF_6 концентрацією 1М, у якості

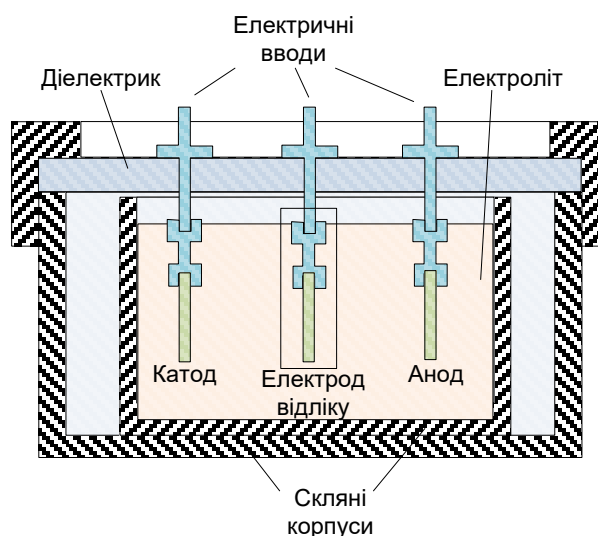


Рис. 2.15. Схематичне зображення електрохімічної комірки [адаптовано з роботи 356]

розчинників слугувала суміш етиленкарбонату та диметилкарбонату у співвідношенні 50 на 50 %. Всі виміри проводились при кімнатній температурі. Схематична будова електрохімічної комірки представлена на рисунку 2.15. Всі експерименти по збірці літій-іонної комірки проводяться з використанням вакуумної рукавичної шафи.

Для визначення електрохімічних характеристик матеріалу електроду, використовують два основні виміри: криві заряджання-розряджання та циклічні вольт-амперні характеристики [356-358]. Для електродів окислів металів та вуглецю, діапазон робочих напруг при кімнатній температурі відповідає значенням від 0,01 В до 3 В [259-265].

Висновки до розділу 2

1. Розроблено два варіанти глибокого очищення робочого інертного газу. Показано, що комбінація очистки інертних газів безпосередньо в робочій камері і по за її межами дозволяє скоротити час підготовки до проведення експерименту по отриманню пористих структур.

2. Для формування близько-рівноважних конденсатів металів та вуглецю відповідно в високочистому інертному середовищі та за наявності в робочому газі домішок з вуглецевою складовою розроблені ряд накопичувальних систем плазма-конденсат (НСПК), на основі поєднання магнетронного ефекту та ефекту порожнистого катода.

3. Для формування багатокомпонентних і водночас багат шарових покриттів на внутрішні поверхні труб відносно малого діаметру, розроблено та запатентовано іонний розпилювач стрижнів, що складений із шайб різних металів та графіту.

4. Для формування упорядкованої системи наноострівців із використанням в якості шаблону надтонкої мембрани АОА, розроблений та запатентований пристрій, що дозволяє формувати конденсат переважно всередині пор АОА.

5. З метою отримання багатокомпонентних або багатоконпонентних і водночас багат шарових покриттів розроблено пристрій, який дозволяє розпилювати складену з різних матеріалів мішень значної площі з рівномірним розподілом іонного пучка по її поверхні.

6. Розроблено дві методики отримання пористих наносистем оксидів металів. Перша базується на реактивному магнетронному розпиленні металеві мішені в суміші аргону та кисню. У другому підході використовується окислення пористих наносистем металів в атмосфері повітря зі збереженням вихідної морфології неокислених зразків.

Результати роботи за цим розділом дисертації опубліковані у патентах [64, 65, 66, 91]

РОЗДІЛ 3

ЕТАПИ НУКЛЕАЦІЇ ТА ПОДАЛЬШОГО СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КОНДЕНСАТІВ ІЗ НАНОРОЗМІРНИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ ЗА УМОВ БЛИЗЬКО-РІВНОВАЖНОЇ СТАЦІОНАРНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ

3.1. Етапи нуклеації конденсатів металів за умов близько-рівноважної стаціонарної конденсації

На сьогодні існує значний об'єм інформації щодо змін механізмів зародкоутворення конденсатів під час переходу від великих до малих відносних пересичень ξ пари, що конденсується. Так відомо [359-362], що за великих значень ξ підвищена концентрація адатомів створює передумови для їх флуктуаційного об'єднання в надкритичні зародки конденсату. У подальшому, залежно від температури та тиску навколишнього середовища, в зародку створюються передумови для переходу до того чи іншого фазового стану. Так, згідно до діаграми станів Лейпунського, за відносно низьких температур та тисків навколишнього середовища, в надкритичних зародках вуглецю формується графітоподібна фаза.

На основі значної кількості теоретичних робіт щодо процесів зародкоутворення за малих значень ξ [123-126, 175-178] було створено теорію бар'єрної нуклеації. У цьому випадку флуктуаційне об'єднання адатомів із відносно малою концентрацією визначає утворення тільки субкритичних зародків, останні з яких за рахунок підвищеного відношення поверхневої енергії до об'ємної, в своїй більшості, розпадаються. У цьому разі стійкість окремих зародків визначається їх поступовим ростом і, як наслідок, подоланням активаційного бар'єру нуклеації. Слід зазначити, що кількість атомів у зародку в момент подолання активаційного бар'єру, згідно до формули 1.4, $\propto 1/\ln^2(\xi + 1)$. Для кращого розуміння того, які процеси відбуваються в цьому випадку, розглянемо вираз для швидкості зародкоутворення (J) за бар'єрної нуклеації у вигляді [363]

$$J \propto \exp\left[-\frac{b}{\ln^2(\zeta)}\right], \quad (3.1)$$

де $b = 16(\alpha / k_b T)^3 \sigma^3 F / 3$;

$F = (2 + \cos \phi)(1 - \cos \phi)^2$;

ϕ – контактний кут кластера з поверхнею;

$\zeta = n / n_0$ – відношення поточної концентрації атомів n до рівноважної n_0 ;

α – поверхнева енергія кластера;

σ – площа, яку займає один адатом.

Таким чином, за умов Фольмера-Вебера та за відсутності на поверхні підкладок активних центрів із підвищеною енергією десорбції адатомів, зниження ζ визначає збільшення розмірів критичних зародків. Також слід зазначити, що при достатньо довготривалому процесі формування конденсатів та за умов підвищених пересичень, здебільшого утворюються суцільні полікристалічні плівки. У цьому разі формування суцільних плівок за допомогою різноманітних PVD методів відбувається через коалесценцію надкритичних зародків, утворення каналів, повторне зародкоутворення та наступне заростання каналів [149]. Виключення складають не рівноважні в структурному відношенні пористі конденсати, що сформовані за осадження пару з надвисоким відносним пересиченням [363].

У даному розділі мова буде йти про процес нуклеації за наднизьких відносних пересичень в системі плазма-конденсат за умови пароутворення під час іонного розпилення речовини. Спочатку зазначимо, що для сформованої пари під час термічного випарування речовини, існує гранично малий тиск, нижче якого процеси нуклеації не відбуваються [175-178]. Поряд із цим експериментально встановлено, що границя переходу від нуклеації конденсату до її відсутності за $\zeta \approx 0$ у системі плазма-конденсат має розмитий характер [134], що є цікавим з фундаментальної та прикладної точок зору. За цих умов, з причин гранично малої концентрації адатомів, флуктуаційне об'єднання останніх навіть в субкритичні зародки стає малоймовірним. Таким чином за умов Фольмера-Вебера та

наднизьких пересичень відбувається закріплення окремих адатомів за єдином можливим механізмом, тобто виключно на активних центрах або за умов реалізації максимально міцних хімічних зв'язків. У цьому випадку встановлено [131-133,135,136], що за граничного наближення до термодинамічної рівноваги, відбувається поатомна збірка різних за структурно-морфологічними характеристиками пористих наносистем. Також слід підкреслити, що наднизькі пересичення визначають перехід до поатомної збірки конденсатів переважно на основі кінетичних процесів. Так загальновідомо, що в цьому випадку за відносно низьких температур та тисків, тобто поза межами діаграми станів Лейпунського можна провести поатомну збірку алмазної фази та інших алотропів вуглецю. Проведені раніше оцінки показують [135, 149], що перехід до поатомної збірки конденсатів відбувається за умови, коли $0 < \xi < 0,08 \div 0,1$. З цих причин конденсацію за наднизьких значень пересичення в подальшому будемо називати близько-рівноважною.

Аналізуючи викладене вище можна говорити про те, що на сьогоднішній день близько-рівноважна конденсація багато в чому є основою різних за призначенням нанотехнологій. Разом із тим об'єм інформації щодо процесів нуклеації в системі плазма-конденсат за наднизьких ξ , як фундаменту подальшого формування наносистем, носить досить обмежений характер. Коректність дослідження процесів нуклеації квазірівноважних конденсатів потребує вирішення зазначених нижче технологічних проблем:

1. Оскільки відносне пересичення визначається співвідношенням (1.7) тиск осаджуваної пари P повинен бути співставним із рівноважним тиском P_e . Маючи на увазі слабку летючість металів (за виключенням Zn), для досягнення поставленої мети необхідно конденсувати надслабкі парові потоки;

2. Для досягнення відтворюваності процесів нуклеації за осадження надслабких парових потоків, необхідно вирішити проблему стаціонарності технологічного процесу;

3. Мала швидкість початкового нарощування конденсатів підвищує ймовірність утворення сполук металів під час їх взаємодії з залишковими хімічно

активними газами та їх складовими. Виходячи з цього необхідно вирішити питання глибокої очистки інертного робочого газу (Ar);

4. Певною мірою на процес нуклеації квазірівноважних конденсатів повинно впливати забруднення поверхні підкладок. Маючи це на увазі бажано використовувати підкладки з атомарно чистою поверхнею.

Для вирішення частини зазначених вище проблем була використана вакуумна установка ВС-350, робоча камера якої схематично зображена на рис. 2.1. У цьому випадку очистка робочого газу (Ar) відбувалася за методикою, яка викладена в розділі 2.1. Усі конденсати були отримані з використанням незбалансованого магнетронного розпилювача, що підсилювало дію плазми на підкладку та ростову поверхню. Перша серія експериментів була присвячена дослідженню змін у механізмах зародкоутворення хрому під час переходу від підвищених значень пересичень до критично малих. Розглянемо спочатку структуру конденсатів хрому, отриманих за відносно високих значень пересичення. У цьому разі, використовувалися відносно низькі значення температури підкладки (~333 К).

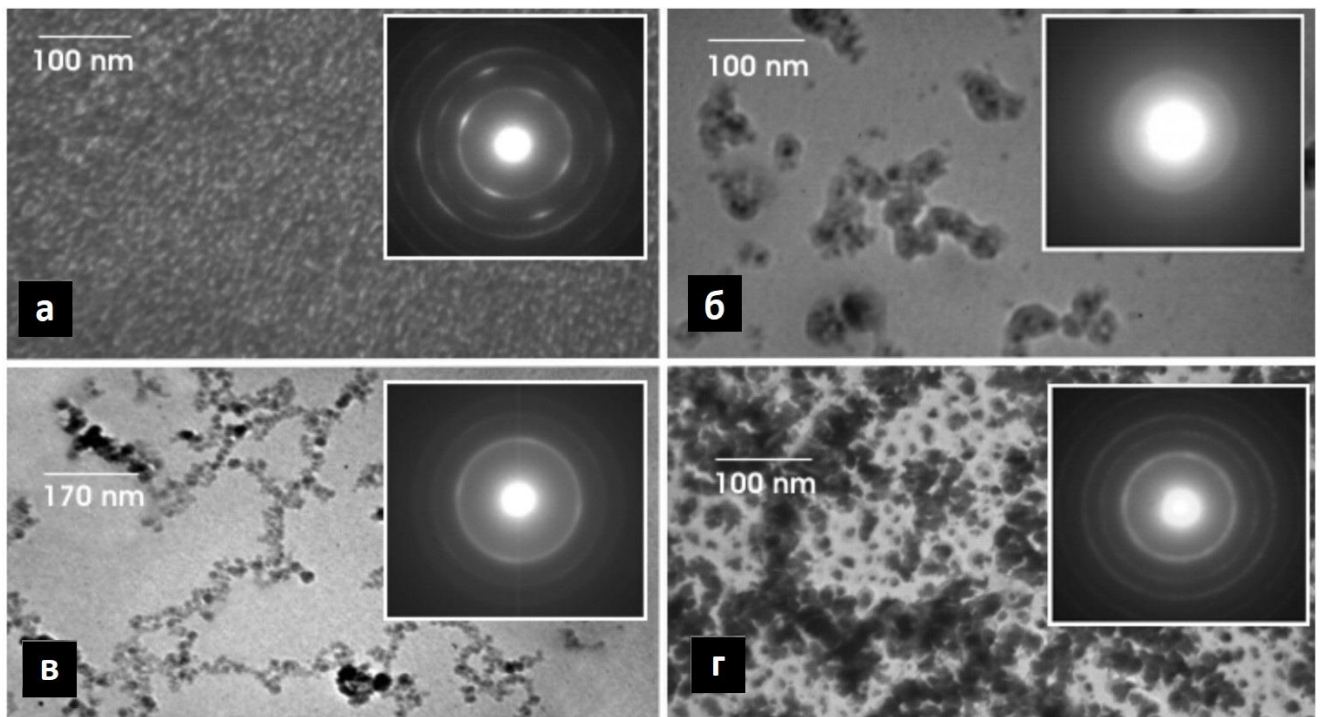


Рис. 3.1. Результати ПЕМ-досліджень структури і фазового складу конденсатів Cr, отриманих за відносно великих (а) і критично малих (б, в і г) пересичень

У даному експерименті потужність розряду магнетронного розпилювача та тиск робочого газу складали, відповідно $P_w = 50$ Вт, а також $P_{Ar} = 5$ Па. Після закінчення часу осадження $t_c = 40$ с були отримані непористі плівки хрому що мають слабо виражену текстуру зародження (рис. 3.1 а). Очевидно наявність текстури, за якої $(001) \text{KCl} \parallel (001) \text{Cr}$ свідчить про орієнтуючий вплив підкладки під час утворення зародків на бездефектній ділянці $(001) \text{KCl}$.

Далі, перейдемо до розгляду механізмів зародження конденсатів хрому в умовах критично малих пересичень, тобто за $T_c = 693$ К, $P_w = 5,4$ Вт і $P_{Ar} = 16$ Па. Під час конденсації Cr у вищезазначених технологічних умовах протягом 120 с були отримані окремі скупчення зародків, які не мали кристалічної огранки (рис. 3.1 б). Крім того, електронограми від отриманих конденсатів містять слабкі й розмиті відображення від ОЦК-решітки хрому. У міру збільшення часу осадження до 180 с формуються ланцюжки зародків, які зростаючись між собою утворюють сіткові структури (рис. 3.1 в).

За умов відсутності активних центрів на $(001) \text{KCl}$ та квазірівноважної конденсації, у якості активних центрів під час вторинного зародкоутворення хрому також можуть виступати ділянки на границях розділу кластер-підкладка і кластер-кластер, а також структурні дефекти поверхні кластерів. Отже, за відсутності потрібної кількості необхідних для нуклеації активних центрів на підкладці, процес конденсації відбувається або на межі поділу первинний кластер-підкладка, або на самих кластерах. Оскільки скупчення первинних зародків являється областями переважної конденсації, в сусідніх областях підкладки спостерігається зниження пересичення [123-125], що додатково посилює просторову вибірковість процесу конденсації у вигляді ланцюжків надкритичних зародків (рис. 3.1 в). Однак необхідно пам'ятати про те, що процес конденсації супроводжується впливом на поверхню підкладки зарядженими частинками з боку незбалансованого магнетрона, що призводить до утворення додаткових активних центрів. З цієї причини після закінчення часу конденсації 360 с вільна від конденсату поверхня підкладки поступово заповнюється зародками (рис. 3.1 г).

За умов зниження тиску робочого газу до 9,5 Па і збереження всіх інших технологічних параметрів незмінними ($T = 693$ К, $P_w = 5,4$ Вт), відбуваються якісні зміни в механізмі зародження конденсату. Даний факт пояснюється тим, що з підвищенням пересичення знижується інтенсивність розсіювання потоку атомів Cr, що конденсуються, робочим газом. Такі зміни підтверджуються більш високою швидкістю зародкоутворення, а також тим, що за більш довготривалої конденсації протягом 140 с замість ланцюжків зародків формуються скупчення кластерів, що нагадують фрактальні сітки (рис. 3.2 а). Мабуть, це пояснюється розширенням можливості утворення вторинних зародків із різних сторін первинного накопичення кластерів. До числа важливих відмінних рис слід віднести формування зародків у вигляді монокристалів із добре вираженою огранкою (3.2).

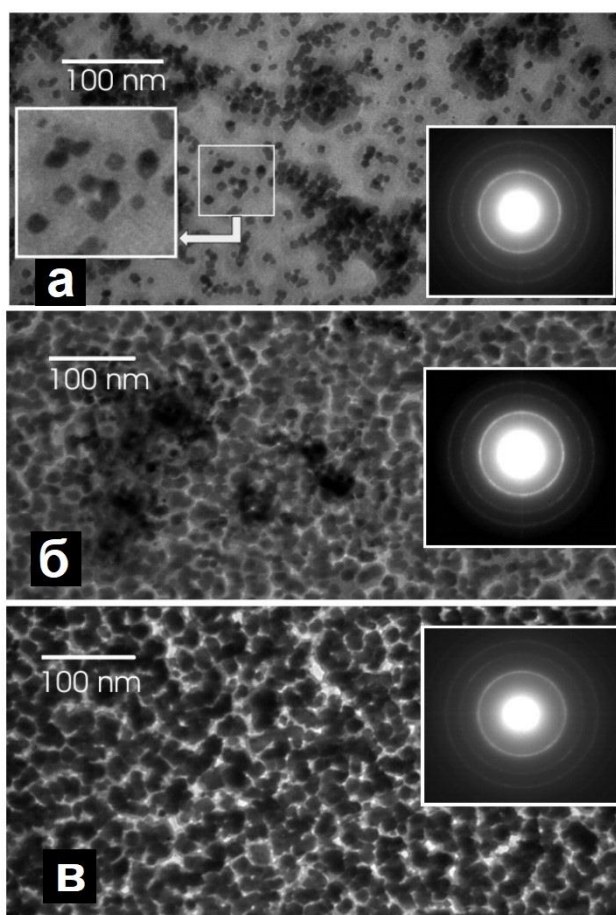


Рис. 3.2. Результати ПЕМ-досліджень та відповідні до них електронограми конденсатів Cr, отриманих за тиску робочого газу 9,5 Па (а, б) і 5 Па (в)

Монокристалічна будова окремих зародків підтверджується також тим, що на більш тонких лініях електроннограм (рис. 3.2 а) проглядаються окремі точкові рефлекси. По закінченню часу конденсації 300 с формується конденсат, в якому практично всі структурні фрагменти пов'язані один з одним, а скупчення первинних кластерів зазнають свого подальшого переважного розвитку (рис. 3.2 б). У цьому разі необхідно звернути увагу на ще одну важливу особливість формування конденсатів: кластери, що зростаються один з одним, як правило об'єднуються в один без традиційного механізму коалесценції.

Така особливість зародження конденсатів спостерігалась також за квазірівноважної конденсації інших металів [131-133, 135, 136] і пояснюється мінімізацією вільної поверхневої енергії за реалізації адатомами максимально міцних хімічних зв'язків. З цієї причини перебудова поверхні двох кластерів під час проходження коалесценції пов'язана із подоланням істотного енергетичного бар'єру. Поряд із цим малі швидкості осадження сприяють захопленню домішок, які також можуть пригнічувати коалесценцію. Закономірності зміни структури конденсатів Cr за подальшого зниження тиску робочого газу до 5 Па і незмінності потужності розряду магнетронного розпилювача ($P_w = 5,4$ Вт), а також температури підкладки ($T_c = 693$ К), перш за все, визначаються відсутністю добре вираженого первинного накопичення кластерів (рис. 3.2 в). Найбільш ймовірно це пов'язано з подальшим підвищенням пересичення і відповідним більш рівномірним розподілом первинних зародків на поверхні підкладки.

Ділі розглянемо етапи нуклеації конденсатів Zn та Cu на склі. Із наведених на рис. 3.3 а зображень скануючої електронної мікроскопії можна дійти до висновку, що процеси нуклеації конденсатів цинку характеризуються формуванням кристалів із добре вираженим огранюванням. У цьому разі випереджаючий ріст окремих кристалічних зародків в одному із кристалографічних напрямків та їх зрощення між собою під час довготривалого технологічного процесу визначає утворення наносистем у вигляді тривимірної сітки [48]. Також звертає на себе увага переважуючий ріст структурних утворень на основі з'єднаних між собою нанокристалів Zn (рис. 3.3 а).

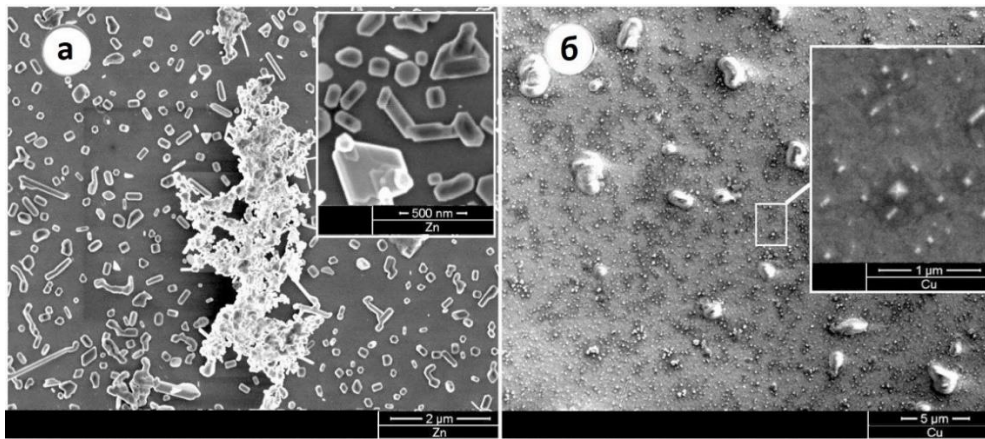


Рис. 3.3. РЕМ-зображення структур Zn (а) та Cu (б), отриманих на підкладках із скла за $T_c = 553$ К, $P_{Ar} = 8$ Па і $P_w = 16$ Вт ($t_c = 0,08$ год для Zn; $t_c = 0,05$ год для Cu)

Процеси нуклеації квазірівноважних конденсатів міді на склі також характеризуються формуванням не суцільних структурних утворень та різношвидкісним ростом окремих зародків (рис. 3.3 б). У цьому випадку на поверхні підкладок, як і у попередніх експериментах, формуються окремі скупчення нанозародків із розмірами, меншими за 100 нм (рис. 3.3 б).

Далі розглянемо етапи нуклеації конденсатів Al на зламах (001) KCl. Для цієї серії експериментів T_c становила 553 К, $P_{Ar} = 8$ Па, $P_w = 16$ Вт, а час осадження t_c для різних етапів нуклеації складав 0,05; 0,08; 0,28; 0,38 годин (рис. 3.4 а, б, в, г). Необхідно зауважити, що конденсати Al додатково не закріплювалися аморфною плівкою вуглецю. При конденсації пари Al була встановлена наявність базового аморфного прошарку. Разом із тим подальша конденсація визначає зародження кристалів із відповідною до алюмінію ГЦК фазою (рис. 3.4 в, г). Слід зазначити, що перехід до кристалічної фази найбільш ймовірно відбувається на поверхні аморфної фази між кристалами Al та підкладкою. Останній висновок підтверджується відсутністю орієнтуючої дії (001) KCl на ріст кристалів, що можна пояснити наявністю аморфних прошарків

На рис. 3.5 а, б наведені РЕМ-зображення структури конденсатів Al, що сформовані на склі за умов збереження технологічних параметрів конденсації попереднього експерименту. З причин складності відокремлення конденсату від

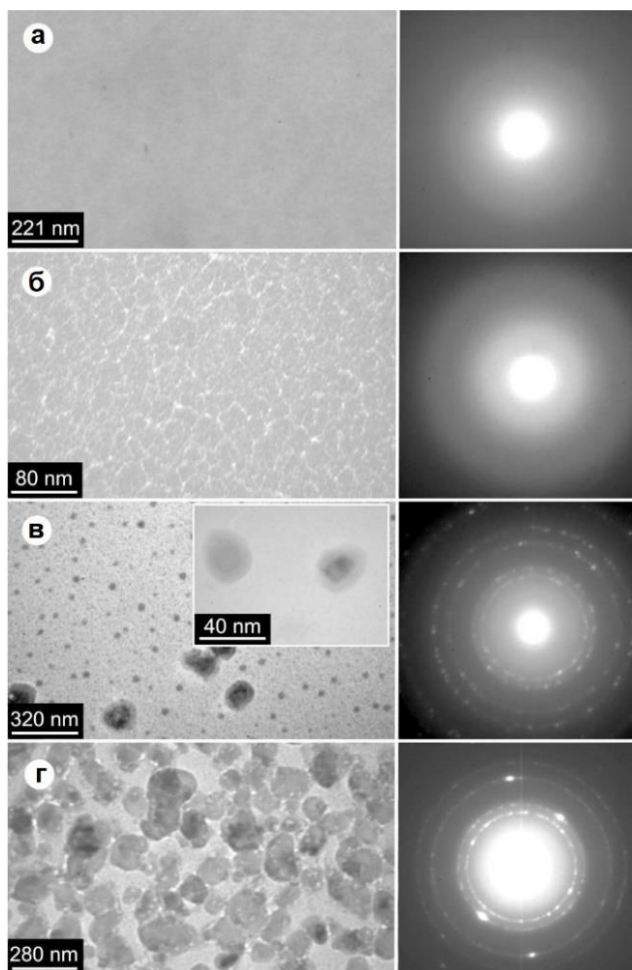


Рис. 3.4. ПЕМ-зображення структур конденсатів Al та відповідні до них електроннограми етапів енуклеації, що отримані на зламах (001) KCl за умов $T_c = 553$ К, $P_{Ar} = 8$ Па і $P_w = 16$ Вт (а – час осадження $t_c = 0,05$ год; б – $t_c = 0,08$ год; в – $t_c = 0,28$ год; г – $t_c = 0,38$ год)

скла, наявність або відсутність базової аморфної фази не встановлена. Разом з тим, на етапі нуклеації відбувається зародження кристалів на досить обмеженій кількості активних центрів (рис. 3.5 а). Як наслідок, при досить тривалому осадженні ($t_c = 3$ год) спостерігається випереджаючий ріст не зв'язаних між собою огранованих кристалів із розмірами до 20 мкм (рис. 3.5 б).

Із наведених вище експериментальних результатів, перш за все, можна зробити висновок про суттєво різні механізми нуклеації квазірівноважних конденсатів у системі плазма-конденсат і під час осадження термічно випаруваних парових потоків за відсутності плазми. Основні відмінності нуклеації в системі плазма-конденсат визначаються дією на поверхню підкладки

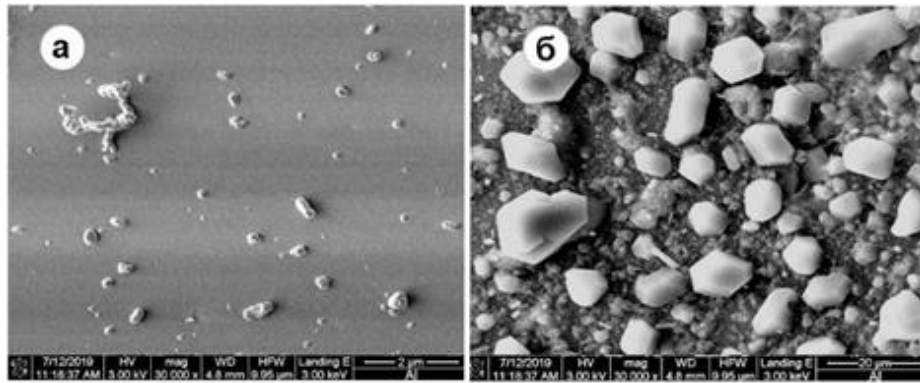


Рис. 3.5. РЕМ-зображення структур Al, отриманих на підкладках із скла за $T_c = 553$ К, $P_{Ar} = 8$ Па і $P_w = 16$ Вт (а – $t_c = 0,05$ год; б – $t_c = 3$ год)

високоенергетичними частками плазми. До останніх слід віднести вторинні електрони магнетронного розпилювача та плазми, атоми та іони робочого газу, а також осаджуваних металів. Так загально відомо, що енергія іонно розпиленних осаджуваних атомів, навіть за умов їхньої термалізації за підвищених тисків робочого газу [186] може на порядок перевищувати енергію термічно випаруваних атомів. У цьому різі дія відносно високоенергетичних часток плазми на поверхню підкладок та на сформовані елементи конденсату визначає цілий комплекс фізичних процесів. Так до одного із важливих факторів, що впливає на процеси нуклеації слід віднести додатковий розігрів поверхні підкладки та ростової поверхні, що наближає систему плазма-конденсат до термодинамічної рівноваги. Маючи на увазі підвищену енергію атомів, що конденсуються, а також можливість безпосередньої передачі енергії від часток плазми адатомам, можна говорити про зниження середньої енергії десорбції адатомів E_d до деякого ефективного значення E_{def} [148, 149]. Таке зниження енергії десорбції буде стимулювати підвищення рівноважного тиску P_e і, згідно (1.7), знижуватиме відносне пересичення ξ . Іншими словами дія плазми на поверхню підкладки дозволяє формувати конденсати слабо летких матеріалів, тобто матеріалів із малим значенням P_e за умов, близьких до термодинамічної рівноваги. Вищеописаний фактор являється одним із визначальних у фізичних процесах нуклеації квазірівноважних конденсатів. Важливою особливістю процесів нуклеації є виявлене в роботі формування

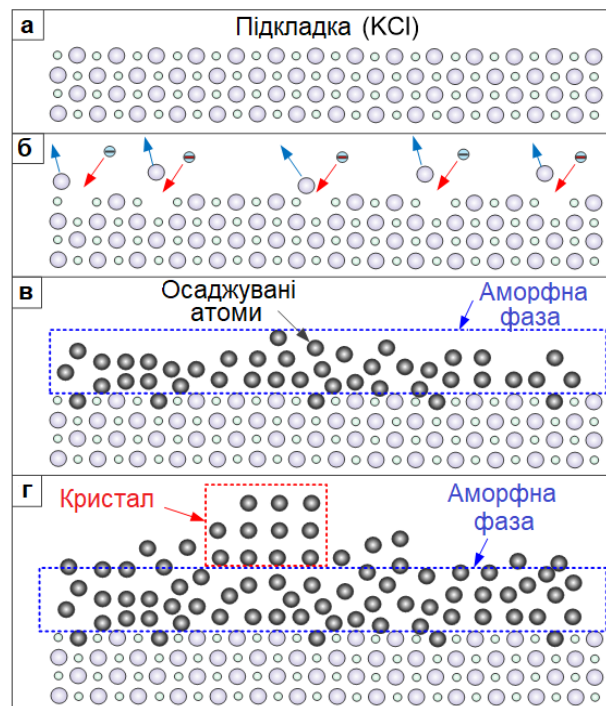


Рис. 3.6. Модельні уявлення про стадії нуклеації близько-рівноважних конденсатів на (001) KCl в системі плазма-конденсат

базового аморфного прошарку. Для пояснення ефекту формування аморфної фази розглянемо модельні уявлення цього процесу, що представлені на рис. 3.6. На першому етапі нуклеації на атомарно чистій поверхні KCl (рис. 3.6 а) під дією потоків вторинних електронів магнетронного розпилувача та плазми створюються поверхневі дефекти у вигляді аніонних вакансій Cl^- (рис. 3.6 б). На утворених активних центрах у подальшому відбувається закріплення перших атомів конденсату. На наступному етапі за рахунок реалізації досить міцних хімічних зв'язків між закріпленим атомом конденсату на вакансії Cl^- та іншими адатомами, формується суцільний аморфний прошарок (рис. 3.6 в). Найбільш ймовірно аморфізація базового прошарку частково визначається малим часом перебування адатомів на поверхні підкладки, що є закономірним для близько-рівноважної конденсації і не дозволяє сформувати найбільш рівноважну в структурному відношенні кристалічну фазу. З іншого боку процес аморфізації стимулюється симетрією жорстко закріплених на вакансіях Cl^- атомів, яка не співпадає з необхідною для створення кристалічної фази симетрією. Слід зауважити, що у цьому випадку не виключається закріплення атомів конденсату шляхом

імплантації найбільш високоенергетичних із них у приповерхневий шар (001) KCl або скляні підкладки. Такий процес деформує або руйнує (001) KCl, що також може призвести до псевдоморфного росту метастабільної аморфної фази. Деякою мірою вище викладене підтверджується відсутністю орієнтуючої дії (001) KCl на кристалічні зародки, що підтверджується відсутністю будь-якої текстури зародження кристалів.

Як показали проведені в роботі дослідження, за збільшення товщини аморфної базової плівки, знижується вплив модифікованої плазмою поверхні (001) KCl на процес аморфізації, і, як наслідок, відбуваються локальні переходи до кристалічної фази (рис. 3.6 г). У цьому разі локальна кристалізація з виділенням енергії стимулює кристалізацію в прилеглих до первинних кристалів областях, що формує розгалужену систему прилеглих один до одного кристалів. Подальша конденсація може призвести до цілком закономірного випереджаючого росту окремих кристалів, як більш рівноважної в структурному відношенні форми конденсату. У інших випадках, або коли поверхнева щільність первинних кристалічних зародків задовольняє нерівність [363]:

$$\left[\pi(\bar{r} + \lambda_i)^2 \right]^{-1} < n_i < (\pi\bar{r}^2)^{-1}, \quad (3.2)$$

де λ_i – довжина дифузійного пробігу адатомів;

\bar{r} – середній радіус острівців з поверхневою концентрацією n_i , може спостерігатися ефект Оствальдівського дозрівання [187, 188].

До цікавих із практичної точки зору слід віднести випадок формування наносистем за умови, коли щільність поверхневих кристалічних зародків досить висока і, відповідно, відбувається їх часткове зрощення без класичного варіанту коалесценції. У цьому випадку створюються передумови для подальшого формування різноманітних пористих наносистем. Слід також зазначити, що формування досить тонких суцільних металевих аморфних плівок також має практичне значення.

3.2. Структурування конденсатів цинку

У даному підрозділі були проведені дослідження механізмів структурування конденсатів цинку за умов зміни тиску робочого газу P_{Ar} , потужності незбалансованого магнетронного розпилювача P_w та парціального тиску хімічно активних залишкових газів P_z . Були встановлені закономірності нарощування конденсатів цинку на поверхні підкладок із кремнію за використання накопичувальної системи плазма-конденсат (НСПК), принцип роботи та схематичне зображення якої представлені розділі 2.2 та на рис. 2.3.

Розглянемо спочатку результати експериментів, що отримані за конденсації зворотних потоків іонно-розпиленого цинку в НСПК. На підставі численних експериментальних результатів виділено три основні зони зміни технологічних параметрів P_{Ar} і P_w , у межах яких формуються приблизно однакові за характером пористі структури цинку (рис. 3.7). Сам факт існування досить протяжних зон підтверджує процес самоорганізації приблизно однакових малих пересичень навіть за значних змін технологічних параметрів. Зоні 1 відповідає структура цинку, що нагадує нейронну мережу, тобто у зазначеній області технологічних параметрів формуються з'єднані у вузли системи нанониток. Як впливає з рис. 3.7, зона 1 включає в себе значну частину параметрів P_{Ar} і P_w , причому з підвищенням потужності розряду приблизно до 27 Вт спостерігається розширення цієї зони в область більш високих тисків. На рис. 3.8 представлені найбільш типові структури конденсатів цинку, отримані в межах зони 1, а також відповідні розподіли діаметрів нанониток. Із аналізу наведених наносистем слідує, що в межах зони 1 зміна структурних характеристик відбувається в основному за рахунок розширення розподілів діаметрів нанониток. У цьому випадку підвищення тиску робочого газу до 12 Па і потужності розряду до 29 Вт приводить до зменшення діаметрів нанониток приблизно від 190 до 60 нм (рис. 3.8).

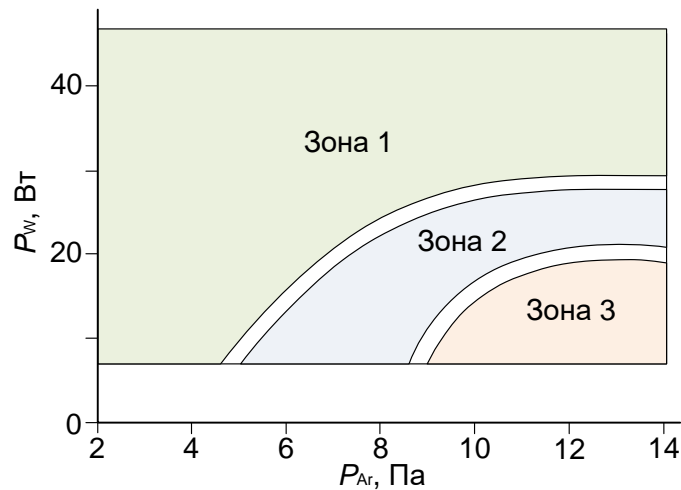


Рис. 3.7. Зони змін технологічних параметрів P_{Ar} і P_w , у межах яких формуються приблизно однакові за структурно-морфологічними характеристиками пористі наносистеми цинку

Одночасно зі зменшенням діаметрів нанониток також знижується і їх розкид за розміром. У цьому разі на РЕМ зображенні (рис. 3.8) добре проглядаються вузли, в яких зростаються нанонитки. Подібна тенденція до зменшення діаметрів нанониток є важливою для створення сенсорів на основі окиснених конденсатів цинку за умови, що їх початкова структура в процесі окиснення не зазнає значних змін. В межах зони 1 простежується тенденція до усереднення діаметрів нанониток за збільшення P_{Ar} (рис. 3.8 в, г). Можливо це пов'язано з більш ефективним усередненням енергії розпиленних атомів у процесі термалізації за підвищених P_{Ar} . Найбільш оптимальні технологічні параметри, яким відповідає формування найтонших нанониток із малим розкидом діаметрів, знаходяться в околиці $P_{Ar} = 12$ Па, $P_w = 29$ Вт. Враховуючи відомі літературні дані [364-366], можна говорити про те, що під час переходу в зону 2 спостерігається помітне зростання пересичення і відповідне збільшення товщини структурних фрагментів. Ця тенденція отримує свій подальший розвиток у вигляді формування системи огранених кристалів у зоні 3 (рис. 3.9 в). Зазначений збільшений перетин наночасток можна пояснити тим, що під час переходу із зони 1 в зону 2, а потім до зони 3 спостерігається зниження розігріву ростової поверхні і одночасно формується підвищений потік парів цинку.

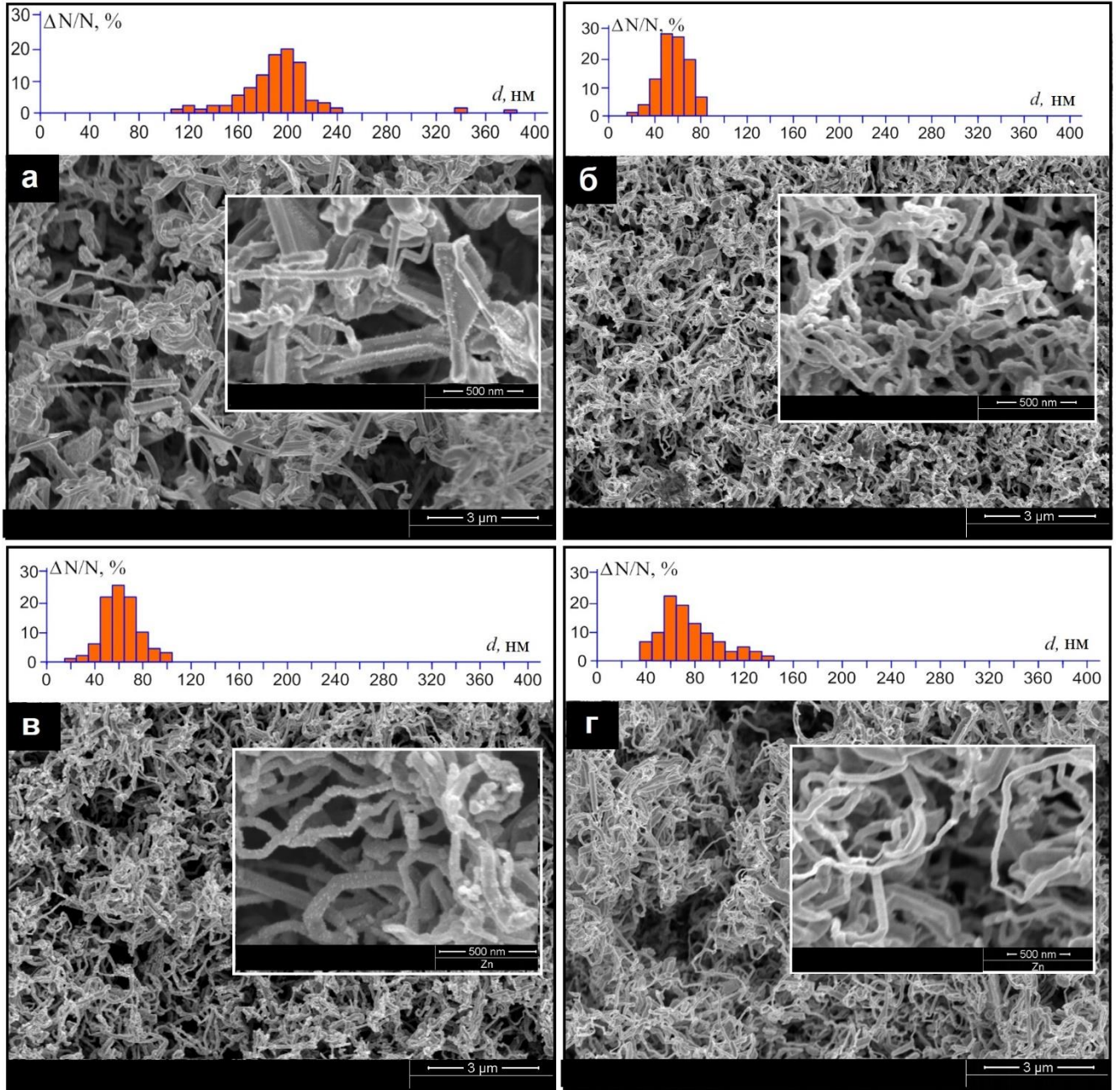


Рис. 3.8. Набір найбільш характерних структур конденсатів цинку, отриманих за використання технологічних параметрів P_{Ar} і P_w першої зони (а – $P_{Ar} = 2$ Па, $P_w = 7$ Вт; б – $P_{Ar} = 12$ Па, $P_w = 29$ Вт; в – $P_{Ar} = 12$ Па, $P_w = 35$ Вт; г – $P_{Ar} = 2$ Па, $P_w = 35$ Вт), а також відповідні гістограми, що визначають розподіл діаметрів нанониток у процентному відношенні

Поряд із цим під час підвищення P_w понад 27 Вт, розігрів ростової поверхні дозволяє формувати наносистеми цинку за підвищених P_{Ar} , або за відповідних підвищених потоків парів цинку, водночас зберігаючи їх досить низькі відносні пересичення.

Розглянемо закономірності зміни структури конденсатів під час підвищення сумарного парціального тиску усіх хімічно активних залишкових газів (P_z). Відзначимо, що в цьому випадку розпилення титану для поглинання хімічно активних газів не проводилося. Незважаючи на переважну взаємодію цинку з киснем, не можна виключити вплив інших хімічно активних газів на процес структуроутворення конденсатів. За $P_z \sim 5 \cdot 10^2 \div 1,5 \cdot 10^2$ Па замість нанониток формується з'єднана в ланцюжок система нанокристалів (рис. 3.10 а). Швидше за все, причини переходу від росту нанониток до формування об'ємних структурних фрагментів пов'язані з підвищенням осаджуваного потоку на величину кисневої складової, що може підвищити щільність активних центрів із відносно високими енергіями десорбції.

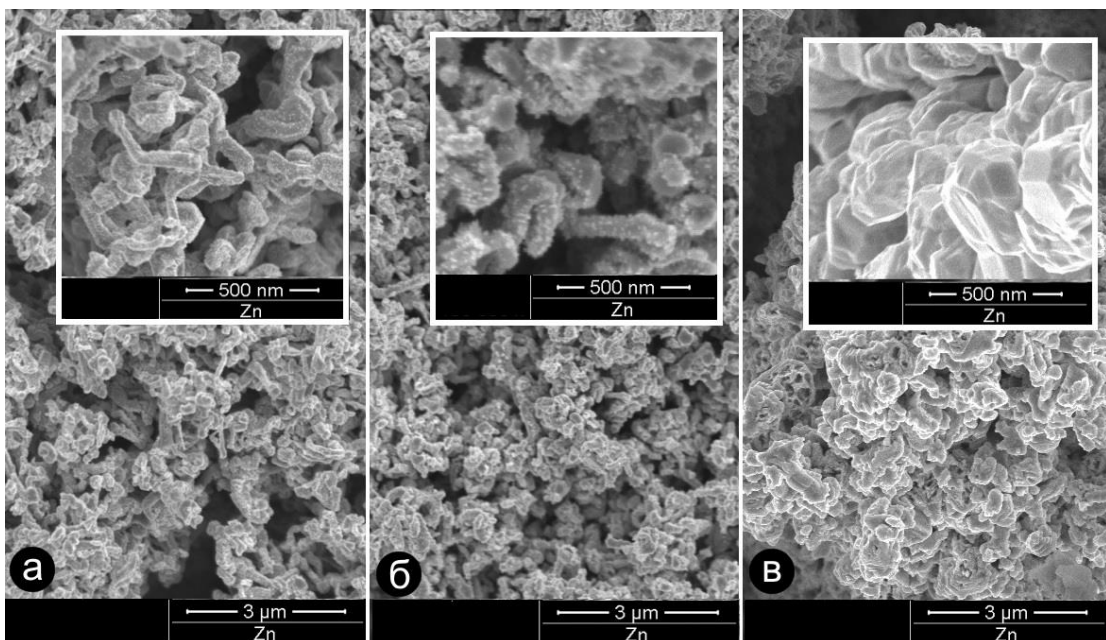


Рис. 3.9. РЕМ-зображення типових структур конденсатів цинку, отриманих у зоні 2 (а – $P_{Ar} = 15$ Па, $P_w = 8$ Вт; б – $P_{Ar} = 20$ Па, $P_w = 12$ Вт) та в зоні 3 (в – $P_{Ar} = 12$ Па, $P_w = 10$ Вт)

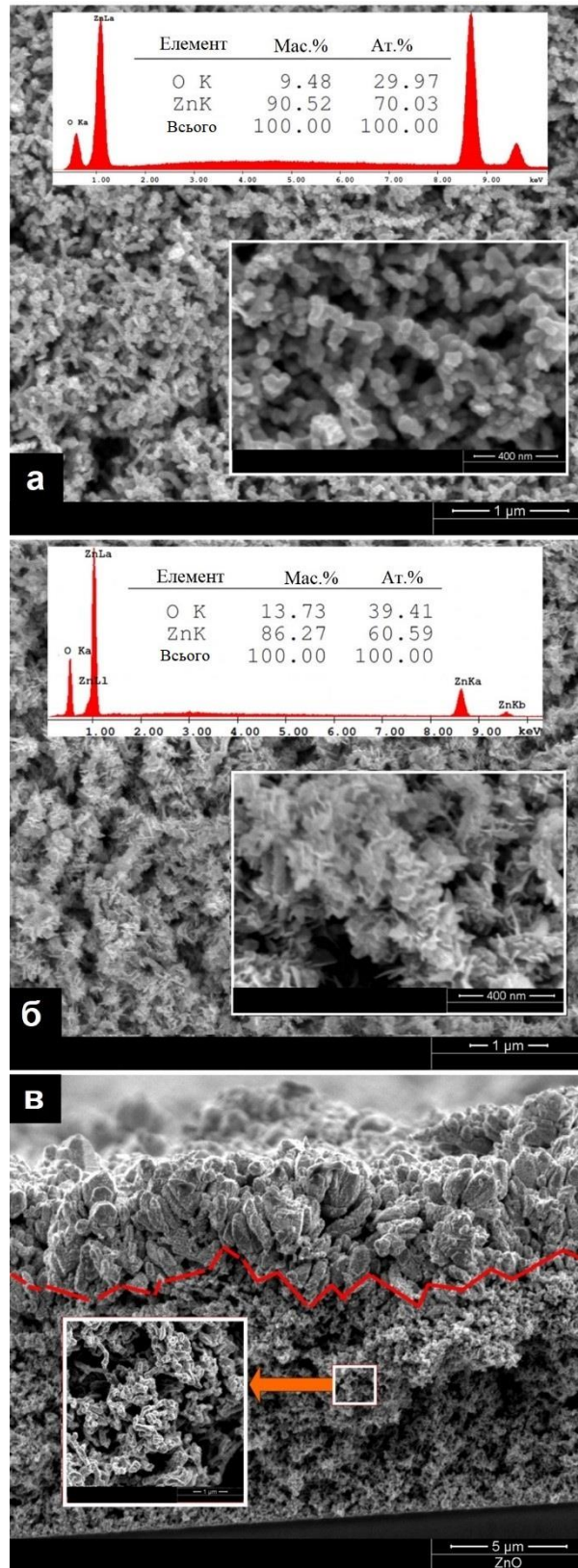


Рис. 3.10. Структура конденсатів цинку, сформованих за підвищених парціальних тисків хімічно активних газів у зоні 1 (а – $P_z \sim 5 \cdot 10^{-2} \div 1,5 \cdot 10^{-2}$ Па; б – $P_z \sim 8 \cdot 10^{-1}$ Па; в – структура перетину конденсату цинку, отримана без розпилення титану); на вставках дані рентгенівського мікроаналізу

У цьому випадку, як показує енергодисперсійний аналіз, конденсати містять значну кількість кисню (рис. 3.10 б). Збільшення P_z до $8 \cdot 10^{-1}$ Па визначає укрупнення структурних фрагментів і закономірне зростання вмісту кисню в конденсатах. Отже, підвищена концентрація хімічно активних газів може істотно вплинути на процес структуроутворення конденсатів. Певний інтерес представляє вивчення структури перетину конденсатів, отриманих без розпилення титану, який очищує робочий газ (рис. 3.10 в). У цьому випадку під час напуску аргону концентрація хімічно активних газів поступово зростає, що, як впливає з РЕМ дослідження поперечного перетину, на певному етапі конденсації призводить до укрупнення структурних фрагментів. РЕМ-дослідження поперечного перетину конденсатів на різних етапах їх формування також підтверджує однорідність структурно-морфологічних характеристик (рис. 3.11).

Вивчення закономірностей структуроутворення конденсатів цинку на початковому етапі формування в зоні 1 показало, що їх структура істотно відрізняється від відповідних структур, сформованих в зоні 2. Так при переході із зони 1 до зони 2 відбувається закономірне зменшення концентрації зародків, на основі яких формуються перші нанонитки (рис. 3.12 а, б). Поряд із цим у зоні 2

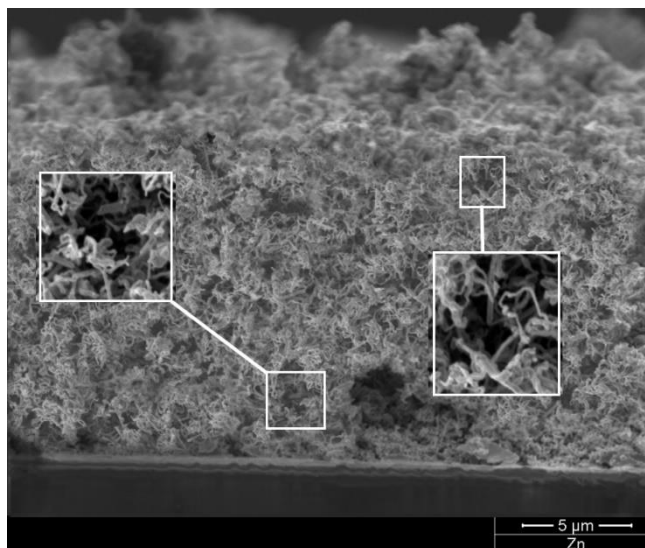


Рис. 3.11. Поперечний перетин конденсату цинку, отриманого за технологічних умов першої зони, час осадження 8 годин

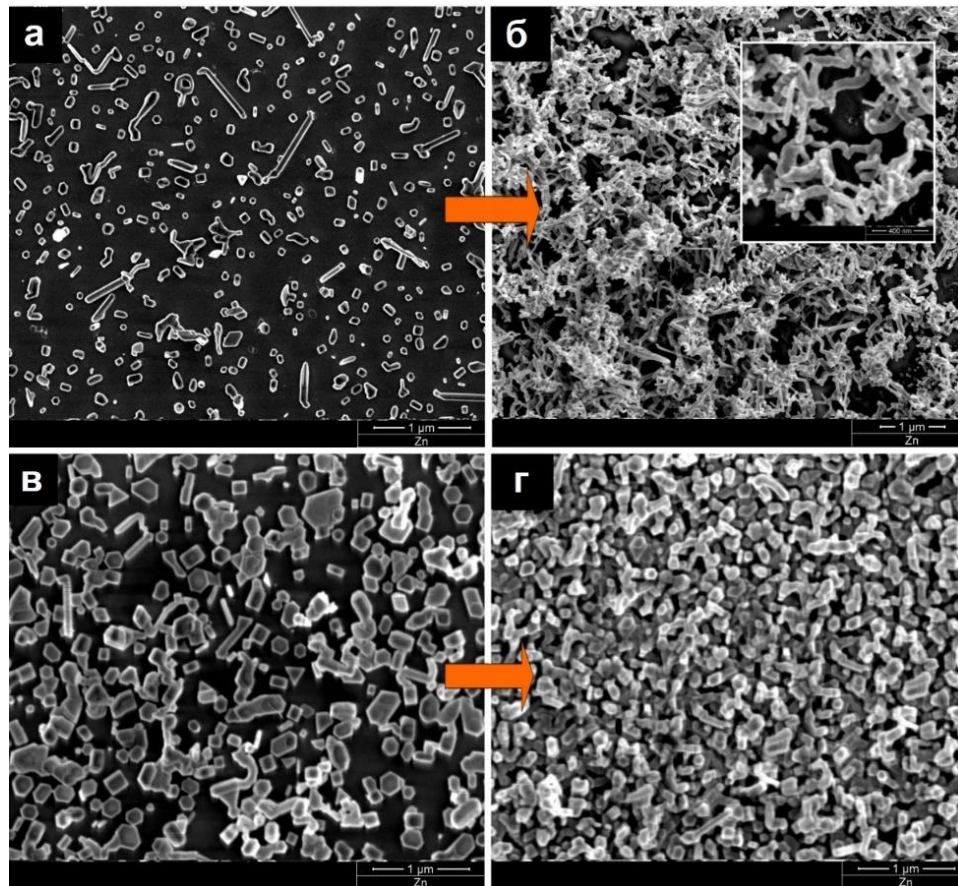


Рис. 3.12. Структура етапів росту конденсатів цинку на поверхні кремнію (а, в – початковий етап; б, г – більш тривала конденсація) за умови використання технологічних параметрів зони 1 (а, б) і зони 2 (в, г)

вже на етапі зародження формуються відносно великі кристали, а зародження нанониток є малоімовірним процесом (рис. 3.12 в, г). Разом із тим рентгенофазовий аналіз конденсатів, а також результати енергодисперсійного елементного аналізу вказують на відповідність їх фазового і елементного складів чистому цинку (рис. 3.13 а). Таким чином, під час вивчення залежності характерних особливостей структуроутворення конденсатів цинку від тиску робочого газу та потужності розряду були встановлені три зони, за технологічних умов яких формуються типові пористі структури. У першій зоні відбувається утворення структури типу «нейронна мережа». У третій зоні формуються конденсати, основою яких є слабо взаємопов'язані один з одним кластери, а друга зона є перехідною.

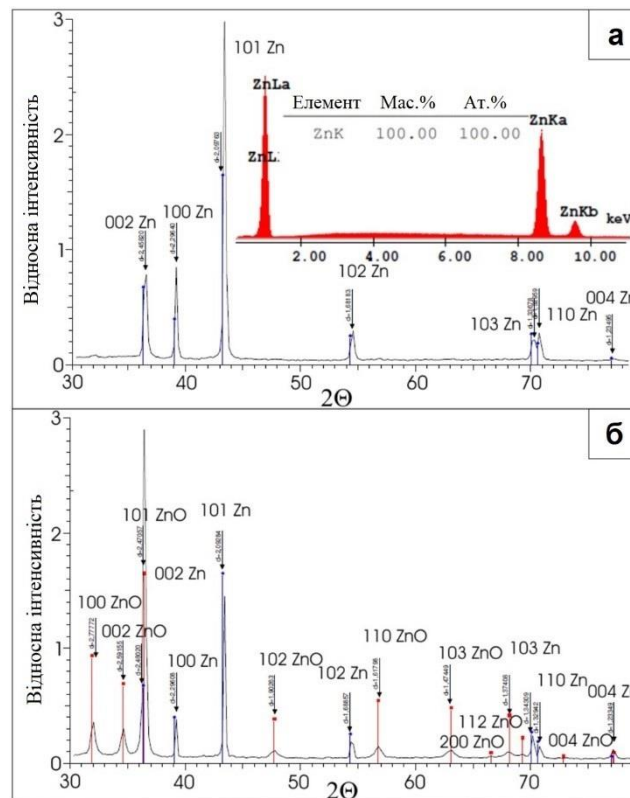


Рис. 3.13. Рентгенограми конденсатів цинку, отриманих в очищеному аргоні (а) та при підвищеній концентрації хімічно активних газів (б)

Розглянемо механізми структуроутворення за використання прямих потоків іонно-розпиленої речовини на підкладку 9 (рис. 2.3). Під час осадження прямих потоків речовини, найтонші нанонитки цинку з мінімальним розкидом за товщиною формуються за умов $P_{Ar} = 12$ Па, $P_w = 30$ Вт, $T_c = 423$ К (рис 3.14 а). Розглянемо вплив кожного параметра на морфологію отриманих конденсатів. Під час зменшення тиску аргону до 5 Па, відбувається формування більш товстих ниток із більшою неоднорідністю за товщиною, ніж у випадку використання тиску 12 Па (рис. 3.14 б). Зі зменшенням тиску збільшується довжина термалізації, і в результаті чого збільшується також і потік речовини у напрямку до ростової поверхні, що за допомогою збільшення концентрації осаджуваної речовини n підвищує значення відносного пересичення ζ . Як було показано раніше [364-366] за збільшення значення пересичення збільшується товщина утворених нанониток.

Збільшення тиску до 15 Па в свою чергу призводить до зниження пересичення над поверхнею росту наносистем. Однак таке зниження пересичення не впливає на

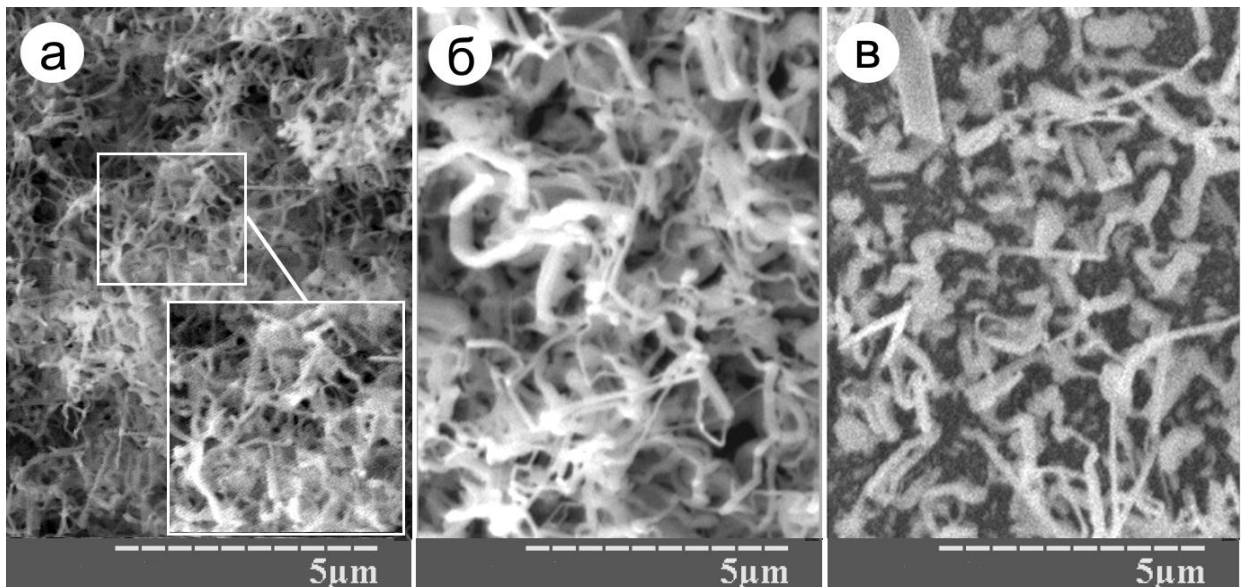


Рис. 3.14. РЕМ-зображення наноструктур, отриманих конденсацією прямих потоків речовини (а – $P_{Ar} = 12$ Па, $P_w = 30$ Вт, $T_c = 423$ К; б – $P_{Ar} = 5$ Па, $P_w = 30$ Вт, $T_c = 423$ К; в – $P_{Ar} = 12$ Па, $P_w = 50$ Вт, $T_c = 443$ К)

товщину одержуваних ниток цинку, а лише знижує швидкість осадження. Підвищення потужності розряду до 50 Вт призводить до такого ж впливу на механізм структуроутворення конденсату, як і зменшення тиску, тобто у цьому разі відбувається ріст більш товстих волокон цинку (рис. 3.14 в).

Зазначений факт пояснюється тим, що зі збільшенням потужності розряду, збільшується швидкість розпилення [367], що в результаті призводить до збільшення значення осаджуваного потоку і у кінцевому підсумку до збільшення пересичення. Слід особливо відзначити роль температури підкладки T_c як параметру що значною мірою впливає на морфологію конденсатів. Так зменшення T_c всього на 10 К призводить до такого збільшення ζ (за рахунок зниження n_e), як і зменшення P_{Ar} до 5 Па. Поряд із цим, у випадку збільшення T_c на 20 К, ріст конденсату настільки сповільнюється, що за тривалої конденсації формується лише базовий шар, що складається з частинок на поверхні підкладки, і цинкових ниток що ростуть на поверхні частинок (рис. 3.14 в). За даними рентгенівських досліджень та елементного аналізу (рис. 3.15) можна зробити висновок, що всі конденсати цинку отримані під час осадження прямих потоків іонно-розпиленої речовини складаються з чистого гексагонального цинку без будь-яких домішок.

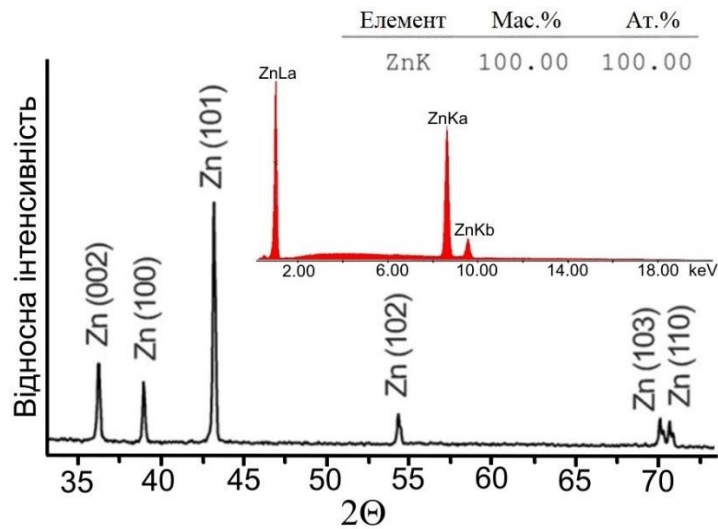


Рис. 3.15. Рентгенограми та результати елементного аналізу конденсатів цинку, отриманих осадженням прямих потоків

Для оцінки швидкостей росту конденсату у випадку використання прямих та зворотних потоків осадження іонно-розпиленої речовини, були проведені додаткові експерименти по конденсації речовини протягом 10 годин за умов, що відповідають формуванню системи цинкових нанониток на обох підкладках. РЕМ зображення перетинів отриманих конденсатів показано на рис. 3.16. Із РЕМ досліджень слідує, що швидкість конденсації зворотних потоків становить 2,5 мкм/год, що в 4 рази вище, ніж під час осадження прямих потоків. Для забезпечення такої відмінності в швидкості росту, необхідно, щоб поточна концентрація n за осадження зворотних потоків була істотно вищою.

Виходячи з того, що в обох випадках отримані приблизно однакові структурні форми конденсатів цинку, можна стверджувати, що значення пересичення повинні бути також приблизно однакові. Отже, підвищені значення концентрації n у випадку осадження зворотних потоків речовини повинні бути компенсовані підвищеними значеннями рівноважної концентрації n_e . Як було зазначено в літературному огляді, рівноважна концентрація визначається співвідношенням (1.7). Збільшення значення n_e не може бути пояснено тільки з позиції зазначеного раніше збільшення температури ростової поверхні T_c .

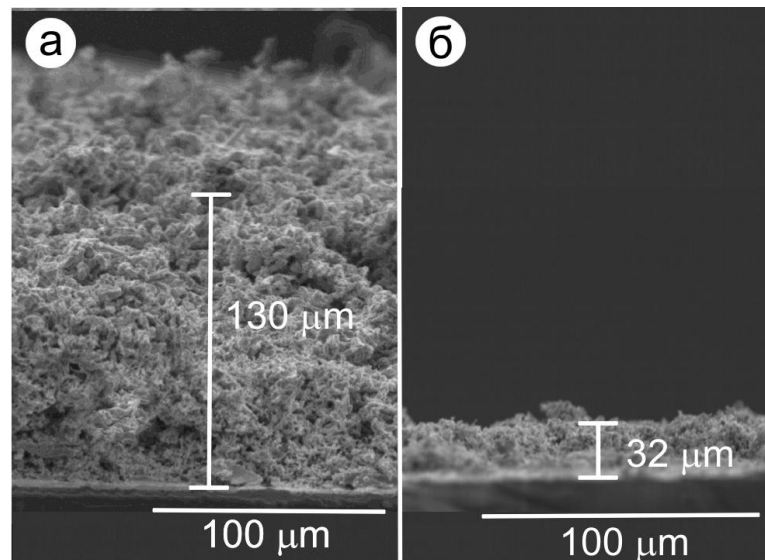


Рис. 3.16. Поперечні перетини конденсатів цинку під час осадження а – прямих та б – обернених потоків речовини

Під час осадження прямих потоків речовини можна незалежно від інших технологічних параметрів підвищувати значення T_c за допомогою нагрівача. Однак, досягти підвищення швидкості осадження у цьому разі не вдалося. Виходячи з цього можна зробити припущення про те, що зниження енергії десорбції адатомів E_d до ефективного значення E_{df} визначає низькі значення відносного пересичення у випадку осадження зворотних потоків та спричиняє суттєве збільшення n_e . Слід зазначити, що густина плазми всередині порожнистого катоду складає $\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$, що приблизно на порядок більше за густину плазми магнетронного розряду [164]. Тому, зниження E_d викликано взаємодією високоіонізованої плазми із ростовою поверхнею підкладки, яка знаходиться під негативним потенціалом мішені.

Ріст нанониток цинку, що реалізований без використання каталізаторів і за відсутністю крапель на кінцях ниток (що характерно для механізму зростання пар-рідина-кристал) відбувається за механізмом пар-кристал. У цьому випадку, направлений ріст кристалів відбувається в два етапи. Спочатку атоми адсорбуються на всіх кристалографічних площинах кристала, що формується. Водночас ймовірність повторного випарування із кристалографічних площин залежить від величини енергії десорбції. У свою чергу ця енергія пропорційна кількості

найближчих сусідніх атомів зростаючого кристала, яка для різних кристалографічних площин приймає різні значення. Оскільки за малих значень пересичення адатоми з малими енергіями десорбції повторно випаровуються [148], то ріст кристалів відбувається тільки в окремих кристалографічних напрямках. Результатом такого вибіркового росту кристалів в певному напрямку в поєднанні з їх неповним зрощуванням і є основою формування системи пов'язаних між собою нанониток. У цьому разі, на відміну від віскерів, нанонитки мають значну структурну дефектність, що визначає їх відхилення від росту в строго визначеному напрямку.

3.3. Механізми структуроутворення наносистем нікелю

Даний підрозділ присвячений механізмам структуроутворення конденсатів нікелю за умов конденсації близьких до термодинамічної рівноваги під час використання незбалансованого магнетрону та прямих осаджуваних потоків. У випадку осадження нікелю протягом 8÷15 хвилин за наступних технологічних параметрів $P_{Ar} = 2,6$ Па, $P_w \sim 3.4\div 60$ Вт і $T_c = 620$ К відбувається формування фрактальних сітчастих структур (рис. 3.17 а). Розрахована за методикою описаною в [154, 155], фрактальна розмірність конденсатів становить величину 1,85, що є ознакою монофрактальності. Фрактальна будова конденсатів пов'язана з подальшим розвитком скупчень кластерів до їх взаємного зрощення. Фрагменти фрактальних утворень, як впливає з рис. 3.17 б, мають тривимірний характер. У цьому разі фронт росту фрагментів конденсату складається із слабо пов'язаних між собою кластерів (рис. 3.17 в), області контакту яких є активними центрами для гомонуклеації нових кристалів. Початок наступного етапу формування конденсату визначається заростанням всієї поверхні підкладки слабо пов'язаними один з одним округлими кристалами. За умови збереження основних технологічних параметрів попереднього експерименту, повне заростання підкладки відбувається приблизно за 25÷30 хвилин. У цьому випадку базова морфологія конденсату і механізм його формування зберігаються.

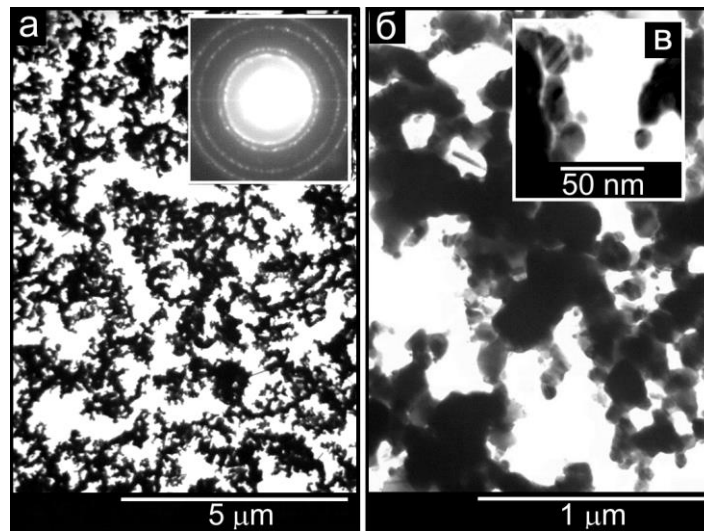


Рис. 3.17. ПЕМ-зображення конденсатів нікелю при різних збільшеннях ($t_c = 35$ хвилин, $P_{Ar} = 4,9$ Па, $P_w \sim 3,8$ Вт і $T_c = 620$ К)

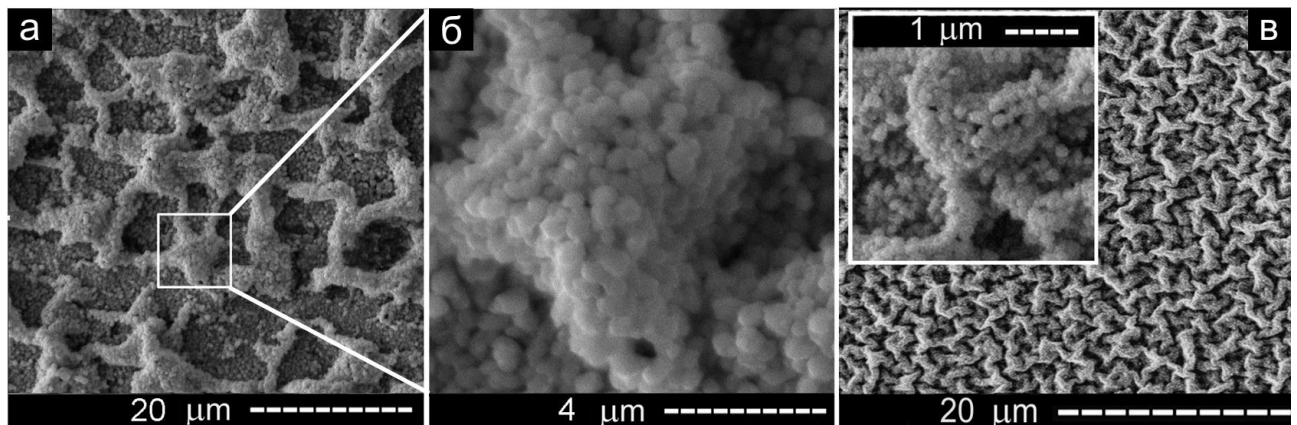


Рис. 3.18. Структурно-морфологічні характеристики конденсатів нікелю, отриманих протягом 5 годин за $P_{Ar} = 2,6 \div 4,9$ Па, $T_c = 620$ К (а, б – $P_w = 3,4$ Вт; в – $P_w = 5$ Вт)

Так на підставі РЕМ-досліджень встановлено, що ростова поверхня має розвинений характер і складається із слабо пов'язаних між собою кристалів округлої форми (3.18 а, б). Отже, другий етап починається переходом від монофрактальної будови конденсату до формування мультифрактальної ростової поверхні. Слід зазначити, що змінюючи у певних межах технологічні умови, можна змінювати середні розміри кластерів (рис. 3.18).

На заключному етапі нарощування конденсату відбуваються якісні зміни в механізмі структуроутворення. Так, замість кристалів округлої форми на ростовій

поверхні зароджується система віскерів. Даний етап структуроутворення визначається подальшим розігрівом ростової поверхні під дією на неї плазми незбалансованого магнетрона. Тим самим знижується відносне пересичення і, як наслідок, створюються передумови для сильно локалізованого повільного росту віскерів під час заповнення адатомами енергетично вигідних кристалографічних площин. Діаметр віскерів становить (30÷600 нм). У випадку збільшення тиску робочого газу від 4,9 до 7 Па, середні розміри діаметрів віскерів зростають від 90 нм до 350 нм (рис. 3.19 а, б). У цьому разі в процесі досить тривалої конденсації (~ 9 годин) області взаємного контакту віскерів перетворюються у вузли, які можуть служити активними центрами для повторного зародження (рис. 3.19 б, г). Неперервна послідовність таких процесів приводить до формування ажурної тривимірної системи взаємопов'язаних віскерів.

Дослідження структурно-морфологічних характеристик нікелю за допомогою атомно-силової мікроскопії на різних етапах росту конденсатів дозволили розширити уявлення про особливості формування 3D структур. Зокрема було встановлено, що під час більш тривалого росту конденсату відбувається укрупнення структурних утворень (рис. 3.20), що є наслідком більш інтенсивного зрощування первинних кластерів.

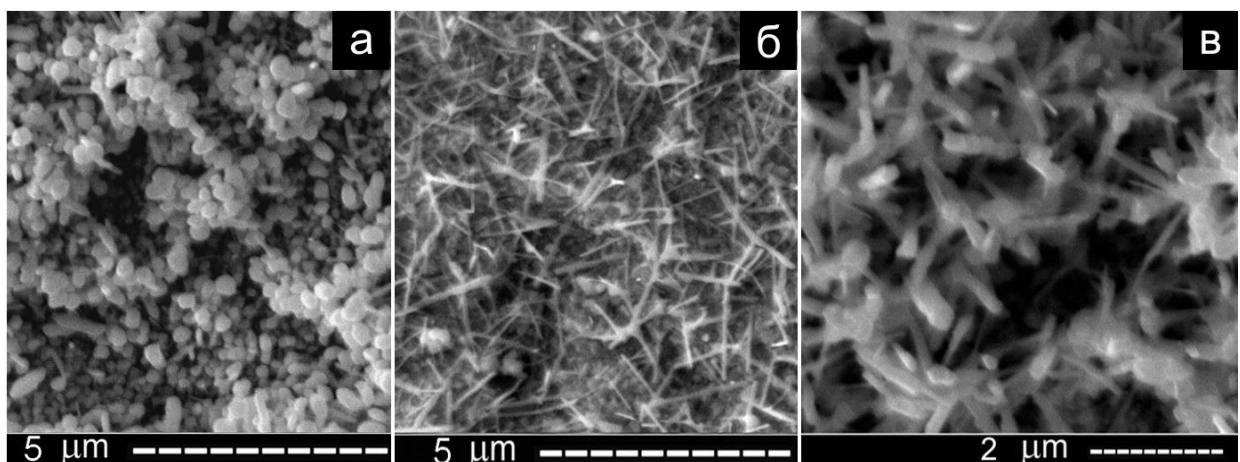


Рис. 3.19. РЕМ зображення етапів зародження (а) і росту (б, г) віскерів, сформованих за $T_c = 620$ К і $P_w = 3,8$ Вт (а – $t_c = 4$ год, $P_{Ar} = 2,7 \div 4,9$ Па; б – $t_c = 5$ год, $P_{Ar} = 2,7 \div 4,9$ Па; г – $t_c = 9$ год, $P_{Ar} = 7$ Па)

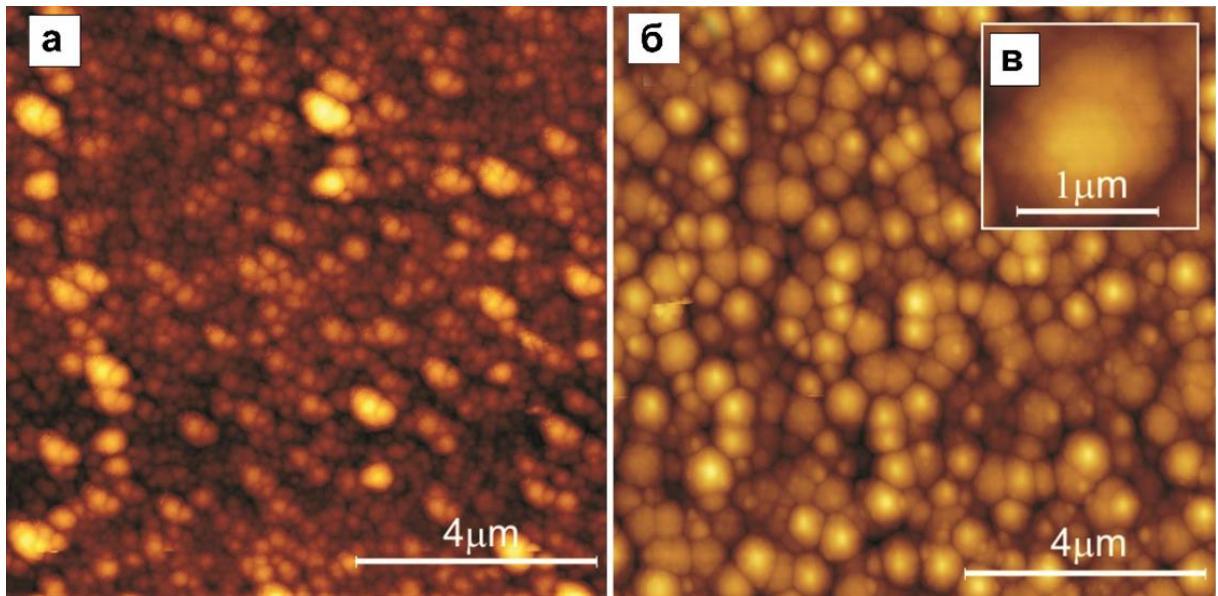


Рис. 3.20. Результати дослідження структурно-морфологічних характеристик конденсатів нікелю за допомогою АСМ. Час конденсації складав а – 45 хв; б – 2 год за $P_{Ar} = 2,6 \div 4,9$ Па, $T_c = 620$ К і $P_w = 3,4 \div 4$ Вт

На рис. 3.20 а добре видно початковий етап зрощування первинних кластерів. Певною мірою цей висновок підтверджується також складною будовою найбільших структурних утворень, зображення яких отримано за великих збільшень (рис. 3.20 в). Також були проведені дослідження магнітних властивостей наноструктур нікелю на різних етапах їх росту в залежності від структурно-морфологічних характеристик. Так на рис. 3.21 представлено результати магнітних досліджень структур, отриманих протягом 15 хв (рис. 3.17 а), протягом 25-35 хв (рис. 3.18) та протягом кількох годин (структура рис. 3.19). Як свідчать результати магнітних досліджень, коерцитивна сила залежить від товщини конденсату та від морфології. Для всіх зразків у випадку намагнічування в площині підкладки, вона має значення 125 Ерстед (9,95 кА/м), що незначно більше, ніж для об'ємного нікелю (в нормі 7,96 кА/м). Також необхідно зазначити, що на початковому етапі росту (структура рис. 3.17 а), магнітні властивості нікелю ізотропні. При більш тривалій конденсації більше 30 хв, формуються магнітно-анізотропні структури нікелю. У цьому разі, під час намагнічування не в площині підкладки, коерцитивна сила зростає до 250 Ерстед (19,89 кА/м), тобто збільшується приблизно в два рази.

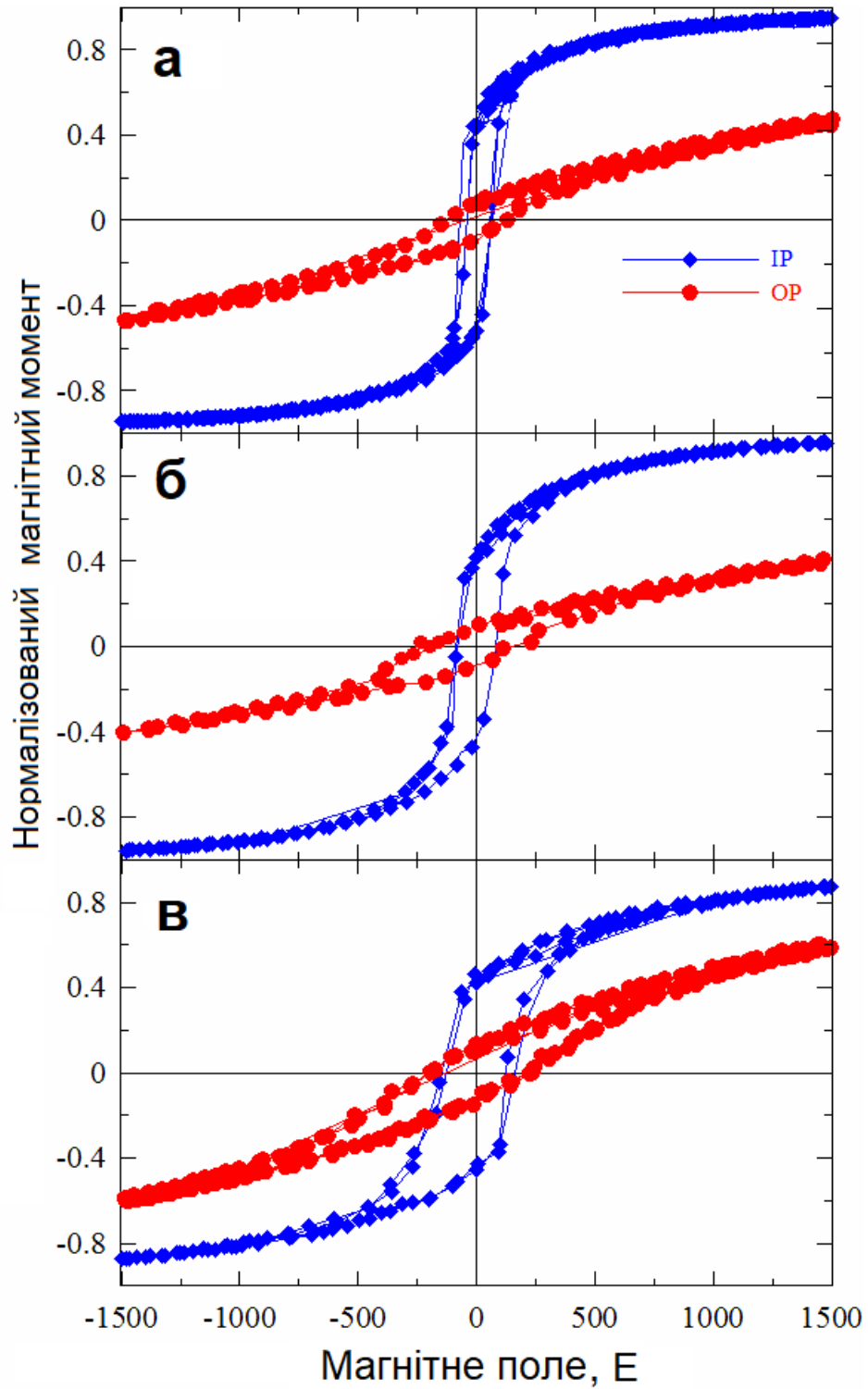


Рис. 3.21. Магнітні властивості шарів Ni на різних стадіях формування конденсату: (а) 15 хв; (б) 30 хв і (в) одна година та більше (IP – намагнічування в площині підкладки, OP – намагнічування не в площині підкладки)

У цьому випадку намагніченість нікелю в площині підкладки майже співпадає з об'ємним матеріалом, тобто являється магнітно-м'яким (≤ 100 Ерстед), а під час намагнічування не в площині підкладки шари нікелю проявляють властивості магнітно-твердого матеріалу (> 100 Ерстед). Отримані низькорозмірні системи нікелю являються перспективними для застосувань в нанoeлектроніці, нанофотоніці, спінтроніці, каталізі та пристроях зберігання інформації [368-370].

3.4. Механізми структуроутворення наносистем хрому

Для вивчення процесів конденсації Cr з використанням магнетронного розпилювача було проведено чотири серії експериментів: за наявності та відсутності підведеного до ростової поверхні негативного зміщення, а також за різних тисків очищеного робочого газу (5 Па, 9,5 Па і 16 Па), в якості якого виступав Ar. Відповідно до поставленої мети по формуванню близько-рівноважних конденсатів, потужність розряду магнетронного розпилювача P_w становила лише $\sim 5,4$ Вт. Більш низькі значення P_w не приводили до процесів зародкоутворення конденсату. Тим самим експериментально було встановлено умови близько-рівноважної конденсації. У цьому разі спрямовані до підкладки розпилені потоки атомів Cr додатково знижувалися шляхом їх розсіяння на молекулах Ar. Отже, шляхом зміни тиску робочого газу можна ефективно управляти значенням пересиченням. Наближення до рівноваги також стимулювалося підвищеною температурою підкладок ($T_c = 693$ К), в якості яких використовувалися свіжі злами кристалів KCl.

Етап нуклеації конденсатів хрому за умов зниження пересичення до критично малих значень розглянуто у підрозділі 3.1. Далі будуть розглянуті механізми структуроутворення нанопористих структур хрому за більш тривалої конденсації. Певний інтерес представляють результати РЕМ-досліджень структури конденсатів хрому, отриманих за тисків аргону 16 Па, 9,5 Па і 5 Па впродовж тривалого осадження ($t_1 = 1$ год, $t_2 = 1,5$ год) та за умов незмінності інших технологічних параметрів ($T = 693$ К, $P_w = 5,4$ Вт).

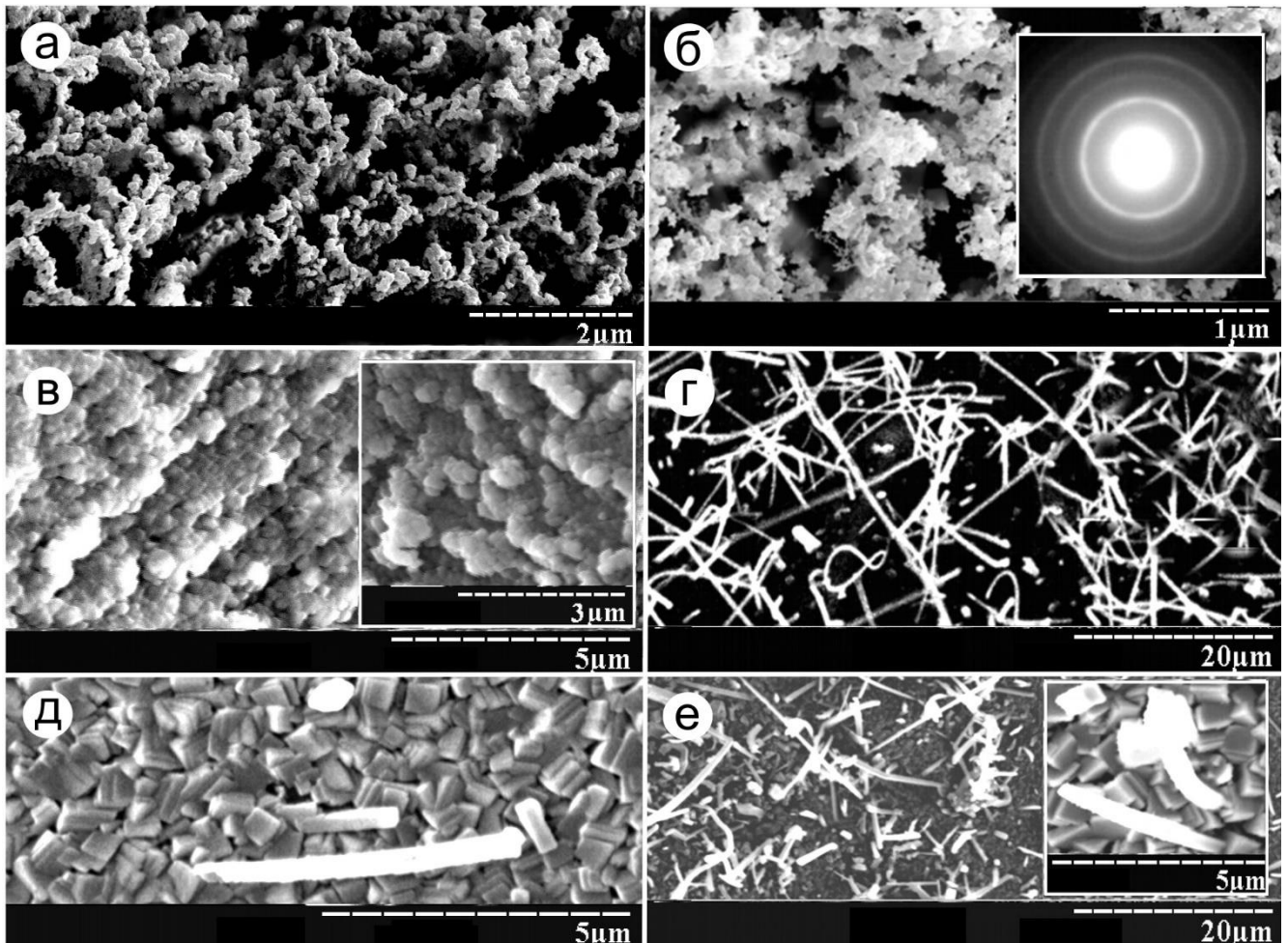


Рис. 3.22. Результати РЕМ-досліджень структури конденсатів Sr, отриманих за різних тисків робочого газу (а – $P_{Ar} = 16$ Па, $t_c = 1$ год; б – $P_{Ar} = 16$ Па, $t_c = 1,5$ год; в – $P_{Ar} = 9,5$ Па, $t_c = 1$ год; г – $P_{Ar} = 9,5$ Па, $t_c = 1,5$ год; д – $P_{Ar} = 5$ Па, $t_c = 1$ год; е – $P_{Ar} = 5$ Па, $t_c = 1,5$ год)

З морфологічних характеристик конденсатів можна зробити висновок про кореляцію їх структури зі структурами на етапі зародження. Так базова сіткова структура конденсатів Sr, сформованих за $P_{Ar} = 16$ Па (рис. 3.2 а), отримала свій подальший розвиток у вигляді тривимірних високопористих утворень (рис. 3.22 а, б). Тим самим підтверджується висновок про високу ступінь просторово розподіленої селективності нарощування конденсату за умов гранично слабких відносних пересичень. Певною мірою зберігаються також початкові морфологічні характеристики конденсатів і за використання тиску 9,5 Па (рис. 3.2 і рис. 3.22 в). Однак подальше нарощування конденсату призводить до зародження і росту віскерів (рис. 3.22 г), що є проявом максимального наближення до термодинамічної

рівноваги. Поряд із цим конденсати, отримані за тиску 5 Па протягом однієї години, характеризуються слабо-пов'язаними відносно великими (до 1 мкм) огранованими кристалами (рис. 3.22 д). Отже, в цьому випадку можна зробити висновок про поступове укрупнення кристалів у міру нарощування конденсатів. Також, як і у випадку конденсації хрому за $P_{Ar} = 9,5$ Па, на завершальному етапі формування за тиску $P_{Ar} = 5$ Па спостерігається перехід до утворення віскерів (рис. 3.22 е).

Під час конденсації речовини поблизу термодинамічної рівноваги зі стану плазми наявність негативного зміщення, підведеного до ростової поверхні, може зробити істотний вплив на процес формування архітектури шарів [134, 371, 372]. Для проведення порівняльного аналізу структурних особливостей конденсатів, отриманих за відсутності і за наявності електричного поля, тиск робочого газу, температура підкладки і потужність розряду приблизно відповідали умовам попереднього експерименту, тобто $T_c = 693$ К, $P_w = 5,4$ Вт і $P_{Ar} = 5$ Па. У цьому разі негативне зміщення U_s становило величину 130 В, а для більш ефективного прояву польової селективності, час безперервного осадження збільшено до 8 годин.

На підставі РЕМ-досліджень встановлено, що в цьому випадку ростова поверхня конденсатів складається із слабо пов'язаних один із одним тригранних пірамід (рис. 3.23 а), а структура перетину шарів (рис. 3.23 б) вказує на морфологію у вигляді слабо пов'язаних один з одним ниткоподібних кристалів, орієнтованих перпендикулярно поверхні підкладки. Отже, наявність електричного поля над ростовою поверхнею суттєво впливає на архітектуру конденсатів. Такі зміни є наслідком двох чинників. З одного боку енергія позитивних іонів, що впливають на ростову поверхню, істотно зросла, що приводить до подальшого зменшення ефективної енергії десорбції і до відповідного зниження пересичення. З іншого боку наявність підвищеної напруженості електричного поля над виступаючими частинами ростової поверхні приводить до фокусування заряджених іонних потоків на ці ділянки. У цьому випадку ефект самоорганізації однакової форми кристалів є наслідком мінімізації вільної поверхневої енергії, яка реалізується за допомогою максимально міцних хімічних зв'язків поверхневих атомів тригранних пірамід.

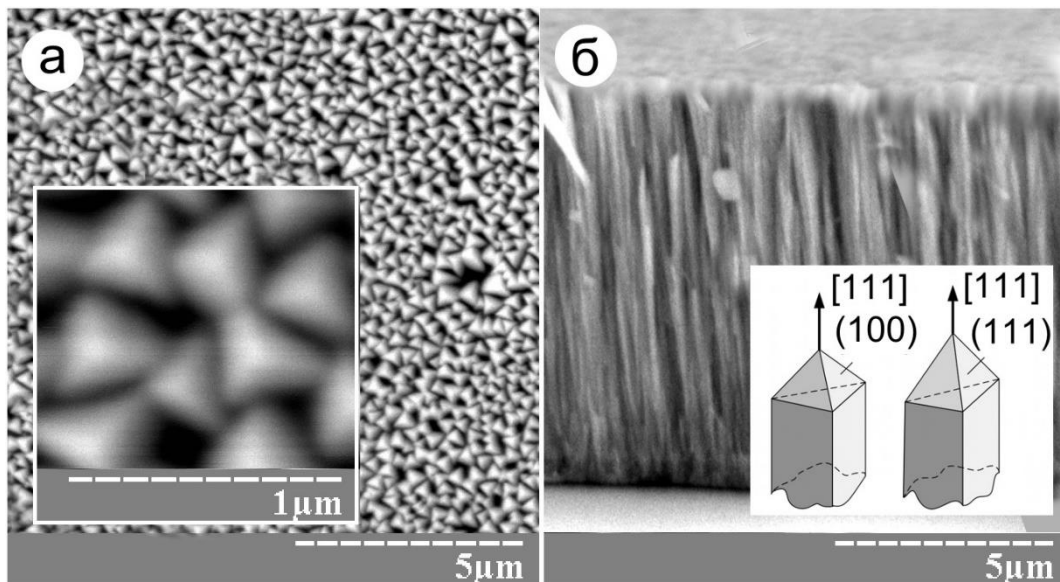


Рис. 3.23. РЕМ-дослідження структури конденсатів Sr, отриманих протягом 8 год за наявності негативного зміщення 130 В (а – ростова поверхня; б – перетин конденсату), а також модельні уявлення про габітус зростаючих кристалів (вставка)

Для атомів, що знаходяться в положенні напівкристалу на кристалографічній площині (hkl) відповідна енергія хімічних зв'язків $E_{(hkl)}$ буде пропорційна кількості сусідніх атомів (таблиця 3.1), перш за все, першого, а також другого і третього порядків (Z_1 , Z_2 і Z_3). Як слідує з таблиці 3.1, найбільш високу енергію хімічних зв'язків мають атоми, що знаходяться на площинах, які споріднені з (100) і (111) . Отже, з зазначених типів кристалографічних площин повинні складатися приблизно однакові габітуси зростаючих частин кристалів, модельні уявлення про які представлені на рис. 3.23 б. Для конденсатів хрому сформованих протягом однієї години за $P_{Ar} = 9,5$ Па та $P_{Ar} = 5$ Па без зміщення, розрахункові дані міжплощинних відстаней визначені на підставі рентгенограм, наведених на рисунку 3.24, добре узгоджуються з табличними даними (табл. 3.2).

Табл. 3.1. Значення Z_1 , Z_2 і Z_3 для різних граней ОЦК кристалу [126]

Площина	(100)	(110)	(111)	(211)
Z_1, Z_2, Z_3	4,1,4	2,2,5	4, 3, 3	3, 3, 5

У цьому разі співвідношення інтенсивностей дифракційних максимумів вказують на відсутність вираженої текстури росту. Поряд із цим конденсати, отримані протягом восьми годин за $P_{Ar} = 5$ Па і у випадку наявності негативного зсуву 130 В, мають текстуру росту, за якої $(111) Cr \parallel (100) KCl$ (рис. 3.24 в і табл. 3.2). Відомо, що присутність домішок на поверхні структурних фрагментів зростаючих конденсатів може привести до істотних змін механізмів їх структуроутворення. Так у [373, 374] розглядається випадок формування конденсатів алюмінію за присутності різного вмісту домішок кисню і води. У цьому випадку наголошується, що оскільки кисень має низьку розчинність в хромі, то він накопичується на поверхні зростаючих структурних фрагментів конденсату. Цей факт значною мірою знижує рухливість границь зерен, що обмежує їх укрупнення за рахунок коалесценції. Оскільки формування пористих шарів хрому відбувалося за конденсації гранично слабких парових потоків, виникає закономірне питання про ступінь впливу хімічно активних залишкових домішок на процес конденсації. З цієї причини був проведений енергодисперсійний елементний аналіз конденсатів Cr.

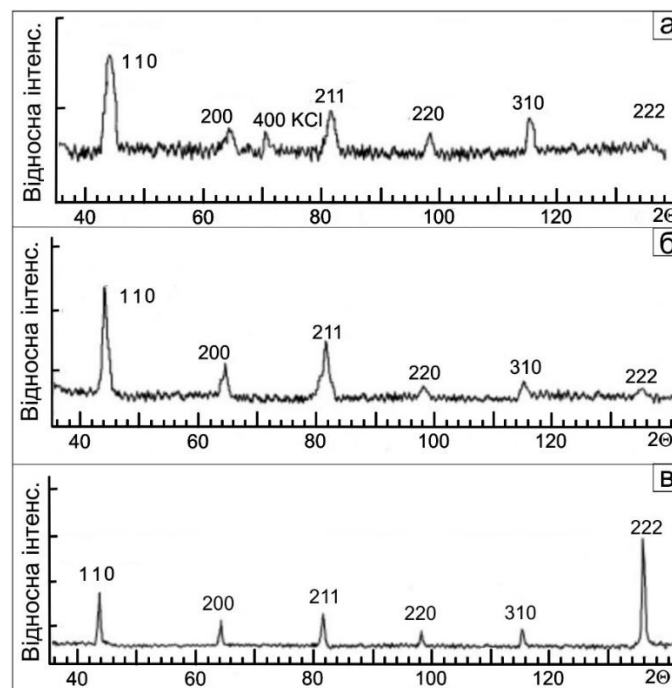


Рис. 3.24. Рентгенограми від конденсатів Cr, структура яких представлена на рис. 3.22 г, е (відповідно рентгенограми а, б), а також на рис. 3.23 (рентгенограма в)

Результати елементного аналізу конденсатів, які отримані в найбільш екстремальних умовах, тобто за тиску 16 Па, а також підсумки дослідження елементного складу вихідної мішені Cr представлені на рис. 3.25.

Табл. 3.2. Міжплощинні відстані d_{hkl} і інтенсивності дифракційних максимумів J , розраховані на підставі рентгенограм рис. 3.22, а також відповідні табличні дані

hkl	Табличні дані, ОЦК		$P_{Ar} = 9,5$ Па, $t_c = 1$ год, ОЦК		$P_{Ar} = 5$ Па, $t_c = 1$ год, ОЦК		$P_{Ar} = 5$ Па, $t_c = 8$ год, $U_s = 130$ В, ОЦК	
	d_{hkl}^0 , нм	J , %	d_{hkl} , нм	J , %	d_{hkl} , нм	J , %	d_{hkl} , нм	J , %
110	0,2039	100	0,2041	100	0,2385	100	0,2388	45
200	0,1442	16	0,1442	25	0,1442	35	0,1442	16
211	0,1177	30	0,1177	45	0,1177	48	0,1177	24
220	0,1019	18	0,1012	20	0,1020	11	0,1020	10
310	0,0912	20	0,0912	31	0,0912	13	0,0912	12
222	0,0833	6	0,0833	7	0,0832	9	0,0833	100

Якщо виключити з аналізу хімічні елементи підкладки (К і Сl), то конденсати хрому, отримані протягом однієї години містять $\sim 1\%$ ат. кисню (рис. 3.25 а). У цьому разі більш тривалий час конденсації (1,5 год) приводить до незначного зниження концентрації атомів кисню до $\sim 0,9\%$ (рис. 3.25 б). Поряд із цим концентрація атомів кисню під час аналізу мішені Cr становить $\sim 0,60\%$. Конденсація хрому протягом однієї години за більш низького тиску робочого газу (9,5 Па і 5 Па) спричиняла зниження концентрації кисню приблизно до 0,7%. Необхідно відмітити, що у всіх випадках домішки азоту, з якими Cr також може створювати хімічні зв'язки, в конденсатах не виявлені. У зв'язку з цим найбільш ймовірно в якості основних джерел кисню виступають пасивуючі оксидні шари на поверхні Cr, а також адсорбовані шари H_2O , значна частина яких утворюється під час транспортування конденсатів із технологічної установки в РЕМ. Відомо, що пари води особливо активно адсорбуються на відкритих поверхнях гігроскопічного КСl.

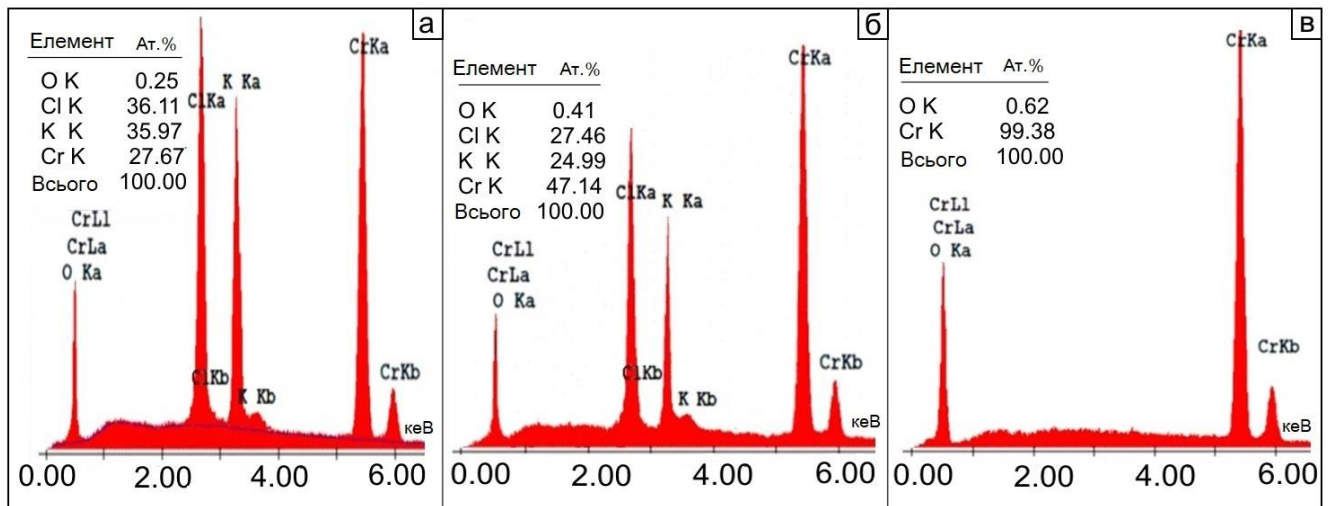


Рис. 3.25. Результати енергодисперсійного елементного аналізу конденсатів хрому, отриманих за $P_{Ar} = 16$ Па (а – $t_c = 1$ год; б – $t_c = 1,5$ год), а також мішені з хрому (в) при прискорювальній напрузі електронів 10 кеВ

Також необхідно відзначити, що у випадку використання кисню як хімічно-активного залишкового газу, формування конденсатів відбувається без будь-яких ознак самоорганізації однакової форми і розмірів кристалів [373, 374]. Проте, найбільш ймовірно, на процес структуроутворення Cr впливають обидва фактори: мале пересичення і накопичення кисню ростовою поверхнею. У цьому випадку цілком допустимо, що вплив кисневої складової під час підвищення тиску залишкових газів зростає.

Таким чином, процес зародження та подальшого росту конденсатів за умов Фольмера-Вебера і критично малих пересичень істотно відрізняється від загальновідомих уявлень про подібні процеси за великих пересичень. Локалізація активних центрів поблизу скупчень первинних кластерів за умов наднизьких пересичень призводить до утворення сіткових структур і фрактальних фрагментів, які є базовими для подальшого формування низькорозмірних систем із розвиненою поверхнею. Також на основі викладених вище результатів досліджень встановлено, що в якості важливого технологічного параметра, що визначає формування конденсатів хрому із різною архітектурою може виступати тиск робочого газу, механізм впливу якого в основному обумовлений ступенем розсіювання

направленого до підкладки потоку розпилених атомів Cr. Подібне розсіювання призводить до зниження пересичення і зміни механізмів структуроутворення. У цьому випадку на основі проведених досліджень показано, що використання в системі плазма-конденсат негативного зміщення, підведеного до ростової поверхні, а також умови малих пересичень приводять до самоорганізації слабо пов'язаних один з одним ниткоподібних кристалів Cr, орієнтованих перпендикулярно поверхні підкладки. Результати рентгенофазового аналізу деякою мірою підтверджують припущення про те, що самоорганізація приблизно однакової огранки кристалів є наслідком максимально можливих енергій хімічних зв'язків атомів, що знаходяться в положенні напівкристалу на площинах, споріднених із (111) або (100). Також необхідно зазначити, що подібний результат відрізняється від традиційного формування габітусів ГПУ або ГЦК кристалів [123-126].

Зниження осаджуваних потоків Cr до гранично малих значень під час підвищення тиску робочого газу до 16 Па збільшує ймовірність накопичення кисню поверхнею росту, що також є додатковим чинником, який підсилює дисперсність і пористість конденсатів. На завершальному етапі формування конденсатів хрому за $P_{Ar} = 9,5$ Па і $P_{Ar} = 5$ Па відбувається перехід до формування віскерів, площа поперечного перетину яких знижуються у випадку підвищення тиску робочого газу або зниження пересичення.

На підставі отриманих експериментальних даних можна говорити про те, що проведена в огляді [371] систематизація механізмів структуроутворення конденсатів у вигляді чотирьох зон є неповною, тобто існує додаткова область близько-рівноважної конденсації, в якій формується широкий спектр низькорозмірних 3D структур. Поява цієї області відбувається під час використання малих осаджуваних потоків речовини, опроміненні ростової поверхні частинками плазми з підвищеними енергіями, а також за відносно високої температури ростової поверхні. На якісному рівні передбачувана область близько-рівноважної конденсації, що відповідає описаним і роботі умовам конденсації речовини представлена рис. 3.26 у вигляді області А.

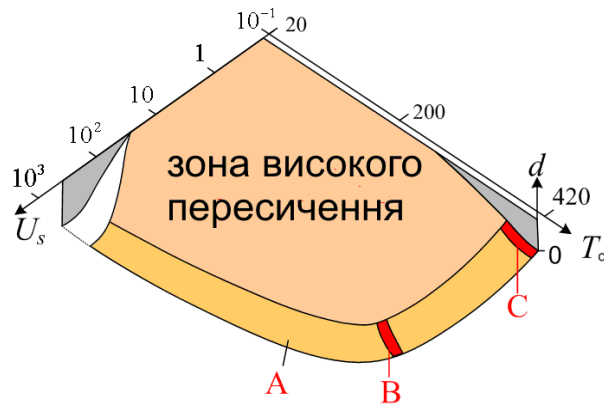


Рис. 3.26. Передбачувана якісна залежність товщини конденсатів d від температури ростової поверхні T_c і негативного зсуву U_s за умов використання слабких осаджуваних потоків

У цьому випадку зони високого пересичення (рис. 3.26), найбільш ймовірно, в зменшеному вигляді відповідають зонам, встановленим в огляді [371], а ділянки В і С, виділені в області малих пересичень А, відповідають технологічним параметрам, які використовувалися під час отримання конденсатів Cr.

3.5. Розрахунок зміни пересичення в процесі нарощування конденсату

Для розуміння процесів самоорганізації наносистем за умов близько-рівноважної конденсації необхідно мати інформацію про значення відносного пересичення та про його можливі зміни під час технологічного процесу. Спочатку необхідно відмітити, що слід відрізняти усереднене значення пересичення над усією ростовою поверхнею та значення пересичення над деякою її локальною ділянкою. У процесі нарощування конденсату виникають відповідні зміни у значеннях локального пересичення в результаті постійних змін структурно-морфологічних характеристик ростової поверхні. Крім того, зміни пересичення над різними ділянками ростової поверхні мають взаємозалежний характер. Так під час збільшення пересичення над деякою ділянкою ростової поверхні та відповідного збільшення кількості сконденсованої речовини на цій ділянці, найімовірніше,

відбудеться зменшення пересичення у прилеглих областях ростової поверхні. Очевидно, що такі самоузгоджені зміни більшою мірою проявляються за малих значень осаджуваних потоків, тобто у випадку наближення до термодинамічної рівноваги. У цьому разі середньостатистичний механізм росту конденсату не повинен зазнавати суттєвих змін. Відповідно, перехід до формування віскерів, який був зафіксований для конденсації нікелю та хрому, скоріш за все, пов'язаний зі зменшенням усередненого значення пересичення до деякого критичного значення. Таке зменшення викликано, перш за все, поступовим розігрівом ростової поверхні за рахунок дії на неї плазми та за рахунок зниження тепловідводу від вже сформованого пористого шару значної товщини. Друга причина є результатом збільшення площі ростової поверхні в процесі формування конденсату. Очевидно, в останньому випадку значення питомого осаджуваного потоку знижується і, як наслідок, відповідно знижується відносне пересичення.

Для того щоб встановити залежність усередненого значення пересичення від часу осадження необхідно встановити взаємозв'язок між залежним від часу значенням кількості атомів, які конденсуються на одиниці поверхні підкладки в одиницю часу $J_s(t)$ і змінними в часі геометричними характеристиками поверхні конденсату. Для визначення $J_s(t)$ скористаємося системою рівнянь:

$$\int_0^{t_1} J_s(t_1) dt = N(t_1), \quad (3.3)$$

$$\int_0^{t_2} J_s(t_2) dt = N(t_2), \quad (3.4)$$

$$\int_0^{t_3} J_s(t_3) dt = N(t_3), \quad (3.5)$$

де $N(t_i)$ кількість атомів, сконденсованих в момент часу t_i на одиниці поверхні підкладки, яку можна оцінити на підставі структурно-морфологічних характеристик конденсатів.

На основі експериментальних результатів по формуванню наносистем міді [135, 190], які представлені на рис. 1.10, було встановлено, що $N(t_1)=(4,5 \pm 0,4) \cdot 10^{21}$ ат./м², $N(t_2)=(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{22}$ ат./м² та $N(t_3)=(2,1 \pm 0,7) \cdot 10^{21}$ ат./м² де $t_1 = 480$ с, $t_2 = 720$ с та $t_3 = 1200$ с. Залежність швидкості нарощування конденсату від часу конденсації будемо шукати у вигляді степеневої функції:

$$J_s(t) = A + Bt + Ct^2. \quad (3.6)$$

Після підстановки часу осадження t_i в (3.6), а потім отримане рівняння в систему рівнянь (3.3)-(3.5) отримаємо вираз для $J_s(t)$ у наступному вигляді:

$$J_s(t) = 5,3 \cdot 10^{17} - 6,44 \cdot 10^{14}t + 6,72 \cdot 10^{11}t^2. \quad (3.7)$$

Очевидно, сумарну площу поверхні кластерів (рис. 1.10) на одиничній поверхні підкладки в певний момент часу можна визначити за допомогою співвідношення:

$$S(t) = \sum_{i=1}^{n(t)} 4\pi r_i^2, \quad (3.8)$$

де $n(t)$ – концентрація кластерів на ростовій поверхні та їх радіус r_i .

Як свідчать експериментальні результати, що представлені на рис. 1.10, концентрація кластерів зменшується з часом. Це свідчить про те, що умови для зародження нових кластерів відсутні і атоми Си конденсуються тільки на поверхні вже сформованих кластерів. Отже, площа ростової поверхні, яка припадає на одиницю поверхні підкладки, буде визначатися сумарною площею границі розділу між кластерами і вакуумом:

$$S_1(t) = \nu S(t), \quad (3.9)$$

тут $\nu \approx 0,75$ – відносна частина сумарної поверхні кластерів, яка представляє собою границю розділу вакуум-кластер (рис. 3.27).

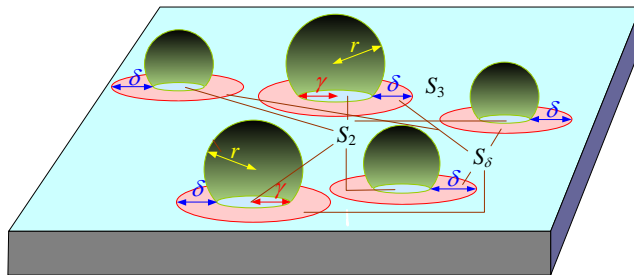


Рис. 3.27. Геометрія острівців конденсату на поверхні підкладки

Тоді сумарна площа границі розділу конденсат-підкладка (рис. 3.27), яка припадає на одиницю поверхні підкладки, становить величину:

$$S_2(t) \approx (1 - \nu)S(t). \quad (3.10)$$

Адсорбовані на поверхні підкладки атоми можна умовно розділити на дві категорії. До першої з них відносяться ті адатоми, які після короткочасного перебування на поверхні підкладки реєвипаровуються. У цьому випадку коефіцієнт конденсації дорівнює нулю ($m_0 = 0$). У цьому разі будемо вважати, що одиниця поверхні підкладки має площу $S_3(t)$, на якій $m_0 = 0$ (рис. 3.27).

До другої категорії відносяться адатоми, які після поверхневої дифузії по підкладці адсорбуються на кластері. Для таких адатомів біля кожного кластера існує зона дифузійного захоплення шириною δ (рис. 3.27). Потрапляють в цю зону атоми, конденсуються на поверхні кластера із середнім коефіцієнтом конденсації, що відповідає умові $1 > m(t) > 0$. Чисельне значення площі S_3 можна оцінити на підставі співвідношення:

$$S_3(t) = [1 - (S_2(t) + S_\delta(t))], \quad (3.11)$$

де S_δ – сумарна площа зони дифузійного захоплення, яка розташована на одиничній поверхні підкладки.

Тоді відносна частина площі поверхні $F(t)$, для якої коефіцієнт конденсації дорівнює $m_0 = 0$, визначається співвідношенням:

$$F(t) = \frac{S_3(t)}{S_1(t) + S_3(t)}. \quad (3.12)$$

На підставі геометричних характеристик експериментальних результатів, що представлені на рис. 3.27 і рис. 1.10, а також для різних значень ширини зони дифузійного захоплення ($\delta = 0$ нм і $\delta = 2,5$ нм), $F(t)$ можна представити у вигляді двох функцій:

$$F_{\delta=0}(t) = 0.829 - 7.91 \cdot 10^{-4} t + 2.87 \cdot 10^{-7} t^2, \quad (3.13)$$

$$F_{\delta=2.5}(t) = 0.793 - 1.27 \cdot 10^{-3} t + 5.29 \cdot 10^{-7} t^2. \quad (3.14)$$

Співвідношення (3.13) (3.14) отримані за методикою, яка була використана під час отримання виразу (3.7).

Постійні значення потужності розряду P_w і тиску робочого газу P_{Ar} , в сукупності, визначають незмінний в часі потік розпилених атомів Cu J_R . Поряд із цим відомо [126, 134], що за тиску робочого газу ~ 5 Па довжина вільного пробігу атомів розпиленої речовини становить кілька міліметрів. У цьому випадку внаслідок взаємодії розпилених атомів із частинками плазми усереднюється їх енергія і знижується потік розпиленої речовини під час її руху до підкладки [186].

Унаслідок дифузійного руху розпилених атомів і значного реєвипаровування адатомів, в проміжку між мішенню і підкладкою спостерігається досить складний механізм масоперенесення. Відповідно до цього механізму, на рис. 3.28 схематично представлені розпилений потік речовини J_R , потоки речовини, які підходять безпосередньо до ростової поверхні j_{ci} , реєвипаровані з ростової поверхні потоки j_{ri} і потоки речовини j_{si} , що переходять в сконденсований стан. У цьому випадку реєвипаровані потоки j_{ri} , взаємодіючи з атомами робочого газу, частково знову повертаються на ростову поверхню у вигляді потоку j_{c2} (рис. 3.28).

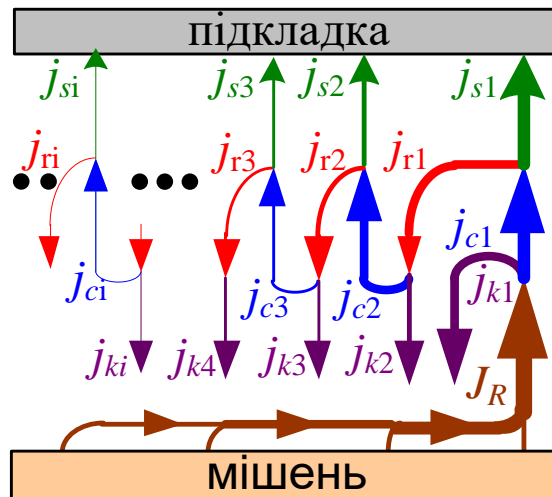


Рис. 3.28. Модельні уявлення про масоперенесення розпиленої речовини за підвищених тисків робочого газу та малих коефіцієнтах конденсації

У подальшому даний потік частково конденсується у вигляді потоків j_{s2} і частково знову реєвипаровується у вигляді потоку j_{r2} . Такі повторення представляють собою нескінченний ряд згасаючих циклів (рис. 3.28) і реалізуються тільки за підвищених тисків робочого газу і малих коефіцієнтах конденсації. У цьому випадку потік $J_k = \sum_{i=1}^{\infty} j_{ki}$ безповоротно втрачається за рахунок конденсації атомів на мішень магнетрона або на стінки вакуумної камери.

Розпилений потік речовини J_R і відповідний первинний потік речовини, що наближається до підкладки j_{c1} , пов'язані співвідношенням:

$$J_{c1} = k_1 \cdot J_R. \quad (3.15)$$

тут k_1 – залежний від тиску робочого газу коефіцієнт розсіювання потоку розпиленої речовини.

Очевидно, за підвищених тисків робочого газу коефіцієнт $k_1 < 1$. Такі важливі параметри, як J_R і k_1 були визначені експериментально за допомогою порівняльного аналізу товщини конденсатів, отриманих за однакових потужностей розряду ($P_w \sim 3,4$ Вт), за однакові проміжки часу ($t_c = 4$ год), але за різних значень тиску

робочого газу (0,5 Па і 5 Па). Під час проведення цих двох експериментів, конденсація проводилася на відколи КСІ за кімнатної температури. Відносно низька температура ростової поверхні сприяла тому, що коефіцієнт конденсації в обох експериментах дорівнював одиниці ($m_1 = 1$). Необхідно підкреслити, що за тиску робочого газу 0,5 Па довжина вільного пробігу розпиленних атомів становила ~ 200 мм [186], що більше за значення відстані мішень-підкладка. Отже, для тиску робочого газу 0,5 Па коефіцієнт розсіювання розпиленого потоку дорівнював одиниці ($k_0 \approx 1$).

Другий експеримент проводився за підвищених значень тиску робочого газу (~ 5 Па). Такі умови проведення експерименту сприяли зниженню коефіцієнта розсіювання до значення $k_1 < 1$. Отримані в двох експериментах товщини конденсатів d_1 і d_2 визначені експериментально на підставі дослідження їх поперечних зламів за допомогою РЕМ. Поряд із цим значення d_1 і d_2 , можуть бути представлені на підставі наступної системи рівнянь:

$$d_1 = \Omega_c m_1 k_0 J_R t_c, \quad (3.16)$$

$$d_2 = \Omega_c m_1 k_1 J_R t_c, \quad (3.17)$$

тут Ω_c – об'єм, який займає один атом речовини в сконденсованому стані.

Тоді на підставі (3.16) і (3.17) можна легко визначити чисельні значення k_1 і J_R , які спостерігалися під час отримання конденсатів Cu , тобто за $P_w = 3,4$ Вт і $P_{Ar} = 5$ Па. У нашому випадку $J_R = 3,3 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$, а $k_1 = 0,73$.

Цілком припустимо вважати, що коефіцієнт конденсації речовини m поблизу термодинамічної рівноваги менше одиниці і в залежності від пересичення може змінюватися в часі. За підвищеного значення тиску робочого газу спостерігається рівноймовірне надходження речовини на всі ділянки ростової поверхні. Тоді, відповідно до моделі, представленої на рис. 3.28, первинний потік речовини що конденсується j_{s1} можна визначити на підставі співвідношення:

$$j_{s1} = j_{c1} (1 - F(t)) m(t) + m_0 F(t) = k_1 J_R (1 - F(t)) m(t). \quad (3.18)$$

Очевидно, множник $(1 - F(t))$ визначає частину потоку J_{c1} , що потрапляє на поверхню зростаючих кластерів. Під час отримання (3.19) враховувалась конденсація тільки на поверхню кластерів, тобто умова $m_0 = 0$. Тоді:

$$j_{r1} = j_{c1}F(t)(1 - m_0) + j_{c1}(1 - F(t))(1 - m(t)) = kJ_R(m(t)F(t) + (1 - m(t))) \quad (3.19)$$

Перший доданок $j_{c1}F(t)(1 - m_0) = j_{c1}F(t)$ по причині малого значення m_0 . Цей доданок в співвідношенні (3.19) визначає потік речовини що повторно випаровується з частини вільної від конденсату поверхні підкладки, площею S_1 , а доданок $j_{c1}(1 - F(t))(1 - m(t))$ це потік речовини що повторно випаровується з поверхні конденсату.

У першому наближенні коефіцієнт повернення випаруваного потоку назад на ростову поверхню дорівнюватиме $(1 - k_1)$, тоді:

$$j_{c2} = (1 - k_1)j_{r1} = k_1J_R(1 - k_1)(m(t)F(t) + (1 - m(t))), \quad (3.20)$$

$$j_{s2} = j_{c2}(1 - F(t))m(t) = j_{s1}(1 - k_1)(m(t)F(t) + (1 - m(t))). \quad (3.21)$$

Використовуючи викладений вище підхід можна показати, що

$$j_{si} = j_{s1}(1 - k_1)^{i-1}(m(t)F(t) + (1 - m(t)))^{i-1}. \quad (3.22)$$

Тоді сумарний потік речовини, який конденсується в одиницю часу визначається співвідношенням:

$$J_s(t) = \sum_{i=1}^{\infty} j_{si} = k_1J_R(1 - F(t))m(t) \left[1 + \sum_{i=2}^{\infty} (1 - k_1)^{i-1}(m(t)F(t) + 1 - m(t))^{i-1} \right]. \quad (3.23)$$

Оскільки $(1 - k_1)(m(t)F(t) + 1 - m(t)) < 1$, співвідношення (3.23) можна представити у наступному вигляді:

$$J_s(t) = k_1 J_R (1 - F(t)) m(t) \left[1 + \frac{1}{1 - (1 - k_1)(m(t)F(t) + 1 - m(t))} \right]. \quad (3.24)$$

Із співвідношення (3.24) випливає, що

$$m(t) = \frac{(1 - k_1)J_s(t) - k_1 J_R (1 + k_1) \pm \sqrt{D}}{2k_1 J_R (1 - k_1)(1 - F(t))}, \quad (3.25)$$

$$\text{де } D = (k_1(1 + k_1)J_R - (1 - k_1)J_s(t))^2 + 4k_1^2(1 - k_1)J_R J_s(t)$$

Як показують розрахунки, фізично справедливе рішення з позитивним знаком можна отримати використовуючи перед коренем в (3.25) знак плюс. З іншого боку коефіцієнт конденсації можна представити у вигляді співвідношення:

$$m(t) = \frac{J_s(t)}{J_c(t)}, \quad (3.26)$$

$$\text{де } J_c(t) = \sum_{i=1}^{\infty} j_{ci}(t).$$

У наближенні ідеального газу $J_s(t)$ і $J_c(t)$ можна виразити через поточну $n_a(t)$ і рівноважну n_e концентрації атомів над ростою поверхнею:

$$J_c(t) \approx 0.25 n_a(t) \bar{V}, \quad (3.27)$$

$$J_s(t) \approx 0.25 (n_a(t) - n_e) \bar{V}, \quad (3.28)$$

де \bar{V} – середньо-арифметична швидкість атомів.

Підставляючи (3.27) і (3.28) в (3.26) можна представити $m(t)$ в наступному вигляді:

$$m(t) = \frac{n_a(t) - n_e}{n_a(t)}. \quad (3.29)$$

Тоді з урахуванням (3.29) відносно пересичення ζ можна оцінити за допомогою співвідношення:

$$\zeta(t) = \frac{n_a(t) - n_e}{n_e} = \frac{m(t)}{1 - m(t)} \quad (3.30)$$

На підставі (3.25) і (3.30) проведена оцінка усередненого відносного пересичення. Відповідний графік залежності $\zeta(t)$ представлений на рис. 3.29. З наведеного графіка випливає, що процес конденсації дійсно проходив за умов досить малих відносних пересичень ($\zeta(t) < 0,1$). Характер залежності $\zeta(t)$ частково пояснюється сталістю розпиленого потоку J_R і поступовим зростанням сумарної площі границі розділу конденсат-парова фаза, яка являє собою основу ростової поверхні. Внаслідок збільшення площі ростової поверхні, питомий потік що конденсується знижується, що є однією з причин зниження пересичення. Крім цього, як зазначалося раніше, не виключається додатковий розігрів ростової поверхні за рахунок зниження тепловідведення від неї через нарощуваний конденсат. Останній фактор враховувався під час визначення $J_s(t)$. У кінцевому підсумку, у випадку довготривалого технологічного процесу, перераховані чинники визначили перехід до формування системи віскерів або нанониток, який підтверджується експериментально під час формування конденсатів Zn, Ni і Cr.

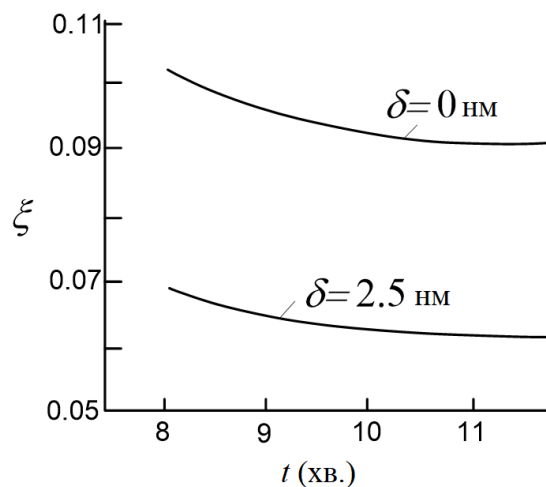


Рис. 3.29. Залежність усередненого відносного пересичення від часу конденсації за різних значень ширини зони дифузійного захоплення δ

Крім того, численні літературні дані підтверджують формування віскерів різних матеріалів поблизу термодинамічної рівноваги [375-379].

3.6. Формування впорядкованих наносистем нікелю та цинку при використанні мембрани Al_2O_3 у якості шаблону

У даному підрозділі запропоновано принципово новий технологічний підхід до процесу отримання впорядкованих наноострівців Ni та Zn за допомогою мембран АОА. Цей підхід базується на іонному розпиленні з використанням незбалансованих магнетронів та глибоко очищеного аргону, що дозволяє створювати стаціонарні гранично малі потоки та формувати конденсати без домішок. Зазначені особливості є передумовою для створення наносистем поблизу термодинамічної рівноваги. Процес конденсації всередині пор мембран АОА реалізується за допомогою використання пристрою на основі магнетронного розпилювача та системи трубок, який забезпечує формування вузькоспрямованого потоку розпиленних атомів усередину пор мембрани [64]. Принцип роботи пристрою описаний детально у підрозділі 2.6, а його схематичне зображення представлено на рис. 2.13.

Для отримання конденсатів усередині пор та відповідного формування системи впорядкованих наноострівців зазвичай використовують електролітичне осадження [380, 381] або хімічне осадження речовини із розчину [382]. До недоліків цих двох технологічних підходів необхідно віднести неуніверсальність щодо отримання острівців широкого спектра речовин, а також слабку структурну досконалість острівців. Крім того, дані технологічні підходи не є екологічно чистими методами, а вибір підкладок обмежується електропровідними матеріалами.

Для легких речовин, що мають малі значення енергії десорбції E_{d1} , відповідно, великі рівноважні тиски парів P_e , отримання критично малих пересичень істотно спрощується. Оскільки нікель має малі рівноважні тиски пари, формування низьковимірних систем ускладнюється. Відомо, що за температури конденсації

$T_c \sim 1000$ К сконденсувати нікель за близьких до рівноважних умов можна шляхом осадження парів за їх тиску 10^{-7} Па. Через те, що отримати настільки слабкі стаціонарні потоки осаджуваної речовини надзвичайно складно, необхідно стимулювати повторне випаровування адатомів. Для цього потрібно залучити додаткові чинники впливу на поверхню нарощування. У зв'язку з цим був використаний незбалансований магнетронний розпилювач нікелю, що дозволило впливати частинками плазми безпосередньо на адсорбовані атоми. Як зазначалося раніше, взаємодію частинок плазми з адатомами і підвищену енергію конденсованих атомів можна реалізувати зниженням енергії десорбції до ефективного значення [163, 180], що наближає систему до рівноважних умов конденсації.

Ураховуючи вищевикладене, у цій частині роботи поставлена мета вдосконалення способу отримання впорядкованих наносистем Ni на поверхні діелектричних або електропровідних підкладок шляхом розпилення речовини магнетроном із подальшими формуванням та конденсацією спрямованих слабопересичених парових потоків усередині впорядкованої системи пор АОА, а також дослідження закономірностей їх подальшого росту за умов гранично малих пересичень конденсуючої пари. Для вивчення механізмів структуроутворення впорядкованої системи острівців нікелю залежно від діаметра пор анодно-окисненого алюмінію використали мембрани з різними отворами. На рисунку 3.30 наведене зображення мембран АОА до (а) та після (б) його оброблення за допомогою спеціальної програми [383]. Це дозволило більш наглядно подати ступінь однорідності пор мембран.

Так, добре бачимо, що мембрана складається з областей, у межах яких виконується суворий порядок щодо орієнтації рядів пор. У цьому випадку на межах цих областей симетрія розміщення пор дещо порушується. Області зображення з однаковими кольорами відповідають типу пор, ряди яких орієнтовані в одному напрямку (рис. 3.30 б).

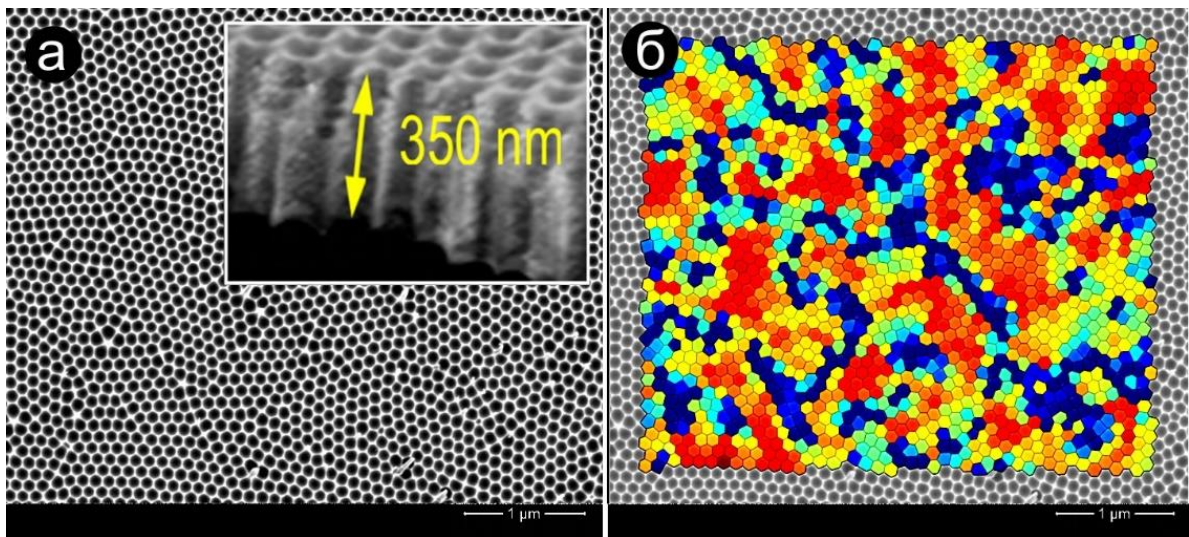


Рис. 3.30. Зображення пор анодно-окисненого алюмінію у вигляді мембрани до (а) та після (б) оброблення зображення за допомогою спеціальної програми [адаптовано з роботи 383]

Залежно від технологічних параметрів виготовлення, діаметр отворів в мембранах становив величину $\sim 55\text{-}95$ нм, а їх товщина варіювалася в межах від 350 нм до 400 нм.

Під час конденсації нікелю на підкладці за умов проходження парів через систему нанопор АОА і трубок були використані високі температури нагрівача ($753\div 793$ К). У цьому випадку був використаний тиск глибоко очищеного робочого газу 1,5 Па, а потужність розряду магнетронного розпилювача змінювали в межах від 0,45 до 0,7 Вт. Час осадження змінювався від 2 до 5 годин.

Аналіз зображення мембран та отриманої з їх допомогою відповідної структури впорядкованих наносистем нікелю (рис. 3.31) показав, що збільшення часу осадження від двох до п'яти годин, температури нагрівача від 753 до 793 К та потужності розряду магнетронного розпилювача від 0,45 до 0,7 Вт приводить до формування системи упорядкованих нанокластерів нікелю, які, у свою чергу, складаються із слабозв'язаних один з одним нанокристалів розмірами 10-15 нм (рис. 3.31 г, д). Така складна будова острівців пов'язана з тим, що процес їх структуроутворення відбувається поетапно. Так, відсутність необхідної для

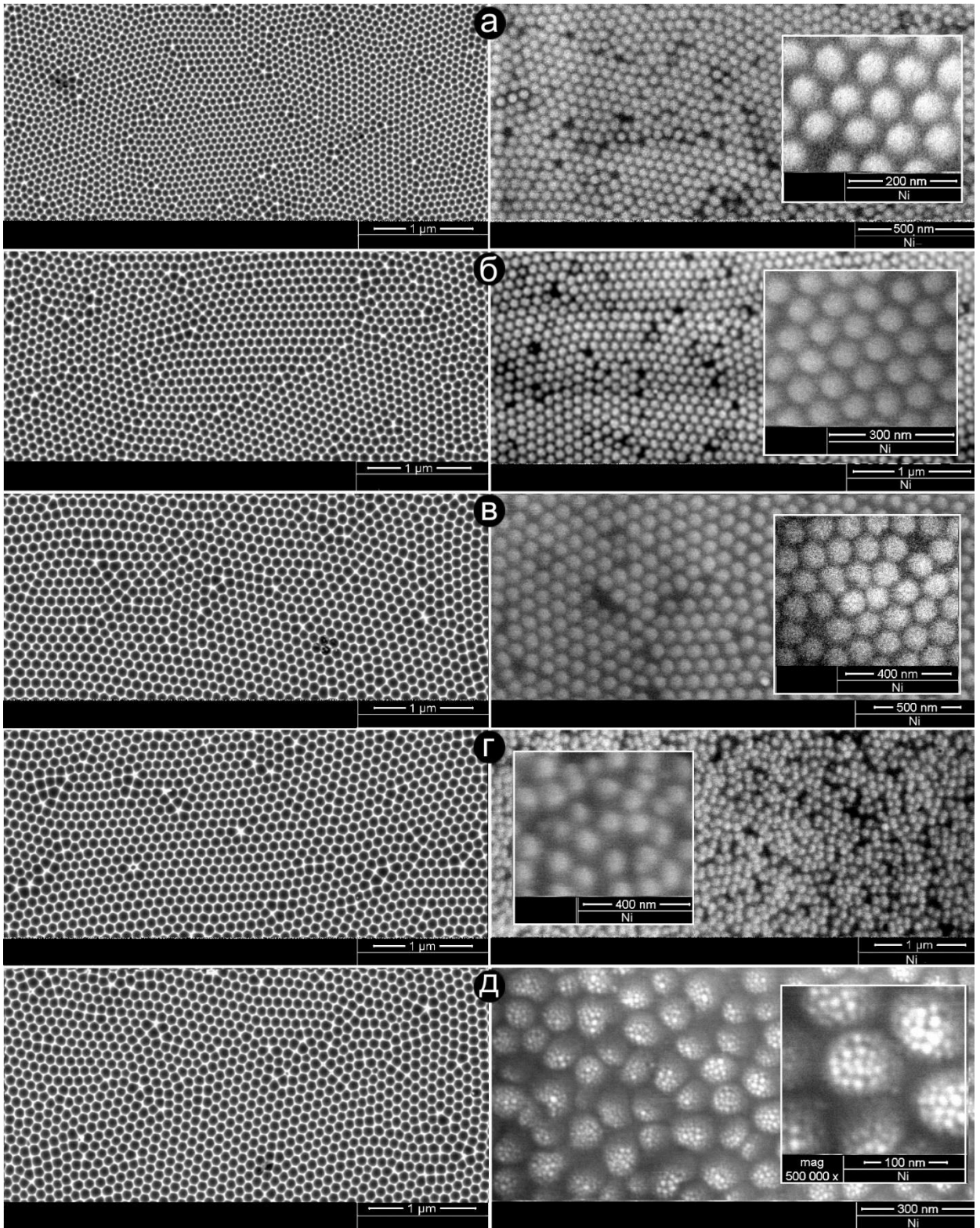


Рис. 3.31. Структура мембран до та після конденсації нікелю з різними діаметрами пор (а – 50 нм; б – 70 нм; в, г, д – 95 нм) і відповідна система впорядкованих наноострівців нікелю, отриманих за дві (а, б, в, г) і п'ять (д) годин за різних температур нагрівача (а, б, в – $T = 753$ К; г, д – $T = 793$ К) та потужностей розряду (а, б, в – $P_w = 0,34$ Вт; г – $P_w = 0,45$ Вт; д – $P_w = 0,7$ Вт)

формування суцільного острівця коалесценції, обумовлена тим, що за конденсації поблизу термодинамічної рівноваги відбувається мінімізація вільної енергії. Це, у свою чергу, унеможлиблює перебудову поверхні кластерів під час їх коалесценції. У подальшому формування нових субкритичних зародків відбувається на активних центрах, більшість з яких розміщені в областях з'єднання попередніх зародків.

Циклічність викладених вище процесів і відповідає за створення острівців у вигляді тривимірної системи нанокристалів. Також потрібно звернути увагу на те, що в дослідженому інтервалі діаметрів пор не формується конденсат безпосередньо на поверхні мембран, що підтверджує селективну конденсацію нікелю виключно всередині пор. Як зазначалося раніше, така вибіркова конденсація можлива за умов гранично малих пересичень конденсуючої пари або якщо пересичення на поверхні мембрани нижче нуля, а на поверхні підкладки має додатне значення.

Додаткова інформація щодо структурно-морфологічних властивостей низьковимірних систем нікелю була отримана за допомогою високороздільних режимів роботи атомно-силового мікроскопа (АСМ). На рисунку 3.32 наведено зображення системи острівців нікелю, що складаються з нанокластерів, розмір яких змінюється в межах від 5 до 22 нм. При використанні високої роздільної здатності АСМ була встановлена більш детальна структура острівців нікелю, сформованих за 5 годин за температури нагрівача 793 К та потужності розряду 0,7 Вт (рис. 3.32).

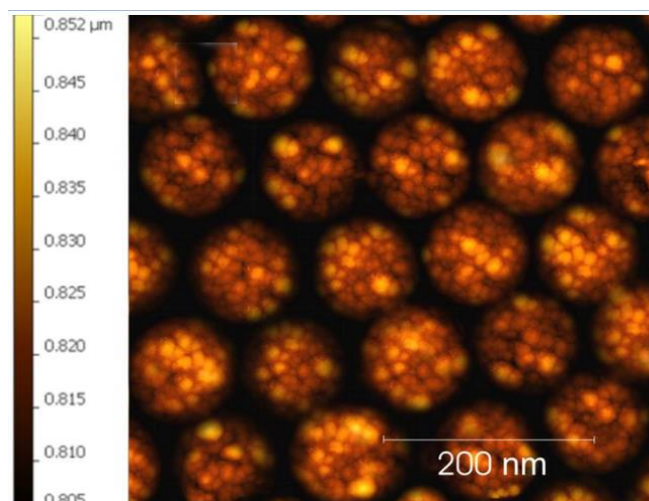


Рис. 3.32. АСМ-зображення структури острівців нікелю. РЕМ-зображення цієї структури наведено на рис. 3.31 д

Дослідження локального елементного складу острівцевих систем нікелю проводили за допомогою рентгенівського енергодисперсійного аналізу безпосередньо в РЕМ. Було встановлено, що кількість кисню в острівцевих системах нікелю, наведених на рис. 3.32 б, а також наявність кремнію зменшуються при збільшенні напруги прискорення електронів (рис. 3.33 а і б). Очевидно, це пояснюється відповідним зменшенням глибини аналізу зразків за умов, що переважна частина зафіксованого кисню міститься безпосередньо на поверхні підкладки. Також установлено, що кількість кисню в острівцях, поданих на рис. 3.31 а, б і в, перебувала на рівні $0,03 \div 0,20$ ат.%. В окремих випадках установлена наявність незначної кількості алюмінію, обумовленої залишками фрагментів мембран.

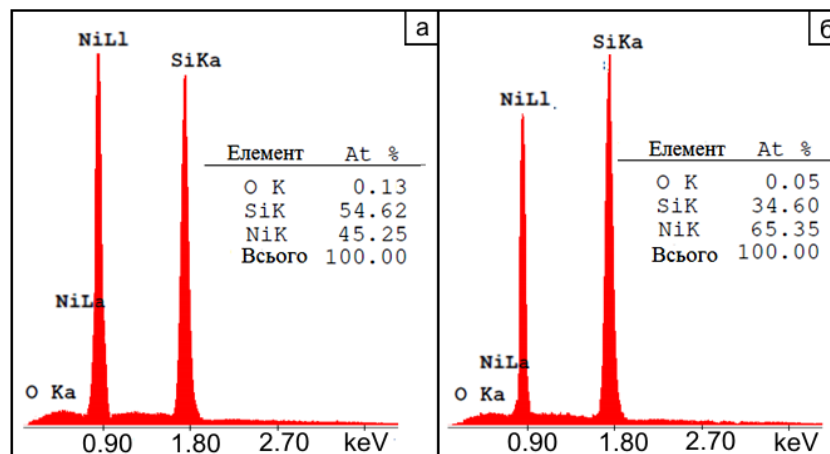


Рис. 3.33. Результати енергодисперсійного елементного аналізу конденсатів острівців нікелю за різних значень прискорювальної напруги: а – 15 кВ; б – 10 кВ

3.7. Структурутворення упорядкованої системи наноострівців цинку при використанні мембран Al_2O_3 у якості шаблону

У цьому підрозділі викладені результати отримання наносистем Zn під час конденсації слабо пересичених парів на систему мембрана анодно-окисненого алюмінію-підкладка (Si). Як і в попередньому випадку, для ефективного проникнення парів Zn вглиб пор АОА формувався спрямований паралельно

стінкам пор паровий потік, а температура зовнішньої поверхні мембрани була вищою від температури підкладки. Слабкі парові потоки були отримані за використання магнетронного розпилення Zn у високочистому інертному середовищі (пристрій, рисунок 2.13). У цьому разі визначені оптимальні умови формування наносистем Zn у вигляді масиву впорядкованих острівців на поверхні підкладки і пов'язаних між собою нанониток на поверхні мембрани. Деякі особливості самоорганізації низькорозмірних систем Zn за конденсації слабкопересиченої пари були розглянуті в розділі 3.1. У зв'язку з цим певний інтерес становлять характерні особливості формування наносистем Zn безпосередньо на зовнішній поверхні мембрани АОА за умови гранично слабких пересичень осаджуваної пари. Вибір Zn як об'єкта дослідження обумовлений тим, що після відносно простої методики окиснення можна отримати наносистеми ZnO, які мають широкий спектр застосувань.

Таким чином, основна мета цієї частини роботи полягає у вивченні механізмів структуроутворення наносистем Zn на поверхні підкладки із Si і на зовнішній поверхні мембран АОА за конденсації слабкопересиченої пари на систему мембрана (АОА)-підкладка (Si), а також за умови нижчих температур поверхні підкладки порівняно із зовнішньою поверхнею мембрани. Необхідно зазначити, що на відміну від переважної більшості металів рівноважний тиск парів цинку навіть за досить помірних температур (683 К) досягає 1,3 Па. Цей факт, дозволяє відносно легко формувати різні за морфологією наносистеми шляхом переходу парів у сконденсований стан і на відміну від конденсатів Ni використовувати більш високі потужності розряду магнетронного розпилювача. У цьому випадку навіть незначний перепад температур на різних ділянках ростової поверхні може визначити істотну відмінність швидкості нарощування конденсату, що є основою запропонованого технологічного підходу.

Насамперед розрахунки на підставі методики [51] показали, що за тиску робочого газу $P_{Ar} < 2,2$ Па, довжина вільного пробігу розпилених атомів Zn перевищує відстань мішень-підкладка (~90 мм). Оскільки за $P_{Ar} < 0,8$ Па стаціонарність роботи магнетронних розпилювачів знижується, ефективно

формування вузькоспрямованого розпиленого потоку Zn всередину пор АОА спостерігалось за $P_{Ar} \sim 0,8 \div 2,2$ Па. Друге не менш важливе завдання полягало у визначенні температури конденсації та потужності розряду магнетронного розпилювача цинку P_w , за яких, в основному формуються наносистеми Zn на підкладці із Si, а не на зовнішній поверхні мембрани. У нашому випадку, як показали експерименти, досить ефективно використовувати потужність розряду магнетронного розпилювача ~ 12 Вт.

Необхідно зазначити, що чітке визначення температур T_1 і T_2 (рис. 2.14) є досить складним завданням. У зв'язку з цим, за допомогою термопари визначалась температура T_r у зазорі між системою трубок 5 і мембраною 8, яка приблизно відповідала температурі T_1 . У цьому разі встановлено, що зміна T_r від 308 К до 423 К приводить до зміни температури радіатора охолодження 9 в межах від 303 К до 338 К.

Розглянемо закономірність структуроутворення впорядкованих наносистем Zn за різних значень T_r , а також за $P_{Ar} \sim 1,5$ Па. На основі досліджень структурно-морфологічних характеристик (рис. 3.34) отриманих наносистем цинку було встановлено, що за відносно низьких значень T_c ($\sim 308 \div 343$ К) на підкладці із Si формується впорядкована система острівців Zn (рис. 3.34 а). Поряд із цим, як показали РЕМ-дослідження, на зовнішній поверхні мембран за $T_c \sim (308 \div 343)$ К також спостерігається утворення пористої структури Zn (рис. 3.34 б). Необхідно відзначити, що перші ознаки формування пористих систем на поверхні мембрани спостерігаються після закінчення часу конденсації $t_c \sim 0,4 \div 0,6$ години. За відносно високих значень T_r (423 К) і часу осадження $\sim 0,6$ години конденсація пористих утворень на поверхні мембрани не спостерігається (рис. 3.34 в).

У цьому випадку було встановлено, що за $T_r \sim 423$ К можна отримати конденсати виключно всередині пор навіть за часу осадження 0,9 години (рис. 3.34 г). Однак у цьому випадку спостерігається формування конденсату в різних частинах пор, а за більш тривалої конденсації ($t_c \sim 1,6$ години) на поверхні мембран формуються пористі структури у вигляді тривимірних мереж із нанониток

(рис. 3.34 д). Разом із тим за T_c ($\sim 308\div 343$ К) і $t_c \sim (0,4\div 0,6$ год) на поверхні Si досить ефективно формується система nanoострівців Zn (рис. 3.34 е).

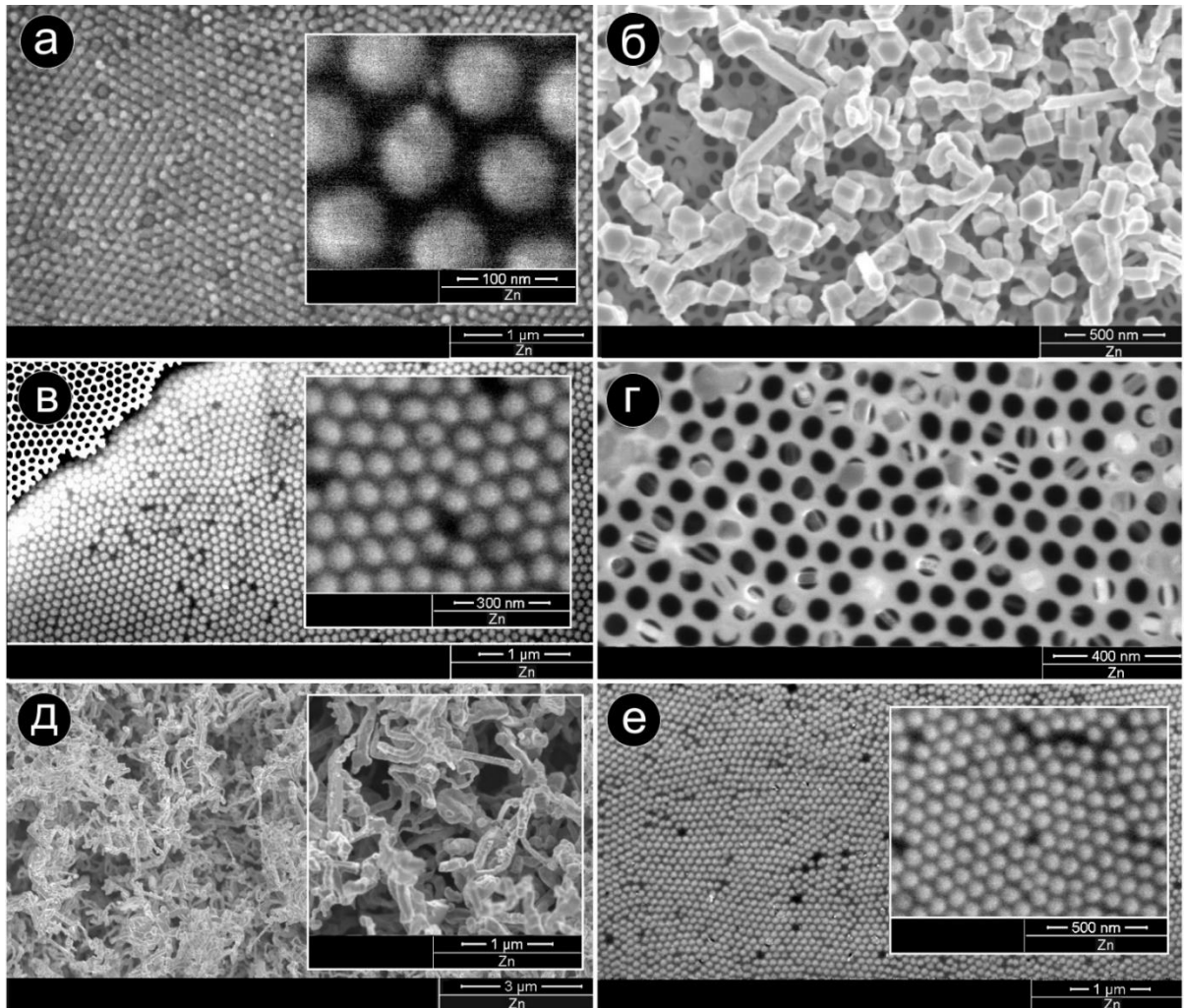


Рис. 3.34. Структура наносистем Zn, сформованих на поверхні підкладки із Si або всередині пор мембрани (а, в, г, д), а також на поверхні мембрани АОА (б, д): (а – $T_c \sim 308\div 343$ К, $t_c \sim 0,4\div 0,6$ год; б – $T_c \sim 308\div 343$ К, $t_c \sim 0,4\div 0,6$ год; в – $T_c = 423$ К, $t_c = 0,6$ год; г – $T_c = 423$ К, $t = 0,9$ год; д – $T_c = 423$ К, $t_c = 1,6$ год; е – $T_c \sim 308\div 343$ К, $t_c \sim 0,4\div 0,6$ год)

Висновки до розділу 3

1. Встановлено, що процеси зародження під час конденсації речовини поблизу термодинамічної рівноваги мають суттєві відмінності від традиційних уявлень про конденсацію іонно-розпиленої речовини. До останніх, перш за все, необхідно

віднести експериментально встановлений ріст метастабільної аморфної фази під час дії плазми на ростову поверхню, при чому, за збільшення товщини осаджуваного шару речовини, відбуваються локальні переходи від аморфної до кристалічної фази.

2. На відміну від раніше використаних технологій, у роботі запропоновано більш універсальний підхід переведення речовини в пароподібний стан, а саме іонне розпилення з використанням незбалансованих магнетронів. Такий технологічний підхід також дозволяє формувати стаціонарні гранично малі потоки, що є передумовою для отримання наносистем цинку, нікелю та хрому поблизу термодинамічної рівноваги.

3. Існування зон, у межах яких зміни основних технологічних параметрів не приводять до змін структурно-морфологічних характеристик конденсатів Zn підтверджує процес самоорганізації малих пересичень і дозволяє отримувати наносистеми металів з високою відтворюваністю їх морфології.

4. Теоретична оцінка відносного пересичення на етапі формування конденсатів Cu у вигляді окремих наноострівців вказує на можливість формування різних за архітектурою пористих наносистем за умови не перевищення відносного пересичення значення $\sim 0,1$.

5. Розроблений технологічний підхід, що дозволяє реалізувати конденсацію речовини всередині пор анодно-окисленого алюмінію і, як результат, формувати упорядковані наноструктури металів на поверхні непровідникових підкладок.

Результати роботи за цим розділом дисертації опубліковані в статтях [41, 43, 44, 45, 50, 51, 61, 63]

РОЗДІЛ 4

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ МІКРО ТА НАНОСИСТЕМ Cu ПІД ЧАС ВИКОРИСТАННЯ CVD-ТЕХНОЛОГІЇ

В розділі 2.8 викладені будова та особливості роботи установки хімічного газофазного осадження CVD (пристрій 2.14), що базується на використанні в якості прекурсору сполуки CuCl_2 за присутності азотно-водневої суміші. У різі використання зазначених хімічних реагентів близько рівноважна конденсація міді визначається приблизно однаковими за ймовірністю прямими та зворотними хімічними реакціями:



Таким чином на відміну від системи плазма-конденсат у цьому випадку в якості активного середовища виступають чисто хімічна взаємодія сконденсованих атомів міді з хлором або HCl [350-354].

З наукової та прикладної точок зору вивчення механізмів структуроутворення близько-рівноважних конденсатів Cu за використання CVD-технології визначається наступними чинниками. Відомо, що можна отримати однакові молекулярні форми або алотропні модифікації вуглецю під час використання різних за принципом роботи систем, а саме, плазма-конденсат або хімічно активне середовище-конденсат [165-171]. Зрозуміло, що незважаючи на принципово різні принципи роботи двох вищезазначених систем, в останніх можна реалізувати подібні умови близько-рівноважної конденсації. Виходячи з цього у роботі [148] зроблено припущення про взаємодію адсорбованих на ростовій поверхні атомів вуглецю з воднем, що призведе до утворення летючих сполук, які переходять в пар навіть за умов відносно низьких температур. Таким чином хімічно активне середовище, подібно до дії на ростову поверхню плазми, також наближає систему до термодинамічної рівноваги. Отже з наукової точки зору виникає питання про вплив чисто хімічних процесів на процес наближення системи до термодинамічної

рівноваги і відповідні до цього процеси структуроутворення конденсатів не тільки добре вивченого вуглецю, але й металів.

Вибір в якості об'єкту дослідження конденсатів Cu обумовлений тим, що раніше були детально досліджені механізми їх структуроутворення за використання системи плазма-конденсат [183-186, 190-191], що дозволяє провести порівняльний аналіз двох технологічних підходів. У випадку розподілу зародків конденсату згідно до умови (1.23) та використання системи плазма-конденсат раніше були отримані системи кулястих нанострівців приблизно однакового розміру (рис. 1.10) [131]. Такий результат структуроутворення наносистем знайшов своє пояснення дозріванням за Оствальдом. Виходячи з цього особливий інтерес представляє можливість отримання подібних наносистем міді за допомогою технології CVD.

Слід звернути увагу на ще одну важливу особливість процесу структуроутворення конденсатів Cu за умов наднизьких відносних пересичень ($\sim 0,1 \div 0,06$). Виходячи з того, що енергія хімічних зв'язків між атомами міді перевищує енергію зв'язку між атомами міді та кисню, наближення до термодинамічної рівноваги дозволяє отримувати конденсати чистої міді за присутності кисню [384, 385]. Це пояснюється тим, що, як зазначалося в розділі 1.3, при наднизьких пересиченнях конденсуючої пари в конденсаті реалізуються тільки максимально міцні хімічні зв'язки, що виключає перехід кисню в сконденсований стан. Таким чином можна певною мірою виключити вплив кисню на процес структуроутворення білярівноважних конденсатів міді, що дозволяє отримати більш об'єктивні результати.

Виходячи із зазначеного вище, мета цього розділу роботи полягає в вивченні процесів структуроутворення мідних конденсатів за умов використання технології CVD і відповідних наднизьких пересичень осаджуваної пари, а також проведення порівняльного аналізу процесів нуклеації та подальшого росту мікро- та наносистем Cu у випадку використання систем плазма-конденсат та хімічно активне середовище-конденсат.

До технологічних параметрів, які тієї чи іншою мірою впливають на процес структуроутворення конденсатів Cu слід віднести швидкість пропускання газової азотно-водневої суміші W_r , тиск в реакторі P_r та час осадження t_c . У цьому разі W_r і P_r в усіх експериментах по отриманню наносистем Cu залишалися незмінними і мали наступні відповідні значення: $15,35 \text{ см}^3/\text{хв}$ і $13,3 \text{ Па}$. На схематичному зображенні установки (рис. 2.15) представлені три температурні зони реактора. У кожній із зазначених зон підтримувалися відповідні стабільні значення температур T_1 , T_2 і T_c , зміна яких призводила до формування різних за структурно-морфологічними характеристиками конденсатів Cu.

Оскільки етап нуклеації близько-рівноважних конденсатів значною мірою залежить від структурного стану поверхні підкладок, в якості останніх були використані пластини кремнію з полірованою та шорсткою поверхнею. Для виявлення впливу підкладок із різним станом поверхні, конденсація міді проводилася на поряд розміщені підкладки зазначених двох типів. Це дозволяло більш точно виявляти вплив щільності активних центрів на підкладках на процес зародження та подальшого росту конденсатів.

На рисунку 4.1 наведені зображення наносистем Cu, отриманих протягом двох годин на полірованій (а, б) та шорсткій (в, г) поверхні Si за умови двох температурних режимів (а – $T_1 = T_2 = 623 \text{ К}$, $T_c = 663 \text{ К}$; б – $T_1 = T_2 = T_c = 623 \text{ К}$; в – $T_1 = T_2 = 623 \text{ К}$, $T_c = 663 \text{ К}$; г – $T_1 = T_2 = T_c = 623 \text{ К}$). Звертає на себе увагу гранично низькі швидкості нарощування конденсатів (рис. 4.1 а, б), які суттєво підвищуються у разі переходу до підкладок із шорсткою поверхнею (рис. 4.1 в, г), що вказує на гранично низькі відносні пересичення осаджуваної пари. У цьому випадку відбувається зародження віскерів на кристалах, що мають огранку, (на рис. 4.1 б на міста зародження віскерів вказують стрілки), що також характерно для близькорівноважної конденсації.

З переходом до підкладок із шорсткою поверхнею відбувається більш прискорений ріст віскерів (рис. 4.1 в), які зрощуються між собою структурними елементами сконденсованої міді (рис. 4.1 г).

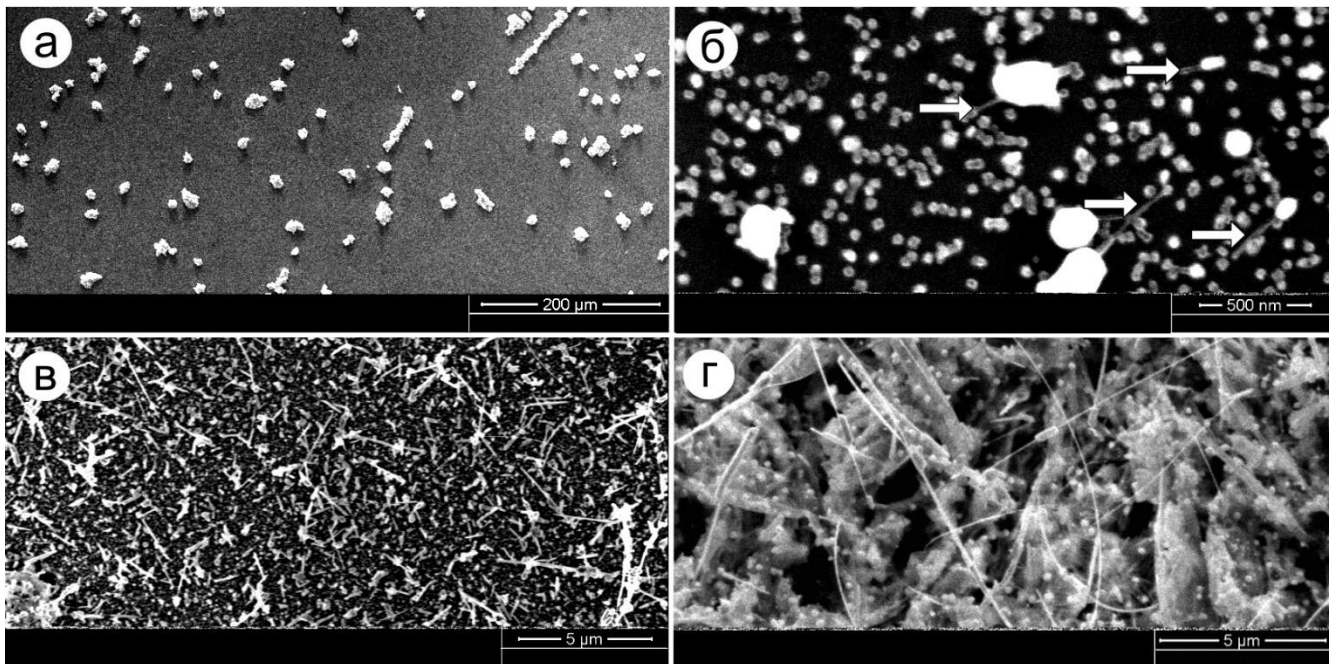


Рис. 4.1. РЕМ-зображення структури конденсатів Cu, отриманих протягом двох годин на полірованій (а, б) та шорсткій (в, г) поверхні Si (а – $T_1 = T_2 = 623$ К, $T_c = 663$ К; б – $T_1 = T_2 = T_c = 623$ К; в – $T_1 = T_2 = 623$ К, $T_c = 663$ К; г – $T_1 = T_2 = T_c = 623$ К)

Як показали подальші дослідження, підвищену щільність віскерів зі значною відносною довжиною (~ 20 мкм) можна отримати на шорсткій поверхні підкладок за умови, коли температура трьох зон реактора має наступні значення: $T_1 = T_2 = T_c = 603$ К (рис. 4.2). Такий результат можна пояснити підвищеною щільністю активних центрів на шорсткій поверхні підкладки, а також переважним ростом монокристалічних віскерів у кристалографічному напрямку, що забезпечує найбільш міцні хімічні зв'язки сконденсованих атомів. У цьому разі на завершальному етапі отримання конденсатів на поверхні віскерів відбувається формування кластерів міді, що, в кінцевому підсумку, визначає їх зрощення між собою.

На протилежність попередньому результату, добре виражену просторово розподілену селективність у вигляді формування на значній відстані один від одного окремих полікристалічних кластерів можна отримати за умови використання полірованих підкладок та за наступних значень температур:

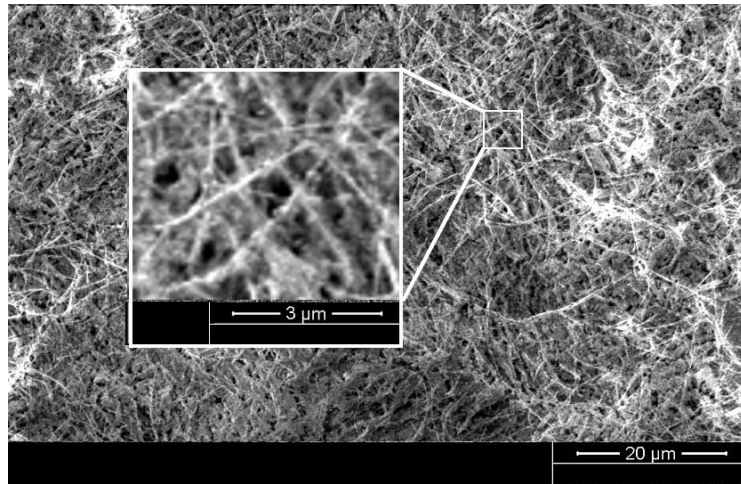


Рис. 4.2. РЕМ-зображення системи зрощених між собою віскерів Cu, що отримані протягом двох годин за $T_1=T_2= T_c=603$ К

$T_1 = T_2 = 593$ К і $T_c = 773$ К (рис. 4.3). Перш за все така селективність пояснюється обмеженою щільністю активних центрів на полірованій поверхні Si, а також умовами нуклеації згідно Фольмера-Вебера. З іншого боку формування окремих полікристалічних кластерів значного розміру (~ 5 мкм) можна пояснити більш енергетично вигідним процесом гомонуклеації в порівнянні з формуванням нових зародків безпосередньо на поверхні підкладки.

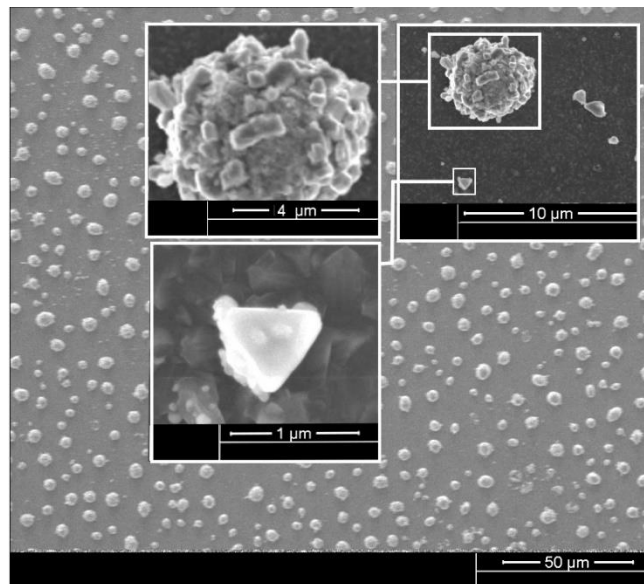


Рис. 4.3. Структура конденсатів Cu, отриманих протягом двох годин на полірованій поверхні Si за умови, коли $T_1 = T_2 = 593$ К і $T_c = 773$ К

На рис. 4.4 наведені РЕМ-зображення зміни морфології поверхні конденсатів Cu в процесі їх нарощування на шорстку поверхню Si. Як у попередньому випадку нарощування на поліровану поверхню, конденсація на шорстку поверхню не супроводжується формуванням віскерів. Разом із тим використання шорсткої поверхні Si значно підвищує швидкість нарощування конденсату у вигляді пористих систем. У цьому разі в міру нарощування конденсату відбувається підвищення розмірів слабо пов'язаних між собою огранованих кристалів розмірами приблизно від 200÷400 нм за часу осадження $t_c = 1,5$ год, до декількох мкм у випадку коли $t_c = 2,5$ год (рис. 4.4).

На рис. 4.5 представлені РЕМ-зображення послідовних етапів росту наносистем Cu на полірованій поверхні підкладок Si за однакових відносно низьких температур зон: $T_1 = T_2 = T_c = 473$ К (а – $t_c = 1,5$ год; б – $t_c = 2$ год; в – $t_c = 2,5$ год; г – $t_c = 3$ год). Як зазначалося раніше, з наукової та прикладної точок зору в цьому випадку має значення перехід до формування кристалів округлої форми, основою якого є відповідний перехід від атомно-гладкої ростової поверхні огранованих кристалів (див. рис. 4.4 б, в) до атомно-шорсткої ростової поверхні

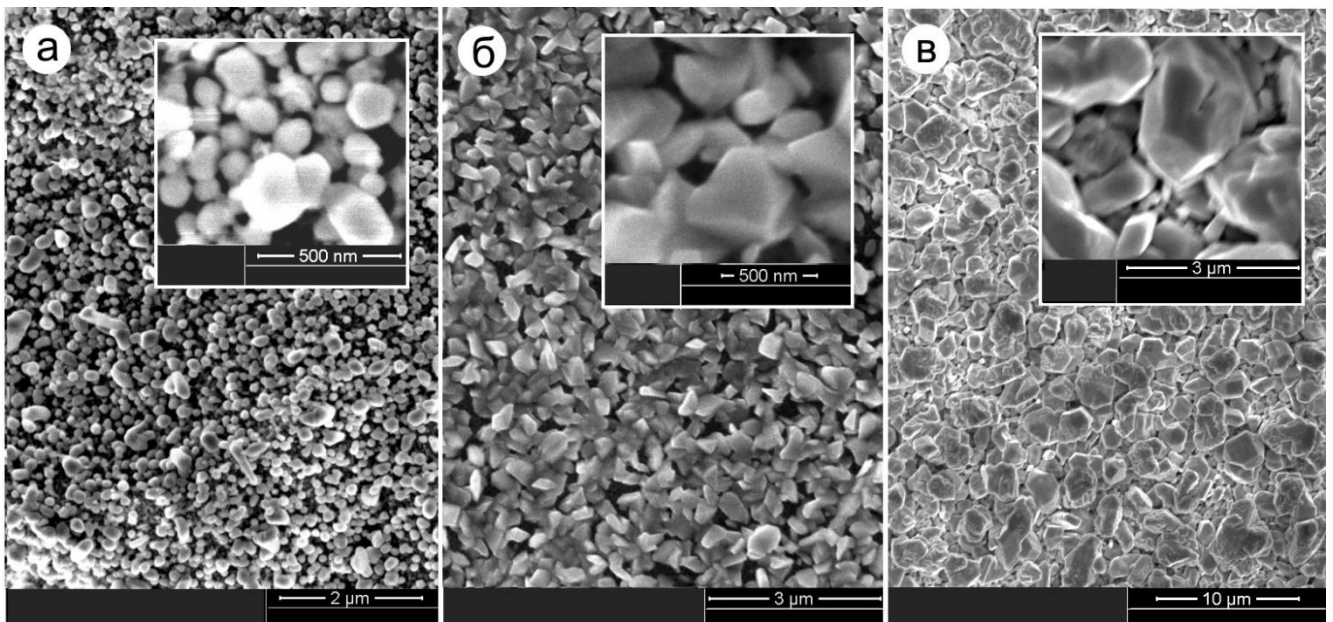


Рис. 4.4. Структура конденсатів Cu, отриманих на шорсткій поверхні Si за умов $T_1 = T_2 = 593$ К і $T_c = 773$ К (а – $t_c = 1,5$ год; б – $t_c = 2$ год; в – $t_c = 2,5$ год)

округлих кристалів (рис. 4.5). Оскільки ріст шаровидних кристалів, який спостерігався раніше під час формування конденсатів із використанням плазми (рис. 1.10) [131], можливий за умови однакової швидкості росту в усіх напрямках, для цього випадку використовується термін нормальний ріст кристалів. На особливу увагу заслуговує зменшення розкиду за розмірами кулястих кристалів у процесі формування конденсату (рис. 4.5 а і б), що може знайти своє пояснення в дозріванні за Оствальдом за наднизьких відносних пересичень [386].

Разом із тим збільшення часу осадження до 2,5 а потім до 3 годин (рис. 4.5 в, г) призведе до збільшення розкиду за розмірами структурних фрагментів, а також до суттєвого їх укрупнення за відсутності огранування. Необхідно звернути увагу на ще одну особливість переходу до атомно-шорсткої ростової поверхні. Так добре відомо, що зниження відносного пересичення і відповідний перехід до атомно-шорсткої поверхні в системі плазма-конденсат відбувається за умови підвищення температури ростової поверхні T_c [131].

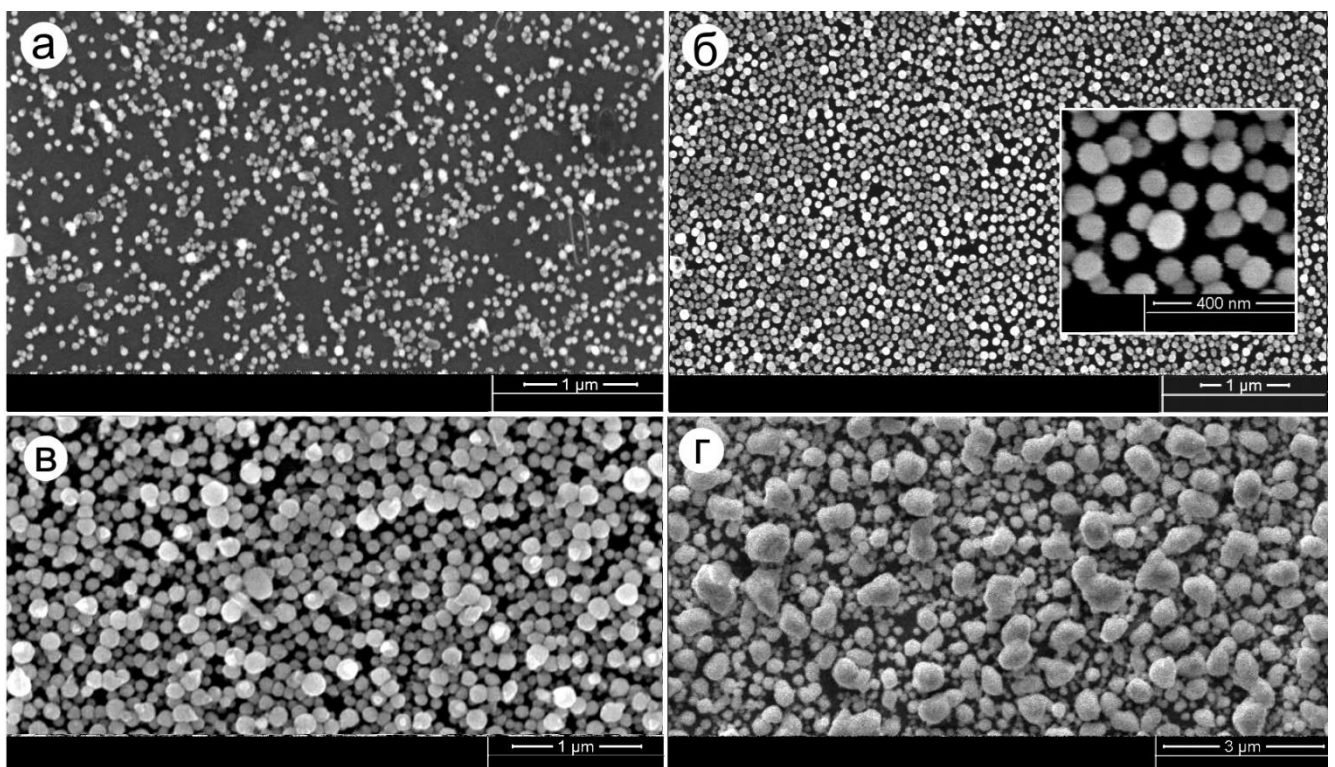


Рис. 4.5. Структура конденсатів Cu з переважним нормальним ростом кристалів, отриманих на полірованій поверхні Si за умов $T_1 = T_2 = T_c = 473$ К (а – $t_c = 1,5$ год; б – $t_c = 2$ год; в – $t_c = 2,5$ год; г – $t_c = 3$ год)

У розглянутому вище випадку використання технології CVD такий перехід спостерігається за умови зниження T_c . Зазначене протиріччя можна пояснити зниженням температури випаровування CuCl_2 , а також можливим підсиленням взаємодії пари хлору та HCl зі слабо пов'язаними з ростовою поверхнею атомами Cu . У силу зазначених причин, з одного боку, відбувається зниження осаджуваного потоку, а з іншого боку – зниження енергії десорбції адатомів до ефективного значення, що в сукупності визначає зниження пересичення і, як наслідок, дозрівання за Оствальдом та перехід до атомно-шорсткої поверхні.

Розглянемо кінетику переходу до атомно-шорсткої ростової поверхні більш детально. Для розуміння переходу від кристалів, що мають кристалічне огранювання до кристалів округлої форми необхідно розглянути енергії зв'язку атомів, що знаходяться в різних положеннях на поверхні кубічних металевих кристалів. Добре відомо, що енергія хімічних зв'язків поверхневих атомів визначається кількістю найближчих сусідніх атомів першого, другого і третього порядку (Z_1, Z_2, Z_3). У цьому разі найбільший вклад в енергію хімічних зв'язків вносить кількість найближчих сусідніх атомів, тобто Z_1 . На рис. 4.6 схематично представлені поверхневі атоми, що знаходяться на вершинах і ребрах огранованих кристалів (такі атоми мають червоний колір). В розділі 1.3 було зазначено, що під час наближення до термодинамічної рівноваги, конденсація може відбуватися тільки за умови реалізації максимально міцних хімічних зв'язків атомів осаджуваної речовини. Очевидно, що атоми на вершинах та ребрах кристалів, у порівнянні з іншими атомами мають меншу кількість сусідніх атомів і відповідно до цього пов'язані з кристалом менш міцними хімічними зв'язками. Відповідно до цього висновку на рис. 4.6 представлена еволюція габітуса кристалу, що відбувається в міру наближення системи хімічно активне середовище-конденсат до термодинамічної рівноваги. Таким чином представлена на рис. 4.6 кінетика зміни габітусу кристалу вказує на те, що кінцевий результат процесу повинен бути представлений кристалом кулястої форми.

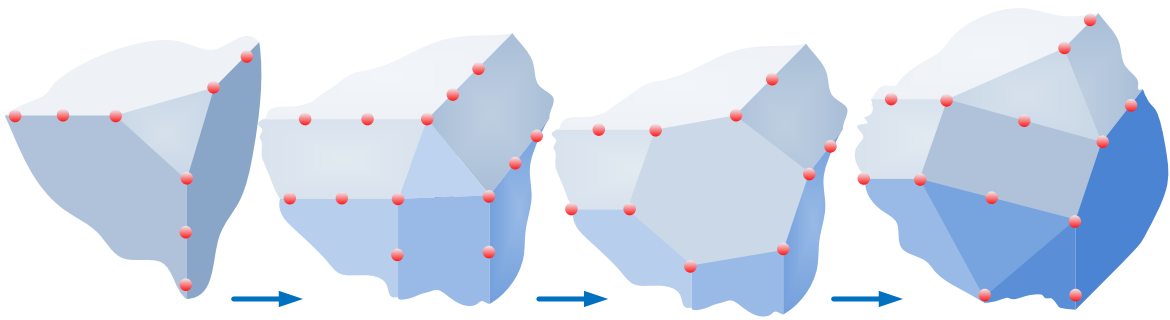


Рис. 4.6. Перехід до кулястої форми кристалів шляхом видалення атомів із найменшою енергією зв'язку з поверхні кристалів за умови наближення системи хімічно активне середовище-конденсат до термодинамічної рівноваги

Очевидно, що на ідеальних шаровидних формах кристалів відсутні кристалографічні площини і відповідні залишки огранювання. Такий варіант кристалів представлений на рис 4.5. В цьому випадку залишається відкритим питання про монокристалічну будову останніх. Очевидно, що підтвердити монокристалічну будову кулястих структурних елементів можна на основі залишків кристалічного огранювання. Для цього був проведений додатковий аналіз форми шаровидних кристалів, що вказує на присутність залишків кристалічного огранювання на окремих ділянках конденсату (вставка на рис. 4.7), що підтверджує їх монокристалічну будову. Слід зазначити, що в округлених кристалах відношення їх поверхні до об'єму має мінімальне значення, що також мінімізує вільну поверхневу енергію. Така мінімізація завжди визначає формування більш рівноважних у структурному відношенні конденсатів і є наслідком зниження відносного пересичення осаджуваної пари. Разом із тим очевидно, що перехід до ідеальної кулястої форми супроводжується переходом до атомно-шорсткої ростової поверхні. Кінетика такого переходу викладена в [126].

На рис. 4.8 представлені модельні уявлення про ростову поверхню кристалу з простою кубічною ґраткою, що відповідають різним ступеням наближення до термодинамічної рівноваги. У цьому разі для спрощення схематичного зображення окремі атоми на ростовій поверхні представлені у вигляді кубиків.

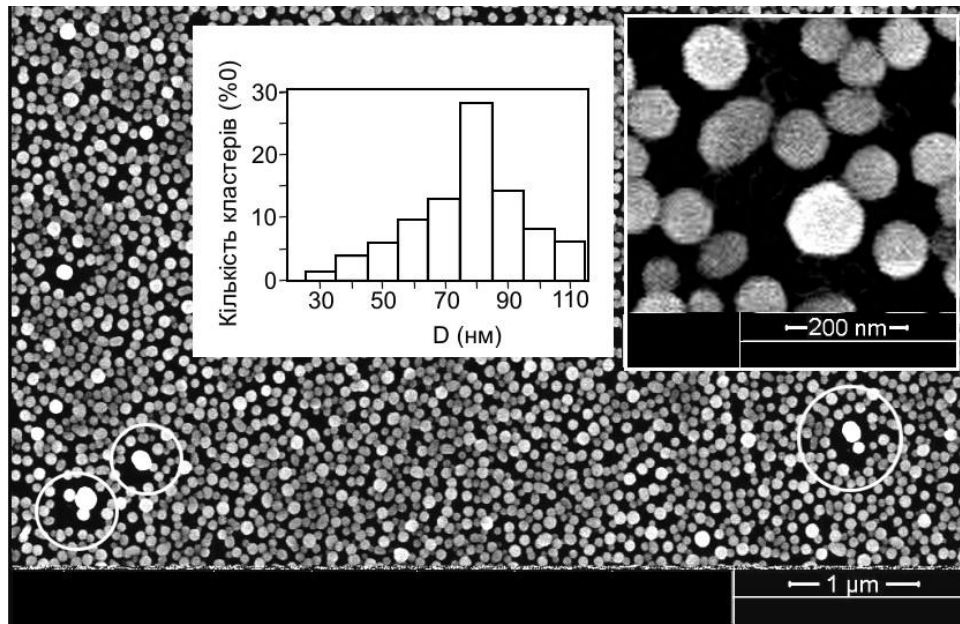


Рис. 4.7. Структура наносистем міді, отриманих на полірованих підкладках кремнію за $T_1 = T_2 = T_c = 473$ К. Час осадження – 2 години

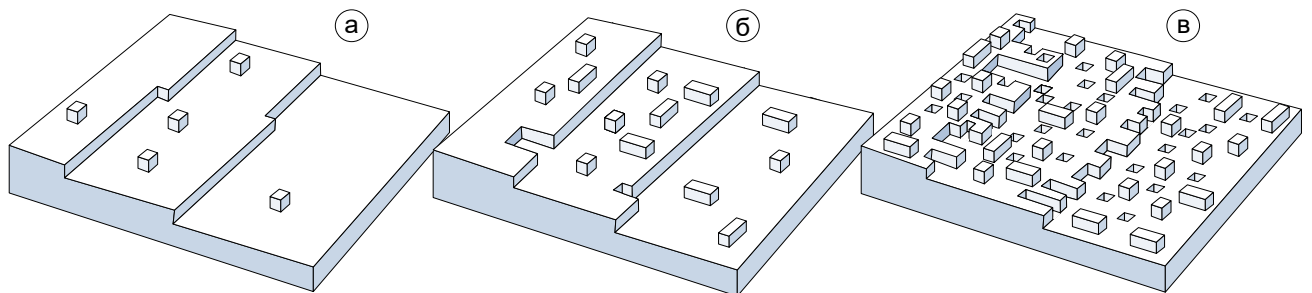


Рис. 4.8. Модельні уявлення про ростову поверхню кристалу з простою кубічною граткою, що відповідають різним ступеням наближення до термодинамічної рівноваги (а – атомно-гладка ростова поверхня, що визначає формування огранованих кристалів; б – проміжний варіант моделі ростової поверхні, що відповідає переходу від формування огранованих кристалів до кристалів шаровидної форми; в – модель атомно-шорсткої ростової поверхні при формуванні кристалів шаровидної форми) [адаптовано з роботи 126]

Варіант ростової поверхні, який відповідає порівняно підвищеним відносним пересиченням, представлений на рис. 4.8 а. За цих умов, шляхом забудови моносходинок росту відбувається формування огранованих кристалів за малої кількості адатомів на атомно-гладкій поверхні (рис. 4.8 а).

На рис. 4.8 б представлений проміжний варіант моделі ростової поверхні, що відповідає переходу від формування огранованих кристалів до кристалів шаровидної форми. Для зазначеного варіанту ростової поверхні характерна підвищена кількість адсорбованих атомів на атомно-гладкій поверхні, що є наслідком їх відриву від моносходинок росту. Такий процес визначається тим, що ймовірність повної десорбції атомів із моносходинки росту нижча, ніж ймовірність їх переходу на атомно-гладку поверхню. У цьому випадку на рівні окремих атомів моносходинка росту набуває перші ознаки ламаної лінії, а адсорбовані на атомно-гладкій поверхні атоми завдяки дифузійному переміщенню можуть об'єднуватися між собою або знову переходити до моносходинок росту.

Модельне зображення атомно-шорсткої ростової поверхні представлено на рис. 4.8 в. Така поверхня характеризується моносходинками, контур яких на нанорівні набуває форми ламаної лінії. Водночас у проміжку між моносходинками, тобто на атомно-гладких поверхнях адсорбується значна кількість атомів, які відірвалися від моносходинок або перейшли із внутрішньої частини атомно-гладкої поверхні в адсорбований стан. Як зазначалося раніше активні центри з підвищеними енергіями десорбції залежать від кількості найближчих сусідів першого, другого та третього порядку, тобто від Z_1 , Z_2 , Z_3 , а моносходинка перестає виконувати функцію найбільш енергетично вигідного закріплення атомів. За таких умов активні центри закріплення атомів мають приблизно однакову щільність на ростовій поверхні і кристал росте з приблизно однаковою швидкістю в усіх напрямках, що і є передумовою формування їх шаровидної форми.

Трансформація ростової поверхні із атомно-гладкої в атомно-шорстку, як показали теоретичні дослідження [126], завдяки підвищенню ентропії, супроводжується зменшенням лінійної вільної енергії α_i моносходинок, що має наступний вигляд [134]:

$$\alpha_i = nw - nk_b T_c \ln(1 + 2 \exp(-w/k_b T_c)), \quad (4.2)$$

тут n – сумарна кількість некомпенсованих зв'язків, що припадає на одиницю довжини моносходинки;

$w = \Delta H/Z$, де ΔH – молярна теплота випаровування;

Z – число найближчих сусідів атома в об'ємі кристалу.

Із аналізу (4.2) можна зробити висновок про те, що з підвищенням температури ростової поверхні T_c , або у випадку відповідного до цього наближення системи до термодинамічної рівноваги відбувається зниження лінійної вільної енергії моносходинки α_i . Разом із тим відомо [126], що остаточний перехід до нормального росту кристалів або до атомно-шорсткої поверхні відбувається за умови, коли α_i набуває нульового значення.

Перш ніж детально розглянути етап дозрівання наносистем міді за Оствальдом, звернемо увагу на деякі експериментальні докази наявності цього процесу. З наведеного на вставці рис. 4.7 розподілу нанокристалів Cu за розмірами можна зробити висновок про те, що значна їх кількість (~80 %) має діаметри в межах 60÷100 нм. Отримати настільки малий розкид нанокристалів за розмірами практично не можливо без Оствальдівського дозрівання. З іншого боку щільність кристалів на різних ділянках ростової поверхні приблизно однакова, що свідчить про виконання умови (1.23) дозрівання за Оствальдом. Разом із тим уважний аналіз розподілу кристалів по поверхні підкладки вказує на те, що в багатьох випадках навколо більших за розмірами кристалів існують відповідні підвищені за площею вільні від конденсату зони дифузійного захвату адатомів (див. виділені ділянки наносистеми на рис. 4.7). У цьому разі кристали, що розташовані поряд із відносно великими більш рівноважними в структурному відношенні сусідами мають суттєво менші розміри. Ці факти свідчать про значний внесок у швидкість росту кристалів дифузійного поля адатомів, а також про наявність значного впливу на ріст кристалів взаємного обміну атомами між ними. Слід також зазначити, що ефективність усереднення за розмірами кристалів суттєво зростає за умови їх більш рівномірного розподілу по поверхні. Маючи на увазі зазначені вище особливості розподілу кристалів за розмірами, а також довготривалість (~ 2 годин) технологічного процесу формування наносистем, представлених на рис. 4.5 б і 4.7,

можна говорити про визначальну роль в усередненні структурних елементів наносистем дозрівання за Оствальдом.

Швидкість зміни радіуса r нанокристалу впродовж часу технологічного процесу за наявності Оствальдівського дозрівання можна представити в наступному виді [188, 189]:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{\sigma \Omega_c^2 n_e D}{k_b T_c} \left(\frac{j_v}{j_w} \frac{r_c^3}{r^3} + 1 \right) \left(\frac{r}{r_c} - 1 \right), \quad (4.3)$$

тут n_e – рівноважна концентрація атомів;

Ω_c – об'єм одного сконденсованого атома;

σ – питома поверхнева енергія кристаллу;

D – коефіцієнт дифузії адатома по поверхні підкладки;

j_w і j_v – відповідно матрична та дислокаційна складові дифузійних потоків адатомів;

r_c – радіус критичного зародку.

Згідно до (4.3), за умови виконання нерівності $r/r_c < 1$, кристали зменшуються в розмірі, тобто вони розпадаються на атоми, які шляхом дифузії можуть переходити в більш стійкі і відповідно більші за величиною кристали. Маючи на увазі (4.3), а також залежність розміру критичного зародку від відносного пересичення [134]

$$r_c = \frac{2\Omega_c \sigma}{\xi k_b T_c}, \quad (4.4)$$

можна стверджувати, що у разі Оствальдівського дозрівання, процес розпаду малих за розмірами зародків відбувається за наднизьких значень відносних пересичень. Слід зазначити, що процес нуклеації під час конденсації міді на підкладки із кремнію відбувається за механізмом Фольмера-Вебера.

Маючи це на увазі, а також малу кількість активних центрів на полірованій підкладці Si можна стверджувати, що з самого початку технологічного процесу активні центри в своїй більшості заняті субкритичними зародками. За цих умов можна говорити про відсутність вторинного зародкоутворення. Про це свідчать незначні зміни поверхневої щільності зародків у разі переходу від структури, що представлена на рис. 4.5 а до структури на рис. 4.5 б. Іншими словами, в якості ростової поверхні під час дозрівання за Оствальдом виступає виключно поверхня вже сконденсованої речовини за вилученням тієї її частини, що безпосередньо контактує з поверхнею підкладки.

Виходячи з цього можна говорити про те, що за незмінності усього осаджуваного потоку, відбувається зменшення його питомого значення і, як наслідок, знижується відносне пересичення. Теоретичне підтвердження зниження відносного пересичення за зазначених умов було отримано раніше в підрозділі 3.5. Таке наближення системи до термодинамічної рівноваги, згідно до (4.3) і (4.4) стимулює дозрівання за Оствальдом.

Таким чином основою самоорганізації малого розкиду розмірів округлих кристалів міді є поглинання менших кристалів більшими. Внаслідок зазначеного процесу кількість кристалів з розмірами $\sim 30\div 50$ нм становить малу величину, тобто $\sim 12\%$ (рис. 4.9).

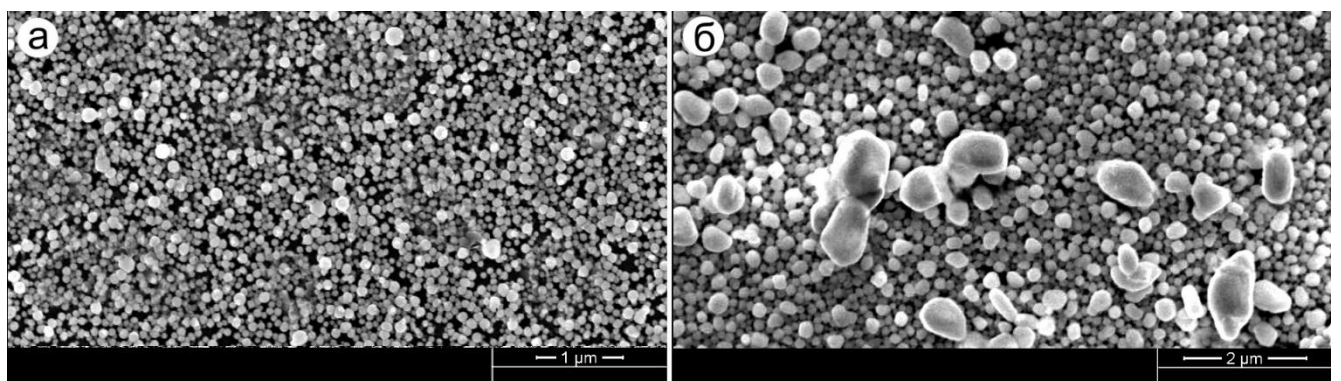


Рис. 4.9 Структура конденсатів Cu з переважним нормальним ростом кристалів, отриманих на шорсткій поверхні Si за $T_1 = T_2 = T_c = 473$ К (а – $t_c = 1,5$ год; б – $t_c = 2$ год)

За незмінності усіх технологічних параметрів попереднього експерименту і використанні шорсткої поверхні підкладок Si, відбувається підвищення швидкості нарощування конденсату та збереження нормального росту кристалів (рис. 4.9). Поряд із цим формування тривимірних систем (рис. 4.9 а), що складаються з різних за розмірами кристалів є наслідком значної кількості активних центрів для формування на підкладці субкритичних зародків, що порушує виконання умови (1.23) дозрівання за Оствальдом. З іншого боку велика щільність активних центрів, та відповідна до неї концентрація зародків, визначає неповне зрощення останніх. У цьому випадку також звертає на себе увагу відсутність класичного варіанту коалесценції, що є наслідком мінімізації вільної енергії кристалів кулястої форми. Так у цьому разі проходження коалесценції потребує подолання значного потенціального бар'єру. У свою чергу відсутність коалесценції визначає від'ємну кривизну ростової поверхні в місцях контакту кластерів, що згідно до ефекту Гібса-Томсона підвищує локальне відносне пересичення в області контакту. Таким чином поява контакту двох кластерів формує додаткові активні центри переважної конденсації, що визначає формування видовжених структурних елементів. Крім того можливий варіант, коли поверхневі атоми округлих кристалів дифузійно переміщуються в область контакту.

Очевидно, що неповне зрощення кристалів за відсутності коалесценції є основою формування пористих систем (рис. 4.4, 4.5 в, г). Поряд із цим з наведених вище структур на рис. 4.4, 4.5 і 4.6 можна зробити загальний висновок про те, що зі збільшенням часу нарощення конденсатів, відбувається переважний ріст поверхневих найбільш рівноважних у структурному відношенні кристалів. Також слід зауважити, що за відсутності огранювання кристалів, також повністю відсутній ріст віскерів, що за припущенням обумовлено атомно-шорсткою поверхнею кристалів і неможливістю зародження віскерів шляхом забудови найбільш енергетично вигідної кристалографічної площини.

Усі РЕМ-дослідження супроводжувалися вивченням елементного складу конденсатів за допомогою енергодисперсійного рентгенівського аналізу. Виходячи з наднизьких швидкостей нарощування конденсатів, особливо на полірованих

поверхнях підкладок, можна було прогнозувати утворення різноманітних сполук міді. Серед останніх можна було чекати утворення хлоридів та оксидів міді.

Спочатку відзначимо, що оскільки наявність азоту в конденсатах не виявлена, за його присутності утворення більш складних сполук міді виключається. Разом із тим присутність незначної кількості кисню на рівні ~ 2 ат. % встановлена майже в усіх конденсатах (рис. 4.10 а, б). За умови збільшення пористості конденсатів та зменшенні їх структурних елементів, в окремих випадках концентрація кисню підвищувалася майже до 5 ат. % (рис. 4.10 в).

Дослідження елементного складу також показали, що за підвищення товщини конденсатів за рахунок збільшення часу осадження, спостерігається незначне підвищення концентрації кисню. Таким чином, проведений аналіз елементного складу дозволяє зробити припущення про те, що основною причиною появи в конденсатах кисню є адсорбція водяного пару та кисню уже після

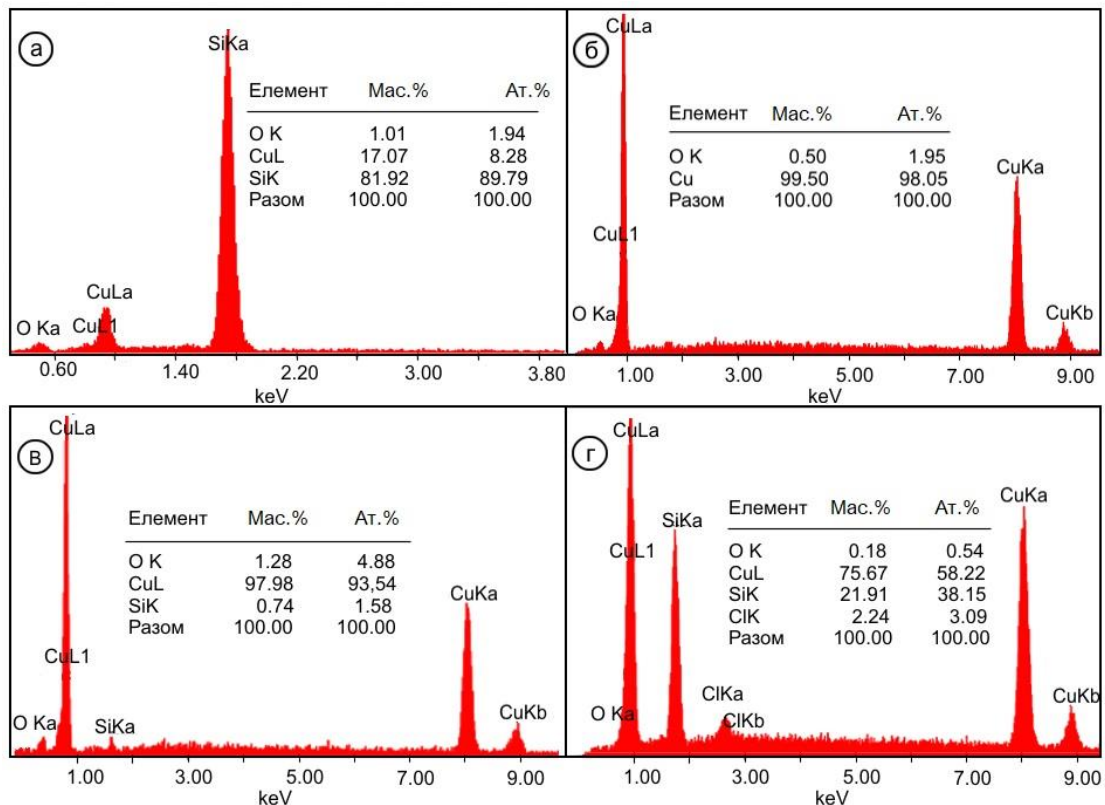


Рис. 4.10. Результати елементного аналізу конденсатів (а – структура рис. 4.5 б; б – структура рис. 4.4 б; в– структура рис. 4.2; г– структура рис. 4.1 г)

формування конденсатів, тобто під час їх перебування в атмосфері повітря. Слід також зазначити, що концентрація кисню на рівні $1,3 \div 1,6$ ат. % була встановлена на шорстких поверхнях підкладок Si, що деякою мірою підтверджує припущення про адсорбцію розвиненими поверхнями водяного пару та кисню. Поряд із цим не виключається існування на шорсткій поверхні кремнію незначної кількості оксиду, що може зберегти присутність кисню під час знегаження поверхні шляхом прогріву підкладок безпосередньо перед технологічним процесом нанесення конденсату.

Зважаючи на довготривалий процес конденсації існує також ймовірність захоплення залишкового кисню в реакторі під час технологічного процесу. У цьому випадку вклад перерахованих вище різних факторів на процес підвищення концентрації кисню встановити досить важко. Разом із тим, зважаючи на відносно незначну концентрацію кисню, його вплив на процес структуроутворення наносистем Cu можна вважати також незначним.

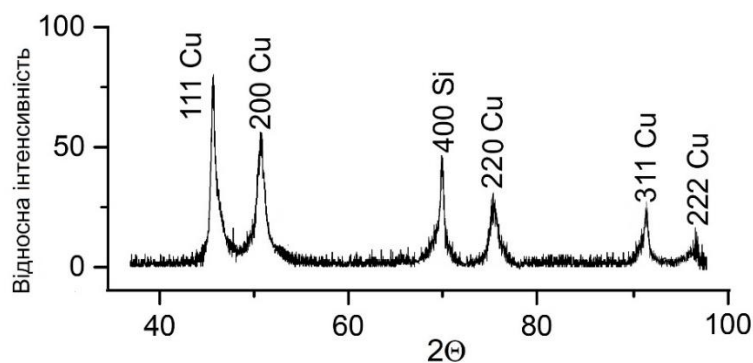


Рис. 4.11. Дифрактограма від конденсатів Cu, структура яких представлена на рис. 4.4 а

В окремих випадках у конденсатах була встановлена присутність хлору на рівні 3 ат. % (рис. 4.10 г). Можливо залишки хлору є наслідком незначного відхилення від технологічного процесу на етапі його завершення. Деякою мірою незначний вплив присутніх у конденсатах домішок на їх структуру підтверджуються рентгено-фазовими дослідженнями. Так аналіз рентгенівських дифрактограм показав, що в усіх випадках вони формувалися на основі дифракційних максимумів Cu, а також Si (рис. 4.11). Так розрахований на основі

дифрактограм середній період кристалічної решітки мав значення 0,3615 нм, що відповідає параметрам ГЦК-кристалу міді (табл. 4.1).

Табл. 4.1. Табличні та експериментальні міжплощинні відстані конденсату міді

hkl	Табличні дані				Cu, $T = 593$ K, $T_c = 773$ K, $t_c = 1,5$ год			
	d_{hkl}^0 , нм		J, %	Фаза	d_{hkl} , нм		J, %	Фаза
	Cu	Si			Cu	Si		
111	0,2082		100	ГЦК	0,2080		100	ГЦК
200	0,1813		53	ГЦК	0,1811		60	ГЦК
400		0,1357		Куб.		0,1360		Куб.
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

Висновки до розділу 4

1. На основі порівняння результатів дослідження структури та морфології конденсатів міді, що отримані за умови малих пересичень осаджуваної пари в системах хімічно активне середовище-конденсат і плазма-конденсат встановлено, що в багатьох випадках наноструктури мають однакові характеристики.

2. Встановлено, що два зазначених технологічних підходи дозволяють отримувати досить близькі до термодинамічної рівноваги умови конденсації і, як наслідок, перехід від атомно-гладкої до атомно-шорсткої ростової поверхні. У цьому разі, як для фізичного осадження із газової фази так і CVD технології з переходом до нормального росту кристалів міді відбувається усереднення їх розмірів шляхом дозрівання за Оствальдом. Також до спільних результатів двох технологічних підходів слід віднести можливість формування пористих систем за умови відсутності класичного варіанта коалесценції у вигляді слабко пов'язаних між собою кристалів, що мають ограновану або округлу форму.

3. Поряд із цим до відмінних характеристик структуроутворення конденсатів міді в двох технологічних підходах слід віднести можливість формування в системах плазма-конденсат більш широкого спектру різних за архітектурою

наносистем. Дана особливість системи плазма-конденсат визначається частково іонізованим станом осаджуваних атомів та наявністю флуктуацій напруженості електричного поля безпосередньо над поверхнею нарощування. Також слід зауважити, що під час використання CVD технології можна реалізувати стаціонарні і значно нижчі потоки осаджуваної речовини, що дозволяє більш ефективно формувати системи віскерів. До відмінностей двох технологічних підходів також слід віднести більшу універсальність та екологічність системи плазма-конденсат.

4. Співставний аналіз етапів нуклеації та подальшого росту конденсатів міді на полірованих та шорстких поверхнях підкладок Si вказує на суттєвий вплив структурного стану поверхні на структурно-морфологічні характеристики конденсатів.

5. Зазначені вище спільні структурно-морфологічні характеристики конденсатів міді, що отримані під час використання систем плазма-конденсат і хімічно активне середовище-конденсат, свідчить про домінуючий вплив на процес структуроутворення наносистем наднизьких відносних пересичень осаджуваної пари. У цьому випадку природа фізичного чи хімічного активного середовища, що діє на ростову поверхню і тим самим знижує енергію десорбції адатомів до ефективного значення не впливає суттєво на процес структуроутворення наносистем.

Результати роботи за цим розділом дисертації опубліковані в статті [47]

РОЗДІЛ 5

ОТРИМАННЯ ТА МОЖЛИВОСТІ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ ПОРИСТИХ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ

5.1. Формування наносистем ZnO методом окиснення пористих конденсатів цинку

Відомо, що підвищити селективність газових сенсорів можна за умови використання наносистем ZnO у вигляді тривимірних мереж із елементами синаптичної електроніки [387]. З цієї причини особливу цінність набувають технології, що дозволяють відносно просто формувати відтворювані багатокомпонентні тривимірні наносітки, а також інтегрувати в них елементи синаптичної електроніки. Як зазначалося в розділі 3.2, селективне утворення наносистем цинку бажаної морфології, які мають необхідні фізичні властивості, може бути досягнуто за близько-рівноважної конденсації. У подальшому для отримання наносистем ZnO у роботі використаний метод окиснення вихідних конденсатів цинку. У цьому випадку різні умови окиснення можуть істотно впливати на структуру і морфологію наносистем. Так процеси окиснення, наприклад, дозволяють отримати із конденсату нениткоподібної структури, систему тонких віскерів [388, 389]. З іншого боку під час повільного окиснення нанониток Zn у розрідженому кисні можна отримати коаксиальний нанокабель, що складається з нитки цинку, покритої ZnO [390]. Слід також зазначити, що використання суміші різних газів для окиснення приводить до формування оксиду цинку з мінімальними змінами морфології вихідних нанониток [391].

Як показали проведені дослідження, найбільш ефективні сенсори можна створити на основі наносистем, що складаються з нанониток. Процеси окиснення нанониток у значній мірі визначають їх нанокристалічний або полікристалічний стан. У цьому випадку слід відзначити, що в залежності від внутрішньої структури нанониток можна реалізувати нові властивості [391-395] і, відповідно, розширити спектр можливого практичного використання. На відміну від інших структурних форм, мережі, що складаються з нанониток ZnO, представляють собою

фрактально-перколяційні системи. Крім того, ефективні газові сенсори можна створити на основі тривимірних сіткових структур ZnO, що нагадують нейронну мережу. Це можливо за умови, коли локальна товщина окремих ниток, що з'єднуються у вузли, буде співставна з дебаєвською товщиною екранування, що виникає за рахунок наявності на поверхні нанонитки адсорбованого кисню [396-398]. За оцінками різних авторів, для ZnO радіус дебаєвського екранування становить величину $\sim 8,3 \div 50$ нм [399-401]. Складний структурно-морфологічний характер тривимірних сіткових наноструктур, а також плавна зміна опору однорідних за товщиною нанониток під час адсорбційно-десорбційних процесів різних газів, розмивають стрибкоподібний перехід діелектрик-напівпровідник під час переходу через поріг протікання. Однак у цьому випадку висока сенсорна чутливість до газових реагентів поблизу порогу протікання зберігається.

Слід також зазначити, що зміна морфології нанониток у процесі окиснення приводить до утворення активних центрів, здатних адсорбувати на поверхні різні гази з різною енергією десорбції. У зв'язку з цим, у сенсорах на базі тривимірних сіткових структур ZnO слід очікувати, що для різних газів будуть отримані різні за формою вольт-амперні характеристики. Така особливість сенсорів є важливим кроком у розпізнаванні реагентів або в підвищенні селективності сенсорів. Виходячи з викладеного вище, у цьому розділі роботи викладені зміни структурно-морфологічних характеристик, фазового стану та елементного складу тривимірних сіткових наносистем Zn під час їх окиснення в атмосфері кисню, суміші газів CO+O₂ і у повітрі. Для отримання наносистем цинку використовувався пристрій, що представлений на рис. 2.5. Принцип роботи цього пристрою детально описаний у розділі 2, а механізми структуроутворення пористих наносистем цинку описані у розділі 3.2. Для окиснення був використаний пристрій, що представлений на рис. 2.7. Перша серія експериментів по окисненню була проведена з використанням чистого кисню за його тисків $P_{O_2} \sim 10^3 \div 10^4$ Па і температурах окиснення $T_r \sim 473$ К, 573 К, 623 К і 673 К. Вихідна морфологія наносистем цинку представлена на рис. 5.1 а, в і д.

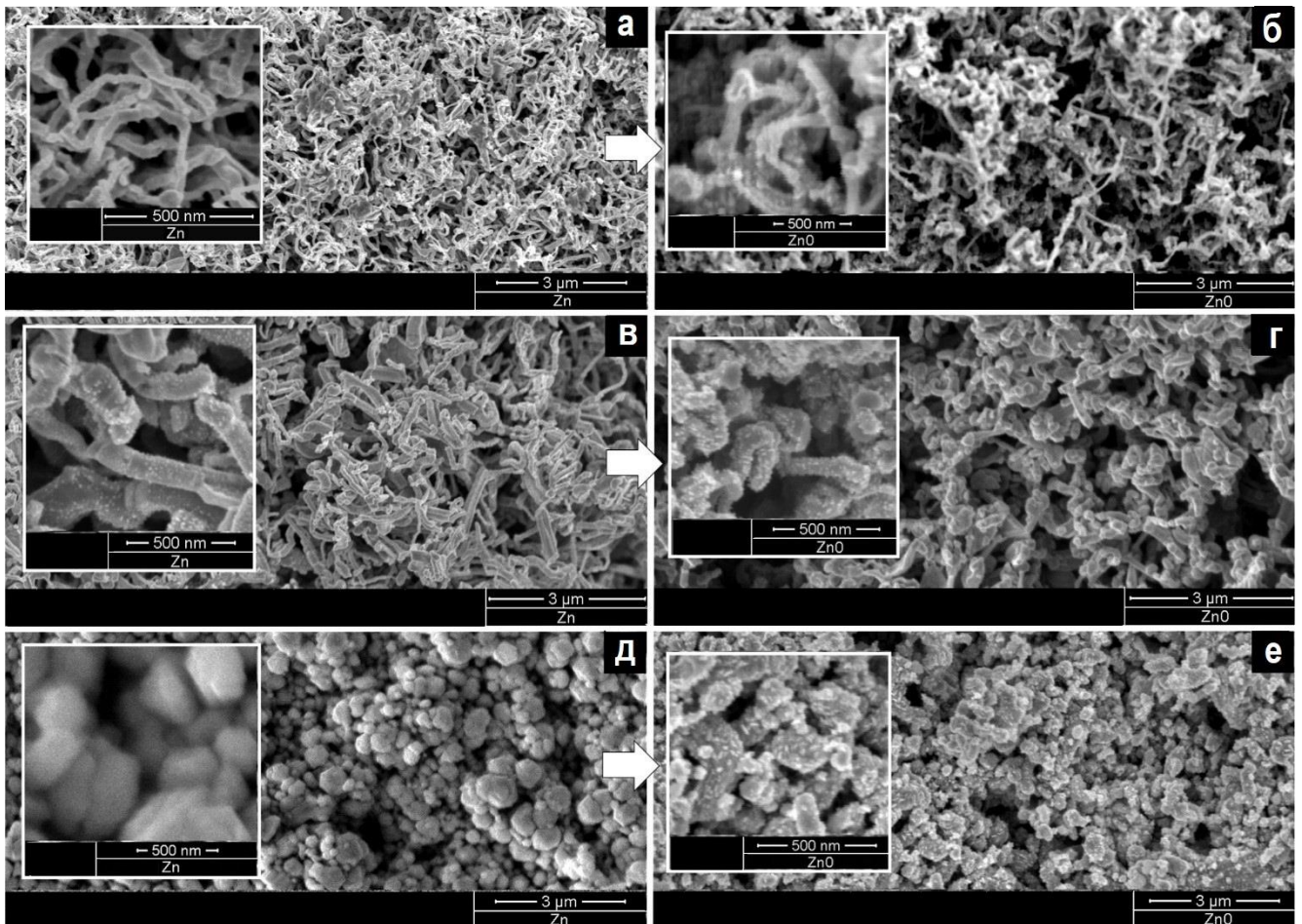


Рис. 5.1 Структурно-морфологічні характеристики конденсатів цинку і їх оксидів (а, в, д – структура вихідних конденсатів Zn; б – $P_{O_2} = 10^3 \div 2 \cdot 10^4$ Па, $T_r = 573 \div 623$ К; г – $P_{O_2} = 5 \cdot 10^4$ Па, $T_r = 573 \div 623$ К; е – після окиснення в суміші 90% $CO_2 + 10\%$ O_2 за 653 К)

Усі окиснені конденсати, виходячи з даних рентгеноструктурних досліджень, складаються тільки з гексагонального ZnO. Швидкість початкового розігріву наносистем до температури окиснення складала $2,3 \div 8,5$ град./с. Було встановлено, що за низького тиску кисню ($\sim 10^3$ Па), незалежно від температури окиснення, початкова морфологія нанониток цинку досить сильно змінюється (рис. 5.1, б, г). Крім того, у цьому випадку можна помітити відбувається руйнування надтонких ниток. Поява на поверхні ниток наростів, «спікання» і руйнування ниток відбувається, найбільш ймовірно, через дифузійне переміщення атомів цинку під час окиснення. Можна припустити, що на початковому етапі окиснення на поверхні ниток у силу тих чи інших причин створюються окремі місця, в яких швидкість

окиснення вища, ніж на решті поверхні. Такі місця можуть виникати, наприклад, у результаті того, що утворена на поверхні цинкової нитки тонка оксидна плівка тріскається під тиском розігрітого цинку. В області тріщин цинк, частково виходячи на поверхню, буде інтенсивно окиснений, тоді як в інших місцях дифузійні процеси будуть пригнічуватися оксидною плівкою. Цим припущенням можна пояснити наявність на поверхні ниток наростів. Оскільки описане масоперенесення цинку в області тріщин призводить до локального стоншення ниток, може відбутися їх розрив. За більш низьких T_r ($\sim 573\div 623$ K), морфологія окиснених зразків залишається ближчою до вихідної морфології чистого цинку, тому що спостерігається присутність більш тонких ниток і їх спікання менш виражене. З підвищенням температури до 673 K, в окисненій структурі здебільшого присутні найбільш товсті нитки. Слід зазначити, що під час підвищення температури одночасно відбувається збільшення швидкості початкового розігріву наносистем до 8,5 град./с. Як буде показано нижче, таке збільшення суттєво впливає на морфологію окиснених зразків. У цьому разі збільшення температури від 573 K до 673 K у сотні разів підвищує швидкість окиснення. Про це свідчить швидкість зміни в часі опору зразків за температури окиснення 573 і 673 K.

У подальшому була проведена серія експериментів по окисненню наносистем цинку в атмосфері CO_2 . Для цього цинкові зразки тривалий час окиснювалися в атмосфері CO_2 (понад 30 год) за 693 K. Однак за даними рентгеноструктурних досліджень у всіх зразках присутня досить велика кількість полікристалічного цинку, що свідчить про неможливість повного окиснення цинкових нанониток в атмосфері чистого CO_2 . На заключному етапі цієї серії експериментів для окиснення була використана суміш 90% CO_2 і 10% O_2 , а також температура окиснення 673 K. За цих умов були отримані структури (рис. 5.1 е) морфологія яких досить близька до вихідної (рис. 5.1 д), а фазовий склад повністю відповідав гексагональному ZnO (рис. 5.2). Слід також зазначити, що відповідність елементних складів окиснених і вихідних наносистем підтверджується спектрами рентгенівського енергодисперсійного аналізу (рис. 5.2).

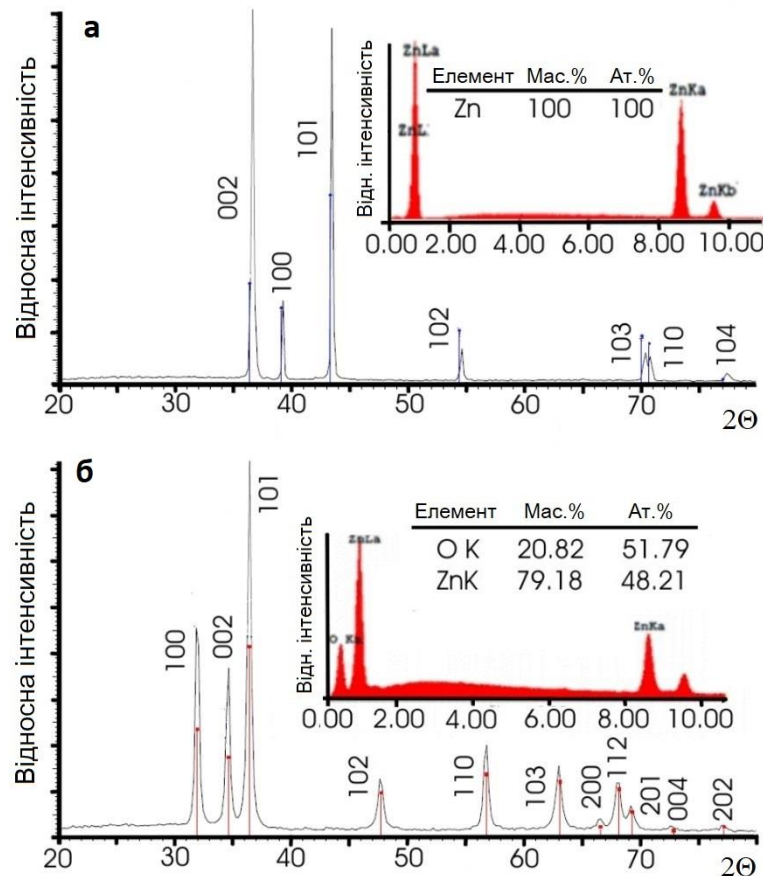


Рис. 5.2. Рентгенограми та відповідний елементний склад наносистем (а – цинк; б – окиснені в суміші 90% CO₂+10% O₂ цинкові наносистеми)

Зміни структури нанониток із товщиною ~60÷120 нм під час їх повільного розігріву в атмосфері повітря мають наступні закономірності. Вихідна морфологія неокисненої системи нанониток Zn представлена на рис. 5.3 а. Для вивчення початкового етапу окиснення, зразки повільно нагрівалися до температури 353 К, а потім відключався нагрівач і наносистеми охолоджувалися до кімнатної температури. У цьому випадку середня швидкість початкового розігріву становила 0,27 град./с. Порівнюючи зображення наносистем до і після окиснення (рис. 5.3 а та рис. 5.3 б) можна говорити про те, що перший етап супроводжується формуванням на поверхні ниток більш світлих наростів. Про те що дані нарости відповідають оксиду цинку, говорить той факт що їх розміри і кількість під час подальшого окиснення зростають (рис. 5.3 в, г). Очевидно, під час формування окиснених наростів важливу роль відіграють дифузійні процеси, а також

сублімація атомів Zn із поверхні ниток і можлива подальша їх конденсація на нарости з одночасним окисненням.

У цьому разі встановлено, що за однакових умов початкового етапу окиснення, кількість наростів на одиницю площі поверхні тонких ниток істотно більша ніж на плоскій поверхні (рис. 5.4). Таку відмінність можна пояснити циліндричною формою нанониток із малим радіусом кривизни, що, згідно з ефектом Гіббса-Томсона, є передумовою до більш високого тиску рівноважної пари або до зниження енергій зв'язку поверхневих атомів. Мабуть, важливе значення також має більш розвинена система структурних дефектів на викривленій поверхні ниток у порівнянні з плоскою атомно-гладкою поверхнею.

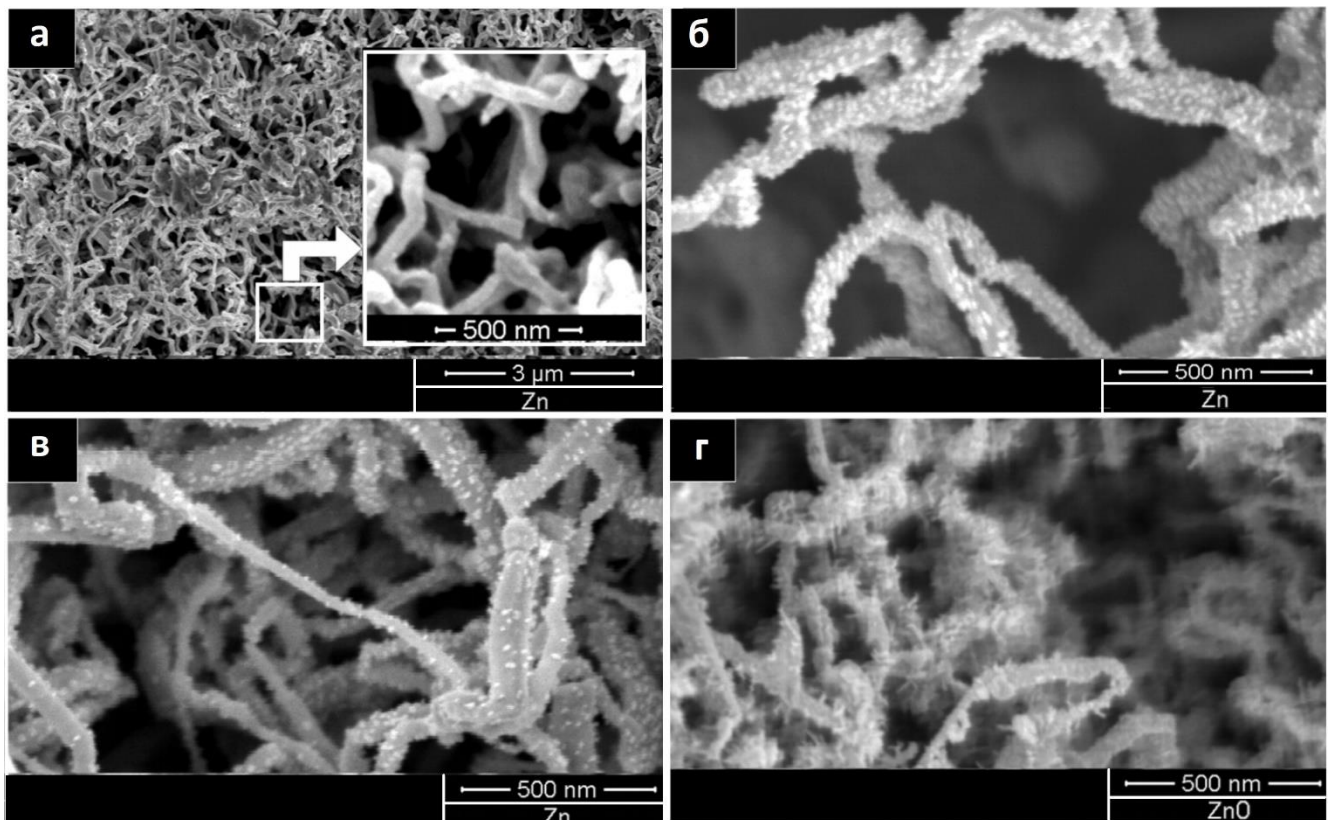


Рис. 5.3. Закономірності зміни морфології наносистем цинку з відносно тонкими нитками (~ 100 нм) під час їх окиснення в процесі повільного розігріву в атмосфері повітря (а – морфологія вихідних наносистем Zn; б, в – морфологія частково окиснених наносистем Zn; г – морфологія ZnO)

Поряд із цим не можна виключити з розгляду стимулювання термодифузійних процесів малою теплоємністю тонких ниток, що визначає їх більш швидкий розігрів. Оскільки ZnO має істотно більш високу температуру сублімації (~2073 K) у порівнянні з чистим Zn (~623 K), дифузія і сублімація атомів цинку із окисненої поверхні ниток до зростаючих окиснених наростів буде істотно менша ніж із неокисненої цинкової поверхні. У зв'язку з цим термодифузійні процеси можуть посилюватися за рахунок появи на окисненій поверхні ниток тріщин які також можуть відігравати роль центрів зародження і подальшого формування наростів.

Після розігріву тривимірних сіткових систем цинку із середньою швидкістю 0,31 град./с до температури 383 K і подальшого відключення нагрівача, кількість наростів на поверхні ниток зростає (рис. 5.3 в). У цьому разі повне окиснення нанониток було реалізовано за швидкості розігріву 0,35 град./с до температури 623 K і подальшій витримці конденсатів за цієї температурі протягом 3-х годин. Завершення процесів окиснення визначалося на підставі незмінності в часі опору зразків. Морфологія повністю окиснених конденсатів (рис. 5.3 г) характеризується більш високою щільністю наростів, а також їх збільшеними розмірами.

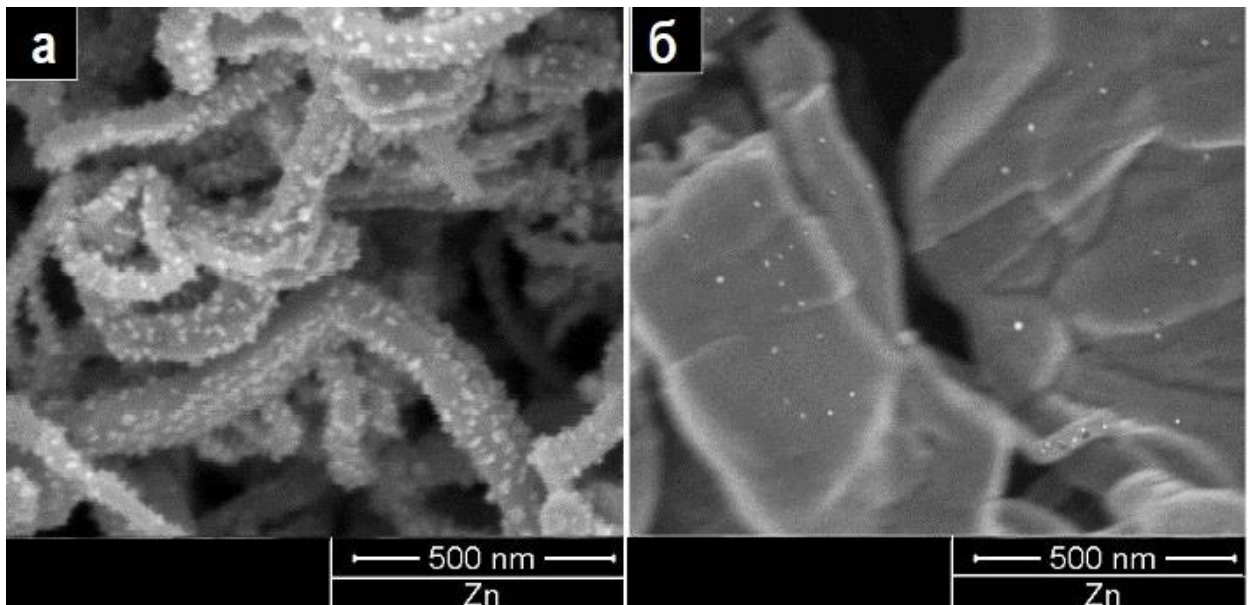


Рис. 5.4. Щільність наростів за однакових умов початкового етапу окиснення (а – нанонитки; б – плоска поверхня Zn)

Розглянемо мікроструктуру і електронограму фрагмента повністю окисненої нанонитки, зображення якої отримано за допомогою ПЕМ (рис. 5.5). Перш за все, відзначимо, що результати ПЕМ-досліджень в достатній мірі узгоджуються з раніше наведеними дослідженнями проведеними за допомогою растрової електронної мікроскопії. Так на поверхні нитки ZnO можна бачити нарости, сформовані за рахунок дифузії матеріалу ниток. Цей факт ще раз підтверджується тим, що поблизу стовщення нанонитки розташовується більш тонка її частина (рис. 5.5 а).

Окиснені нитки мають полікристалічну будову, з темних смуг, розташованих паралельно осі нитки (рис. 5.5 г), можна зробити висновок про те, що після окиснення переважна кристалографічна орієнтація певною мірою зберігається. Розташування дифракційних максимумів уздовж одного напрямку (рис. 5.5 б), деякою мірою, підтверджує переважну орієнтацію кристалів ZnO і можливо свідчить про наявність дефектів упаковки. Поряд із цим використання високороздільної ПЕМ дозволяє говорити про те, що частина наростів на поверхні ниток має монокристалічну будову (рис. 5.5 в).

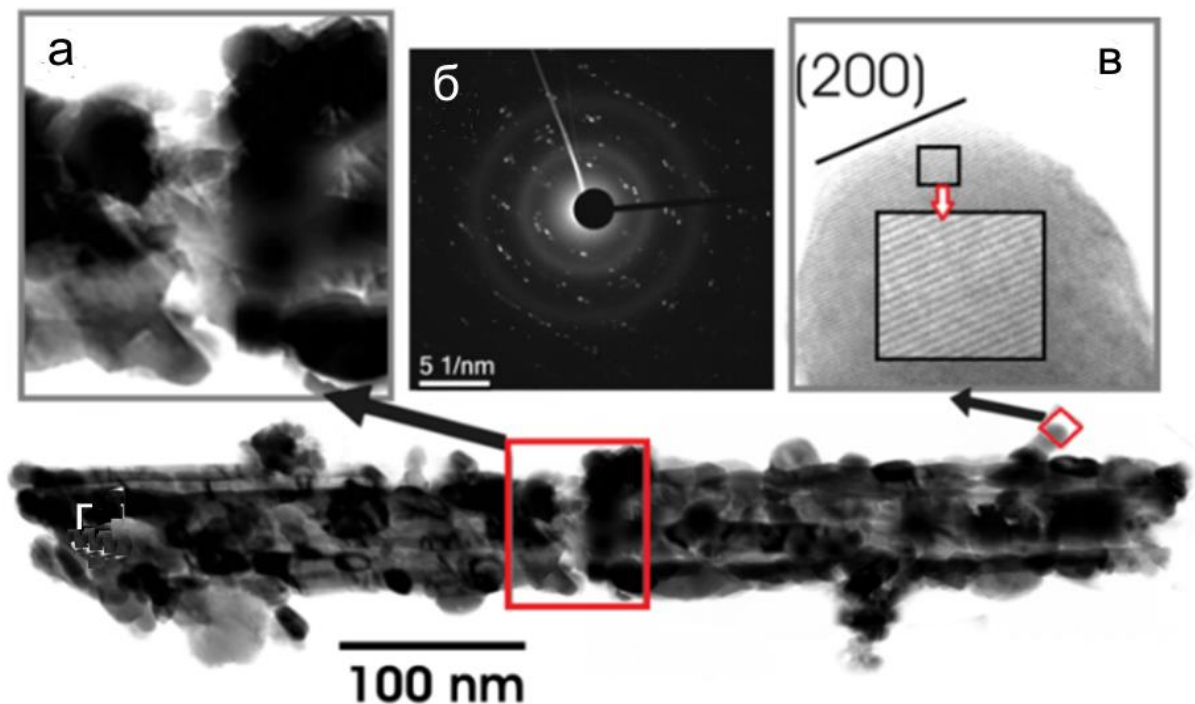


Рис. 5.5. Мікроструктура і електронограма від фрагменту повністю окисненої нанонитки

Розглянемо результати вивчення фазового і елементного складів наносистем, структура яких представлена на рис. 5.3. Рентгенівські дослідження фазового складу вихідних зразків свідчать про наявність гексагональної решітки (рис. 5.6 а), параметри якої добре збігаються з табличними значеннями для Zn. Дослідження елементного складу з використанням енерго-дисперсійних рентгенівських спектрів свідчать про наявність у вихідних зразках Zn незначної кількості кисню (вставка на рис. 5.6 а).

Можна припустити, що присутність кисню пов'язана з розвиненою поверхнею наносистем і відповідною адсорбцією кисню і кисневмісних газів присутніх в атмосфері повітря. Подальший процес окиснення супроводжується ростом максимумів від решітки оксиду цинку і відповідним зростанням концентрації кисню приблизно до 39 ат.% (рис. 5.6 б). У цьому разі уже на першому етапі окиснення на рентгенограмах присутні дифракційні максимуми від Zn і ZnO, а концентрація кисню становить ~ 27 ат. % (вставка на рис. 5.6 в).

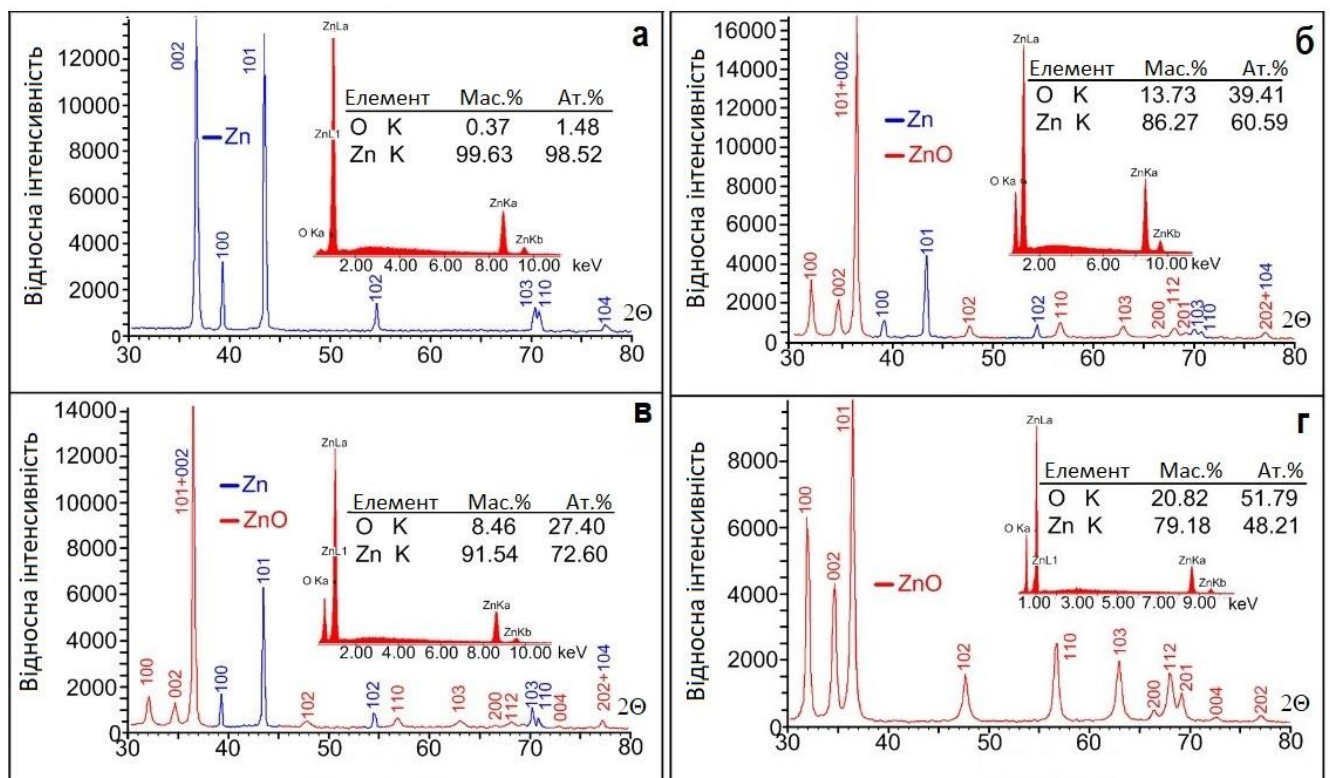


Рис. 5.6. Характерні рентгенівські дифрактограми і енергодисперсійні рентгенівські спектри від зразків, структура яких представлена на рис. 5.3

У повністю окиснених зразках концентрація кисню має приблизно стехіометричне значення, а на рентгенограмах усі дифракційні максимуми належать гексагональній решітці ZnO (рис. 5.6 г). Прискорений розігрів наносистем цинку в атмосфері повітря із середньою швидкістю $16\div 21$ град./с проводився швидким введенням зразків у розігріту до 623 K область трубки. У цьому випадку під час окиснення тонких ниток ($\sim 60\div 120$ нм) у процесі їх витримки протягом 3 годин за температури 623 K, відбувалося формування наростів округлої форми, а морфологія окиснених зразків більшою мірою відповідала вихідній морфології неокисненого цинку. Зазначена відповідність обумовлена, можливо, швидким окисненням безпосередньо поверхні ниток, що запобігає розвитку дифузійних процесів.

Зазначені вище зміни структурно-морфологічних характеристик збігаються зі змінами, що спостерігаються під час окиснення наносистем із більш товстими (~ 250 нм) нитками. Так, за повільного розігріву більш товстих ниток зі швидкістю 0,35 град./с до температури 623 K та їх подальшій витримці за цих температурних умов протягом 3-х годин, формується значна кількість наростів (рис. 5.7 б). Поряд із цим збільшення швидкості розігріву до $16\div 21$ град/с і незмінність всіх інших параметрів подальшого окиснення визначають формування наносистем ZnO, морфологія яких найближче відповідає морфології вихідних зразків (рис. 5.7 в).

У цьому випадку на гладкій поверхні цинку спостерігається зростання окремих кристалів ZnO (вставка на рис. 5.7 в) Слід також зазначити, що вже на початковому етапі окиснення за умов прискореного розігріву на рентгенограмах з'являються максимуми від гексагональної решітки параметри якої збігаються з параметрами решітки оксиду цинку.

На завершальному етапі досліджень процесів окиснення були отримані спектри фотолюмінесценції наносистем ZnO. Результати зазначених досліджень вказують на наявність відносно вузьких піків в ультрафіолетовому (УФ) діапазоні з довжиною хвилі ~ 374 нм і широких у зеленому діапазоні ~ 510 нм (рис. 5.8).

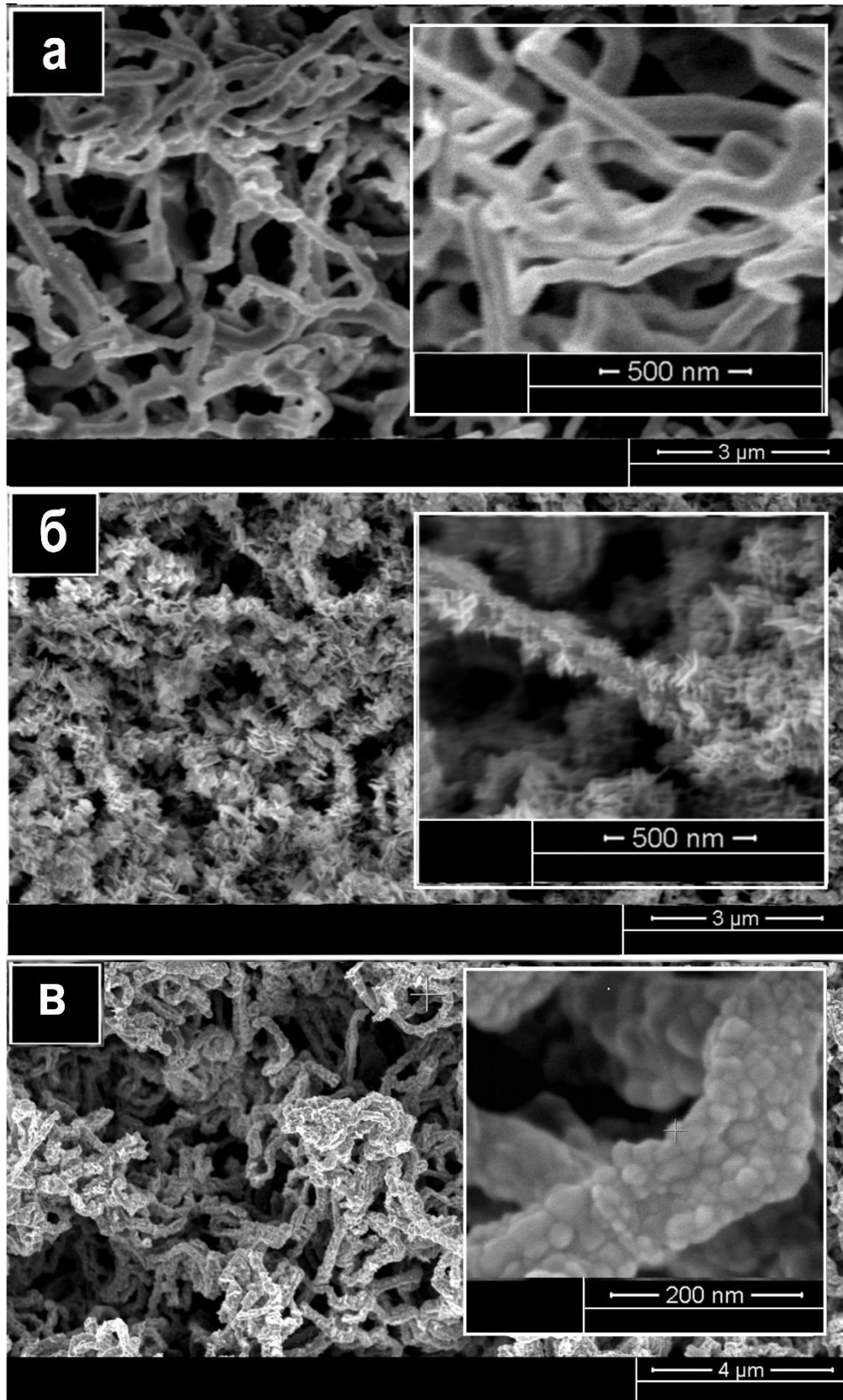


Рис. 5.7. Закономірності зміни морфології наносистем Zn з відносно товстими нитками (~ 250 нм) під час їх окиснення в процесі повільного (б) і швидкого (в) розігріву (а – морфологія вихідних наносистем Zn)

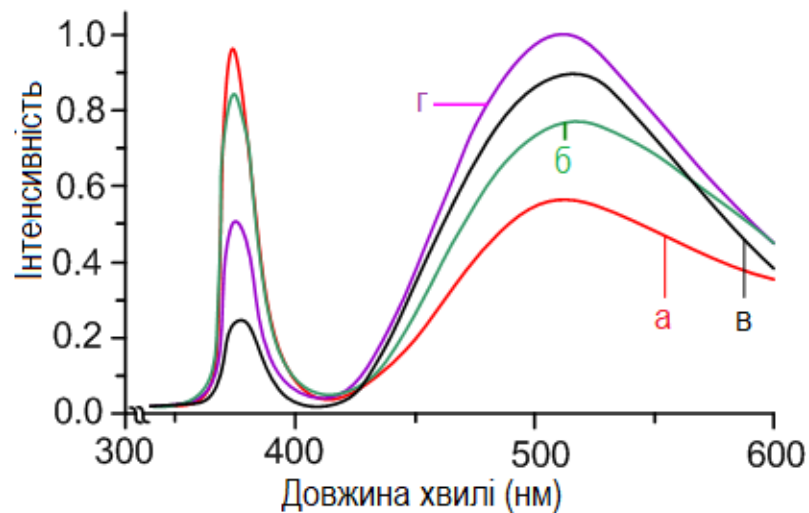


Рис. 5.8. Спектри фотолюмінесценції наноструктур ZnO (а – спектр наноструктури, представленої на рис. 5.7 б; б – спектр наноструктури, представленої на рис. 5.3 г; в – спектр наноструктури, представленої на рис. 5.3 в; г – спектр наноструктури, представленої на рис. 5.7 в)

Слід зазначити, що співвідношення піків УФ і зеленого діапазонів значною мірою залежать від режимів розігріву зразків. Так більш виражені УФ піки (рис. 5.8 а, б) характерні для повністю окиснених зразків у випадку їх початкового розігріву з малою швидкістю. Структура таких зразків представлена на рис. 5.3 в і рис. 5.7 б. Характерною особливістю даних наноструктур є найбільш розвинена на поверхні ниток система наростів. Оскільки ультра-фіолетова область спектра визначається екситонною рекомбінацією, можна говорити про те, що в системі наростів міститься відносно менше структурних дефектів.

5.2. Особливості зарядопереносу в фрактально-перколяційних наносистемах ZnO, ZnO/CuO і ZnO/NiO та їх газосенсорні властивості

5.2.1. Фізичні основи зарядопереносу в фрактально-перколяційних наносистемах ZnO

Розглянемо структурні елементи фрактально-перколяційної наносистеми з точки зору зарядопереносу. Для цього були досліджені наносистеми ZnO з

середніми діаметрами нанониток приблизно $80 \div 110$ нм. Дослідження залежностей струм-напруга або ВАХ в усіх наведених нижче прикладах проводилося наступним чином. Після зміни умов, у яких знаходиться наносистема (температура, тиск навколишньої повітряної атмосфери, наявність або відсутність відновлювальних газів) відбувався вимір кількох безперервних циклів ВАХ, причому ці вимірювання проводилися за однакових швидкостей зміни напруги і закінчувалися за умови збігу ВАХ останнього циклу з попереднім. ВАХ останнього циклу і характеризувала зарядоперенос системи після всіх змін у наносистемах.

Перш за все, були досліджені ВАХ наносистем ZnO в атмосфері повітря за температури 623 К і варіюванні швидкості зміни напруги від 13,5 до 107 мВ/с. Для реалізації омичних контактів та з метою забезпечення їх стійкості до процесів окиснення, попередньо на підкладки з лабораторного скла наносилися контактні площадки на основі ІТО-шарів. Для вивчення зарядопереносу, до ІТО шарів притискалися золоті контакти. Відстань між контактними площадками становила величину 1,5 мм. Як впливає з рис. 5.9 а, за будь-яких швидкостей зміни напруги w , ВАХ характеризуються добре вираженим гістерезисом, а також зростанням значення струму під час збільшення швидкості зміни напруги. Поряд із цим зниження швидкості зміни напруги призводить до появи на ВАХ максимумів (рис. 5.9 а).

На рис. 5.9 б представлено характерну ВАХ у вакуумі $\sim 1,5$ Па за температури 623 К. У цьому випадку швидкість зміни напруги складала 54 мВ/с. Порівнюючи ВАХ в атмосфері повітря і у вакуумі за однакових швидкостей зміни напруги, можна зробити висновок про те, що за умов вакууму гістерезис менш виражений. Крім цього, у випадку вакууму, відбувається закономірне підвищення струмів приблизно на три порядки через десорбцію кисню. Пояснити викладені вище закономірності залежності струм-напруга можна виходячи з представлення наносистем ZnO у вигляді складно з'єднаних між собою RC-ланцюгів.

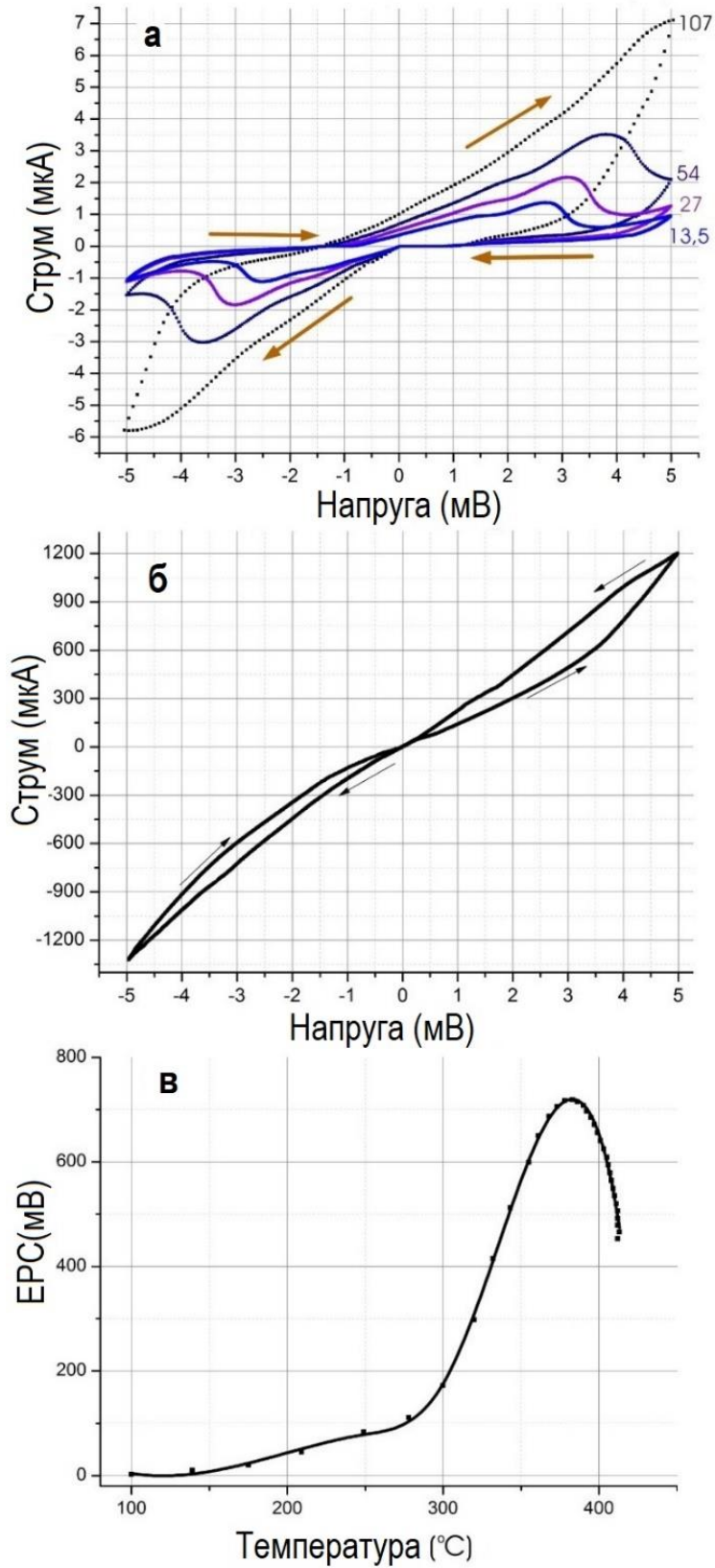


Рис. 5.9. Вольт-амперні характеристики наносистеми ZnO (а – в атмосфері повітря за різних швидкостей зміни напруги і температури 623 К; б – ВАХ у вакуумі за температури 623 К; в – залежність ЕРС від температури)

Моделльні уявлення, що пояснюють утворення ємності під час поступового збільшення адсорбованого кисню на поверхні ниток показані на рис. 5.10. У випадку малої поверхневої концентрації кисню, або великої концентрації відновлюваного газу, відповідно, мале значення ДТЕ підвищує опір нитки і не призводить до утворення діелектричного прошарку. За деякої критичної концентрації адсорбованого кисню, ДТЕ перекриває напівпровідниковий канал протікання струму, що приводить до появи мікро-конденсатора, який підключений до наносистеми за допомогою опорів R_1 (рис. 5.10 б). Для якісного розуміння змін залежностей струм-напруга за різних значень швидкості зміни напруги, можна скористатися добре відомим виразом (5.1), який визначає зміну струму I за час t , що проходить через ланцюг з ємністю C і опором R .

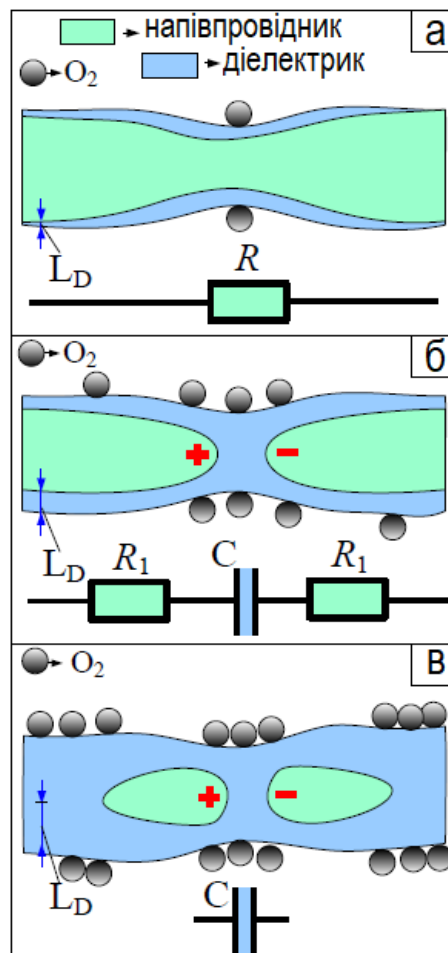


Рис. 5.10. Варіанти стану нанониток, що містять різну кількість кисню адсорбованого на їх поверхні (L_D – товщина шару дебаєвського екранування)

$$I = \frac{U}{R} \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \quad (5.1)$$

Використовуючи співвідношення (5.1) можна зробити висновок про те, що в початковий момент часу підключення напруги U спостерігаються високі струми зарядки конденсатора. Потім після закінчення часу $t = RC$ відбувається зарядка конденсатору до 63% і подальший повільний спад струму до повної зарядки. Отже, під час підвищення R і C , швидкість спаду струму сповільнюється. Можна припустити, що у випадку об'єднання RC -ланцюгів окремих ділянок наносистеми, формуються ланцюги з еквівалентними інтегральними $R_{\alpha}C_{\alpha}$ -характеристиками. У цьому разі можна припустити, що для різних ланцюгів із інтегральними характеристиками виконується нерівність $R_{\alpha 1}C_{\alpha 1} \gg R_{\alpha 2}C_{\alpha 2} \gg \dots \gg R_{\alpha n}C_{\alpha n}$. Тоді, без урахування контактних процесів, еквівалентну електричну схему наносистем можна представити у вигляді паралельно з'єднаних різних $R_{\alpha i}C_{\alpha i}$ -ланцюгів (рис. 5.11). У цьому випадку, згідно до спрощеної еквівалентної схеми (рис. 5.11), залежність струм-напруга буде визначатися співвідношенням 5.2.

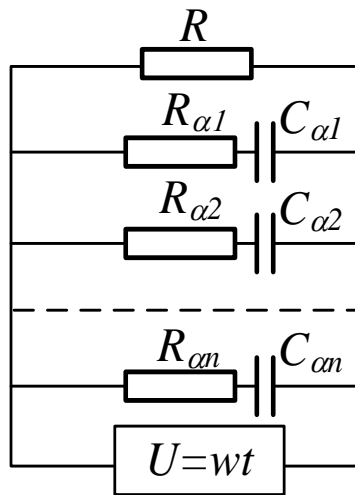


Рис. 5.11. Схематичне представлення еквівалентних ланцюгів у наносистемах ZnO без урахування процесів на контактах

$$I = wt \left[\sum_{i=1}^n \frac{1}{R_{\alpha i}} \exp\left(-\frac{U}{wR_{\alpha i}C_{\alpha i}}\right) + \frac{1}{R} \right], \quad (5.2)$$

тут $U = wt$;

w – швидкість зміни напруги;

n – кількість $R_{ai}C_{ai}$ -ланцюгів;

w/R – визначає струм в ланцюзі, без конденсаторів.

Із співвідношення (5.2) можна зробити висновок про те, що за великих значень w , будуть одночасно підтримуватися відносно великі струми зарядки у всіх $R_{ai}C_{ai}$ -ланцюгах. Поряд із цим, малі значення w приведуть до повної зарядки конденсаторів у ланцюгах спочатку з малими, а потім послідовно все більшими значеннями $R_{ai}C_{ai}$. З цієї причини після зарядки конденсаторів у першому $R_{a1}C_{a1}$ -ланцюгу і у випадку неповної зарядки конденсаторів у другому $R_{a2}C_{a2}$ -ланцюгу слід очікувати зниження загального струму, що проходить через наносистему. Цим можна пояснити відмінність залежностей струм-напруга за великих і малих значень w , а також наявність характерних мінімумів та максимумів (рис. 5.9 а).

Підтвердженням наявності мікроконденсаторів можуть також слугувати представлені на рис. 5.12 графіки залежності струму від часу зростання напруги з деякою постійною швидкістю, що розраховані на основі виразу 5.2 для одного кластера з RC -ланцюгом, тобто за $n = 1$. У цьому випадку був використаний варіант співвідношення

$$I = 12t \cdot \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) + 0,5t \quad (5.3)$$

за різних значень параметру RC . Слід зазначити, що змінюючи постійні величини в виразі (5.3) можна отримати сімейство графіків, спільною характеристикою яких є наявність характерних максимумів та мінімумів. У цьому разі під час зменшення ємності мікро-конденсаторів, характерні максимуми і мінімуми зникають. Такі особливості ВАХ у подальшому були повністю підтверджені експериментально (рис. 5.19, 5.20, 5.21, 5.29 і 5.31), що вказує на відповідність зарядядопереносу в фрактально-перколяційних наносистемах ZnO системі взаємо-з'єднаних між собою RC -ланцюгів.

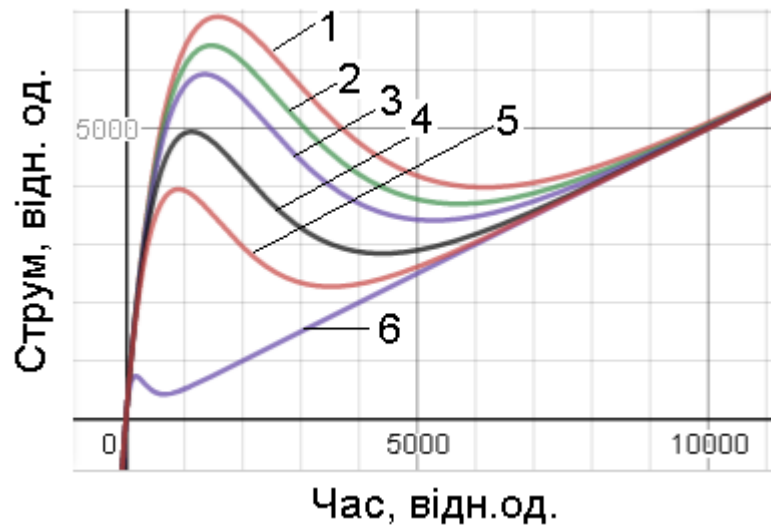


Рис. 5.12. Теоретично розрахований графік залежності струму від часу зміни напруги за різних значень параметру RC (1 – $RC = 1400$; 2 – $RC = 1300$; 3 – $RC = 1200$; 4 – $RC = 1100$; 5 – $RC = 800$; 6 – $RC = 150$)

Слід звернути увагу ще на один важливий висновок, що слідує з (5.3). На залежність струм-напруга впливає початковий стан системи, який визначається відсутністю або наявністю заряду на конденсаторах. Також на залежність струм-напруга впливає швидкість зміни напруги, ємність конденсаторів, опір різних частин наносистеми. Таким чином залежність струм-напруга несе в собі інформацію про опір наносистеми та її ємнісні характеристики. Оскільки основне завдання газових сенсорів полягає в отриманні розширеної кількості інформації під час дії на наносистему різними реагентами, можна говорити про те, що найбільш оптимізованим і дешевим варіантом вирішення цієї проблеми є вимірювання циклів ВАХ за незмінності ω до їх повного співпадання.

Присутність гістерезису також пояснюється процесами зарядки і розрядки конденсаторних систем. Так під час зниження напруги, струми розрядки конденсаторних систем будуть протилежні струмам, обумовленим зовнішньою напругою U . Отже, в області переходу до зниження напруги відбудеться прискорене падіння струму, що виключає збіг залежностей струм-напруга у разі зростання та зменшення напруги. Очевидно, що під час нагрівання наносистем у вакуумі, відбувається десорбція кисню, що призводить до зниження кількості RC -

ланцюгів. Отже, зниження гістерезису під час вимірювання залежностей струм-напруга в вакуумі $\sim 1,4$ Па (рис. 5.9 б) є цілком закономірним процесом.

На рис. 5.10 в представлена модель стану нанонитки з великою кількістю адсорбованого на її поверхні кисню. У цьому разі збіднення носіями досить довгої нитки або велика ДТЕ визначають відключення заряджених конденсаторів від інших частин наносистем. Подібне відключення можна реалізувати якщо до наносистеми, що знаходиться в вакуумі за підвищеної температури підвести зовнішню напругу, а потім поступово підвищувати тиск до атмосферного і знижувати температуру до кімнатної. У цьому випадку за рахунок адсорбції кисню і виникнення *RC*-ланцюгів, буде спостерігатися зарядка конденсаторів і їх подальша консервація. Розконсервувати заряджені конденсатори можна нагріванням наносистеми в вакуумі до підвищених температур. Під час нагріву наносистем буде звільнитися ЕРС заряджених конденсаторів. Значення цієї ЕРС залежно від температури розігріву представлено на рис. 5.9 в. Проміжок часу між консервацією та розконсервацією заряджених мікроконденсаторів становив 6 днів. У цьому випадку можна говорити про те, що наносистеми мають елементи пам'яті.

5.2.2. Зміна провідності наносистем ZnO із різною морфологією при наявності в повітрі H₂

Дослідження газових сенсорів на основі наносистем ZnO були проведені з використанням пристрою, що наведений на рис. 2.7. У цьому випадку в якості матеріалів для електродів було використано Au. Температура датчика контролювалася за допомогою нагрівальної котушки постійного струму з регульованим джерелом живлення. У даному дослідженні температура виміру сенсорних властивостей становила 423÷523 К. Температура визначалася за допомогою Ni-Cr термопар у контакті з поверхнею сенсора. Тести газового сенсора проводилися за різних швидкостей потоку H₂: 150 см³/с, 100 см³/с, 50 см³/с і 25 см³/с. Водень високої чистоти був введений в потік повітря безпосередньо через датчик потоку. Швидкості потоку газу регулювали шляхом контролерів масової

витрати. Властивості газового сенсору були протестовані за допомогою вимірювання опору шару ZnO між електродами. Виміри проводилися кожну мілісекунду.

Вихідні різні за морфологією конденсати ZnO були отримані в різних зонах змін таких технологічних параметрів як тиск робочого газу (аргону) P_{Ar} та потужності розряду P_w (розділ 3.2). Структура окиснених конденсатів Zn зони 1, представлена на рис. 5.1 б, складається з нанониток, які мають найменшу товщину ($\sim 70\div 140$ нм). Під час переходу від технологічних параметрів зони 1 до технологічних параметрів зони 2, відбувається підвищення пересичення, внаслідок чого спостерігається потовщення нанониток ZnO до величини 250 нм (рис. 5.1). У цьому разі, в процесі окиснення конденсатів зони 2 також спостерігається випаровування найбільш тонких ниток. Порівняно підвищені пересичення в зоні 3 відповідають утворенню об'ємних кристалів (рис 5.1 е). Такі структури формуються за $P_{Ar} = 12$ Па і $P_w = 10$ Вт. У цьому випадку структура конденсатів зони 3 після окиснення не зазнає суттєвих змін. Наносистеми ZnO, що отримані в зазначених трьох зонах мають близький до стехіометричного елементний склад, а також відповідну до оксиду цинку кристалічну решітку.

У роботі був досліджений відгук сенсора на основі ZnO по відношенню до H_2 залежно від морфології активного шару шляхом вимірювання опору за умови постійної температури. Зразки були випробувані за температур 423 К, 453 К і 498 К. На першому етапі водень в проточному варіанті напускався в камеру в відповідному процентному співвідношенні, що призводило до збільшення опору шару ZnO. Коли опір досягав рівня насичення, напуск водню припинявся і в подальшому пропускалося чисте повітря в проточному варіанті. У цьому випадку опір повертається до початкового значення. Дані відгуку газового датчика були розраховані на підставі рівняння 5.4. Експериментально було встановлено, що з підвищенням температури дослідження сенсорних властивостей спостерігається закономірне зростання відгуку і часу відновлення.

$$S = \left(\frac{R_q - R_a}{R_a} \right) \times 100\%, \quad (5.4)$$

де R_q і R_a – опір датчика ZnO за наявності в повітрі H_2 і без (відповідно).

Така поведінка була досліджена для різних концентрацій водню. На рис. 5.13 наведені відгуки сенсорного матеріалу до водню у концентраціях 1667 ppm, 2500 ppm і 3000 ppm у повітрі для трьох зразків ZnO. Із наведених на рис. 5.13 експериментальних результатів можна зробити висновок про те, що відгук датчика зростає зі збільшенням концентрації газу H_2 . Найбільш високий відгук виявлений для зразка, отриманого за технологічних параметрів експерименту, що відповідають першій зоні. Це пояснюється високим значенням відношення площі поверхні нанониток до їх об'єму. Разом із тим, у разі переходу від структури, отриманої в зоні 1, до структури зони 3 час відновлення зменшується.

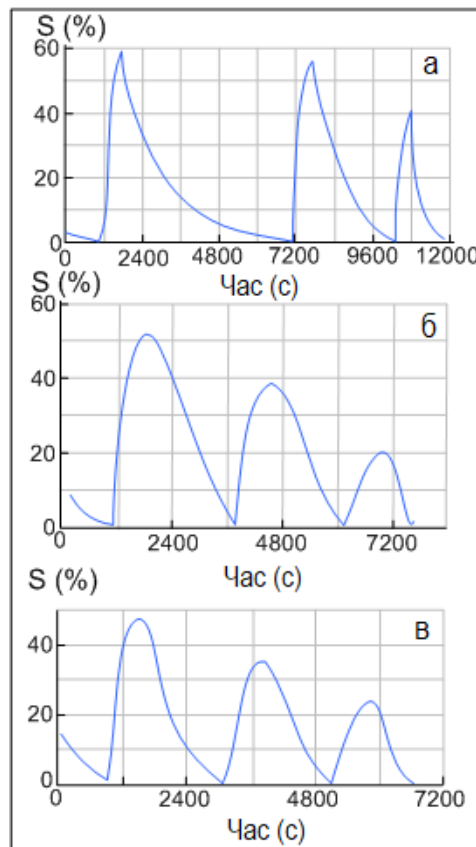


Рис. 5.13 – Відгуки сенсора до водню за концентрації 1667 ppm, 2500 ppm та 3000 ppm в повітрі (а – зразок зони 1; б – зразок зони 2; в – зразок зони 3)

5.2.3. Отримання та сенсорні властивості наносистем ZnO та ZnO/CuO при різних тисках атмосфери повітря та при наявності в ньому CO₂, LPG, CH₄, C₂H₅OH і LPG+CO₂

Для отримання конденсатів оксиду міді були використані зворотні дифузійні потоки розпиленої речовини. Зазначена методика викладена в розділі 2.2 (пристрій рис. 2.3). Такий підхід дозволив проводити процес конденсації за умов, наближених до термодинамічної рівноваги. Усі експерименти по отриманню плівок оксидів міді проводилися реактивним методом за умови використання суміші робочого газу з пропорцією 30% O₂+70% Ar. Перша серія отримання конденсатів CuO проводилася за умови тиску робочого газу ~ 4 Па та за температури ростової поверхні ~348 К. Результати ПЕМ досліджень показані на рис. 5.14. Наведене зображення структури конденсатів свідчить про їх приналежність до дрібнодисперсного полікристалу з розмірами зерен ~2÷5 нм. Отримані плівки напівпрозорі і мають світло коричневий колір. Міжплощинні відстані, отримані на основі електроннограми рис. 5.14 представлені у таблиці 5.1. У разі підвищення температури ростової поверхні до 623 К та збереженні незмінними всіх інших технологічних параметрів попереднього експерименту, були отримані конденсати CuO, мікроструктура яких наведена на рис. 5.15.

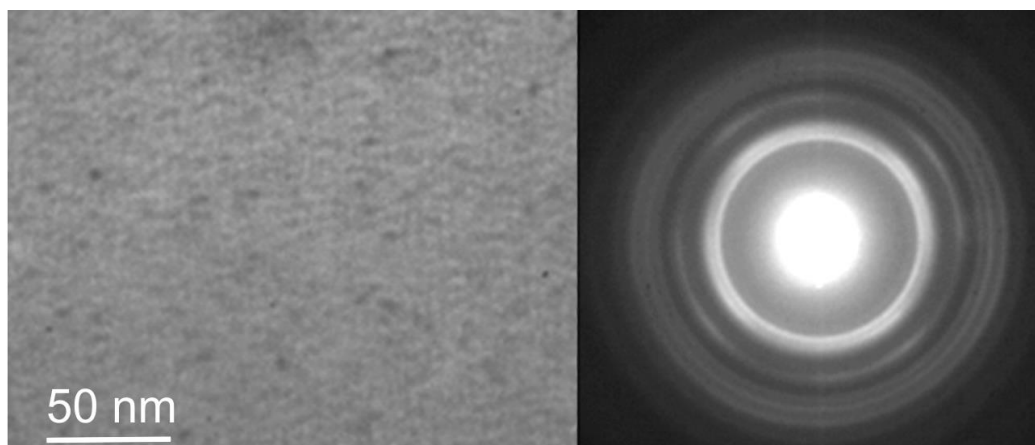


Рис. 5.14. Структура конденсатів CuO та відповідна електроннограма

Порівнявши експериментальні дані з табличними значеннями, було виявлено, що на відміну від зразків, отриманих за низьких температур, у цьому випадку утворився оксид міді, в якому присутня суміш моноклінної і ГЦК решіток $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}$ (табл. 5.2). Слід зазначити, що поява додаткового дифракційного максимуму з індексами 110 визначається специфічним розміщенням атомів в елементарній комірці. Аналізуючи зображення мікроструктури, наведеної на рис. 5.15, можна говорити про те, що підвищення температури ростової поверхні до 623 К призводить до збільшення розмірів окремих зерен приблизно до 25 нм. Про суттєве збільшення розмірів зерен також свідчать більш чіткі лінії електроннограми, розрахунки якої вказують на присутність моноклінної кристалічної ґратки CuO (табл. 5.2).

Табл. 5.1. Розрахункові міжплощинні відстані, отримані на основі електроннограми, представленої на рис. 5.14

hkl	Табличні дані, CuO			Експериментальні дані, CuO		
	d_{hkl}^0	$J, \%$	ґратка	d_{hkl}	$J, \%$	ґратка
$\bar{1}11$	0,2526	100	моноклінна	0,256	100	моноклінна
111	0,2315	100	моноклінна	0,225	98	моноклінна
$\bar{2}02$	0,1853	20	моноклінна	0,190	19	моноклінна
$\bar{3}10$	0,1412	20	моноклінна	0,145	19	моноклінна
220	0,1371	20	моноклінна	0,136	20	моноклінна
222	0,1258	10	моноклінна	0,129	8	моноклінна

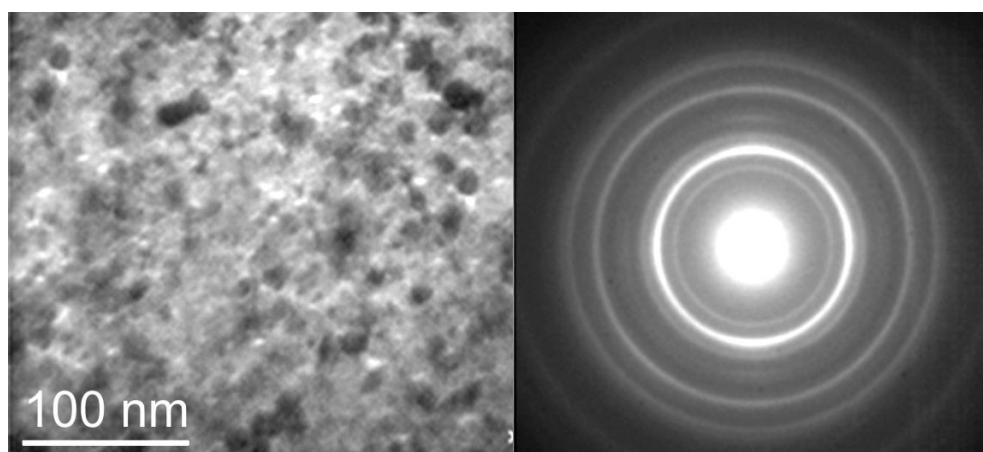


Рис. 5.15. Структура конденсатів $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}$, отриманих за температури 623 К, та відповідна електроннограма

Отримання наносистем оксиду цинку проводилося в два етапи. Особливості зазначених етапів викладені в розд. 3.2 і 5.1. Результати ПЕМ-досліджень наносистем цинку підтверджують наявність ГЦУ решітки з параметрами, що відповідають Zn ($a = 0,266$ нм, $c = 0,495$ нм) (рис. 5.16 б). Поряд із цим, ПЕМ-дослідження з високою роздільною здатністю показали, що частини прямих нанониток мають монокристалічну будову (рис. 5.16 а), а викривлені нитки полікристалічні.

Табл. 5.2. Розрахункові міжплощинні відстані, отримані на основі електронограми, представленої на рис. 5.15

hkl	Табличні дані, CuO ₂ +CuO				Експериментальні дані, CuO ₂ +CuO			
	d_{hkl}^0	$J, \%$	гратка		d_{hkl}	$J, \%$	гратка	
110	0,3000	20	куб.		0,296	18	куб.	
111	0,2452	100	куб.		0,250	100	куб.	
200	0,2121	31	куб.		0,214	25	куб.	
$\bar{2}02$	0,1853			МОНОКЛ.	0,187			МОНОКЛ.
220	0,1510	44	куб.		0,165	45	куб.	
311	0,1282	31	куб.		0,130	33	куб.	

Прискорений початковий розігрів наносистем цинку в атмосфері повітря зі середньою швидкістю $\sim 16 \div 21$ К/с і подальше окиснення отриманих наносистем цинку за температури 623 К протягом трьох годин призводить до формування наносистем ZnO з незначними округлими наростами (рис. 5.17 а). У цьому разі морфологічні характеристики окиснених зразків значною мірою відповідали вихідній морфології не окисненого цинку. Разом із тим співставлення морфологічних характеристик до і після окиснення говорить про те, що значна кількість найбільш тонких нанониток під час їх швидкого початкового розігріву випаровується. На третьому заключному етапі отримання наносистем ZnO/CuO

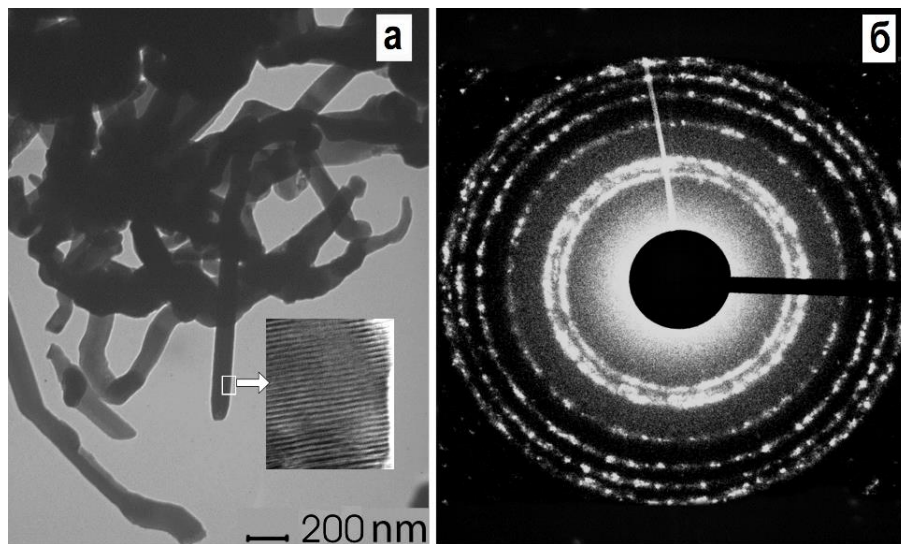


Рис. 5.16. Структура конденсатів Zn та відповідна електронограма

протягом 0,5 год за температури 473 К були нанесені реактивним магнетронним розпиленням плівки CuO. Морфологія наносистеми ZnO/CuO представлена на рис. 5.17 б.

Спочатку розглянемо особливості зарядопереносу в системах ZnO/CuO за різних тисків атмосфери повітря. Як і у випадку наносистем ZnO, дослідження зарядопереносу в наносистемах ZnO/CuO проводилися за температури 623 К. Перш за все був встановлений вплив тиску атмосфери повітря на ВАХ. На рис. 5.18 представлені графіки таких ВАХ за швидкостей зміни напруги 13,5 мВ/с і тисках повітряної атмосфери 650 Па, 240 Па, 100 Па, 5 Па і 3,4 Па. Аналізуючи представлені на рис. 5.18 графіки можна зробити висновок про майже відсутній гістерезис, про підвищення струму під час зниження тиску, а також про добре виражену несиметричність графіків відносно початку координат. Зазначені зміни можна пояснити тим, що у випадку зниження тиску за умов підвищеної температури відбувається десорбція кисню, що призводить до зменшення кількості мікро-конденсаторів та їх сумарної ємності. Дослідження залежностей струм-напруга наносистем ZnO/CuO у повітрі за умов атмосферного тиску вказують на суттєве зниження (на два порядки) струму по відношенню до струму в вакуумних умовах. Слід зазначити, що таке зниження приблизно на один порядок менше, ніж для наносистем ZnO.

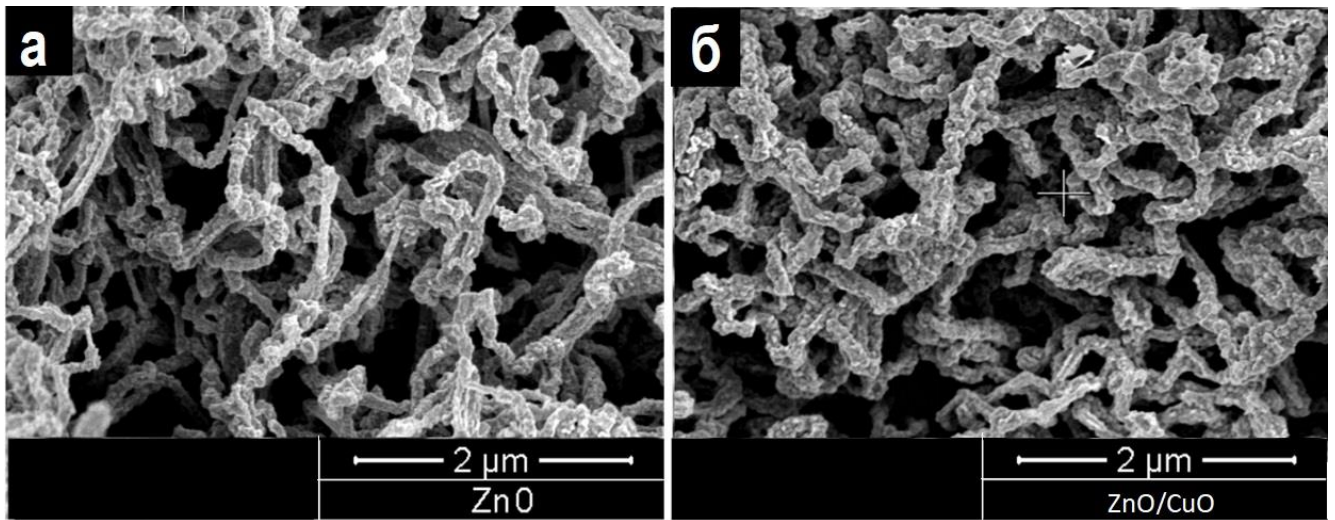


Рис. 5.17. Структурно-морфологічні характеристики наносистеми ZnO (а – після окиснення вихідних конденсатів цинку; б – наносистеми ZnO/CuO)

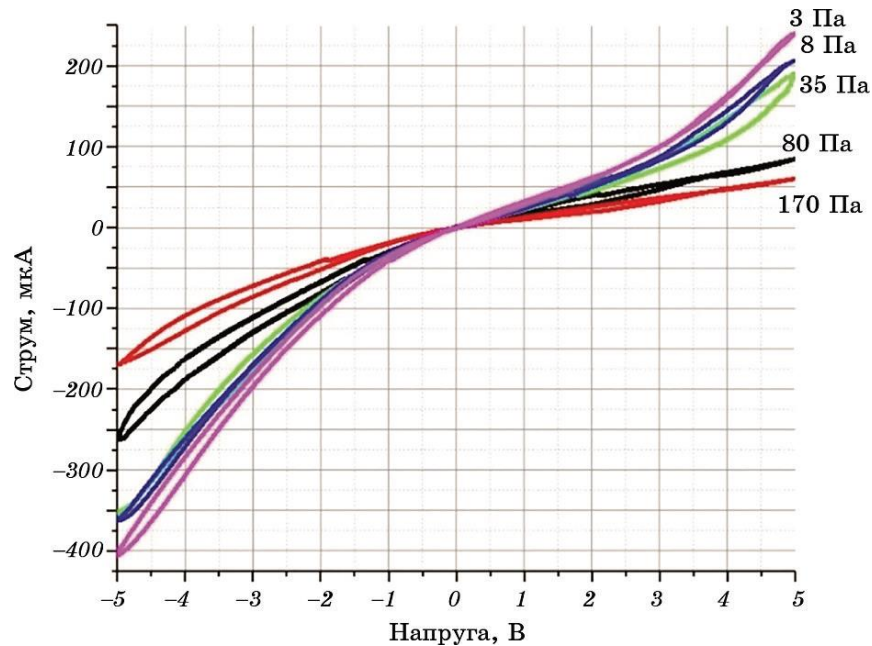


Рис. 5.18. ВАХ наносистем ZnO/CuO за температури 623 К та за різних тисків повітряної атмосфери

Для перевірки впливу різних реагентів на характер ВАХ був вивчений зарядоперенос за наявності в атмосфері повітря різних концентрацій таких газових реагентів в атмосфері повітря, як CO_2 , LPG і суміші LPG+ CO_2 . У цьому разі концентрації зазначених реагентів підбиралися на підставі умови, за якої відбувалася приблизно однакова зміна загального опору за температури 623 К.

Сенсорні характеристики наносистем ZnO/CuO на підставі напруг тільки однієї полярності представлені на рис. 5.19 а. Аналізуючи представлені експериментальні результати можна зробити важливий висновок про те, що форма ВАХ залежить не тільки від концентрації реагентів. На рисунку 5.19 добре видна зміна форми ВАХ під час переходу від CO₂ до LPG і в подальшому до LPG+CO₂. Можна припустити, що різні реагенти можуть з різною ймовірністю взаємодіяти з киснем, адсорбованим на різних активних центрах.

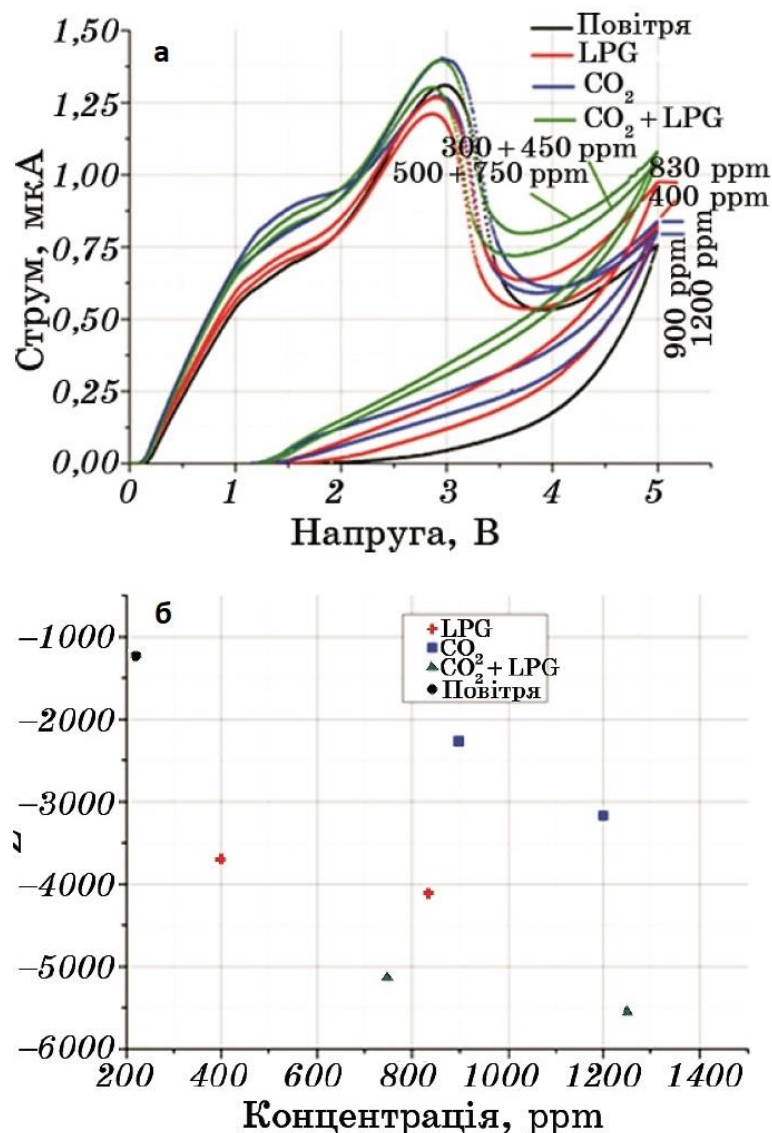


Рис. 5.19. Сенсорні характеристики наносистем ZnO/CuO (а – ВАХ за атмосферного тиску та наявності в повітрі CO₂, LPG і LPG+CO₂ з різними концентраціями; б – параметри Z, відповідні до отриманих залежностей)

Таким чином, різним відновлювальним газам будуть відповідати різні за формою ВАХ. Отже, ВАХ у цифровому варіанті можуть представляти собою масиви чисел, в яких присутня інформація про наявність того чи іншого відновлювального газу, що є важливим кроком у підвищенні селективності сенсора та розпізнаванні реагенту. Для масивів пар чисел U_i, I_i можна визначити параметр Z за допомогою співвідношення (5.5), який є функцією кута нахилу елементів ВАХ та їх координат. У цьому випадку різниця двох складових у виразі (5.5) залежить від взаємного розташування елементів:

$$Z = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{I_{i+1} - I_i}{U_{i+1} - U_i} \right) I_i^2 - \left(\frac{I_{n+1-i} - I_{n-i}}{U_{n+1-i} - U_{n-i}} \right) U_{n-i}^2 \right] \quad (5.5)$$

Залежність Z від концентрацій CO_2 , LPG і LPG+ CO_2 (рис. 5.19 б) підтверджує висновок про те, що ВАХ несуть в собі інформацію про природу відновлювальних газів. Звертає на себе увагу не пропорційність струмів I_i на різних ділянках залежностей струм-напруга концентраціям CO_2 , LPG і LPG+ CO_2 . У зв'язку з цим можна припустити, що з підвищенням концентрації відновлювальних газів до зарядопереносу підключаються області наносистем з новими значеннями $R_{ai}C_{ai}$ і, відповідно, необхідними додатковими струмами зарядки.

Для перевірки впливу різних реагентів на характер ВАХ у подальшому був досліджений зарядоперенос за наявності в атмосфері повітря різних концентрацій метану та парів спирту. Сенсорні характеристики наносистем ZnO по відношенню до $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ та CH_4 на підставі ВАХ представлені на рис. 5.20 а. Аналізуючи представлені експериментальні результати можна зробити важливий висновок про те, що форма ВАХ залежить не тільки від концентрації реагентів. Як і в попередньому випадку, очевидна зміна форми ВАХ у разі переходу від CH_4 до $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Для масивів пар чисел U_i, I_i також був визначений параметр Z за допомогою співвідношення (5.5), який є функцією кута нахилу елементів залежностей струм-напруга та їх координат.

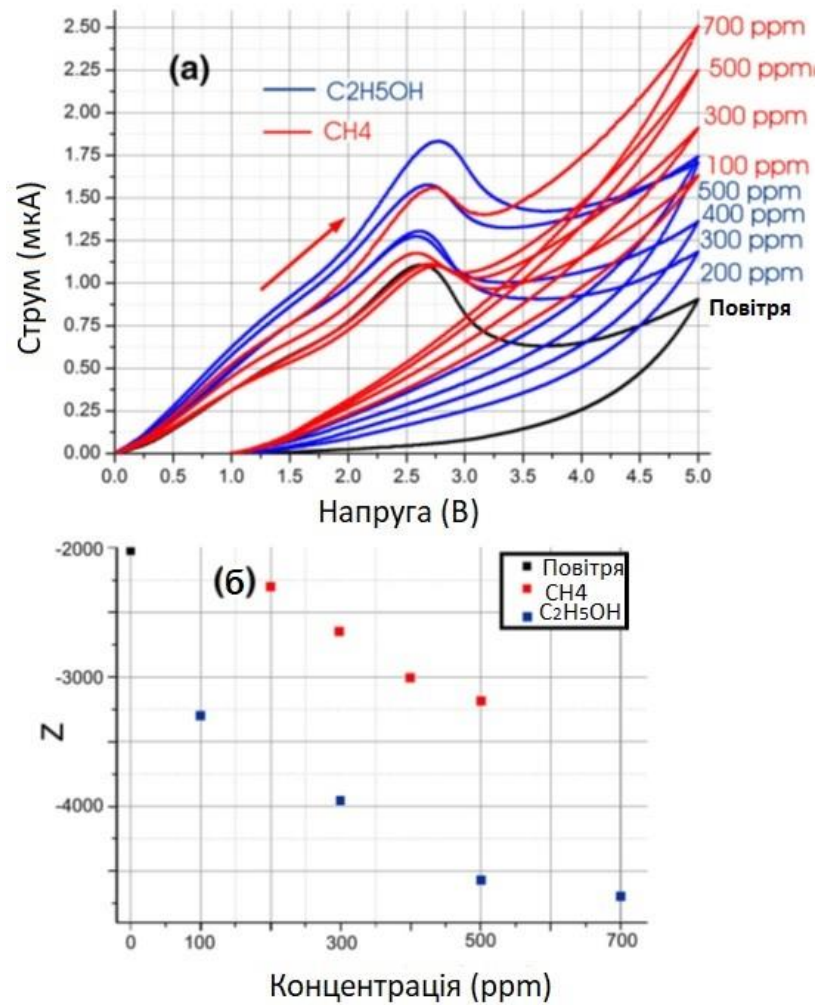


Рис. 5.20. Сенсорні характеристики наносистем ZnO (а – ВАХ наносистем ZnO; б – відповідні значення параметру Z)

Таким чином, представлена на рис. 5.20 б, залежність Z від концентрацій CH₄ і C₂H₅OH дозволяє говорити про можливість практичного розпізнавання різних газових реагентів за допомогою фрактально-перколяційних наносистем ZnO.

5.2.4. Дослідження ВАХ фрактально-перколяційних наносистем ZnO при наявності в атмосфері повітря LPG, ацетону або етанолу

Морфологія наносистем ZnO, що були використані для дослідження сенсорного відгуку по відношенню до різних концентрацій LPG, ацетону або етанолу у повітрі, представлена на рис. 5.17 а. Відповідні ВАХ наносистем ZnO представлені на рис. 5.21.

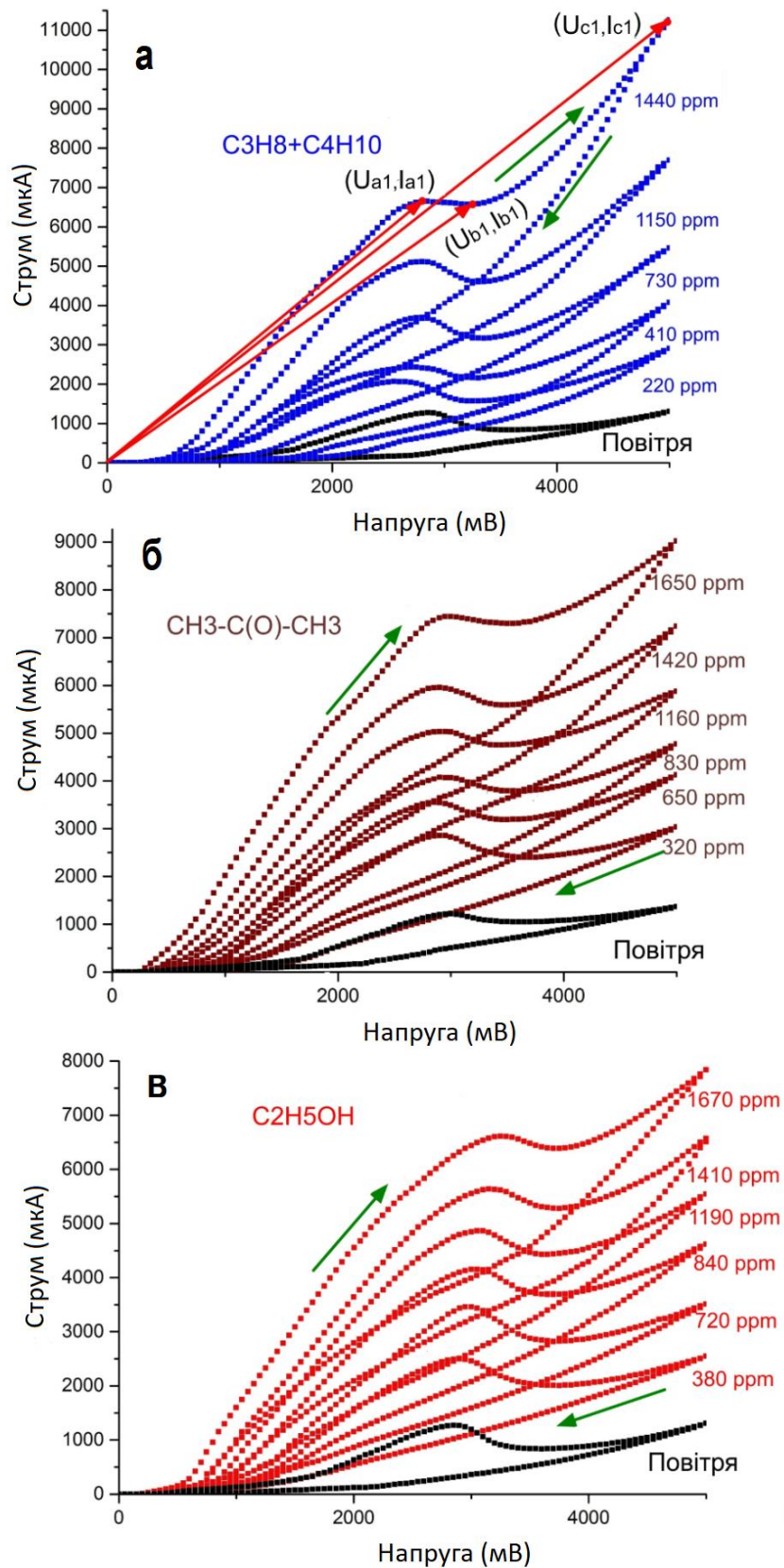


Рис. 5.21. ВАХ за наявності в повітрі різних концентрацій реагентів (а – $C_3H_8+C_4H_{10}$; б – $CH_3-C(O)-CH_3$; в – C_2H_5OH)

ВАХ були досліджені за швидкості зміни напруги 13,5 мВ/с при температурі 623 К і за атмосферного тиску. У разі підвищення концентрації зазначених реагентів в атмосфері повітря, відбувається підвищення струму що проходить через фрактально-перколяційні наносистеми ZnO (рис. 5.21). Цей факт свідчить про заміщення адсорбованого кисню молекулами реагентів та відповідне зменшення Дебаєвської товщини екранування. У цьому випадку, як і в попередніх експериментах спостерігається значний гістерезис, що підтверджує наявність в фрактально-перколяційних структурах системи мікроконденсаторів. Також слід зазначити, що на всіх ВАХ спостерігаються характерні мінімуми і максимуми з відповідними координатами (U_{c1}, I_{c1}) та (U_{a1}, I_{a1}) , (U_{b1}, I_{b1}) що визначають відповідні вектори (рис. 5.21 а). На основі аналізу ВАХ можна стверджувати про наявність найвищої чутливості до пропан-бутанової суміші $C_3H_8+C_4H_{10}$ і найнижчої для етанолу.

У цьому разі розпізнавання того чи іншого реагенту та його процентного вмісту в повітрі можна встановити за допомогою аналізу координат максимумів та мінімумів на ВАХ. Для цього були використані досить прості співвідношення що визначають координати точок X і Y :

$$\begin{aligned} X &= (U_{ai} + U_{bi} + U_{ci})/10, \\ Y &= (I_{ai} + I_{bi} + I_{ci})/1000. \end{aligned} \quad (5.6)$$

У свою чергу кожна із визначених точок із координатами X і Y буде відповідати концентрації та типу того чи іншого реагенту. Проведені за допомогою (5.6) розрахунки показали, що системи точок $Y(X)$ займають області, які взаємно не перекриваються (рис. 5.22). Цей факт свідчить про можливість визначати природу реагентів а також їх концентрацію в атмосфері повітря за допомогою числових масивів, отриманих під час дослідження ВАХ. З фізичної точки зору подібну селективність в роботі сенсорів на основі фрактально-перколяційних наносистем ZnO можна пояснити різною природою активних центрів які в свою чергу по різному адсорбують відновлювальні гази. Виходячи з цього під час взаємодії різних газів із різними поверхневими активними центрами, можуть утворюватися різні за

електропровідними характеристиками кластери, що, в кінцевому підсумку, і визначає різні за формою ВАХ.

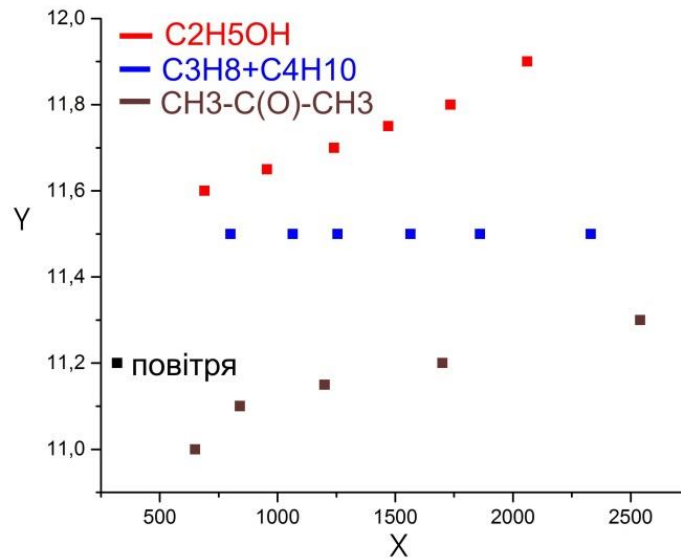


Рис. 5.22. Положення точок $Y(X)$ за наявності в повітрі різних концентрацій газів а також у чистому повітрі (а – $C_3H_8+C_4H_{10}$; б – $CH_3-C(O)-CH_3$; в – C_2H_5OH)

5.2.5. Отримання, структурно-морфологічні характеристики та сенсорні властивості фрактально-перколяційних наносистем на основі ZnO/NiO

Формування фрактально-перколяційних наносистем ZnO/NiO на підкладках з контактними площадками проводилось в три етапи. На першому з них методом конденсації в високочистому аргоні поблизу термодинамічної рівноваги формувались наносистеми цинку у вигляді тривимірної сітки. Заснована на самоорганізації стаціонарних малих пересичень методика дозволила отримати наносистеми цинку з необхідними і відтворюваними структурно-морфологічними характеристиками. Товщина нанониток цинку змінювалась в межах від 50 до 140 нм (рис. 5.23 а). На другому етапі наносистеми цинку окислювались в атмосфері повітря при температурі 623 К протягом трьох годин. У цьому разі використовувався початковий швидкий розігрів зразків ($\sim 16 \div 21$ град./с) до температури окиснення.

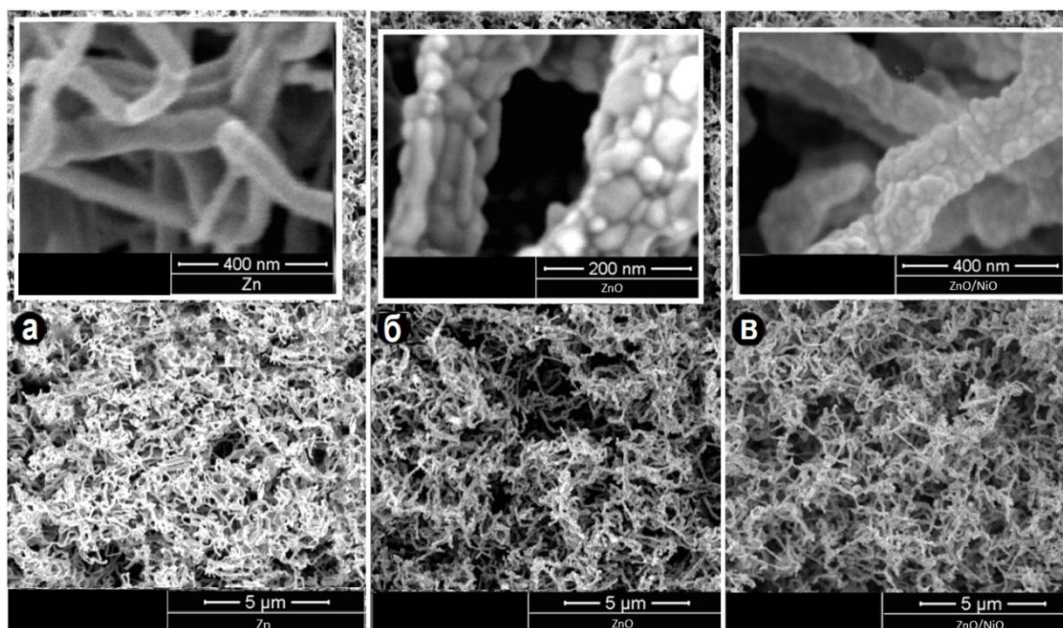


Рис. 5.23. Результати РЕМ-досліджень (а – поверхня наносистем цинку; б – оксид цинку; в – наносистеми ZnO/NiO)

У результаті окисних процесів утворюються нитки ZnO з добре вираженою полікристалічною будовою. (рис. 5.23 б). Слід також зазначити, що діаметр окремих нанониток, або їх окремих локальних ділянок, складає величину $\sim 80\div 140$ нм, що співставно з двома товщинами Дебаєвського екранування. Отже, під час хемосорбції кисню на тонких ділянках наносистеми ZnO, канали протікання струму будуть перекриватися і, навпаки, хемосорбція відновлювальних газів може відкривати канали протікання струму, що і є визначальною характеристикою фрактально-перколяційних систем.

На третьому заключному етапі спочатку були вивчені структура та фазовий склад плівок NiO, сконденсованих на відколи KCl за температури 473 К. У цьому випадку використовувався метод реактивного магнетронного розпилення нікелю в суміші аргону та кисню (Ar-70 %, O₂-30 %). Проведені ПЕМ дослідження отриманих конденсатів свідчать про те, що їх полікристалічна структура відноситься до α -NiO з тригональною сингонією просторових груп $R\bar{3}m$. Симетрія розташування дифракційних максимумів і відповідні їм міжплощинні відстані при електронографічних дослідженнях (рис. 5.24) практично збігаються з ГЦК ґраткою β -NiO просторової групи $Fm\bar{3}m$.

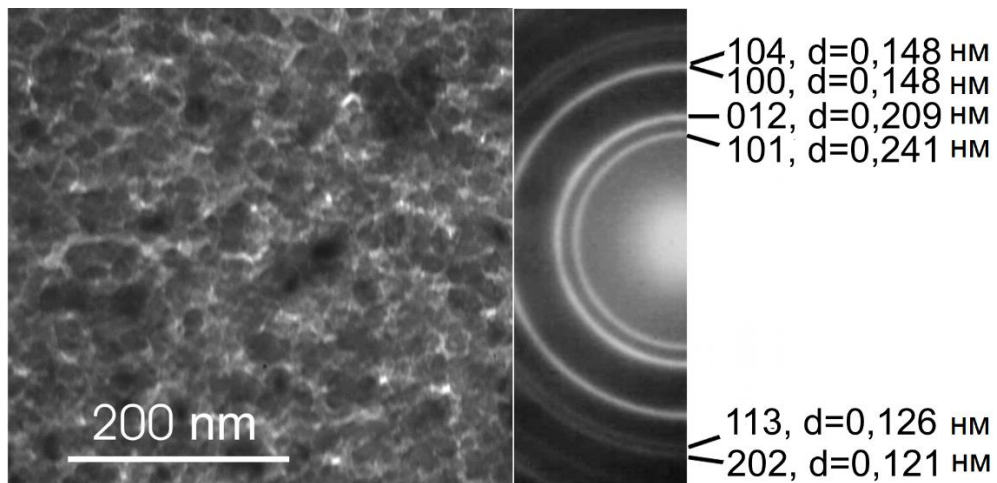


Рис. 5.24. Структура і електронограма плівки NiO

Але β -NiO переходить в стан α -NiO за температур менших ніж 525 К. Після цього на наносистему ZnO наносився шар NiO. Структура поверхні наносистеми після нанесення плівки NiO представлена на рис. 5.23 в. У цьому випадку максимальна товщина плівки оксиду нікелю на поверхневому шарі ZnO складала величину $\sim 40 \div 60$ нм. Оскільки шар ZnO мав відносно велику товщину (~ 2 мкм), під час переходу до більш глибоких ділянок оксиду цинку, товщина плівки NiO зменшувалась до гранично малого значення. Так як нанонитки ZnO орієнтовані під різними кутами до осаджуваного потоку NiO, а також різні області не поверхневих нанониток знаходились в області затемнення, розподіл товщини плівки NiO на нанонитках ZnO має неоднорідний характер.

Рентгено-фазовий аналіз наносистем ZnO/NiO свідчить про присутність лише ГЦУ-решітки, параметри якої співпадають з параметрами ZnO. У цьому разі дифракційні максимуми, що свідчать про присутність плівок NiO не виявлені, що пов'язано з їх малою товщиною. Поряд із цим, рентгенівський енерго-дисперсійний елементний аналіз наносистем свідчить про присутність Zn та Ni з необхідною для утворення оксидів концентрацією кисню (рис. 5.25). Отже, сформована фрактально-перколяційна наносистема ZnO/NiO представляє собою тривимірну

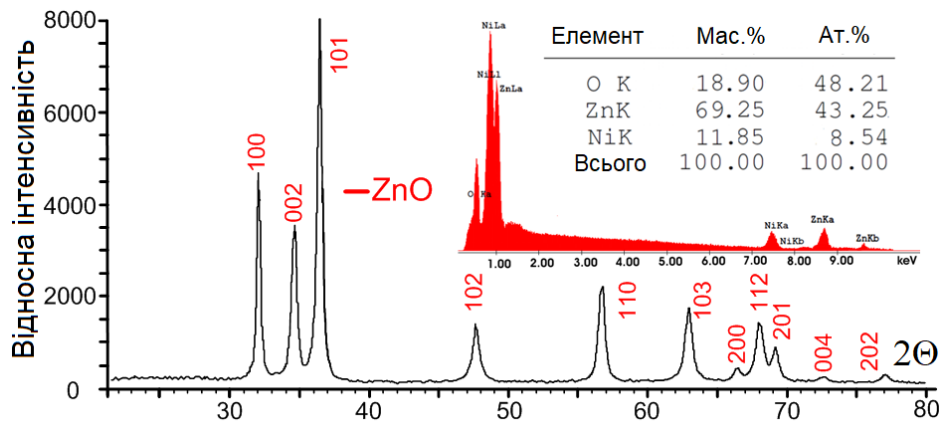


Рис. 5.25. Рентгенограма, а також спектр характеристичного рентгенівського випромінення і відповідний елементний склад наносистеми ZnO/NiO

сітку з неоднорідними структурно-морфологічними характеристиками та елементним складом. У цьому випадку варто очікувати утворення різних конфігурацій провідних кластерів під час впливу на систему різними газовими реагентами і оптичним випромінюванням.

Після встановлення температури наносистеми ZnO/NiO, тиску оточуючої атмосфери повітря, проводилось вимірювання декількох безперервних циклів ВАХ, причому ці виміри проводились за однакових швидкостей зміни напруги (54 мВ/с) і закінчувались за умови співпадання ВАХ останнього циклу з попереднім. ВАХ останнього циклу і характеризувала зарядоперенос наносистеми після всіх змін, що відбуваються під час впливу навколишнього середовища. Масиви інформації, отримані на основі ВАХ у цифровому вигляді в подальшому піддавалися математичній обробці з метою виявлення відповідності отриманого результату природі газового реагенту.

Далі були проведені дослідження ВАХ $p(\text{NiO})-n(\text{ZnO})$ -переходу у вакуумі (тиск залишкових газів 3 Па), на повітрі та за наявності в атмосфері повітря 450 ppm метану. У цьому випадку $p(\text{NiO})$ -гілка формувалася в плівковому вигляді, а $n(\text{ZnO})$ -гілка – у виді наносистеми зі структурою, що представлена на рис. 5.23 б. Відповідно до наведених ВАХ (рис. 5.26), особливості струму прямого зміщення визначаються значним гістерезисом. Під час переходу від повітря до метану, а

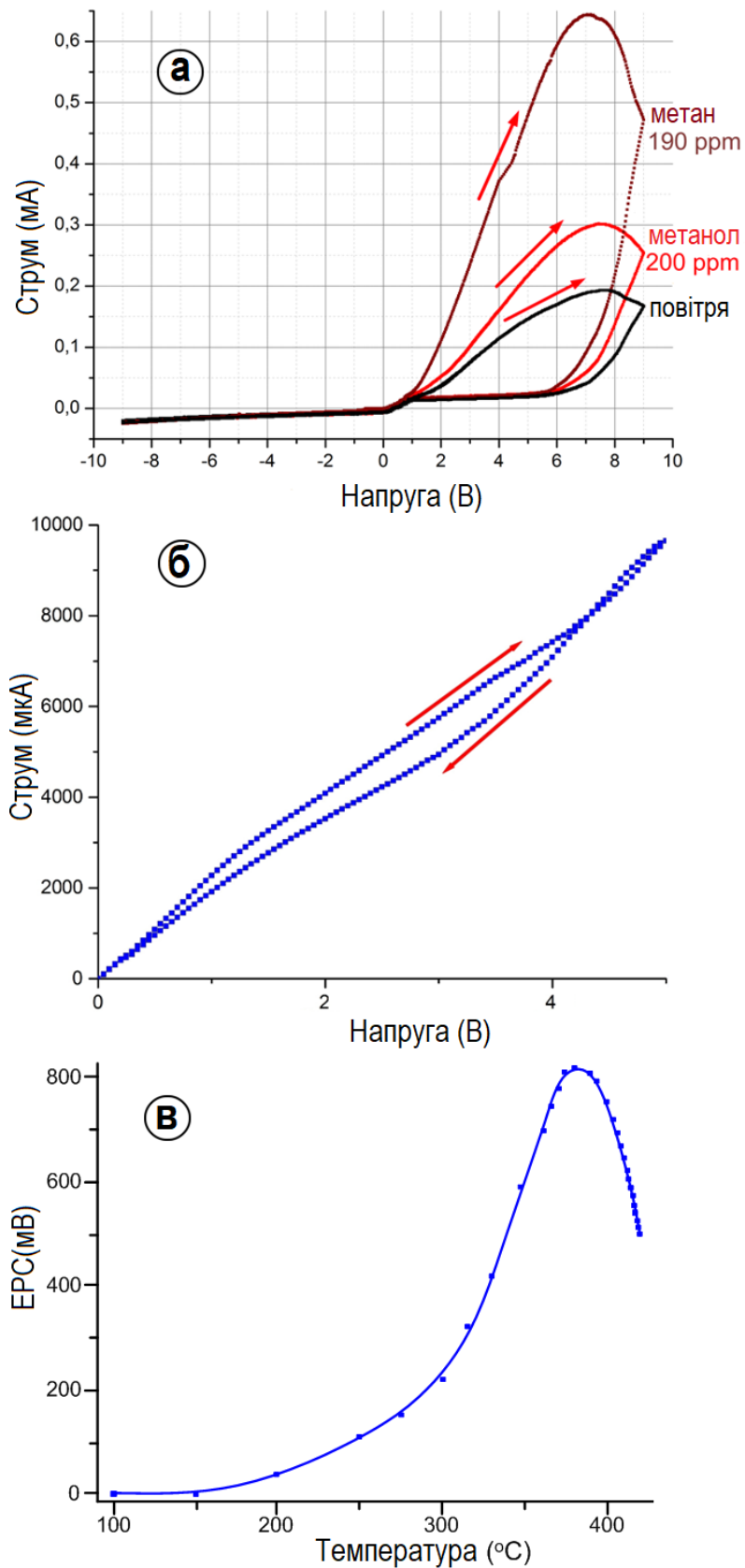


Рис. 5.26. ВАХ $p(\text{NiO})-n(\text{ZnO})$ -переходу в чистому повітрі (а – у випадку наявності в повітрі метанолу і метану; б – ВАХ наносистеми ZnO/NiO за тиску повітря 3,4 Па; в – залежність ЕРС від температури)

потім до вакууму, струм прямого зміщення зростає, що є наслідком зниження Дебаєвської товщини екранування.

Розглянемо модельні уявлення про зарядоперенос у перколяційних наносистемах ZnO/NiO. На рис. 5.27 схематично представлені зонні структури наносистеми ZnO/NiO і відповідні їм структури поперечного перетину нанонитки з елементами різної провідності за відсутності (а) і наявності адсорбованого кисню в різних кількостях (б, в). У цьому разі, на схематичному зображенні представлені наступні позначення: E_c – енергія нижнього краю зони провідності, E_F – енергія Фермі, E_d і E_a – відповідно енергії донорних і акцепторних центрів, E_v – енергія верхнього краю валентної зони. Оскільки енергія Фермі у всіх частинах схематичного зображення не змінює своє положення, представлений варіант зонної структури відноситься до рівноважного стану. На підставі поданої зонної структури, в першому наближенні будемо вважати, що області 3, 4 і 6 збіднені основними носіями струму та мають близькі до діелектричних властивості.

З точки зору зарядопереносу, елементи представленої моделі мають такі характеристики: 1 – збагачений дірками провідний поверхневий шар NiO за адсорбції на поверхні кисню; 2 – провідна частина шару NiO; 3 – частина *p-n*-переходу, що збіднена основними носіями (дірками) шару NiO; 4 – частина *p-n*-переходу, збідненого основними носіями (електронами) шару ZnO; 5 – провідна частина нитки ZnO; 6 – збіднений електронами поверхневий шар ZnO під час адсорбції кисню або шар Дебаєвського екранування.

Поряд із цим, області 1, 2 і 5 визначають напівпровідникову провідність наносистеми, а наявність тонкого поверхневого шару NiO може істотно знижувати перетин провідної частини 5 нитки ZnO [402-404]. Так у випадку адсорбції на поверхні нитки малої кількості кисню (рис. 5.27 б), поверхневий шар NiO збагачується основними носіями і відповідно підвищує свою провідність. Однак, у випадку досить тонких шарів NiO, таке збагачення носіями призводить до зменшення товщини шару 3 та до істотного збільшення шару 4.

Так, виходячи з класичних уявлень про p - n -перехід, сумарна товщина шару 3 і 4 визначається співвідношенням:

$$d_{3+4} \approx \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_o U_c (n_n + p_p)}{n_n p_p} \right)^{0.5}, \quad (5.7)$$

тут n_n – концентрація електронів провідності в ZnO;

p_p – концентрація дірок провідності в NiO;

U_c – контактна різниця потенціалів.

Адсорбований на поверхні тонкого шару NiO кисень захоплює електрони і тим самим збагачує дірками шар 3, що примикає безпосередньо до нитки ZnO. Збільшений в цьому випадку градієнт концентрації p_p призводить до підвищення потоку дірок з NiO в ZnO, або потоку електронів з ZnO в NiO. У цьому випадку прилеглий до поверхні ZnO шар 4 збіднюється основними носіями на велику глибину.

Так у разі виконання нерівності $p_p \gg n_n$, співвідношення (5.7) набуває вигляду:

$$d_{3+4} \approx \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_o U_c}{n_n} \right)^{0.5}. \quad (5.8)$$

Іншими словами товщина шару 4 істотно перевищує товщину шару 3. Таким чином, наявність досить тонкого шару NiO на поверхні нитки ZnO призводить до зменшення її струмопровідного перетину 5, що, спільно з підвищеними каталітичними властивостями NiO по відношенню до відновлювальних газів [402-404], робить сенсори більш ефективними.

Для пояснення характеру зарядопереносу, особливий інтерес представляють модельні уявлення про структуру поздовжнього перетину нанонитки ZnO/NiO з елементами, що мають напівпровідникову провідність і елементами без основних носіїв струму (рис. 5.28).

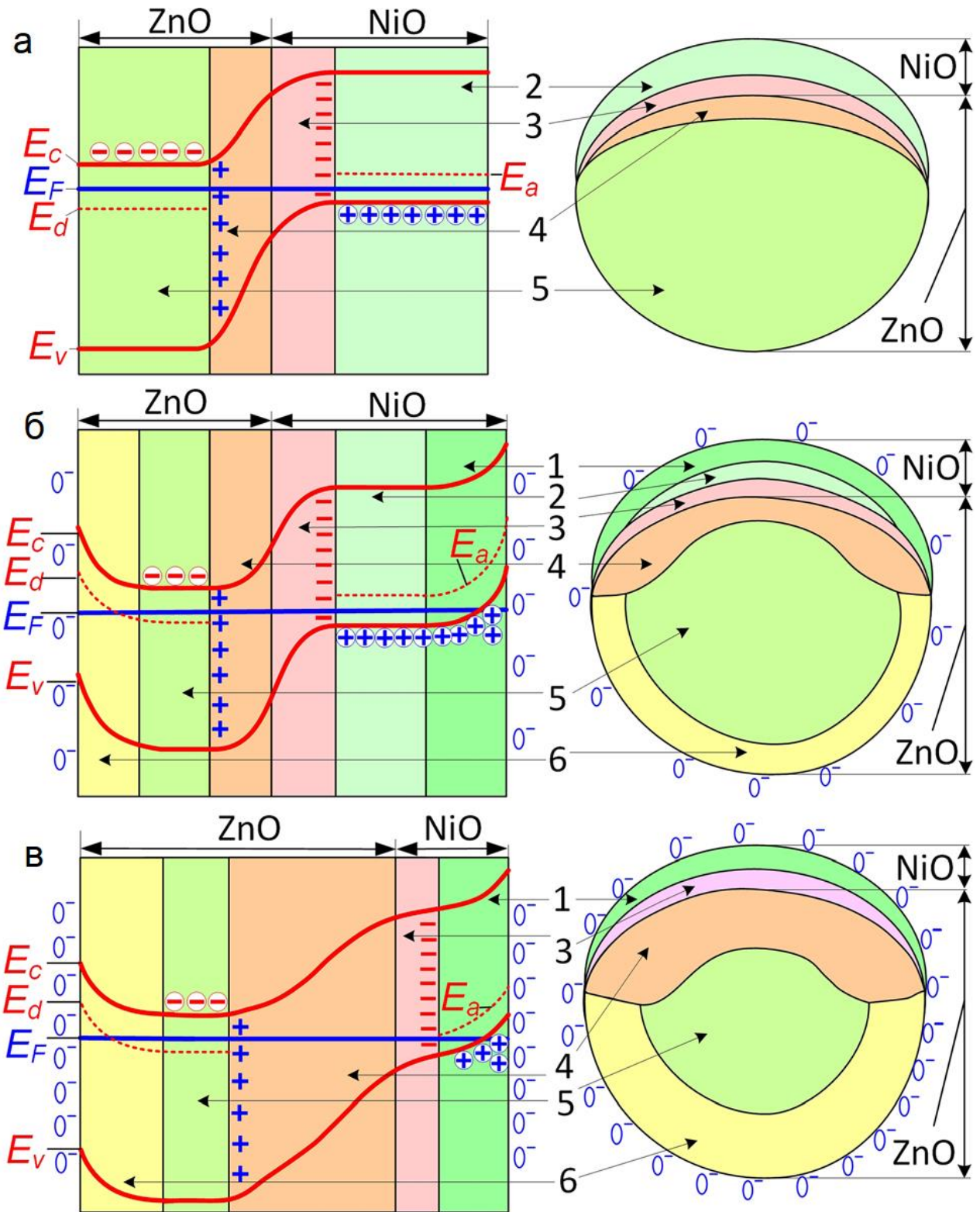


Рис. 5.27. Моделні уявлення про зонну структуру поперечного перетину нанонитки ZnO/NiO і відповідні перетини нанонитки з елементами різної провідності (а – за відсутності адсорбованого кисню; б – за наявності малої кількості адсорбованого кисню; в – за наявності великої кількості адсорбованого кисню)

Для зручності розгляду цього питання, номери позначень елементів поперечного перетину (рис. 5.27) відповідають номерам позначень елементів рис. 5.28. З модельних уявлень поздовжнього перетину необхідно зробити висновок про те, що утворення перемичок елементами 3, 4 і 6, в яких відсутні основні носії струму, формує розгалужену систему мікро-конденсаторів. У випадку підвищення поверхневої концентрації кисню, кількість утворених за цих умов мікро-конденсаторів підвищується (рис. 5.28 б, в), а за збільшення концентрації відновлювальних газів – зменшується. Окрім мікро-конденсаторів, які утворюються в нанонитках ZnO за рахунок перекриття напівпровідникового каналу протікання струму при екрануванні Дебая [56], в наносистемах ZnO/NiO також формуються ємності зарядів p-n-переходів (рис. 5.28).

У випадку дослідження ВАХ наносистем ZnO/NiO, практично завжди спостерігався гістерезис (рис. 5.29), присутність якого можна пояснити процесами зарядки, а потім розрядки конденсаторних систем у точці переходу від зростання до зниження напруги. Це пов'язано з тим, що у момент переходу від збільшення значення напруги до зниження, струми розрядки RC-ланцюгів будуть протилежні струмам, які обумовлені підведеною до наносистем зовнішньою напругою U [56]. Це призводить до того що, в момент переходу до зниження напруги відбудеться прискорене падіння струму. Таким чином, наявність RC-ланцюгів виключає збіг ВАХ у випадку зростання і зменшення напруги, що є причиною появи гістерезису.

Очевидно, у разі видалення адсорбованого кисню з поверхні наносистем, кількість RC-ланцюгів знижується. У цьому випадку, гістерезис повинен проявлятися також у меншій степені. Правомірність цього висновку підтверджена вивченням ВАХ у вакуумі 10^{-3} Па за температури 623 К. У подібних умовах мінімізації адсорбованого кисню, прояв гістерезису відбувається значно меншою мірою, ніж на повітрі (рис. 5.26 б і рис.5.29), що також підтверджує наявність RC-ланцюгів.

На рис. 5.28 с представлена модель стану нанонитки з великою кількістю адсорбованого кисню на її поверхні. У цьому разі збіднення носіями досить довгої

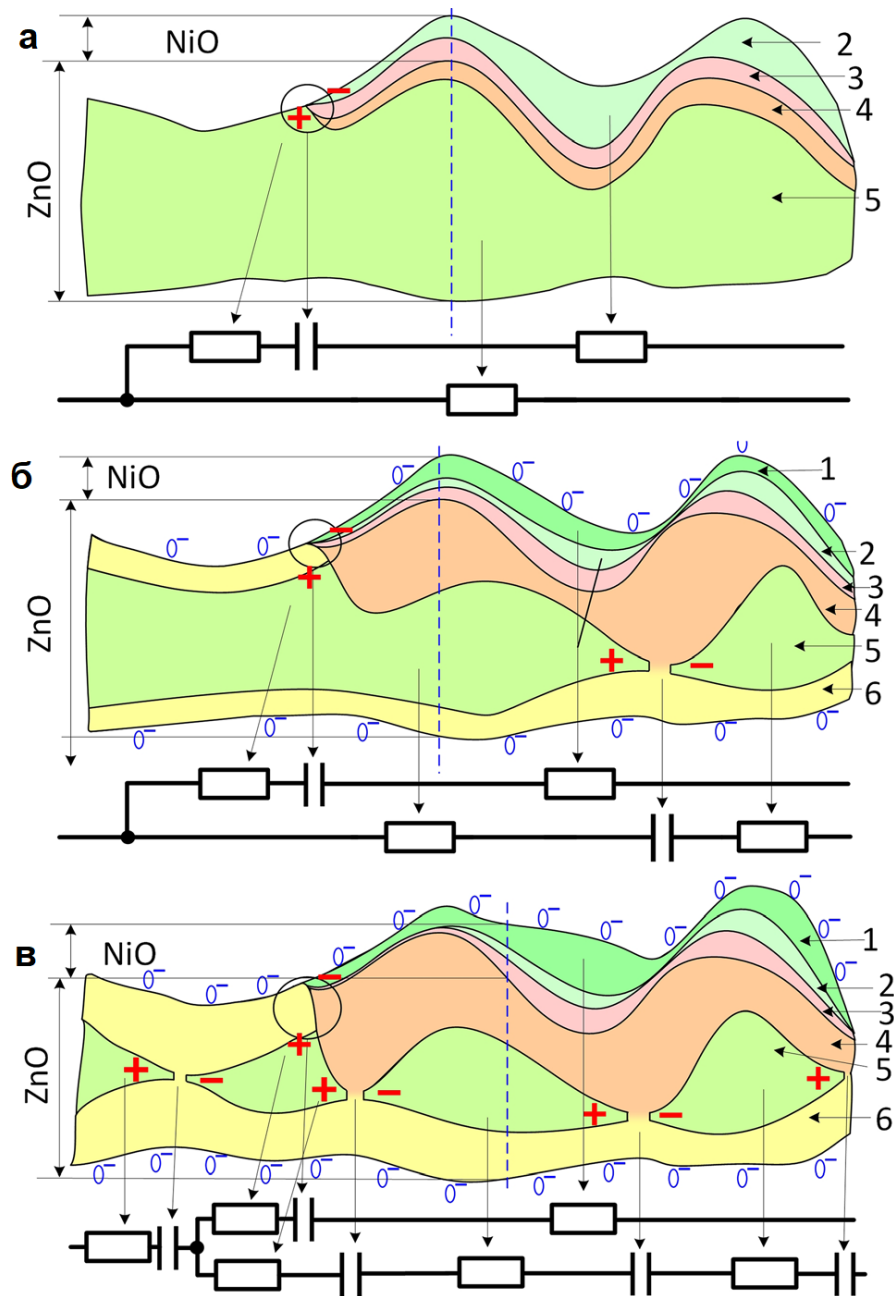


Рис. 5.28. Модельні уявлення про структуру поздовжнього перетину нанонитки ZnO/NiO з елементами різної провідності, а також еквівалентні електричні схеми: а – за відсутності адсорбованого кисню; б – за наявності малої і в – великої кількості адсорбованого кисню (1 – збагачений дірками поверхневий шар NiO під час адсорбції кисню на поверхні; 2 – провідна частина шару NiO; 3 – прошарок, що входить у *p-n*-перехід та NiO і збіднений основними носіями (дірками); 4 – прошарок, що входить у *p-n*-перехід та ZnO і збіднений основними носіями (електронами); 5 – провідна частина нитки ZnO; 6 – збіднений електронами поверхневий шар ZnO за адсорбції кисню)

нитки або велика товщина шару екранування Дебая визначають відключення зарядженого конденсатора від інших частин наносистем. Виходячи з зазначених вище фізичних процесів, для локалізації заряджених конденсаторів за допомогою перекриття напівпровідникових каналів протікання були виконані наступні операції. Спочатку наносистеми ZnO/NiO розігрівали у вакуумі 10^{-3} Па до температури 643 К, а потім витримували за цієї температури протягом однієї години. Упродовж цього часу відбувалася десорбція кисню з поверхні наносистеми, і відповідне зниження товщини шару, у результаті екранування Дебая. У цьому випадку був отриманий варіант нанониток, схематичне зображення елементів яких представлено на рис. 5.28 а. Потім до наносистем підводили постійну напругу 5 В і повільно знижували температуру до кімнатної з одночасним поступовим підвищенням тиску повітря у вакуумній камері до атмосферного. Внаслідок такої зміни умов, відбувалося накопичення адсорбованого кисню і утворення системи локалізованих заряджених конденсаторів (рис. 5.28 в). Після зарядки конденсаторів, наносистема перебувала на повітрі за кімнатної температури протягом декількох днів. Потім наносистема поміщувалася у вакуумну камеру за тиску 10^{-3} Па, де її поступово нагрівали до температури 713 К. Одночасно з нагріванням проводилось вимірювання різниці потенціалів на підведених до наносистеми контактах. У результаті встановлено, що під час нагрівання наносистем, звільняється електрорушійна сила (ЕРС) заряджених конденсаторів. Залежність ЕРС від температури розігріву наносистем представлена на рисунку 5.26 в. Таким чином, проведений експеримент зарядки-розрядки конденсаторів підтверджує наявність *RC*-ланцюгів, модельні уявлення про які проілюстровані на рис. 5.28.

На рис. 5.29 представлені вольт-амперні характеристики в діапазоні вимірювання напруги від 0 до 5 В зі швидкістю 54 мВ/с. У цьому разі вимірювання ВАХ проводилось в атмосфері повітря за наявності різноманітних концентрацій метанолу чи метану (рис. 5.29 а, б, в), а також метан-метанолової суміші (рис. 5.29 в). У цьому випадку також звертає на себе увагу наявність на ВАХ гістерезису, що є важливою характеристикою фрактально-перколяційних систем.

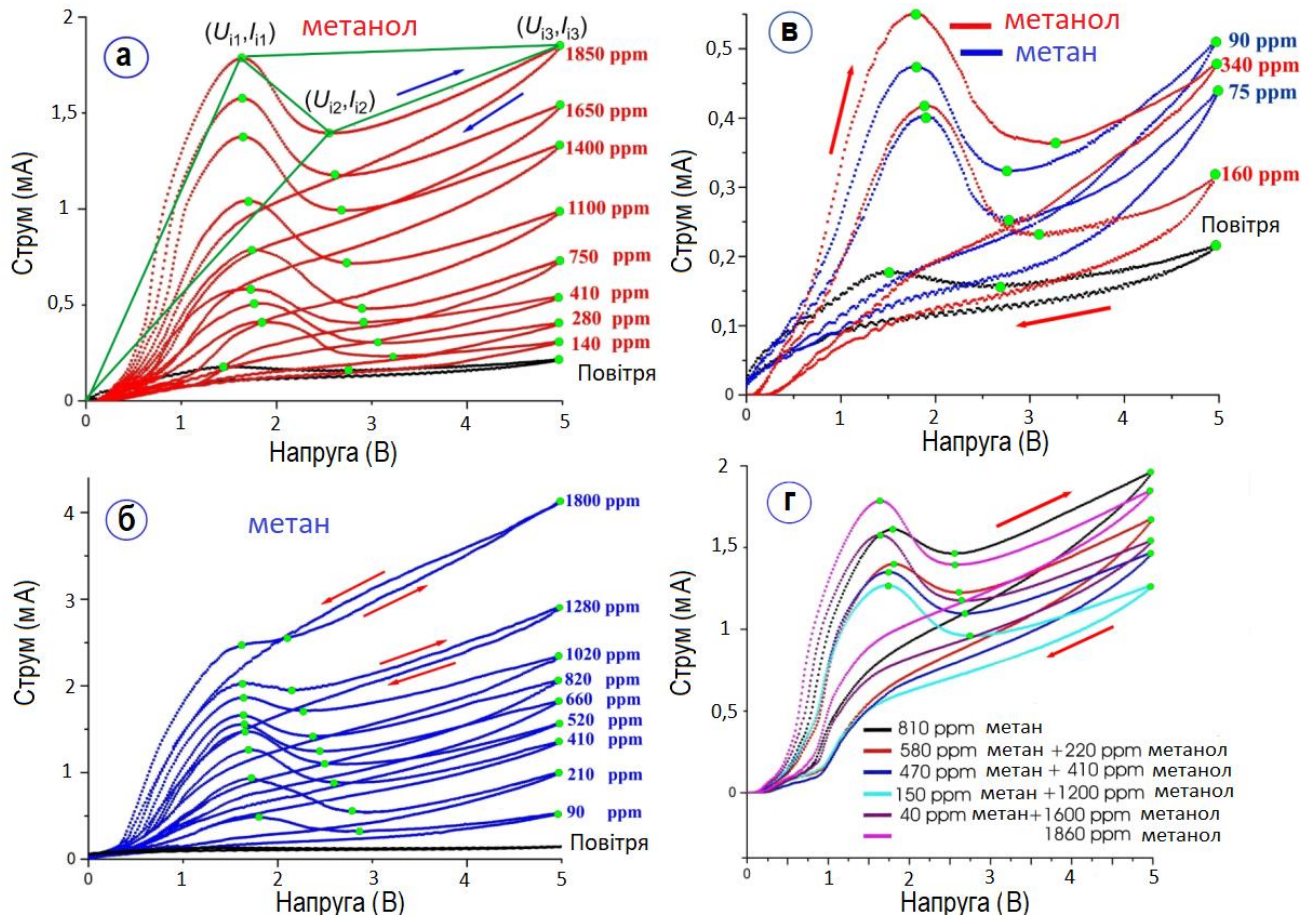


Рис. 5.29. ВАХ за різних концентрацій реагентів в атмосфері повітря (а – метанолу; б – метану; в – метанолу або метану окремо за малих концентрацій в атмосфері повітря; г – метанол-метанова суміш)

Другою важливою особливістю ВАХ є відсутність лінійної залежності й наявність на ВАХ максимумів, що також можна пояснити присутністю додаткових струмів зарядки конденсаторних систем з різними RC -характеристиками.

Порівняльний аналіз ВАХ за наявності в атмосфері повітря метанолу (рис. 5.29 а) та метану (рис. 5.29 б) вказує на їх суттєву відмінність. У цьому разі, відмінні особливості ВАХ також зберігаються за малих концентрацій метану та метанолу (рис. 5.29 в). Цей факт дозволяє говорити про принципову можливість розпізнавання діючих на сенсор реагентів, що є важливим кроком у напрямку вирішення питання підвищення селективності. В зв'язку з цим, особливий інтерес представляють дослідження ВАХ під час дії на сенсор метанол-метанової суміші.

У цьому випадку була встановлена поступова трансформація від характерних особливостей ВАХ для метану до характерних особливостей метанолу (рис. 5.29 г).

З метою встановлення природи того чи іншого реагенту, можна запропонувати кілька варіантів математичної обробки масиву пар чисел (U_i, I_i) , що визначають напругу і струм в характерних точках ВАХ. На кожній ВАХ були встановлені точки максимумів (U_1, I_1) , (U_3, I_3) і мінімумів (U_2, I_2) , в якості характерних ознак для конкретно реагенту (рис. 5.29 а). Потім для усієї кількості N , представлених на рис. 5.29 а, б, в ВАХ, використовуючи координати цих точок $(U_1, U_2, U_3, I_1, I_2, I_3)$ складався масив даних розміром $6 \times N$. На наступному етапі кількість ознак зменшувалась з шести до двох (X, Y) , використовуючи такі визначення:

$$X = \sum_{i=1}^3 a_i I_i + \sum_{i=1}^3 b_i U_i, \quad (5.9)$$

$$Y = \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i \neq j \neq k}}^3 c_i \left| \frac{I_j - I_k}{U_j - U_k} \right|. \quad (5.10)$$

Для того щоб знайти коефіцієнти a_i, b_i, c_i , спочатку були довільно обрані еталонні точки на площині X - Y , відповідні окремим речовинам: для метану $(1, 1)$ і для метанолу $(-1, -1)$. Щодо цих координат для всієї кількості N вольт-амперних характеристик методом найменших квадратів розраховувалися коефіцієнти a_i, b_i, c_i . Потім використовуючи вирази (5.9) і (5.10) для кожної концентрації метану і метанолу розраховувалися пари координат (X, Y) і відкладалися в системі координат X - Y . З отриманого розподілу точок на рис. 5.30 видно, що вони знаходяться в межах добре визначених областей навколо еталонних точок, що дозволяє встановити відповідність поточного вимірювання певному газу.

У цьому разі, на підставі чисельних значень (U_i, I_i) можна легко встановити процентний вміст вже відомого реагенту.

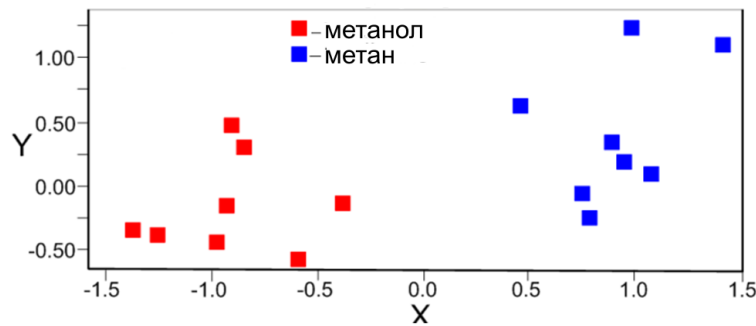


Рис. 5.30. Результати математичної обробки результатів дослідження сенсорних властивостей, що представлені на рис. 5.29 а, б, в

5.3. Дослідження характеристик струм-напруга при дії лазерного випромінювання

У роботі була досліджена дія лазерного випромінювання на залежності струм-напруга наносистем ZnO і ZnO/CuO. У цьому випадку були використані три лазери, які мають наступні характеристики: лазер із червоним ($\lambda = 650$ нм, $P_w = 50$ мВт), зеленим ($\lambda = 532$ нм, $P_w = 50$ мВт) і фіолетовим випромінюванням ($\lambda = 405$ нм, $P_w = 30$ мВт). Як показали дослідження, дія на наносистеми ZnO і ZnO/CuO лазерного випромінювання зеленого або червоного діапазону довжин хвиль не призводять до змін їх провідності. Разом із тим дія лазерного випромінювання з довжиною хвилі у фіолетовому діапазоні, приводить до суттєвих змін як опору наносистеми ZnO і ZnO/CuO у цілому, так і характеру залежностей струм-напруга. На рис. 5.31 представлені залежності струм-напруга в наносистемах ZnO і ZnO/CuO за різних швидкостей зміни напруги w . Також на рис. 5.31 приведені залежності, що показують зміну з часом ВАХ після припинення дії лазерного випромінювання на наносистему. Виміри були виконані за температури 623 К. Із наведених експериментальних результатів дії лазерного випромінювання, можна зробити наступні висновки:

а) Під дією лазерного випромінювання відбуваються найбільші зміни опору на рівні 250% у випадку наносистем ZnO. У наносистемах ZnO/CuO зміни опору складають приблизно 35÷45%. Таку відмінність можна пояснити менш прозорим верхнім шаром наносистем ZnO/CuO.

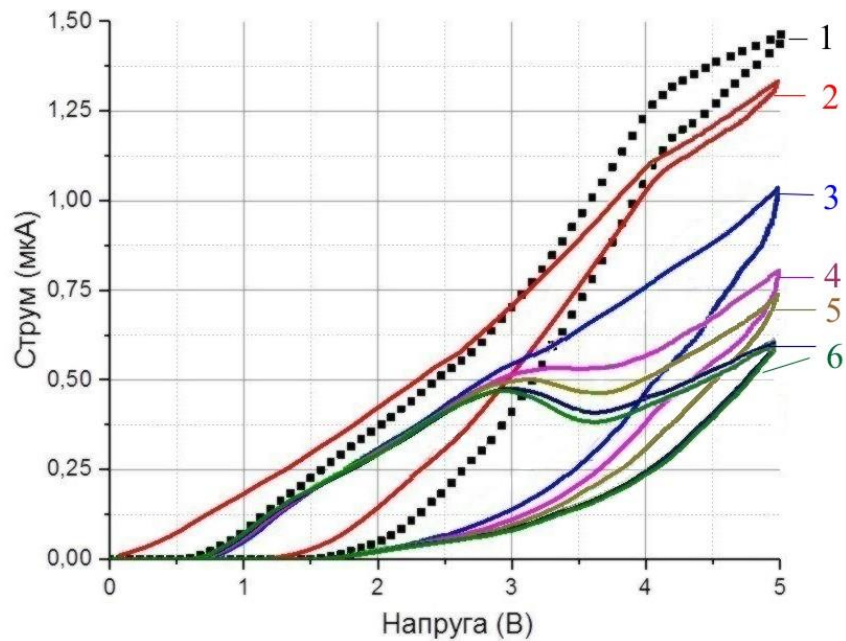


Рис. 5.31. ВАХ наносистем ZnO і ZnO/CuO у повітряній атмосфері за дії фіолетового лазерного випромінювання та (1 – за дії лазерного випромінювання на наносистему ZnO, при $w=107$ мВ/с; 2 – за дії лазерного випромінювання на наносистему ZnO, при $w=13,5$ мВ/с; 3 – за дії лазерного випромінювання на наносистему ZnO/CuO, при $w=13,5$ мВ/с; 4 і 5 – зміна з часом ВАХ у разі припинення дії лазерного випромінювання на наносистему ZnO/CuO, $w=13,5$ мВ/с; 6 – ВАХ у разі припинення дії лазерного випромінювання на наносистему ZnO, $w=13,5$ мВ/с)

б) Під час дії лазерного випромінювання також відбуваються значні зміни в характері ВАХ. У цьому разі, зазначені зміни подібні до змін, що відбуваються під час підвищення швидкості зміни напруги (рис. 5.9 а). Виходячи з цього, можна говорити про зменшення кількості RC-ланцюгів, що відбувається під дією фіолетового випромінювання. Таке зменшення пояснюється тим, що ДТЕ пропорційна $1/n$ (n – концентрація носіїв).

Таким чином, у разі дії фіолетового лазерного випромінювання, ДТЕ зменшується, що відповідно, збільшує провідність системи та знижує кількість RC-ланцюгів. Слід звернути увагу на більш високу швидкість відновлення залежностей

струм-напруга в наносистемах ZnO у порівнянні з наносистемами ZnO/CuO. Можливо це пов'язано з процесами, які відбуваються на переходах *n*-ZnO/*p*-CuO.

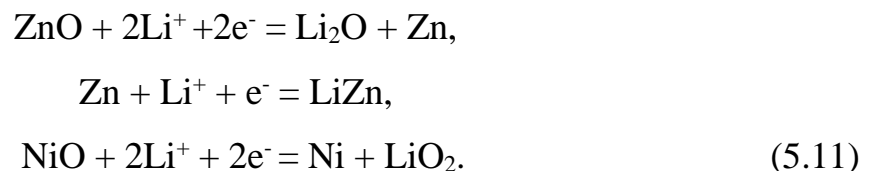
5.4. Дослідження циклів зарядки-розрядки ЛІА при використанні в якості аноду наносистем ZnO/NiO.

На завершення розділу 5, використовуючи трьох-електродну електрохімічну комірку, що представлена у розділі 2.9 були проведені дослідження циклів зарядки та розрядки літій-іонних акумуляторів за умови використання в якості аноду наносистем ZnO/NiO у вигляді нанониток. У якості катоду та електроду відліку використовувалися пластинки літію. Будова аноду на основі наносистеми ZnO/NiO представлена на рисунку 5.32. Структурно-морфологічні характеристики наносистем ZnO/NiO, які використовувалися для дослідження електрохімічних характеристик представлені на рис. 5.23 в.



Рис. 5.32. Анод на основі наносистеми ZnO/NiO

Електрохімічні реакції на поверхні аноду ZnO/NiO можуть бути представлені наступним чином:



Із аналізу циклів зарядки-розрядки (рис. 5.32) можна зробити висновок про принципову можливість використання пористих систем ZnO/NiO у якості електродів. Поряд з цим зменшення часу розрядки при збільшенні кількості циклів свідчить про зменшення ємності акумуляторів, що говорить про необхідність

подальшої оптимізації структурно-морфологічних характеристик отриманих у роботі наносистем.

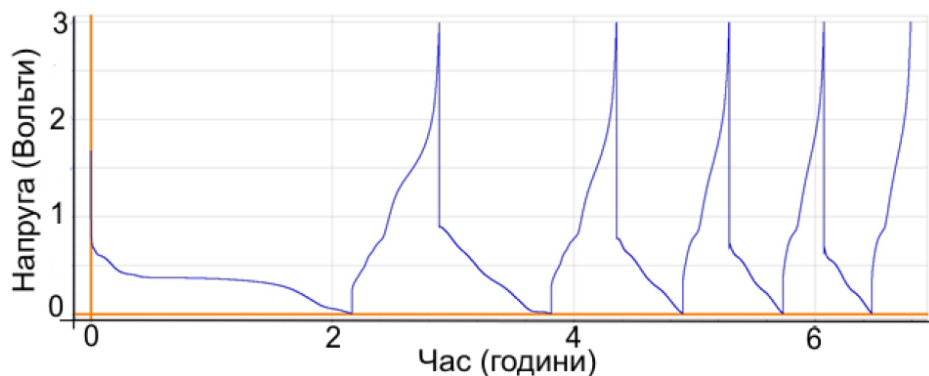


Рис. 5.33. Криві зарядки-розрядки аноду на основі ZnO/NiO

Висновки до розділу 5

1. Під час повільного початкового розігріву до температури окиснення наносистем Zn на поверхні нанониток спостерігається формування розвинутої системи наростів ZnO. Зроблено припущення про те, що формування наростів відбувається за рахунок термодифузійних процесів, стимульованих більш прискореним розігрівом нанониток із малою теплоємністю, розвиненою системою дефектів на поверхні нанониток Zn, а також можливим розтріскуванням окисленої поверхні ниток.

2. У випадку переходу від малої ($\sim 0,27 \div 0,35$ град./с) до підвищеної ($\sim 16 \div 21$ град/с) швидкості початкового розігріву наносистем Zn до температури подальшого повного окиснення за 623 К протягом трьох годин відбувається перехід до наносистем ZnO із слабо виступаючими наростами округлої форми. Відсутність добре виражених наростів у випадку прискореного початкового розігріву, найбільш ймовірно, пояснюється зменшенням дифузійних процесів за рахунок більш швидкого окиснення поверхні нанониток.

3. Співвідношення величини УФ і зелених піків фотолюмінесценції вказує на більш розвинену систему структурних дефектів у неповністю окиснених зразках

Zn, а також у наносистемах ZnO, окиснення яких відбувалося шляхом прискореного початкового розігріву.

4. Як показали ПЕМ-дослідження, у разі формування конденсатів CuO магнетронним розпиленням міді в суміші аргону і кисню (Ar–70 %, O₂–30%) за тиску ~4 Па та температури ростової поверхні порядку 348 К утворюється дрібнодисперсна полікристалічна структура на основі моноклінної решітки CuO. Разом із тим у випадку підвищення температури ростової поверхні до 623 К, відбувається перехід до суміші моноклінної та гранецентрованої кубічної решіток, що відповідають сполукам CuO і Cu₂O.

5. Під час дослідження сенсорних властивостей пористих систем ZnO по відношенню до водню було показано, що їх відгук складав більш ніж 50% за концентрації водню 3000 ppm. У цьому разі температура сенсора складала 523 К. Відгук залежить від морфології наносистем і має максимальне значення для структури з найбільш тонкими нанонитками (~70÷140 нм). Крім того, у разі переходу від структури з менш тонкими нитками до об'ємних кристалів, час відновлення зменшується

6. Зміна характеру ВАХ наносистем ZnO в атмосфері повітря та вакуумі за температури 623 К залежно від швидкості зміни напруги узгоджується з наявністю в наносистемах RC-ланцюгів. У цьому випадку електро-рушійну силу заряджених конденсаторів можна законсервувати якщо у вакуумі шляхом підвищення температури підвести зовнішню напругу до наносистем, а потім не відключаючи напругу поступово підвищити тиск до атмосферного і знизити температуру до кімнатної.

7. Запропонована методика отримання наносистем ZnO/CuO і ZnO/NiO що складається з трьох етапів. На першому з них за допомогою конденсації цинкової пари за умов стаціонарного низького пересичення формуються наносистеми цинку у вигляді тривимірних мереж. На другому етапі проводилося окиснення отриманих наносистем цинку в атмосфері повітря протягом трьох годин за температури 623 К. На останньому третьому етапі на поверхневий шар наносистем ZnO реактивним методом проводилося нанесення конденсату CuO або NiO.

8. На основі зміни характеру залежності струм-напруга в фрактально-перколяційних наносистемах ZnO, ZnO/CuO і ZnO/NiO показана принципова можливість розпізнавання відновлювальних газів таких як CO₂, C₃H₈+C₄H₁₀ (LPG), CH₃-C(O)-CH₃, CH₄ та C₂H₅OH. У цьому випадку зміну характеру ВАХ у разі дії різних відновлювальних реагентів на фрактально-перколяційні наносистеми можна пояснити підключенням до зарядопереносу різних областей наносистем.

9. Комплексні дослідження наносистем ZnO, ZnO/CuO і ZnO/NiO вказують на деяку їх схожість з біологічними нейронними мережами. Наприклад, у якості синапсів можуть виступати локальні ділянки ниток ZnO, радіуси яких менші Дебаєвської товщини екранування. Так під час адсорбційно-десорбційних процесів відновлювальних газів і кисню ці ділянки можуть відкривати або перекривати протікання струму. З іншого боку вузли, в яких з'єднуються нанонитки нагадують тіло клітини нейронів, а нитки з провідністю можна вважати прототипами аксонів і дендритів. У цьому випадку було показано, що наносистеми можуть розпізнавати відновлювальні гази, а також, згідно із законами Кірхгофа, процеси зарядопереносу у всій наносистемі взаємозалежні.

10. Отримані сенсори на основі наносистем ZnO, ZnO/CuO та ZnO/NiO можуть бути використані для розпізнавання в атмосфері повітря різних газових реагентів, а також для вимірювання температури, вакууму та як сенсори оптичного фіолетового випромінювання.

Результати роботи за цим розділом дисертації опубліковані в статтях [40, 48, 49, 52, 53, 54, 56, 60, 62]

РОЗДІЛ 6

МЕХАНІЗМИ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ КАРБІДІВ
ОТРИМАНИХ ЗА УМОВ, БЛИЗЬКИХ ДО РІВНОВАГИ6.1. Структурування багатоконпонентних близько-рівноважних
конденсатів

Розглянемо основні кінетичні аспекти структурування багатоконпонентних конденсатів за умов одночасного осадження парів декількох компонентів із наднизькими відносними пересиченнями. За час життя атомів в адсорбованому стані вони проходять дифузійну довжину λ_d , що визначається співвідношенням [126]:

$$\lambda_d \approx 2a_d \exp\left[\frac{(E_s - U_d)}{2k_B T_c}\right], \quad (6.1)$$

тут $a_d \sim 0,45$ нм – відстань між сусідніми положеннями центрів адсорбції атомів;

E_s – енергія хімічних зв'язків поверхневих атомів;

U_d – енергія активації поверхневої дифузії адатомів.

За умови знаходження адатомів у положенні напівкристалу та наднизьких відносних пересичень ($\zeta < 0,1$) $E_s \approx \Delta\mu \approx k_B T_c \zeta$ [126]. Виходячи з того, що $U_d = (0,2 \div 0,5)E_s$ [126], можна легко провести оцінку дифузійної довжини. Так розрахунки показують, що λ_d має значення на рівні 0,9 нм. З фізичної точки зору мале значення λ_d є наслідком відповідного малого часу перебування атомів в адсорбованому стані. Таким чином, за умов наднизьких пересичень спостерігається локальна адсорбція атомів, які, в основному, будуть повторно випаровуватися, а при реалізації максимально міцних хімічних зв'язків можуть перейти в сконденсований стан. Оскільки в процесі конденсації приймає участь більше п'яти компонентів і взаємна дифузія атомів у конденсаті мінімізована, ймовірність

сегрегації окремого сорту атомів у кластери буде відсутня. Іншими словами, конденсація п'яти і більше видів атомів за умов близьких до рівноваги, створює умови для їх максимального перемішування і як результат створення жорсткої системи різних атомів, що пов'язані між собою сильними хімічними зв'язками. Таким чином, подібні багатоконпонентні конденсати представляють стабільний твердий розчин [405, 406]. Згідно до правила Гіббса, система що складається з п'яти і більше металів повинна мати шість і більше фаз. У цьому випадку кількість фаз N визначається співвідношенням:

$$N=C+I-F, \quad (6.2)$$

тут C – кількість металів у системі; F – максимальне число ступенів свободи.

З точки зору термодинаміки структурна рівноважність багатоконпонентних твердих розчинів повинна забезпечуватися мінімізацією вільної енергії [405, 406]. У нашому випадку така мінімізація, з одного боку забезпечується реалізацією максимально міцних хімічних зв'язків між різними атомами системи, а з іншого боку, високою конфігураційною ентропією змішування компонентів, яка згідно до правила Гіббса визначається співвідношенням [405, 406]:

$$\Delta S_k = R \ln n_m, \quad (6.3)$$

тут R – універсальна газова постійна; n_m – кількість компонентів системи.

Як наслідок високої ентропії змішування компонентів, у таких конденсатах відбувається зменшення взаємної дифузії компонентів та значно деформується кристалічна решітка. Це визначає утворення твердих розчинів у вигляді аморфних фаз або фаз, що мають просту ГЦК- або ОЦК-решітку [277, 278]. У цьому разі подвійні або потрійні інтерметалічні сполуки відсутні, а утворення стабільних твердих розчинів підсилюється за наближення до еквіатомних складів. Наявність атомів різних сортів із великою різницею розмірів також підвищує в'язкість відповідних конденсатів, одночасно знижуючи ймовірність сегрегації компонентів.

З іншого боку широка можливість комбінувати елементні склади покриттів дозволяє отримувати необхідні для практичного використання характеристики. У цьому випадку значно підвищити механічні характеристики високоентропійних покриттів можна шляхом формування нітридів або карбідів суміші металів.

Для отримання максимальної ентропії змішування, елементний склад покриттів повинен містити не менше п'яти металів із молярними частками в межах $5 \div 35$ % [405, 406]. У цьому разі, необхідною передумовою формування БВЕП являються досить міцні хімічні зв'язки між компонентами. За умови близько-рівноважної конденсації, та реалізованої за цих умов локалізації адсорбованих атомів на ростовій поверхні, можна досягти зазначених вище критеріїв формування БВЕП. Разом із тим практичне застосування БВЕП значною мірою обмежується відсутністю спеціалізованих під цей технологічний напрямок, нових за функціональними можливостями іонних розпилювачів. Саме тому велика увага приділяється, як розробці нових підходів, так і вдосконаленню існуючих, включаючи технології на основі іонно-плазмового розпилення. Наприклад, для традиційного методу магнетронного розпилення запропоновані та реалізовані нові варіанти його використання [299-301].

При виконанні дисертаційної роботи, був розроблений та запатентований ряд іонних розпилювачів на постійному струмі, особливістю роботи яких є використання в одному пристрої ефекту пустотілого катода та магнетронного ефекту (розд. 2.4 і 2.5). Найбільш важливими відмінними характеристиками новостворених пристроїв є рівномірний розподіл іонного пучка по поверхні елементів що розпилюються, а також дія іонних потоків робочого газу та розпилених атомів на ростову поверхню. Такі характеристики розпилювачів дозволили ефективно формувати багатокомпонентні покриття поблизу термодинамічної рівноваги шляхом використання складених із різних матеріалів мішеней. У цьому разі в якості робочого газу використовувався глибоко очищений аргон за методикою, що викладена в розд. 2.1. Важливо зауважити, що за допомогою розроблених пристроїв можна отримувати багаточарові і водночас багатокомпонентні покриття на внутрішніх поверхнях труб відносно малого

діаметру (~40 нм) та на плоских поверхнях значної площі, що може бути використано для вирішення цілого ряду важливих технологічних проблем в атомній енергетиці, у військовій сфері та інших областях науки і техніки.

Для розуміння процесів структуроутворення близько-рівноважних конденсатів багатокомпонентної пари необхідно розглянути залежність довжини дифузійного переміщення адатомів від відносного пересичення адатомів, що отримана на основі виразу 6.1 (рис. 6.1). За гранично малих відносних пересиченнях, дифузійна довжина переміщення адатомів має досить малі значення (~1 нм). Залежність λ_d (ξ) характеризується зоною 1 (рис. 6.1). У цьому випадку можна говорити про локалізацію адатомів під час їх адсорбції, що є перешкодою для об'єднання атомів одного сорту в кластери.

Таким чином, близько-рівноважна конденсація багатокомпонентної пари створює передумови для максимального перемішування компонентів у конденсаті. У цьому разі, як зазначалося раніше, сконденсовані атоми реалізують максимально міцні хімічні зв'язки, що є передумовою для формування рівноважних у структурному відношенні конденсатів. За умов максимально високих значень відносних пересичень (рис. 6.1 зона 3), наприклад, під час осадження речовини на охолоджену підкладку, атоми переходять в сконденсований стан у точках першого контакту з ростовою поверхнею, реалізуючи у цьому разі широкий спектр хімічних зв'язків.

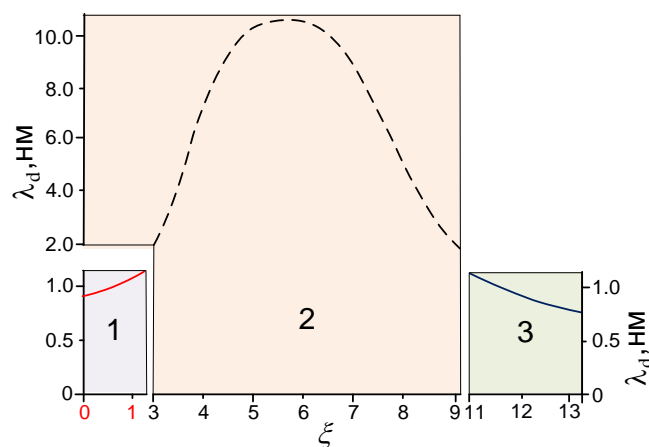


Рис. 6.1. Залежність довжини дифузійного переміщення адатомів λ_d від відносного пересичення ξ осаджуваної пари

У цьому випадку енергія хімічних зв'язків поверхневих атомів E_s співставна з енергією дифузійного переміщення адатомів U_d , що, згідно до виразу (6.1), визначає малі λ_d . Таким чином, як і у випадку гранично малих пересичень, відбувається ефективне перемішування компонентів. У цьому випадку на відміну від наднизьких пересичень формується не рівноважний в структурному відношенні конденсат. Перехідна зона 2 (рис. 6.1) відповідає за максимально високі λ_d [101] і реалізована в переважній більшості експериментів по конденсації металів.

Усі розділи роботи поєднані між собою спільною основою, що базується на переході речовини в сконденсований стан за умови наближення системи хімічно-або фізично активне середовище-конденсат до термодинамічної рівноваги. Виходячи з цього при проведенні експериментів по отриманню багатокомпонентних покриттів, перш за все, визначалися умови близько-рівноважної конденсації шляхом встановлення температури ростової поверхні, вище якої на скляних підкладках відбувається значне зниження швидкості нарощування конденсатів. Разом із тим необхідно провести уточнення фізичної суті параметру відносно пересичення. Оскільки конденсація відбувається за малих значень λ_d , на багатокомпонентній ростовій поверхні, можна з високою ймовірністю припустити, що остання має атомно-шорстку структуру. Маючи це на увазі можна також стверджувати, що така ростова поверхня має високу щільність активних центрів для закріплення адатомів із реалізацією досить високих енергій хімічних зв'язків. Виходячи з залежності рівноважного тиску окремого металу або вуглецю від енергії десорбції, можна говорити про те, що ступінь пересичення окремих компонентів пари буде відрізнятися від ступеня пересичення у випадку гомонуклеації. Разом із тим значна поверхнева щільність активних центрів із високими енергіями десорбції деякою мірою буде усереднювати відносні пересичення окремих компонент та пригнічувати прояви просторово-розподіленої селективності нарощування конденсату. Водночас, не виключається більша ймовірність десорбції найбільш легких компонентів, що може стати причиною зменшення концентрації останніх у конденсаті.

Таким чином, на відміну від попередніх розділів роботи, в розділі 6 мова буде йти не стільки про морфологію або зовнішню архітектуру конденсатів, а про внутрішню структурну особливість багатоконпонентних карбідних покриттів.

6.2. Формування та фізичні властивості покриттів на основі Cr, Co, Ni, W, Ta, Hf, Zr, Ti та C

6.2.1. Елементний склад покриттів

Принцип роботи іонного розпилювача, що використовувався для отримання даної серії зразків описаний у розділі 2.4 (рис. 2.6), схема розташування підкладок наведена на рисунку 2.7. У даному підрозділі проведені дослідження елементного складу багатоконпонентних покриттів у залежності від положення підкладок відносно розпилювальних мішеней. На рис. 6.2 представлені графіки залежності елементного складу покриттів від номера підкладки або від положення підкладок відносно стрижня.

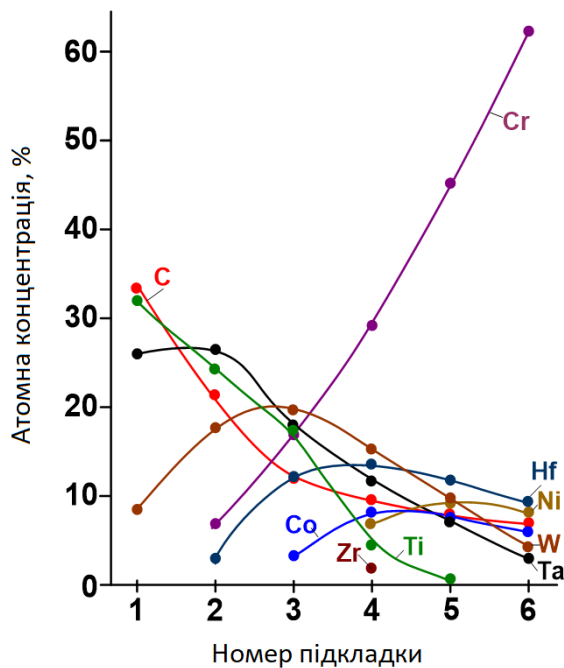


Рис. 6.2. Залежності концентрацій хімічних елементів у покриттях від номера підкладки

Із графіку залежності концентрацій хімічних елементів у покриттях від номера підкладки було встановлено, що незважаючи на низький коефіцієнт розпилення вуглецю ($\sim 0,12$), наявність останнього в конденсатах на всіх підкладках визначається відносно великою кількістю графіту в складі стрижня, малою масою атомів вуглецю і відповідною можливістю їх дифузійного переміщення на значні відстані, а також більш інтенсивним розпиленням верхньої частини стрижня.

Крім того, незважаючи на підвищені значення коефіцієнту розпилення Ni ($\sim 1,4$) та Co ($\sim 0,4$), а також на значну кількість цих складових у стрижні, концентрація цих елементів у покриттях є досить низькою. Як показали дослідження зони ерозії шайб Ni і Co, на поверхні цих матеріалів формуються пористі структури, що визначають їх більш слабе розпилення. Можливо це пов'язано з магнітними властивостями Ni і Co.

Звертає на себе увагу наявність складової Zr тільки в покриттях на підкладці 4, що, найбільш ймовірно, пов'язано з його малою кількістю в складі стрижня, а також з відносно малим ($\sim 0,35$) коефіцієнтом його розпилення. І навпаки, хромова складова представлена в покриттях в значній кількості, що вказує на його інтенсивне розпилення з коефіцієнтом $\sim 1,3$.

Слід також зазначити, що майже у всіх зразках встановлена присутність малої кількості атомів Ag ($0,8 \div 2,5$ ат. %), що є наслідком їх імплантації в приповерхневий шар нарощування покриттів.

6.2.2. Фазовий склад та структурно-морфологічні характеристики покриттів

На рис. 6.3 представлені результати рентгенофазового аналізу покриттів, отриманих на підкладках із скла. Номера рентгенограм на рис. 6.3 співпадають з номерами підкладок, що зображені на рис. 2.7. Виходячи із взаємного розташування підкладок та шайб різних хімічних елементів у стрижні, а також із розрахованих міжплощинних відстаней, можна говорити про те, що склад покриття

(CrCoNiWTaHfZr) $C_{0,08}$ (підкладка 6) має значну кількість хрому з відповідною до нього ОЦК решіткою.

При переході до підкладки 5, відбувається зменшення концентрації хрому і підвищення концентрацій Co, Ni та Hf. У цьому випадку формується покриття (CrCoWTaHfTi) $C_{0,09}$. Особливості взаємного розташування дифракційних максимумів на рентгенограмах та відповідні до них міжплощинні відстані (рис. 6.3, підкладка 5) не дозволили встановити тип кристалічної решітки. Під час переходу до елементних складів покриттів, що сформовані на підкладках 4, 3, 2 і 1, відбувається перехід до аморфного стану. У цьому випадку можна говорити про те, що збільшення вуглецевої складової підвищує процес аморфізації і на підкладках 1, 2, 3 і 4 відповідно формуються покриття (WTaHfTi) $C_{0,34}$, (CrWTaHfTi) $C_{0,22}$, (CrCoWTaHfTi) $C_{0,13}$ і (CrCoNiWTaHfZrTi) $C_{0,1}$.

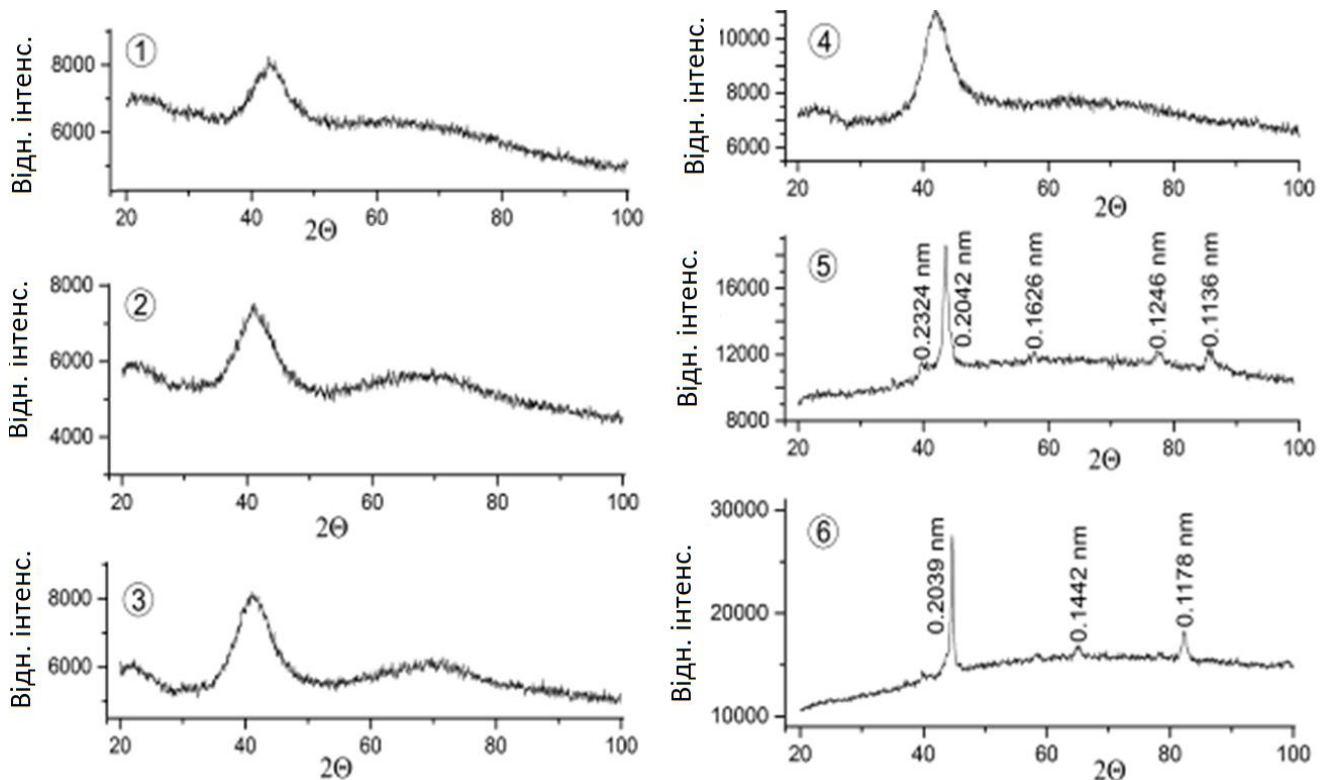


Рис. 6.3. Результати рентгенофазових досліджень покриттів систем: (WTaHfTi) $C_{0,34}$ (підкладка 6); (CrWTaHfTi) $C_{0,22}$ (підкладка 5); (CrCoWTaHfTi) $C_{0,13}$ (підкладка 4); (CrCoNiWTaHfZrTi) $C_{0,1}$ (підкладка 3); (CrCoWTaHfTi) $C_{0,09}$ (підкладка 2); (CrCoNiWTaHfZr) $C_{0,08}$ (підкладка 1)

Зазначена аморфізація визначається утворенням твердих розчинів за умови, коли різні атоми не можуть створити інтерметалідні сполуки або вкраплення кристалічних фаз окремих металів у зв'язку з ослабленою взаємною дифузією. Однорідно перемішаний стан різних атомів також виключає утворення карбідів окремих металів [407]. На рис. 6.4 представлені зображення мікроструктур та відповідних до них електронogram, що отримані за допомогою ПЕМ. На основі порівняльного аналізу можна зробити висновок про те, що отримана з рентгенофазових досліджень (рис. 6.3) та ПЕМ-досліджень (рис. 6.4) інформація багато в чому співпадає.

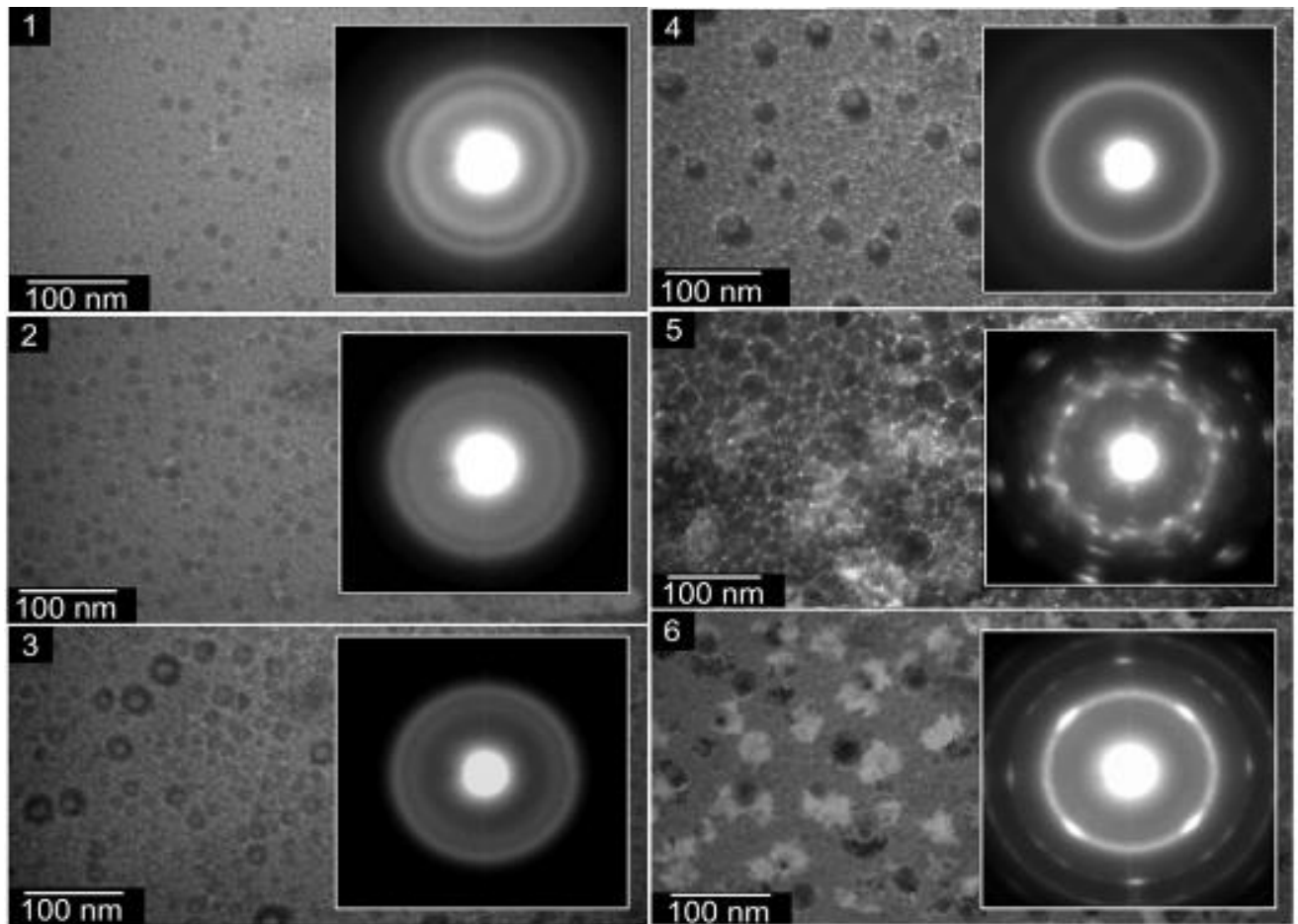


Рис. 6.4. Структури та відповідні електронogramи багатокomпонентних покриттів $(\text{WTaHfTi})\text{C}_{0,34}$ (підкладка 6); $(\text{CrWTaHfTi})\text{C}_{0,22}$ (підкладка 5); $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0,13}$ (підкладка 4); $(\text{CrCoNiWTaHfZrTi})\text{C}_{0,1}$ (підкладка 3); $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0,09}$ (підкладка 2); $(\text{CrCoNiWTaHfZr})\text{C}_{0,08}$ (підкладка 1)

Так на електронограмах конденсатів, що отримані на підкладці 6 присутні дифракційні максимуми від ОЦК решітки хрому, що співпадає з результатами рентгенофазових досліджень. У цьому випадку перехід до структур, сконденсованих на підкладці 5, як показали електронографічні і рентгенофазові дослідження, супроводжується утворенням багатофазового кристалічного стану. Подальший перехід до конденсатів, сформованих на підкладках 4, 3, 2 і 1, як свідчить електронографічні дослідження, приводить до формування аморфних фаз, що також узгоджується з результатами рентгенофазового аналізу. На підставі рентгенограм були визначені міжплощинні відстані d_{hkl} та інтенсивності дифракційних максимумів J від зразків, результати наведені в таблиці 6.1.

Табл. 6.1. Міжплощинні відстані d_{hkl} та інтенсивності дифракційних максимумів J від зразків, що сконденсовані на підкладках 1-6. Розрахунок проводився на підставі рентгенограм, що представлені на рис. 6.3

№1 d , нм	№2 d , нм	№3 d , нм	№4 d , нм	№5 d , нм Фаза не відома	hkl	Табличні дані ОЦК, Cr		№6 ОЦК, Cr	
						d_{hkl}^0 , нм	J , %	d_{hkl} , нм	J , %
0,2125	0,2251	0,2278	0,2157	0,2324	110	0,2039	100	0,2039	100
				0,2042	200	0,1441	16	0,1442	10
				0,1626	211	0,1177	30	0,1178	25
				0,1246					
				0,1136					

Із представлених на рис. 6.4 досліджень мікроструктури конденсатів, сформованих на підкладках 5 і 6, можна зробити висновок про їх дрібнодисперсну полікристалічну будову. У цьому разі на основній матриці конденсатів спостерігаються більш засвічені та менш засвічені області, які можна віднести до скупчень різних фаз. Підвищення процентного вмісту в конденсатах Hf, W, Ta, Ti

та С у послідовному порядку, визначає формування більш однорідних за структурою аморфних конденсатів (рис. 6.2 і рис. 6.4, підкладки 4, 3, 2, і 1). Результати РЕМ досліджень морфології поверхонь конденсатів, товщинами $\sim 3,8$ мкм, представлені на рис. 6.5. Як і в попередніх випадках, номери РЕМ-зображень відповідають номерам підкладок, на яких сформовані покриття.

У разі максимального вмісту Cr у покриттях, сконденсованих на підкладці під номером 6, спостерігається формування розвиненої поверхні у вигляді продовгуватих структурних утворень. Разом із тим зменшення вмісту Cr у покриттях, що сконденсовані на підкладки 5, суттєво змінює морфологію поверхні. Так у цьому випадку замість продовгуватих структурних утворень, на поверхні формуються округлі кластери. Морфологічні особливості поверхні покриттів, сформованих на підкладці 4, або за наявності в конденсаті усіх присутніх у стрижні хімічних елементів, характеризуються наявністю системи випуклих кластерів на відносно гладкій поверхні. Найбільш ймовірно формування кластерів пов'язано з проявом характерної для аморфних конденсатів польової селективності [407]. Подальші зміни елементного складу шляхом зменшення концентрації атомів Cr і послідовного збільшення присутності таких елементів, як Hf, W, Ta, Ti і С поступово створюють передумови для формування гладкої поверхні (рис. 6.5, підкладки 3, 2 і 1). Така трансформація поверхні узгоджується з відповідним переходом до більш однорідних структур, що виявлені при ПЕМ-дослідженнях (рис. 6.4, підкладки 3, 2 і 1).

Звертають на себе увагу темні включення, що присутні на зображенні покриттів, сформованих на підкладці 2. З метою вивчення природи цих включень були додатково проведені РЕМ-дослідження в режимі відбитих електронів. Оскільки за умови використання цього режиму контраст від темних включень зник (вставка на рис. 6.5, підкладка 2), можна зробити висновок про однорідність елементного складу включень у матриці. Виходячи з цього зроблене припущення про те, що зображення темних включень, отриманих за допомогою РЕМ в режимі вторинних електронів, визначаються особливими структурними характеристиками.

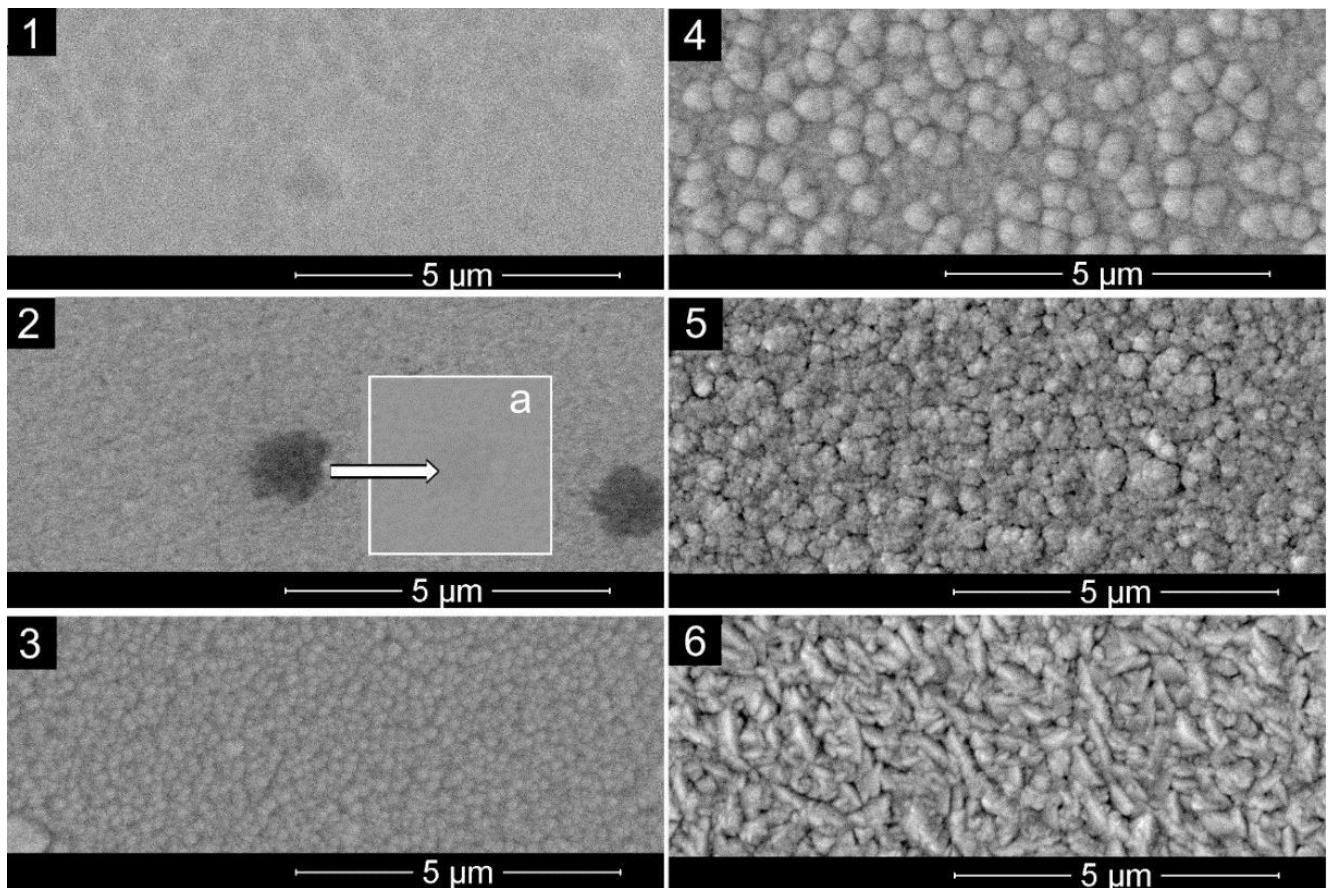


Рис. 6.5. РЕМ-дослідження морфології поверхонь покриттів $(\text{W}\text{Ta}\text{Hf}\text{Ti})\text{C}_{0,34}$, (підкладка 6); $(\text{Cr}\text{W}\text{Ta}\text{Hf}\text{Ti})\text{C}_{0,22}$ (підкладка 5); $(\text{Cr}\text{Co}\text{W}\text{Ta}\text{Hf}\text{Ti})\text{C}_{0,13}$ (підкладка 4); $(\text{Cr}\text{Co}\text{Ni}\text{W}\text{Ta}\text{Hf}\text{Zr}\text{Ti})\text{C}_{0,1}$ (підкладка 3); $(\text{Cr}\text{Co}\text{W}\text{Ta}\text{Hf}\text{Ti})\text{C}_{0,09}$ (підкладка 2); $(\text{Cr}\text{Co}\text{Ni}\text{W}\text{Ta}\text{Hf}\text{Zr})\text{C}_{0,08}$ (підкладка 1)

6.2.3 Мікротвердість покриттів

Мікротвердість в середній частині підкладок значною мірою залежить від елементного складу або номера підкладок (рис. 6.6). У цьому разі основний вклад у підвищення мікротвердості до 17 ГПа в покриттях $(\text{Cr}\text{W}\text{Ta}\text{Hf}\text{Ti})\text{C}_{0,22}$ вносить збільшення концентрації вуглецю. Очевидно таке підвищення мікротвердості визначається утворенням карбиду суміші таких елементів, як Hf, W, Ta та Ti. Звертає на себе увагу відносно низька мікротвердість покриттів $(\text{W}\text{Ta}\text{Hf}\text{Ti})\text{C}_{0,34}$, що сформовані на підкладці 1 за умови присутності максимальної кількості вуглецю. Таку невідповідність можна пояснити тим, що в цьому випадку на

ростову поверхню майже не діяв потік плазми і процес карбідизації проходив не ефективно.

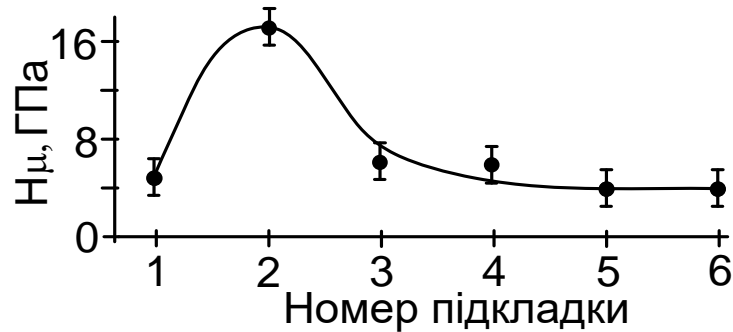


Рис. 6.6. Залежність мікротвердості покриттів у середній частині підкладок від їх номера ((W-Ta-Hf-Ti)C_{0,34} (підкладка 6); (Cr-W-Ta-Hf-Ti)C_{0,22} (підкладка 5); (Cr-Co-W-Ta-Hf-Ti)C_{0,13} (підкладка 4); (Cr-Co-Ni-W-Ta-Hf-Zr-Ti)C_{0,1} (підкладка 3); (Cr-Co-W-Ta-Hf-Ti)C_{0,09} (підкладка 2); (Cr-Co-Ni-W-Ta-Hf-Zr)C_{0,08} (підкладка 1))

6.2.4. Математичне моделювання елементного розподілу покриттів

Внаслідок аксіальної симетрії розпилювача, стрижньова мішень розпилюється у радіальних напрямках. Тому необхідно знайти розподіл елементного складу осаджуваних покриттів уздовж осі z . Елементний склад може бути оцінений за допомогою математичної моделі, розробленої в [55]. Модель описує масоперенесення розпилювальних атомів для заданої циліндричної геометрії та дозволяє визначити кількість N атомів окремого хімічного елементу i , розпиленого з будь-якої точки поверхні мішені та осадженого на будь-яку точку внутрішньої поверхні циліндричного підкладкотримача або труби:

$$\frac{dN_i(z_s)}{dl_s dl_t} = \int_{z, \varphi} \frac{N_{0i} f(z)}{\pi} \frac{\cos^2 \varphi \cdot e^{-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2} - R \frac{1-\rho}{\lambda_i \cos \varphi}}}{R^2 (1-\rho)^2 + (z_s - z)^2} d\varphi dz, \quad (6.4)$$

де інтегрування проводиться за кутом розпилення φ та координатою z поверхні мішені;

$\rho = R_t/R$, де R_t та R – радіуси мішені та зовнішньої труби відповідно;

σ – відхилення розпилювального потоку від прямолінійної траєкторії внаслідок розсіяння;

α – кут розсіяння, який враховує зіткнення розпиленних атомів із частинками аргону, який може бути записаний через кут розпилення таким чином:

$$\alpha = \arctg \left[\frac{z_s - z}{R(1 - \rho)} \right] - \varphi. \quad (6.5)$$

Решту параметрів у рівнянні (6.4) необхідно розглянути детальніше. У загальному випадку середня довжина вільного пробігу λ розпиленних атомів відрізняється для різних елементів. Як впливає з молекулярно-кінетичної теорії, λ задається виразом:

$$\bar{\lambda}_{el} = \frac{3D_{el-Ar}}{\bar{v}_{el}}, \quad (6.6)$$

де $\bar{v}_{el} = \sqrt{8k_B T / \pi m_{el}}$;

T – температура середовища (необхідно взяти до уваги плазму розряду);

m_{el} – атомна маса для даного елемента;

D_{el-Ar} – це коефіцієнт взаємної дифузії даних атомів у середовищі аргону, який можна визначити за методом Фюллера, Шетлера та Гідінгса [293, 294]:

$$D_{el-Ar} = \frac{10^{-2} T^{1.75} \sqrt{(M_{el} + M_{Ar}) / M_{el} M_{Ar}}}{p \left(\sqrt[3]{b_{el}} + \sqrt[3]{b_{Ar}} \right)^2}, \quad (6.7)$$

де p – тиск інертного середовища у Па;

b_{el} та b_{Ar} – атомні дифузійні об'єми;

M_{el} та M_{Ar} – відповідні молекулярні маси.

Таким чином, для оцінки λ кожної компоненти розпилювальної мішені можна використати рівняння (6.6) та (6.7). Математичну модель було розроблено з

припущенням простого косинусоїдального кутового розподілу $F(\varphi)$ розпиленних атомів, тобто функцію $F(\varphi)$ можна представити у наступному вигляді:

$$F(\varphi) = \sum_{j=0}^M c_j \cos^j(\varphi), \quad (6.8)$$

де c_1 раніше було взято рівним одиниці та решта c_j рівними нулю.

Наступним важливим параметром, який необхідно детальніше визначити, це швидкість розпилення $N_{0i}f(z)$ у рівнянні (6.1). У проведених експериментальних дослідженнях було визначено, що швидкість розпилення у вигляді простого рівномірного розподілу уздовж осі z не відповідає експериментальним результатам. Таким чином, дану швидкість необхідно визначити або з експериментальних вимірювань густини іонних потоків на мішень, або взяти як добуток коефіцієнту розпилення N_{0i} на функцію апроксимації $f(z)$. На основі експериментальних спостережень ми пропонуємо $f(z)$ у наступному вигляді:

$$f(z) = a + \frac{b}{1 + \exp\left(\frac{z-c}{d}\right)}, \quad (6.9)$$

де a , b , c та d – емпіричні коефіцієнти, які підлягають визначенню.

Враховуючи вищезазначене, було обчислено елементний розподіл для покриттів системи, що складається з Cr, Co, Ni, W, Ta, Hf, Zr, Ti та C, який наведений на рис. 6.7. Розподіл має характерний набір концентраційних піків, у той же час як їх послідовність відповідає розташуванню складових частин стрижньової мішені. Можна припустити, що ширина піків може варіюватися залежно від емпіричних коефіцієнтів моделі.

Також слід зазначити, що на якісному рівні експериментально встановлені розподіли хімічних елементів для більшості хімічних елементів співпадають з теоретично розрахованими розподілами.

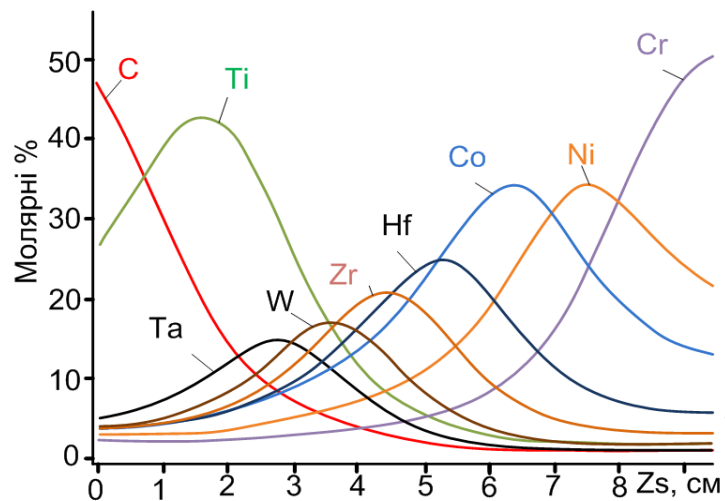


Рис. 6.7. Оціночний розподіл розпилювальних елементів уздовж вісі z підкладкотримача, обчислений за допомогою рівнянь (6.4)-(6.9)

Разом із тим, вміст у конденсатах таких хімічних елементів, як Zr, Co і Ni нижчий теоретично розрахованого, а концентрація Cr у конденсатах перевищує теоретично розраховану. Така невідповідність може бути пов'язана з неоднорідним розподілом іонних потоків над розпилювальними елементами, що мають магнітні властивості. Слід зазначити, що отримані покриття в переважній більшості мають відносно невисоку концентрацію вуглецю. Крім того, як показали дослідження, присутність в покриттях кобальту та нікелю не покращує мікротвердість покриттів. З іншого боку відомо, що наявність в покриттях незначної концентрації Al позитивно впливає на їх жаростійкість. Маючи на увазі зазначене вище, наступний підрозділ присвячений отриманню багатокомпонентних покриттів на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr та Al з підвищеною концентрацією вуглецю.

6.3. Отримання та фізичні властивості 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. Особливості взаємного розміщення шайб різних хімічних елементів у стрижні представлено на рис. 2.8.

6.3.1. Елементний склад покриттів

На рис. 6.8 представлені результати рентгенівського мікроаналізу і відповідні елементні склади покриттів. Номери рисунків відповідають номерам підкладок або покриттів, що сконденсовані на відповідні підкладки.

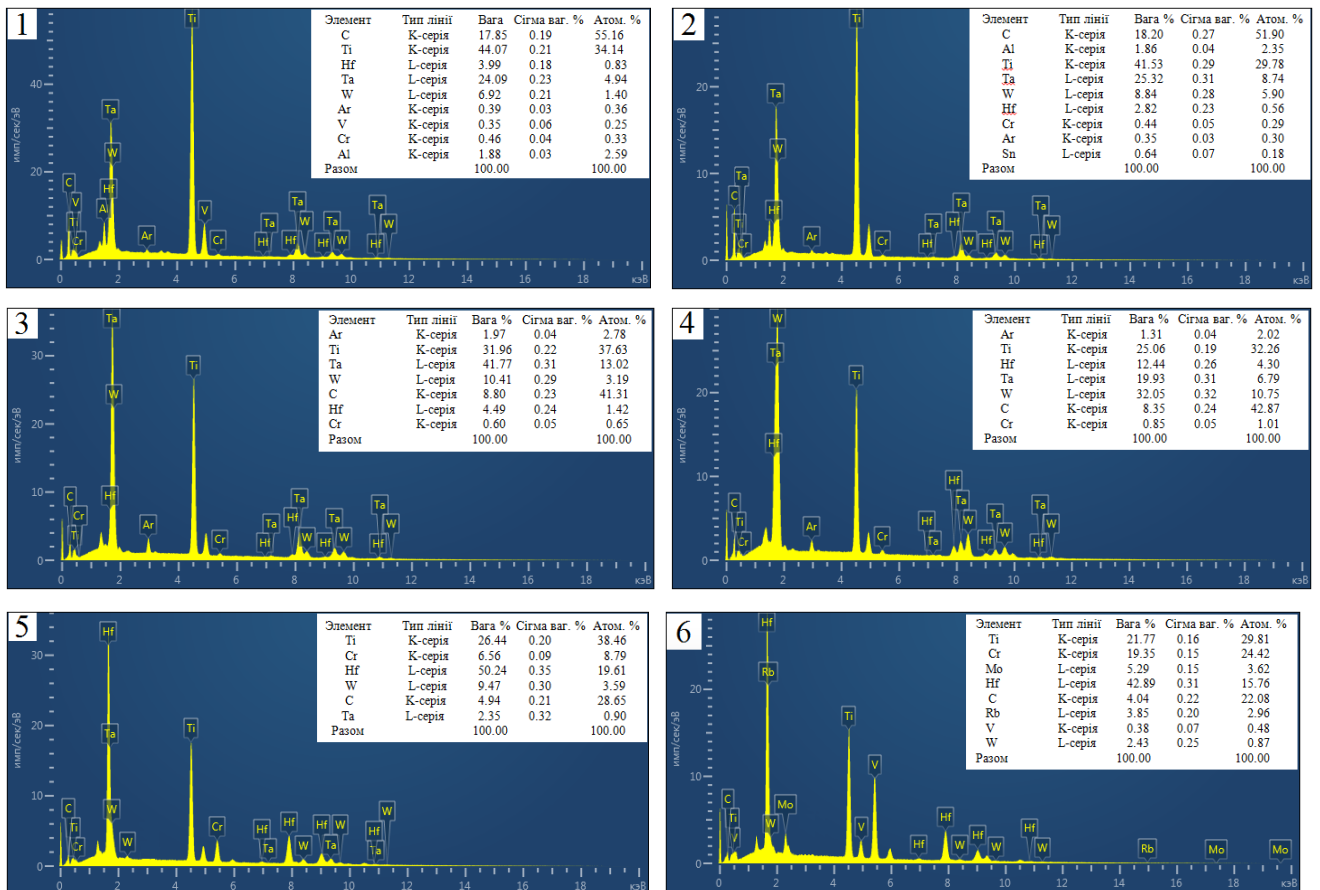


Рис. 6.8. Результати рентгенівського мікроаналізу та відповідні елементні склади покриттів багатоконпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al, C

Відповідно до наведених на рис. 6.8 експериментальних результатів, побудовані графіки залежності елементного складу покриттів від номера підкладок, на які вони сконденсовані (рис. 6.9) або від положення підкладок відносно стрижня. Із представлених вище досліджень елементних складів можна зробити наступні висновки. Перш за все, усі покриття мають в своєму складі значну кількість вуглецю, що визначається підвищеною кількістю вуглецевої складової в стрижні. Як і очікувалося, найбільш значна кількість вуглецю спостерігається в

покриттях, сформованих на підкладках під номером 1 (~55 ат.%). У цьому разі конденсати сконденсовані на підкладках під номером 6 мають найнижчу концентрацію вуглецю (~22 ат.%). У проміжку між мінімальним та максимальним значеннями концентрацій вуглецю спостерігається складна залежність концентрації від номеру підкладки (рис. 6.9). Використання сплаву ВТ6 у якості складової стрижня дозволило отримати покриття на підкладках під номером 1, що мають в своєму складі незначну кількість Al (~2,6 ат. %).

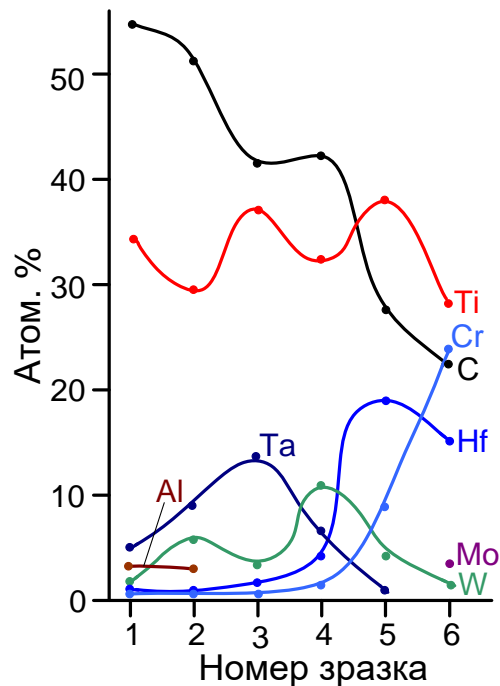


Рис. 6.9. Залежності концентрацій основних хімічних елементів у покриттях від номера підкладки

Елементні склади покриттів не є еквіатомними. Найбільшу концентрацію в усіх покриттях мають вуглець та титан, що створює передумову до формування карбиду титану. Разом із тим, на підкладці 6 покриття мають наближений до еквіатомного склад таких основних хімічних елементів, як Ti, Cr, Hf. Присутність незначної кількості Sn, Rb та V, найбільш ймовірно визначається тим, що вони є домішками основних металів та сплаву ВТ6, з яких виготовлені складові стрижня.

6.3.2. Фазовий склад та структурно-морфологічні характеристики покриттів

На рис. 6.10 представлені рентгенограми від покриттів, що сконденсовані на скляні підкладки. Розрахунки рентгенограми від першого зразка показали, що його фазовий склад відповідає ГЦК решітці просторової групи $Fm\bar{3}m$ з періодом 0,4333 нм. Маючи на увазі елементний склад покриттів, що сконденсовані на підкладці 1, можна стверджувати, що він являється основою сполуки TiC. На підставі рентгенограм, що представлені на рис. 6.11 визначені міжплощинні відстані d_{hkl} і інтенсивності дифракційних максимумів J від зразків, що сконденсовані на підкладки 1-5 (таблиця 6.2). Разом із тим, визначений період решітки дещо перевищує табличний ($a = 0,4327$ нм), що пояснюється заміщенням Ti у решітці такими елементами, як Ta, W і Hf (рис. 6.8 і 6.10). У цьому випадку рентгенофазові дослідження показали, що у випадку переходу до зразків під номером 2 і потім 3 на рентгенограмах залишаються дифракційні максимуми з індексами 111 і 222, що вказує на добре виражену відповідну текстуру росту.

Табл. 6.2. Міжплощинні відстані d_{hkl} і інтенсивності дифракційних максимумів J від зразків, що сконденсовані на підкладки 1-5. Розрахунок проводився на підставі рентгенограм, що представлені на рис. 6.10

hkl	Підкладка №1 ГЦК		Підкладка №2 ГЦК		Підкладка №3 ГЦК		Підкладка №4 ГЦК		Підкладка №5 ГЦК	
	d_{hkl} , нм	$J, \%$	d_{hkl} , нм	$J, \%$	d_{hkl} , нм	$J, \%$	d_{hkl} , нм	$J, \%$	d_{hkl} , нм	$J, \%$
111	0,2491	100	0,2560	100	0,2525	100	0,2560	100	0,2560	100
200	0,2148	20	0,2153	13	0,2148	8	0,2148	3		
220	0,1544	4	0,1540	3						
311	0,1302	8	0,1294	6	0,1289	5	0,1295	2		
222	0,1257	12	0,1261	10	0,1245	10	0,1261	7	0,1262	5

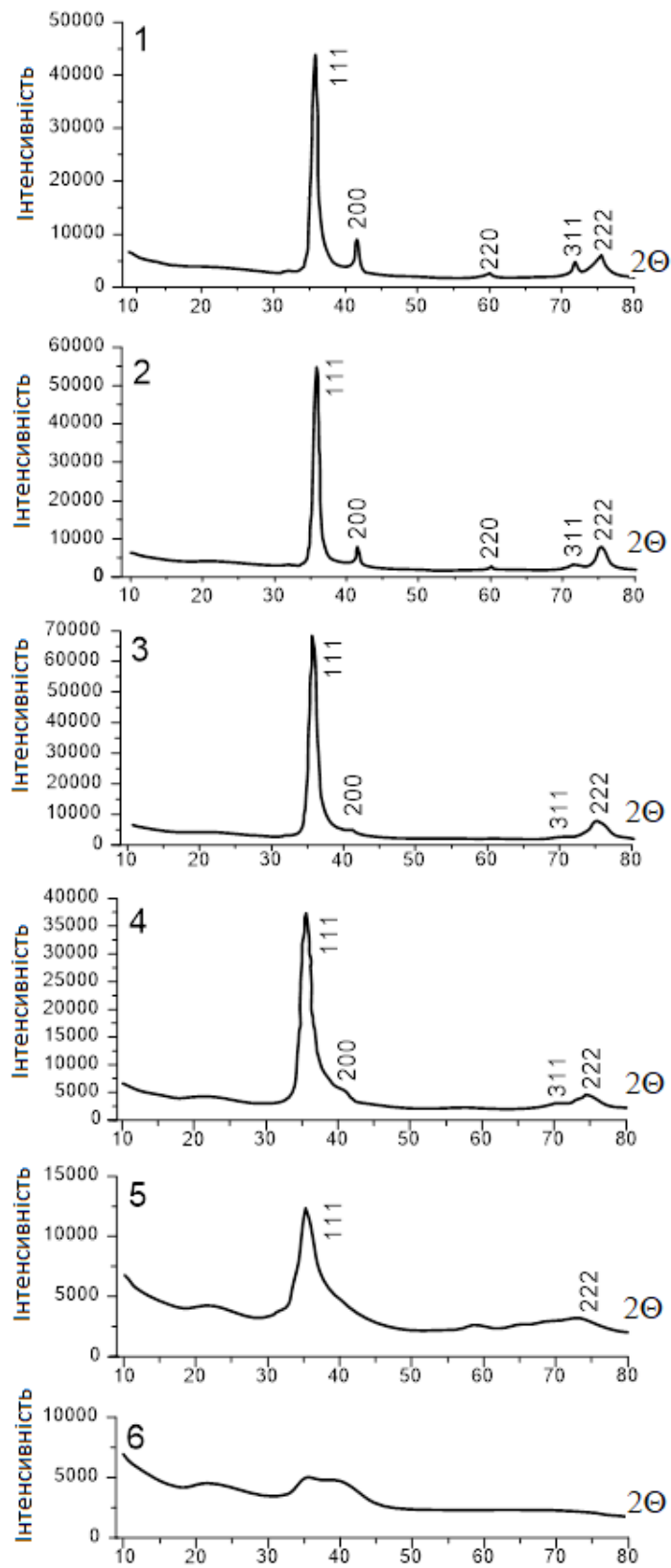


Рис. 6.10. Результати рентгенофазових досліджень покриттів багатокомпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al та С

Одночасно з цим відбувається розширення дифракційних максимумів та поступове збільшення періоду ГЦК решітки до 0,4435 нм, що вказує на процес структурного розупорядкування в результаті підвищення концентрацій таких елементів, як Та, W і Cr. Логічним завершенням зазначеного процесу є перехід до аморфної фази в зразку 6, що є наслідком суттєвого підвищення концентрації Cr і Hf. Динаміка процесу аморфізації та відповідні зміни елементних складів вказують на утворення твердих розчинів за умови ослабленої взаємної дифузії різних атомів і, як наслідок, неможливості утворення інтерметалідних сполук або вкраплення кристалічних фаз окремих металів. У цьому випадку однорідно перемішана система атомів у покриттях також унеможливорює утворення карбідів окремих металів. На рис. 6.11 представлені результати дослідження мікроструктури та фазового стану багатокомпонентних покриттів, сконденсованих на відколки KCl.

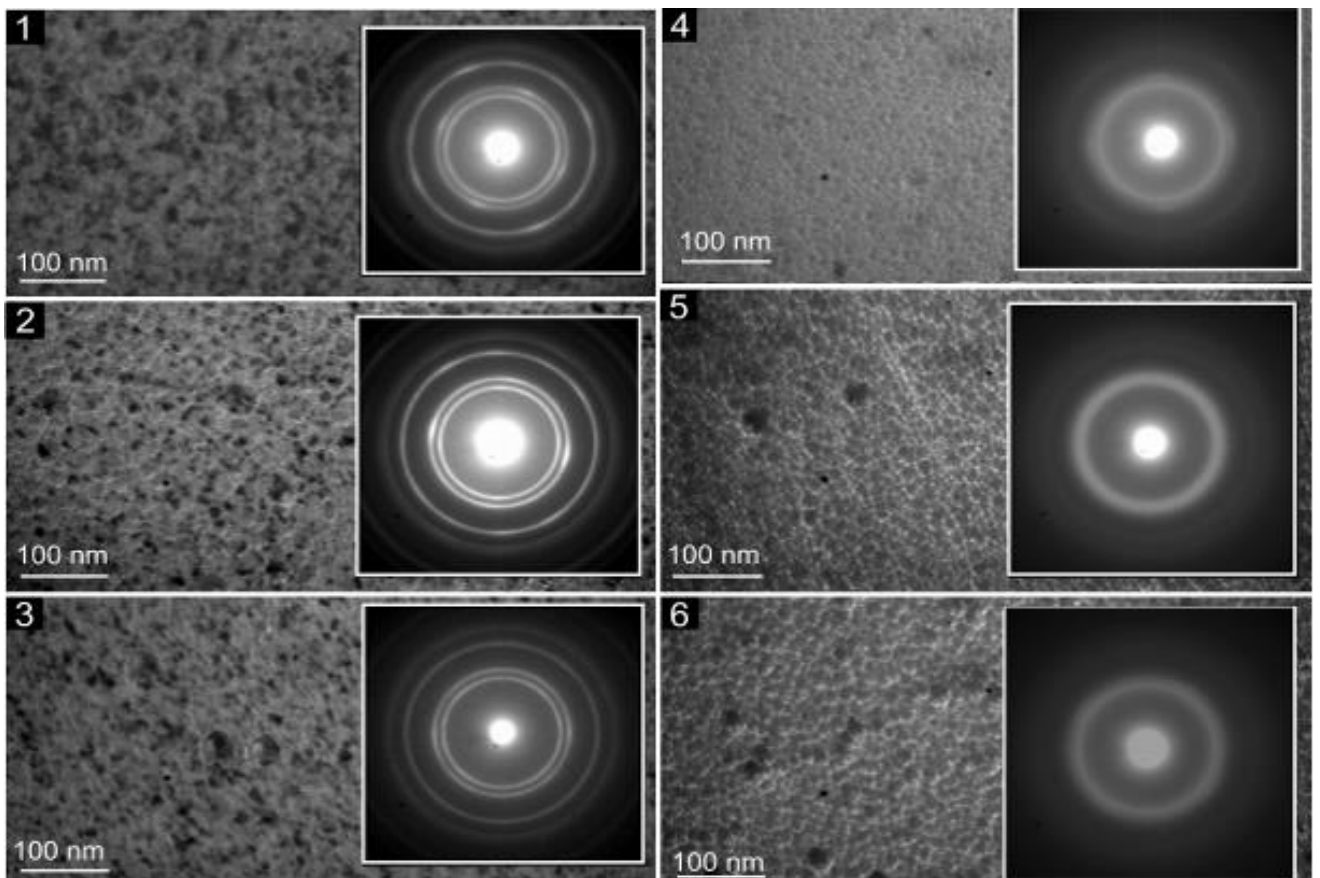


Рис. 6.11. Мікроструктури та відповідні електроннограми багатокомпонентних покриттів на основі W, Та, Hf, Ti, Мо, Cr, Al, С

На відміну від попереднього експерименту, у разі формування досить тонких конденсатів (~ 40 нм) на відколках KCl, відповідальний за адгезію прошарок Cr не формувався. Так у цьому випадку після розміщення підкладки 1 нижче елементу стрижня із хрому, а також після включення розпилювача стрижня та його знегажування протягом 5 хв, живлення розпилювача стрижня відключалося і підкладки разом із трубою переміщувалися в положення, яке зафіксовано на рис. 2.8. В подальшому знову підключалося живлення розпилювача стрижня і проводилося нанесення покриття протягом 1,5 хв без переміщення підкладок відносно стрижня. У цьому випадку температура підкладок складала близько 553 К. Така побудова експерименту дозволяла отримати плівки з набором елементних складів, що відповідали найближчим до підкладок елементам складеного стрижня.

Як і слід було очікувати, на підкладках 1, 2 і 3 відбувалося формування полікристалічних конденсатів за наявності ГЦК фази з близьким до TiC періодом решітки ($a = 0,34$ нм), відповідно до елементного складу стрижня. Максимальні розміри кристалічних зерен складали приблизно $10\div 15$ нм. Найбільш чіткі лінії електроннограм спостерігаються для покриттів, що сконденсовані на підкладках під номером 2. Очевидно, це пояснюється наближенням елементного складу до області гомогенності сполуки TiC. Високі концентрації вуглецю на підкладці 1, та значна кількість Ta, W і Hf у конденсатах на підкладках 3 знижують інтенсивність ліній на електроннограмах. З переходом до плівок, сформованих на підкладках 4, 5 і 6, відбувається поступовий перехід до аморфного стану. Таким чином рентгенофазові дослідження та ПЕМ-дослідження добре корелюють між собою.

Результати РЕМ-досліджень морфології поверхонь конденсатів, товщинами $\sim 3,7$ мкм, представлені на рис. 6.12. При максимальному вмісту C у покриттях, сконденсованих на підкладці під номерами 1 і 2, спостерігається формування пористих поверхневих структур, що знижує механічні властивості покриттів.

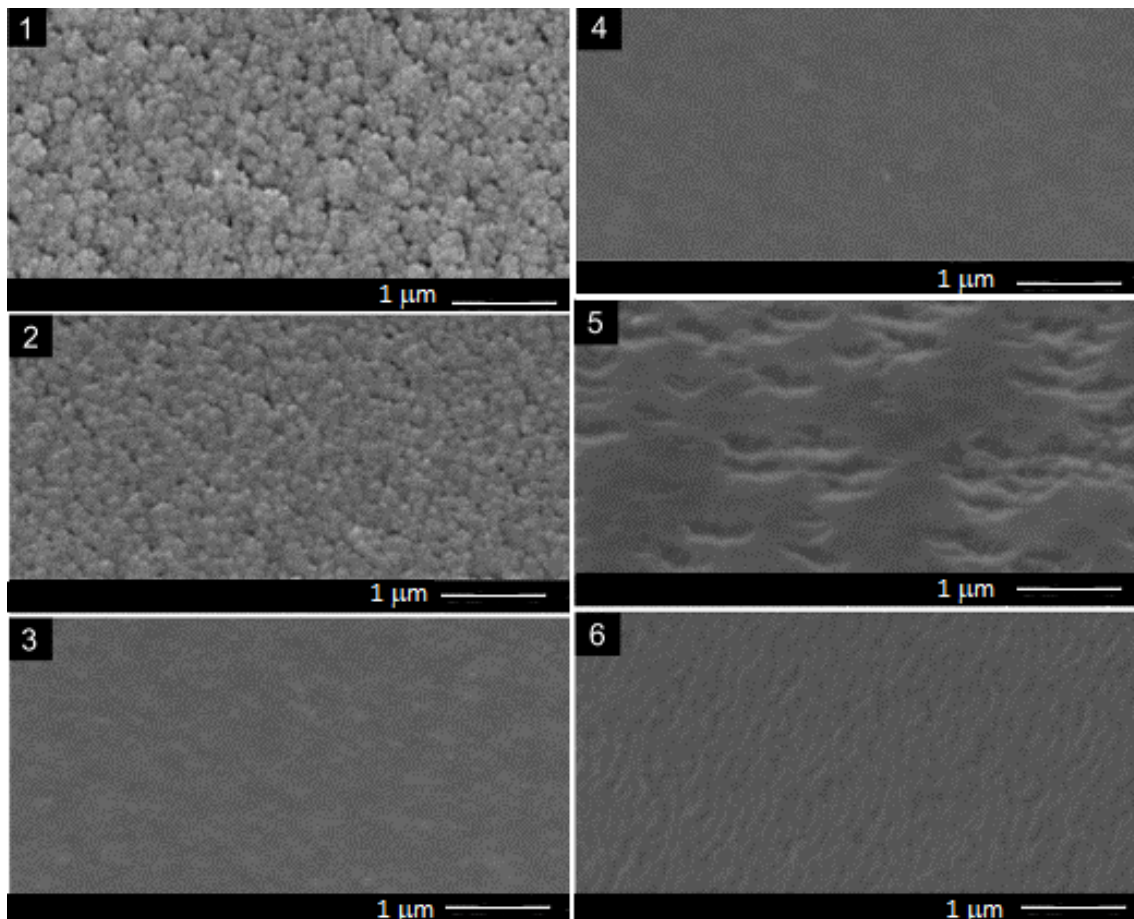


Рис. 6.12. РЕМ-дослідження морфології поверхонь покриттів багатокомпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al і С

Можна зробити припущення про те, що формування пористості визначається концентрацією вуглецю, яка перевищує концентрації гомогенного формування TiC. Деякою мірою це підтверджується тим, що в зразках 3, 4, 5 і 6 зі зниженою концентрацією вуглецю (> 42 ат. %) пористість відсутня. Разом із тим кінетика формування пористих систем, як зазначалося раніше, є наслідком близько рівноважної конденсації за умови зниження щільності активних центрів закріплення адатомів.

6.3.3. Мікротвердість покриттів

Значення мікротвердості покриттів визначалося в середній частині підкладок. Характер залежності мікротвердості від номера підкладок або їх елементного

складу представлено на рис. 6.13. Аналізуючи характер зміни мікротвердості можна говорити про те, що на її значення впливає, як морфологія поверхні або її пористість, так і елементний склад. Незважаючи на мінімальну концентрацію вуглецю (~22 ат.%) у покриттях, що сконденсовані на підкладках 6 та мають в своєму складі в основному Hf, Ti і Cr, а також незначну кількість W і Mo, спостерігається максимальне значення мікротвердості (~21 ГПа).

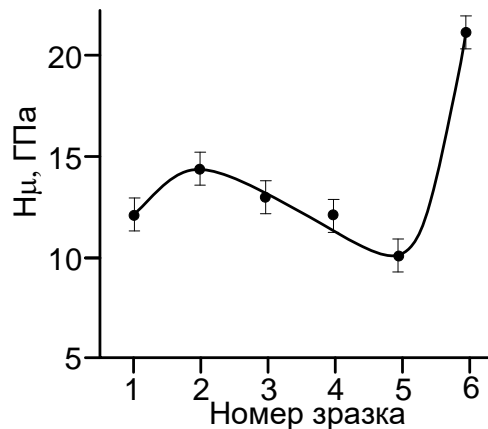


Рис. 6.13. Залежність мікротвердості покриттів багатоконпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al і C від номера підкладки

Виходячи з аморфного стану покриттів із максимальною мікротвердістю, можна говорити про утворення карбиду суміші Hf, Ti, Cr, W та Mo. Поряд із цим зниження мікротвердості в покриттях із максимальною концентрацією вуглецю (~55 ат.%), найбільш ймовірно, визначається наявністю розвиненої системи пор (рис. 6.13, підкладка 1).

6.4. Закономірності структуроутворення покриттів на основі W, Ta, Hf, Ti, Cr, Zr та C з градієнтною зміною концентрації складових

На даний час вчені активно проводять пошук матеріалів стійких до дії радіації. Сплави на основі заліза та молібдену являються перспективними функціональними матеріалами та структурними компонентами ядерної енергетики [408, 409]. Крім того, багатоконпонентні покриття з градієнтною зміною концентрації складових,

завдяки своїм властивостям, також являються затребуваними захисними покриттями. Згідно до проведеного літературного огляду (розділ 1.6), в якості компонентів покриттів, що можуть бути використані для створення аварійно толерантного палива, фігурують такі метали, як Cr, Zr, Ti, Hf, Ta, W та вуглець. У цьому випадку екстремальні умови функціонування покриттів в атомному реакторі, та відповідний до цього комплекс їх властивостей, вказує на необхідність використання багат шарової та багатокомпонентної будови покриттів із необхідним функціональним наповненням кожної складової. Маючи це на увазі, мета цієї частини роботи полягає в створенні та апробації принципово нової системи іонного розпилення пакету пластин із зазначених металів та вуглецю для формування і подальшого дослідження елементного складу, структури та механічних властивостей отриманого багат шарового градієнтного композиту.

6.4.1. Елементний склад покриттів

Для отримання багат шарового градієнтного композиту був розроблений пристрій іонного розпилення пакету, складеного з пластин Cr, Zr, Ti, Hf, Ta, W та C (рис. 2.9). Будова та принцип роботи пристрою викладені в розділі 2.5. Складові мішені були закріплені в заглибленнях графітової основи (рис. 2.10 а). Складена з металів та вуглецю мішень мала розміри 140x54x12 мм. Така побудова експерименту дозволяла отримати конденсати на підкладках 1÷6, елементний склад яких деякою мірою відповідав розташуванню складових металів та вуглецю в мішені. Коефіцієнти розпилення складових елементів мішені при бомбардуванні іонами аргону з енергіями 600 еВ представлені в таблиці 6.3.

Табл. 6.3. Коефіцієнти розпилення складових мішені при енергії іонів 600 еВ

Матеріали	Cr	Hf	Ta	Ti	W	Zr	C
Коефіцієнт розпилення	1,3	0,8	0,6	0,6	0,6	0,8	0,04

У якості підкладок використовувалося скло та КСІ, покриття на склі мали товщину $1,7 \div 1,9$ мкм, а на КСІ $35 \div 40$ нм. Також слід зазначити, що сформовані в першій серії експериментів конденсати на підкладках (1÷6) виступають в якості шести прошарків в покриттях, що сформовані в другій серії експериментів, тобто при поступовому переміщенні підкладки з положення 1 в положення 2 (рис. 2.10 в). У цьому разі в третій серії експериментів були використані підкладки із полірованої сталі 12Х18Н10Т, скла або сіталу, які переміщувалися протягом 3,5 годин. У даній серії експериментів середня товщина покриття становила $\sim 3,9$ мкм.

Для першої серії експериментів визначений елементний склад покриттів, що сконденсовані на скляні підкладки. Дослідження елементного складу покриттів проводилося за умов енергій електронів 10 кеВ, що виключало взаємодію електронів із підкладкою. На рисунку 6.14 представлені залежності елементних складів покриттів від розташування підкладок.

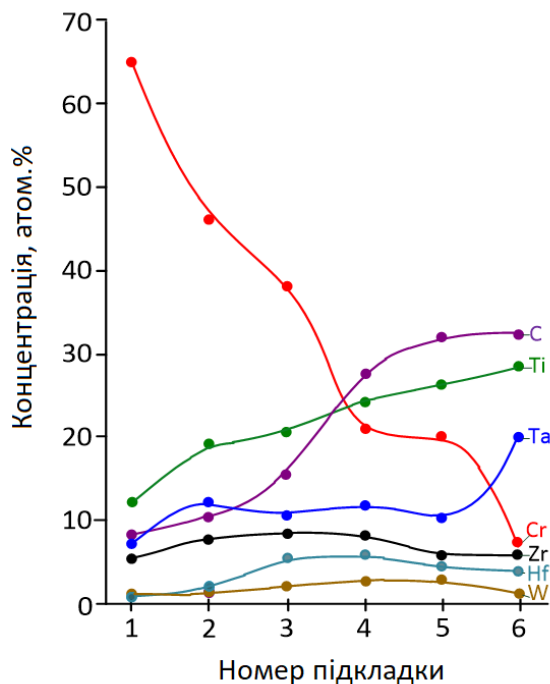


Рис. 6.14. Залежності атомної концентрації складових у покриттях від номера підкладок, на які вони сконденсовані

Із представлених на рис. 6.14 залежностей, були зроблені наступні висновки. Основою покриття на підкладці 1 являється Cr, концентрація якого поступово знижується зі збільшенням номера підкладки від ~ 65 ат.% (на підкладці 1) до приблизно 8 ат.% (на підкладці 6). Значна концентрація хрому в покриттях, що сконденсовані підкладках 1, 2 і 3 визначається відносно високим коефіцієнтом розпилення Cr (табл. 6.3) та підвищеною площею розпилення складової із Cr.

Поряд із цим підвищена концентрація Cr на підкладках 4 і 5 говорить про градієнтну зміну його концентрації, що є наслідком косінусоїдального розподілу розпилених атомів за напрямками, а також можливого їх руху згідно до дифузійного характеру. Виходячи з особливостей побудови експерименту першої серії, можна говорити про те, що представлені на рис. 6.14 залежності концентрацій по суті представляють розподіл елементного складу за товщиною покриттів, отриманих у другій серії експериментів.

У цьому випадку збільшення номеру підкладки приводить до формування конденсатів, основу яких повинні складати карбіди суміші металів. На рис. 6.15 представлені результати досліджень елементного складу покриттів, що отримані в другій серії експериментів, тобто під час поступового переміщення підкладки з положення 1 у положення 2 (рис. 2.10 в).

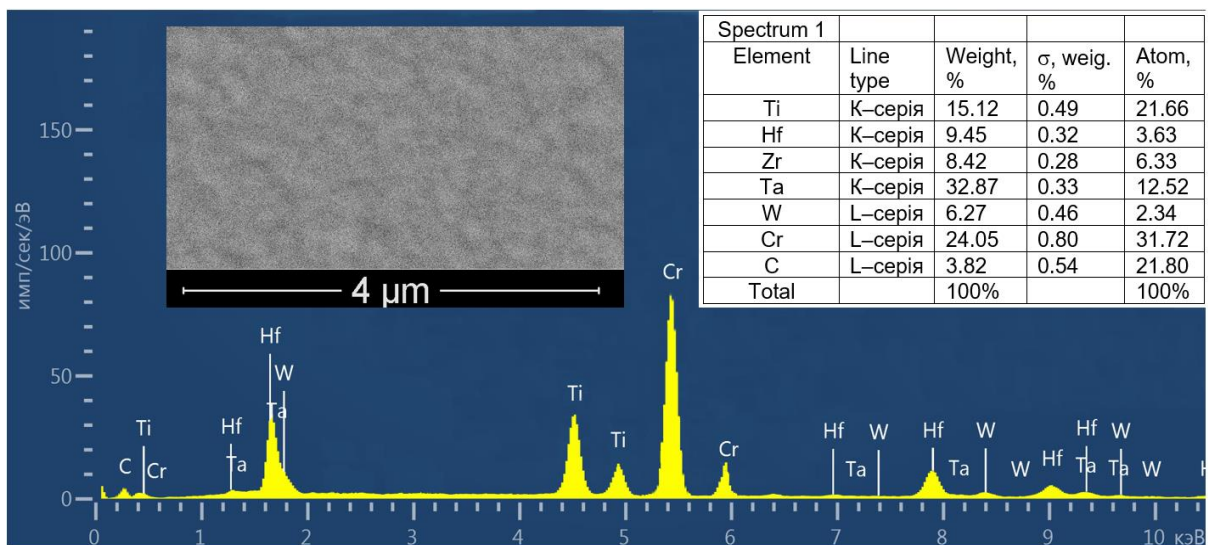


Рис. 6.15. Результати рентгенівського мікроаналізу покриттів та їх морфологія поверхні (вставка)

На рисунку 6.15 представлені результати рентгенівського мікроаналізу і відповідні елементні склади покриттів. Необхідно зазначити, що представлені результати дослідження елементного складу носять інтегральний характер, а за фізичні властивості покриттів відповідає градієнтний розподіл елементного складу за товщиною. Разом із тим РЕМ-дослідження морфології поверхні покриттів вказують на їх незначну шорсткість (вставка на рис. 6.15), що є позитивним результатом.

6.4.2. Структура, фазовий склад та мікротвердість покриттів

Із представлених на рис. 6.16 рентгенограм від покриттів на склі першої серії експериментів можна зробити наступні висновки. У покриттях, що сконденсовані на підкладках 1 і 2, присутні дифракційні максимуми, що вказують на наявність ОЦК решітки з міжплощинними відстанями, які приблизно на 5% перевищують міжплощинні відстані ОЦК решітки Cr.

Найбільш ймовірно, така невідповідність є наслідком присутності у вузлах решітки замість Cr таких більш важких атомів, як W, Ta, Zr та Hf. У цьому випадку поряд із дифракційними максимумами ОЦК решітки, рентгенограми від покриттів на підкладках 1 і 2 мають дифракційний максимум, який за подальшої зміни елементного складу поступово стає складовим ГЦК решітки. У випадку зміни елементного складу при переході до покриттів сформованих на підкладках 3-6, відбувається поступовий перехід до ГЦК решітки, основою якої є карбід суміші металів. Градієнтна зміна елементного складу за умов переходу від покриттів на підкладках 3 до покриттів на підкладках 6 (рис. 6.14) призводить до поступового підвищення інтенсивності дифракційного максимуму, сформованого на основі площин (111) ГЦК решітки.

У цьому випадку відбуваються непропорційні зміни інтенсивності та міжплощинних відстаней інших дифракційних максимумів (рис. 6.16, підкладки 3-6), що пояснюється складністю процесів формування кристалічних

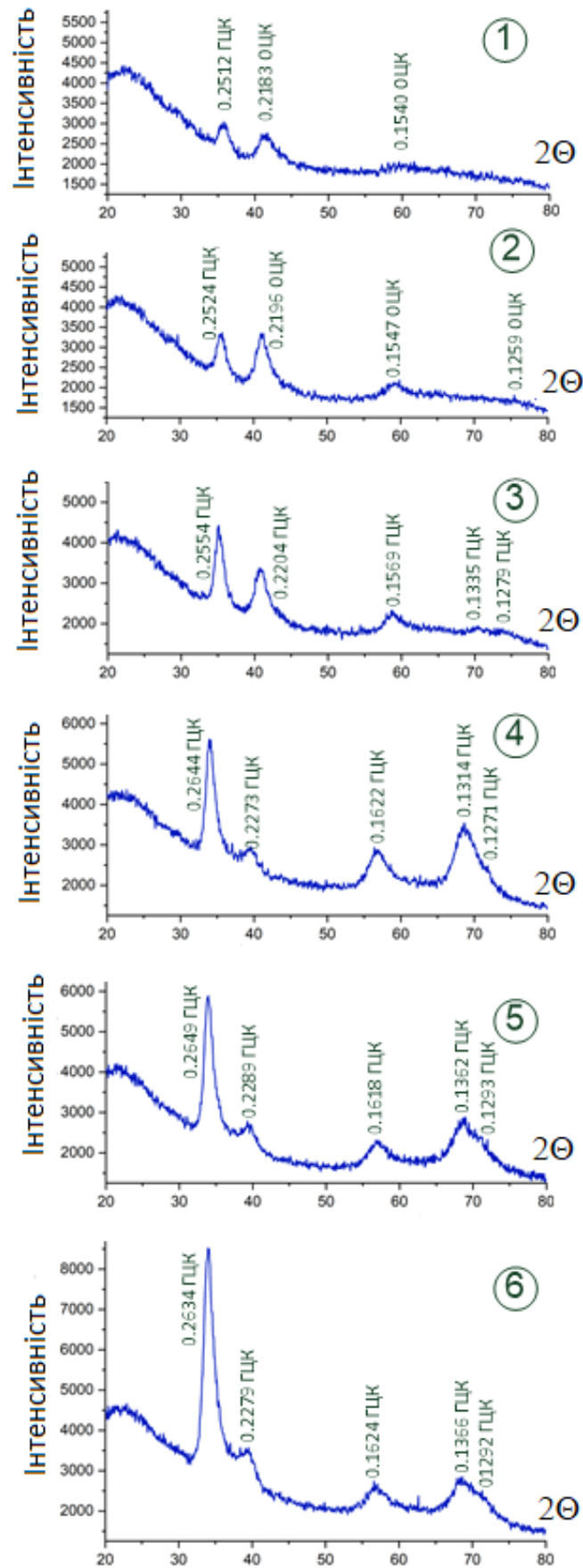


Рис. 6.16. Рентгенограми, отримані при дослідженні покриттів першої серії експериментів

решіток багатоконпонентних систем. На підставі рентгенограм були визначені міжплощинні відстані d_{hkl} та інтенсивності дифракційних максимумів J від зразків, що сконденсовані на підкладки 1-6, результати представлені у таблиці 6.4.

Додаткова інформація щодо мікроструктури та фазового стану конденсатів на відколах КСІ була отримана за допомогою ПЕМ-досліджень (рис. 6.17). У цьому випадку також встановлений поступовий перехід від ОЦК решітки на основі Cr до ГЦК решітки карбіду суміші металів, що підтверджує результати рентгенофазових досліджень.

Табл. 6.4. Міжплощинні відстані d_{hkl} і інтенсивності дифракційних максимумів J від зразків, що сконденсовані на підкладки 1-6

hkl	Пікладка №1		Пікладка №2		Пікладка №3		Пікладка №4		Пікладка №5		Пікладка №6	
	d_{hkl} , нм	J , %	d_{hkl} , нм	J , %	d_{hkl} , нм	J , %	d_{hkl} , нм	J , %	d_{hkl} , нм	J , %	d_{hkl} , нм	J , %
110	0,2183 ОЦК, Cr	100	0,2196 ОЦК,Cr	100								
111	0,2512		0,2524		0,2554 ГЦК	100	0,2644 ГЦК	100	0,2649 ГЦК	100	0,2634 ГЦК	100
200	0,1540 ОЦК, Cr	40	0,1547 ОЦК, Cr	30	0,2204 ГЦК		0,2273 ГЦК	50	0,2289 ГЦК	10	0,2279 ГЦК	6
211			0,1259 ОЦК,Cr	5								
220					0,1569 ГЦК		0,1622 ГЦК	20	0,1618 ГЦК	15	0,1624 ГЦК	12
311					0,1335 ГЦК		0,1314 ГЦК	5	0,1362 ГЦК	30	0,1366 ГЦК	25
222					0,1279 ГЦК		0,1271 ГЦК	3	0,1293 ГЦК	4	0,1292 ГЦК	3

Розрахунки міжплощинних відстаней виконані на основі електроннограм, приблизно співпадають з розрахунками отриманими за допомогою рентгенограм. У цьому випадку конденсати мали наноструктуровану будову з максимальними розмірами зерен ~ 10 нм. Також звертає на себе увагу скручування плівок, що сконденсовані на підкладках 4, 5 і 6 після їх відокремлення від підкладки. Можна

припустити, що таке скручування відбувається за рахунок зміни механічних властивостей із збільшенням товщини плівок.

У цьому разі встановлено, що сформовані за цих умов покриття на натрій-кальцієвому склі після зниження температури до кімнатної облущувалися з поверхні підкладки. Оскільки після такого облущування поверхня скляної підкладки мала значну шорсткість можна стверджувати, що відшарування покриттів відбувалося з фрагментами скла. Цей факт свідчить про високу адгезію покриттів на склі, а також про значні механічні напруги, що виникають за рахунок різних коефіцієнтів термічного розширення натрій-кальцієвого скла і покриття.

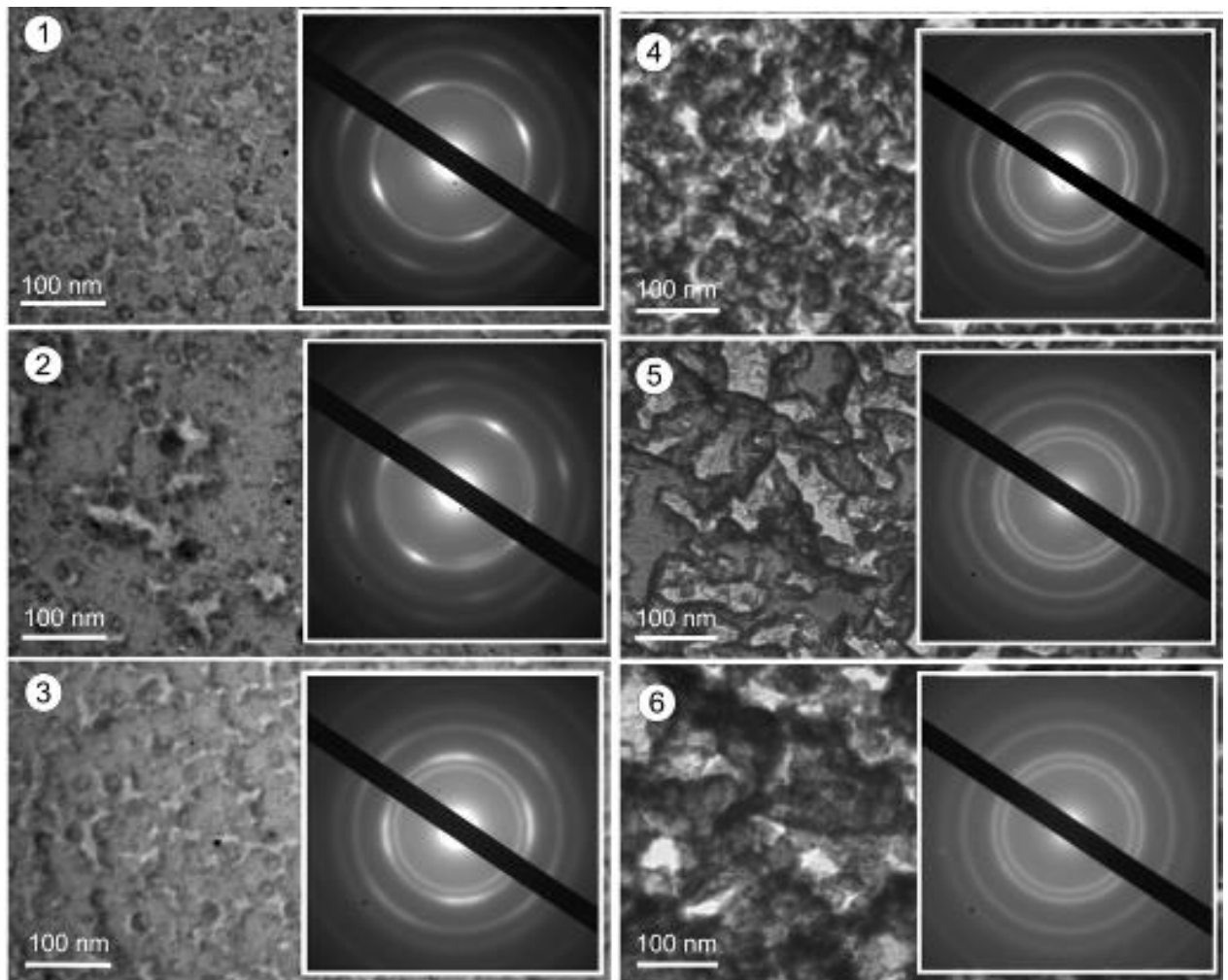


Рис. 6.17. ПЕМ мікроструктура та відповідні електроннограми конденсатів на відколах монокристалів KCl

Разом із тим покриття, що сформовані на сіталі або поверхні полірованої сталі 12Х18Н10Т не відлущувалися від поверхні зазначених підкладок не за яких умов. Встановлено, що мікротвердість покриттів визначається, як морфологією поверхні або її пористістю, її елементним складом, а також типом підкладки. У цьому випадку визначене значення мікротвердості даних покриттів, що вимірювалася в середній частині для підкладок із сітала становила $24 \div 28$ ГПа, а у випадку сталі складала $23 \div 25$ ГПа.

Таким чином, на відміну від однокомпонентних конденсатів у вигляді пористих наносистем, у випадку конденсації багатокомпонентної пари за умов, наближених до термодинамічної рівноваги, адатоми закріплюються на ростовій поверхні виключно на активних центрах значно більшої поверхневої концентрації. Крім того, мала довжина дифузійного переміщення адатомів, що за даних умов складає $\sim 0,9$ нм, забезпечує високу конфігураційну ентропію змішування компонентів, що за наявності вуглецевої складової є передумовою формування аморфних або наноструктурованих ГЦК фаз із покращеними механічними властивостями. Так у зразках на основі W, Ta, Ti, Cr, Hf, Zr та C мікротвердість покриттів досягала значень 28 ГПа.

6.5. Закономірності зміни елементного складу покриттів при їх окисненні в атмосфері повітря

У цьому підрозділі викладені результати досліджень зміни елементного складу покриттів за умов їх окиснення в атмосфері повітря за температури 873 К протягом 30 хвилин. Початок окиснення був реалізований внесенням зразків у заздалегідь розігріту муфельну піч, а закінчення окиснення видаленням зразків із печі. У цьому випадку виконувалося одночасне окиснення чотирьох та п'яти зразків, що мають різні елементні склади. Ступінь окиснення визначався процентним вмістом кисню в зразках. Слід зазначити, що, як показали дослідження елементного складу покриттів до їх окиснення, вміст кисню не перевищував 1,5 ат. %.

На основі аналізу елементних складів покриттів після окиснення (рис. 6.18 і 6.19) можна зробити наступні висновки. Майже в усіх випадках підвищення концентрації вуглецю приблизно до 30 ат.% стійкість до окиснення підвищується. В якості критерія такої стійкості виступає відповідне зниження концентрації кисню. У цьому випадку за умов відсутності вуглецю або за малої його концентрації в покриттях підвищується атомна концентрація кисню відповідно до 33,55 ат.% (рис. 6.18 б) або до 32,28 ат.% (рис. 6.19 а). Таким чином, сформовані багатокомпонентні покриття характеризуються підвищеною стійкістю до процесів окиснення.

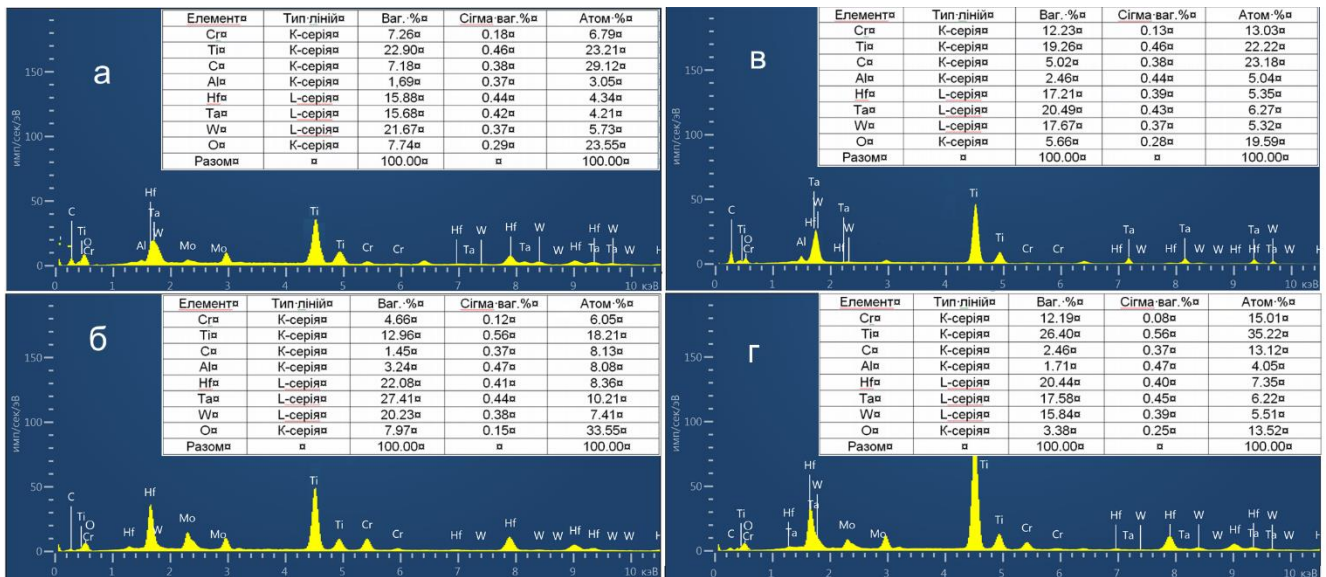


Рис. 6.18. Елементні склади покриттів після їх окиснення в атмосфері повітря при температурі 873 К протягом 30 хвилин

При переході від зразків, що мають в своєму складі Ti, Cr, Al, Hf, Ta і W (рис. 6.18) до зразків з такими складовими, як Ti, Cr, Fe, Ni і Cu (рис. 6.19) спостерігається незначне підвищення стійкості до окиснення. Така закономірність можливо пов'язана з тим, що покриття на основі Ti, Cr, Al, Hf, Ta і W, як показали РЕМ-дослідження мають більш розвинену поверхню.

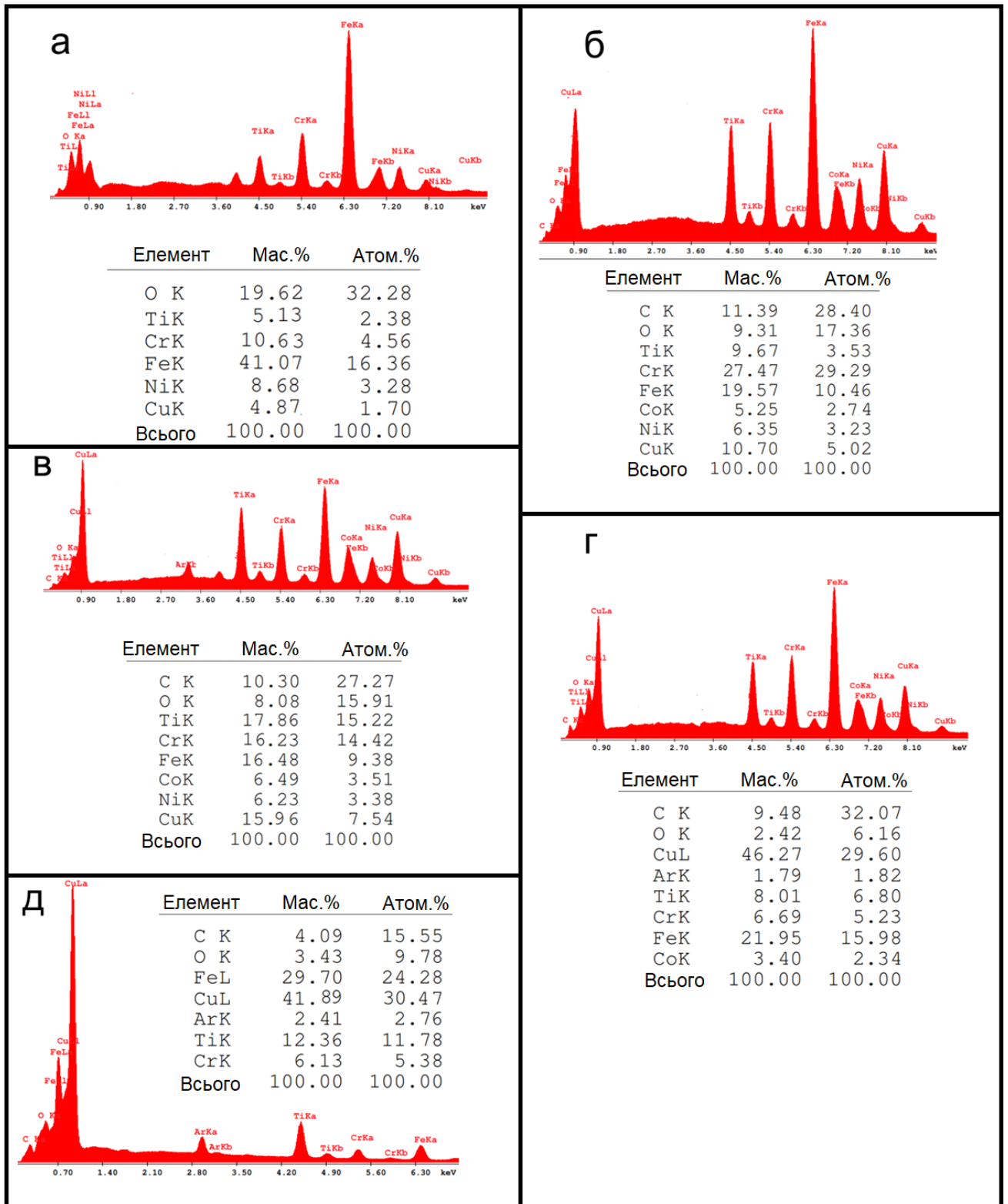


Рис. 6.19. Елементні склади покриттів після їх окислення в атмосфері повітря при температурі 873 К протягом 30 хвилин

Висновки до розділу 6

1. Розроблено та запатентований новий технологічний підхід отримання багатокомпонентних покриттів шляхом іонного розпилення стрижня, що складений із шайб різних хімічних елементів і співвісно розташований в трубі з внутрішнім діаметром ~40 мм.

2. Перехід до покриттів із підвищеним вмістом вуглецю ((W-Ta-Hf-Ti) $C_{0,34}$, (Cr-W-Ta-Hf-Ti) $C_{0,22}$, (Cr-Co-W-Ta-Hf-Ti) $C_{0,13}$ і (Cr-Co-Ni-W-Ta-Hf-Zr-Ti) $C_{0,1}$) супроводжується формуванням однорідної за структурно-морфологічними характеристиками аморфної фази з підвищеною мікротвердістю (~17 ГПа для покриття (Cr-W-Ta-Hf-Ti) $C_{0,22}$)).

3. Розроблена математична модель масоперенесення розпиленої речовини при використанні в якості мішені складених із різних матеріалів та вуглецю стрижнів, що дозволяє оцінювати і прогнозувати розподіл молярних часток компонентів осаджуваного покриття на внутрішній поверхні труб малих діаметрів.

4. При збільшенні в покриттях концентрації таких металів, як Ta, Hf, Ti, Mo, Cr та W спостерігається процес структурного розупорядкування, який закінчується поступовим переходом до аморфного стану. При РЕМ-дослідженнях морфології поверхні покриттів встановлено, що підвищений вміст вуглецю (~55÷52 ат. %) визначає формування розвинутої системи пор.

5. Встановлено, що мікротвердість покриттів визначається, як морфологією поверхні або її пористістю, так і елементним складом. При мінімальній концентрації вуглецю (~22 ат. %) в покриттях, та наявності в них таких металів, як Hf (~16 ат.%), Ti (~30 ат.%) і Cr (~24 ат.%), а також незначної кількості W і Mo спостерігається максимальне значення мікротвердості (~21 ГПа).

6. Комплексні ПЕМ-дослідження і рентгеноструктурні дослідження структури та фазового стану покриттів із широким спектром елементних складів, 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 елементу ОЦК решітку, а покриття, в складі яких переважають вуглець та титан, очікувано мають в своєму складі ГЦК-решітку TiC. Як правило, покриття з зазначеними ГЦК і ОЦК решітками мають полікристалічну дрібнодисперсну будову з розмірами зерен, що не перевищують 20 нм.

7. Дослідження морфології поверхні покриттів за допомогою РЕМ показали, що при значній концентрації однієї з компонент, а саме хрому (~62 ат. %) або вуглецю (~54 ат. %), відбувається формування розвиненої поверхні покриттів. Разом із тим при наближенні до еквіатомних складів формуються ростові поверхні дзеркального типу. Зазначена закономірність формування поверхні дзеркального типу свідчить про підвищення щільності активних центрів закріплення адатомів, що в свою чергу вказує на конденсацію речовин за умов, наближених до термодинамічної рівноваги.

8. Вперше показані функціональні можливості принципово нового розпилювача пакету пластин. Найбільш важливою відмінністю таких пристроїв у порівнянні з добре відомими магнетронними розпилювачами є рівномірний розподіл іонних потоків робочого газу по поверхні розпилення, що має значну площу. Маючи на увазі відому на цей час інформацію щодо радіаційної стійкості покриттів, а також виходячи з мікротвердості (~25÷28 ГПа) та розподілу елементного складу за товщиною в отриманих багат шарових градієнтних композитах, можна прогнозувати можливість використання останніх в якості конструкційних матеріалів атомної енергетики.

Результати роботи за цим розділом дисертації опубліковані в статтях [39, 42, 46, 55, 57, 58, 59]

ЗАГАЛЬНІ 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 багатокомпонентних систем за умов їх формування поблизу термодинамічної рівноваги». Значний обсяг експериментального матеріалу розширює уявлення про поатомне «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 бездомішковій 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 K) 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 Fm $\bar{3}$ m 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 C до 28 ГПа.

ПОДЯКИ

Вважаю своїм приємним обов'язком висловити щире 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 співробітникам наукової групи професора Герхарда Вілде, Мюнстерський університет, Інститут фізики матеріалів, Німеччина, за технічну підтримку в проведенні досліджень по вивченню структуроутворення високопористих систем металів та оксидів металів.

Дякую співробітникам наукової групи професора А.Х. Джаятисси, Університет Толедо, США, за технічну підтримку в проведенні досліджень по вивченню сенсорних властивостей оксиду цинку до водню.

Дякую колегам к. ф.-м. н. Наталіч В.В., к. ф.-м. н. Мокренку О. А., к. ф.-м. н. Латишеву В.М., аспіранту Шевченко С.Т. за плідну співпрацю при обробці результатів і допомогу в налагодженні експериментального обладнання.

Список літератури

1. Г. Николис, И. Пригожин, Самоорганизация в неравновесных системах: от диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации, Москва: Мир (1979) 512 с.
2. И. Пригожин, Введение в термодинамику необратимых процессов, Москва: Изд-во иностранной литературы (1960) 128 с.
3. В.С. Иванова, А.С. Баланкин, И.Ж. Бунин, А.А. Оксогоев, Синергетика и фракталы в материаловедении, Москва: Наука (1994) 384 с.
4. А.И. Олемской, А.В. Хоменко, Синергетика конденсированной среды, Сумы: Изд-во СумГУ (2002) 372 с.
5. S. Camazine, J.-L. Deneubourg, N. Frank, G. Theraulaz, E. Bonabeau, Self-organization in biological systems, New Jersey: Princeton University Press (2001) 562 p.
6. T. Nishina, Atomistic aspects of molecular beam epitaxy, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 48-49 (2004) 104-122.
7. C.T. Foxon, Three decades of molecular beam epitaxy, J. Cryst. Growth 251 (2003) 1-8.
8. M. Henini, Molecular beam epitaxy: from research to mass production, Netherlands: Elsevier (2012) 744 p.
9. D. Kuzum, S. Yu, H.-S. Wong, Synaptic electronics: materials, devices and applications, Nanotechnology 24 (2013) 382001-382022.
10. N. Chen, L. Tian, A.C. Patil, S. Peng, I.H. Yang, N.V. Thakor, S. Ramakrishna, Neural interfaces engineered via micro- and nanostructured coatings, Nanotoday 14 (2017) 59-83.
11. Y. Gogotsi, Nanomaterials Handbook. 2nd Edition, New York: Taylor and Francis Group (2006) 712 p.
12. B. Bhushan, D. Luo, S. R. Schricker, W. Sigmund, S. Zausche, Handbook of Nanomaterials Properties, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag (2014) 1464 p.
13. V.K. Khanna, Nanosensors: physical, chemical and biological, USA: CRC Press (2012) 578 p.

14. K.I. Ozoemena, S. Chen, Nanomaterials for fuel cell catalysis, USA: Springer International Publishing (2016) 583 p.
15. U.P.M. Ashik, A. Viswan, S. Kudo, J.-i. Hayashi, chapter-3, Nanomaterials as Catalysts, in book "Applications of Nanomaterials". United Kingdom: Woodhead Publishing (2018) p. 45-82.
16. K.I. Ozoemena, S. Chen, Nanomaterials in advanced batteries and supercapacitors, Switzerland: Springer International Publishing (2016) 567 p.
17. R.A. Varin, T.C. Zbigniew, S. Wronski, Nanomaterials for solid state hydrogen Storage, USA: Springer Science+Business Media (2009) 338 p.
18. A. McEvoy, L. Castaner, T. Markvart, Solar cells: materials, manufacture and operation, Netherlands: Elsevier (2012) 641 p.
19. D.E. Demirocak, S.S. Srinivasan, E.K. Stefanakos, A Review on nanocomposite materials for rechargeable Li-ion batteries, Appl. Sci. 7 (2017) 731-757.
20. L.D. Sio, Active plasmonic nanomaterials, USA: Taylor and Francis Group (2016) 397 p.
21. V.A. Kosobukin, Size dependence of light-field enhancement caused by surface plasmon excitation, Phys. Lett. A 160 (1991) 584-288.
22. В.А. Кособукин, Эффект усиления внешнего электрического поля вблизи поверхности металлов и его проявление в спектроскопии, Поверхность: Физ. Хим. Мех. 12 (1983) 5-20.
23. В.А. Кособукин, Гигантское рассеяние света молекулами, адсорбированными на поверхности металла, Изв. Акад. Наук СССР Сер. Физ. 48 (1984) 1281-1288.
24. Р. Ченг, Т. Фуртака, Гигантское комбинационное рассеяние, Москва: Мир (1984) 408 с.
25. В.И. Емельянов, Н.И. Коротеев, Эффект гигантского комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности металла, УФН 135 (1981) 345-361.
26. V. Lovchinov, P. Simeonova, I. Radulov, I. Nedkov, R. Kalionsky, Some medical applications of nanomaterials, Solid State Phenom. 159 (2010)185-188.

27. S. Singamaneni, V.N. Bliznyuk, C. Binek, E.Y. Tsymbal, Magnetic nanoparticles: recent advances in synthesis, self-assembly and applications, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 16819-16845.
28. G. Zhang, X. Zhao, L. Zhao, Preparation of single-crystalline nickel nanoflowers and their potential application in sewage treatment, *Mater. Lett.* 66 (2012) 267-269.
29. H. Zhao, X. Han, L. Zhang, G. Wang, C. Wang, X. Li, P. Xu, Controlled synthesis and morphology-dependent electro-magnetic properties of nickel nanostructures by g-ray irradiation technique, *Radiat. Phys. Chem.* 80 (2011) 390-393.
30. M.J. Oliveira, *Equilibrium thermodynamics*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag (2017) 400 p.
31. E. Ruckenstein, G. Berim, *Kinetic theory of nucleation*, New York: Taylor and Francis Group (2016) 469 p.
32. W.P. Schmelzer, *Nucleation theory and applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA (2005) 455 p.
33. D. Kwon, G. Jung, W. Shin, Y. Jeong, S. Hong, S. Oh, J. Kim, J.-H. Bae, B.-G. Park, J.-H. Lee, Efficient fusion of spiking neural networks and FET-type gas sensors for a fast and reliable artificial olfactory system, *Sens. Actuators B Chem.* 345 (2021) 130419.
34. B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan, P.P. Bhattacharjee, *High entropy alloys*, Netherlands: Elsevier (2019) 363 p.
35. V.M. Gopinath, S. Arulvel, A review on the steels, alloys/high entropy alloys, composites and coatings used in high temperature wear applications, *Mater. Today* 43 (2021) 817-823.
36. X. Yan, Y. Zhang, Functional properties and promising applications of high entropy alloys, *Scr. Mater.* 187 (2020) 188-193.
37. Z.Q. Xu, Z.L. Ma, M. Wang, Y.W. Chen, Y.D. Tan, X.W. Cheng, Design of novel low-density refractory high entropy alloys for high-temperature applications, *Mater. Sci. Eng. A.* 755 (2019) 318-322.

38. A. Ayyagari, R. Salloom, S. Muskeri, S. Mukherjee, Low activation high entropy alloys for next generation nuclear applications, *Materialia* 4 (2018) 99-103.
39. V.I. Perekrestov, V.M. Latyshev, A.S. Korniyushchenko, T.A. Davidenko, Production of carbon nanostructures under stationary quasi-equilibrium condensation during magnetron sputtering, *Instrum. Exp. Tech.* 56 (2013) 736-740.
40. V.M. Latyshev, A.S. Korniyushchenko, V.I. Perekrestov, Preparation of Zn nanosystems and some peculiarities of their oxidation, *J. Nano-Electon. Phys.* 6 (2014) 040230(1-4).
41. V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, V.V. Nayalich, Formation of chromium layers under Volmer-Weber conditions at critically small supersaturations, *Solid State Sci.* 33 (2014) 12-18.
42. A.S. Korniyushchenko, Formation of AlN layers at magnetron sputtering of aluminum in Ar + N₂ gas mixture, *J. Nano-Electon. Phys.* 6 (2014) 02017(1-5).
43. V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, Y.O. Kosminska, G. Wilde, S. Ostendorp, N. Winkler, Formation of porous nickel nanosystems using alumina membranes as templates for deposition, *Mater. Lett.* 153 (2015) 171-174.
44. V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, Y.O. Kosminska, G. Wilde, S. Ostendorp, N. Winkler, Formation of porous low-dimensional nickel systems during near equilibrium condensation in ultrapure inert environment, *Appl. Surf. Sci.* 316 (2014) 155-162.
45. V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, V.M. 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.
46. V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, I.V. Zahaiko, Formation of silicon carbide films by magnetron sputtering of compound carbon-silicon target, *J. Nano-Electon. Phys.* 7 (2015) 02016(1-5).
47. A.S. Korniyushchenko, V.V. Natalich, V.I. Perekrestov, Formation of copper porous structures under near-equilibrium chemical vapor deposition, *J. Cryst. Growth.* 442 (2016) 68-74.

48. A.S. Korniyushchenko, A.H. Jayatissa, V.V. Natalich, V.I. Perekrestov, Two step technology for porous ZnO nanosystem formation for potential use in hydrogen gas sensors, *Thin Solid Films* 604 (2016) 48-54.

49. V.M. Latyshev, T.O. Berestok, A.S. Opanasyuk, A.S. Korniyushchenko, V.I. Perekrestov, Nanostructured ZnO films for potential use in LPG gas sensors, *Solid State Sci.* 67 (2017) 109-113.

50. V.M. Latyshev, V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, I.V. Zahaiko, Formation of porous zinc nanosystems using direct and reverse flows of DC magnetron sputtering, *Funct. Mater.* 24 (2017) 154-161.

51. A.S. Korniyushchenko, V.I. Perekrestov, V.V. Natalich, I.V. Zagaiko, Zinc-nanosystem-structure formation using anodic-oxidized aluminum membranes, *Tech. Phys. Lett.* 43 (2017) 227-230.

52. A.S. Korniyushchenko, Y.O. Rybalko, V.I. Perekrestov, Regularities of structural and morphological changes of nanosystems based on Zn condensates at their oxidation in air atmosphere, *J. Nano-Electon. Phys.* 10 (2018) 00021(1-4).

53. A.S. Korniyushchenko, V.V. Natalich, V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, Obtaining, structure and sensory properties of fractal-percolation ZnO nanosystems, *J. Nano-Electon. Phys.* 10 (2018) 06021(1-4).

54. Г.С. Корнющенко, В.В. Наталіч, В.І. Перекрестов, Отримання, структурно-морфологічні характеристики та сенсорні властивості наносистем ZnO/CuO, *МНТ* 41 (2019) 953-963.

55. Ю.О. Космінська, В.І. Перекрестов, Г.С. Корнющенко, Розрахунок розподілу елементного складу багатокomпонентних металевих покриттів на внутрішній поверхні труб малого діаметра, *МНТ* 41 (2019) 733-749.

56. V.I. Perekrestov, V.M. Latyshev, A.S. Korniyushchenko, Y.O. Kosminska, Formation, charge transfer, structural and morphological characteristics of ZnO fractal-percolation nanosystems, *J. Electron. Mater.* 48 (2019) 2788-2793.

57. V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, A.S. Korniyushchenko, Y.V. Gannych, O. Gedeon, Formation and physical properties of multicomponent coatings sputter-

deposited from Co-Cr-Ni-Ti-Zr-Hf-Ta-W-C segment target, *J. Nano-Electon. Phys.* 12 (2020) 01005(1-4).

58. V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, Y.V. Gannych, A.S. Kornyushchenko, Regularities of structure formation and physical properties of multilayer composites based on W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al, and C, *Phys. Chem. Solid State* 21 (2020) 347-354.

59. Yu.O. Kosminska, A.S. Kornyushchenko, Y.V. Gannych, V.I. Perekrestov, Obtaining and physical properties of coatings of multicomponent systems based on W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al and C, *J. Superhard Mater.* 6 (2020) 30-38.

60. A.S. Kornyushchenko, Yu.O. Kosminska, S.T. Shevchenko, G. Wilde, V.I. Perekrestov, Structural, morphological and sensor properties of the fractal-percolation nanosystem ZnO/NiO, *J. Electron. Mater.* 50 (2021) 2268-2276.

61. Г.С. Корнющенко, Ю.О. Космінська, С.Т. Шевченко, В.В. Наталіч, В.І. Перекрестов, Етапи нуклеації квазірівноважних конденсатів іонно розпиленних атомів Cr, Zn, Cu, Si, Ag та Al, *Ж. Нано- Електрон. Фіз.* 13 (2021) 02034(1-6).

62. Г.С. Корнющенко, С.Т. Шевченко, В.В. Наталіч, В.І. Перекрестов, Отримання та структурно-морфологічні характеристики поруватих наносистем Zn/ZnO та Zn/ZnO/NiO, *МНТ* 43 (2021) 613-628.

63. Г.С. Корнющенко, В.В. Наталіч, С.Т. Шевченко, В.І. Перекрестов, Фізико-технологічні передумови формування та структурно-морфологічні характеристики композитів C/Zn і C/Ni з вуглецевою турбостратною складовою, *Наносист. Наноматер. Нанотехн.* 19 (2021) 375-389.

64. В.І. Перекрестов, Г.С. Корнющенко, В.В. Наталіч, 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.

65. В.І. Перекрестов, Г.С. Корнющенко, 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. No14.

66. В.І. Перекрестов, Г.С. Корнющенко, 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.

67. 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», м. Київ (2011) 10.

68. Yu.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, Abstracts for the EAM conference «Geometry of Interfaces», Primosten Croatia (2011) 91.

69. Ю.А. Косминская, А.С. Корнющенко, В.М. Латышев, Эффект самоорганизации медных наночастиц на подложках KCl (001) при квазиравновесной конденсации, Матеріали 22ї міжнародної конференції «Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo», м. Севастопіль (2012) 663-664.

70. Ю.О. Космінська, А.С. Корнющенко, В.М. Латышев, В.І. Перекрестов, Формування систем металевих нанокластерів незбалансованим магнетронним розпиленням, Тези доповідей 5-тої Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», м. Одеса (2012) 143.

71. A.S. Korniyushchenko, A.A. Mokrenko, T.A. Davydenko, Formation of aluminium porous structures under conditions of quasi-equilibrium condensation, Proceedings of International Crimean Conference «Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo», Sevastopol (2012) 643-644.

72. V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, A.A. Mokrenko. Formation of fractal nickel condensates in ultrapure inert medium, Proceedings of International Crimean Conference «Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo», Sevastopol (2012) 671-672.

73. L.F. Sukhodub, V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, Yu.O. Kosminska, Metal and calcium-phosphate nanoparticles for biomedical applications, Proceedings of

International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties», Alushta (2012) 02NFC09(1-2).

74. V.I. Perekrestov, V.M. Latyshev, A.S. Korniyushchenko, Two-stage technology of ZnO nanosystems formation, Proceedings of International Crimean Conference «Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo», Sevastopol (2013). 810-811.

75. A.S. Korniyushchenko, V.M. Latyshev, Y.O. Kosminska, V.I. Perekrestov, Formation of copper 3D structures under stationary conditions of quasi-equilibrium condensation, Proceedings of International Crimean Conference «Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo», Sevastopol (2013) 844-845.

76. V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, V.N. Latyshev, S. Ostendorp, G. Wilde, Formation of porous ZnO nanosystems for potential use in sensor electronics. Proceedings of International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties», Alushta (2013) 01NTF23 (1-2).

77. Yu.O. Kosminska, V.V. Natalich, A.S. Korniyushchenko, V.I. Perekrestov, Synthesis of one-dimensional metallic and carbon structures under near-equilibrium deposition conditions, Materials of International Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials NANO», Lviv (2015) 103.

78. A.S. Korniyushchenko, V.M. Latyshev, V.I. Perekrestov, Y.O. Rybalko, Formation of porous metal nanosystems using direct and reverse flows of DC magnetron sputtering, Proceedings of International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties», Odessa (2017) 02NTF16 (1-5).

79. V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, V.M. Latyshev, Effective CH₄ and C₂H₅OH gas sensor created on the basis of three-dimensional ZnO nanosystems, Proceedings of International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties», Odessa (2018) 03TFNMC75 (1-4).

80. A.S. Korniyushchenko, V.V. Natalich, S.T. Shevchenko, Selective processes during formation of porous carbon nanosystems, Proceedings of International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties», Odessa (2019) 01SSAN20 (1-4).

81. A.S. Korniyushchenko, V.V. Natalich, S.T. Shevchenko, Formation, structural and morphological characteristics and some features of electrodes charge transfer of lithium-ion batteries based on ZnO/NiO nanosystems, Proceedings of International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties», Odessa (2019) 02NEE18 (1-4).

82. A.S. Korniyushchenko, V.V. Natalich, S.T. Shevchenko, V.I. Perekrestov, Formation of Zn/ZnO and Zn/ZnO/NiO multilayer porous nanosystems for potential application as electrodes in Li-ion batteries, Proceedings of International Conference «Nanomaterials: Application and Properties», Odessa (2020) 01NSSA06 (1-5).

83. Korniyushchenko 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. Proceedings of International Conference «Nanomaterials: Application and Properties», Odessa (2020) 02NEE05 (1-3).

84. Г.С. Корнющенко, С.Т. Шевченко, В.В. Наталіч, В.І. Перекрестов, Формування багатошарових пористих наносистем Zn/ZnO та Zn/ZnO/NiO, Матеріали Міжнародної конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики», м. Київ (2020) 34.

85. Г.С. Корнющенко, С.Т. Шевченко, В.В. Наталіч, В.І. Перекрестов, Селективні процеси при формуванні пористих наносистем вуглецю, Матеріали Міжнародної конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики», м. Київ (2020) 94.

86. 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», м. Київ (2020) 35.

87. A.S. Korniyushchenko, S.T. Shevchenko, V.V. Natalich, V.I. Perekrestov, Formation of porous carbon nanosystems for application as electrodes of Li-ion batteries, Materials of International Conference «Nanotechnologies and Nanomaterials NANO», Lviv (2020) 93.

88. A.S. Korniyushchenko, V.V. Natalich, S.T. Shevchenko, V.I. Perekrestov, Porous Zn/ZnO and Zn/ZnO/NiO nanosystems for potential application in Li-ion batteries, Materials of International Conference «Nanotechnologies and Nanomaterials NANO», Lviv (2020) 94.

89. В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська, Г.С. Корнющенко, Самоорганізація селективних процесів квазірівноважної конденсації, Суми: Видавничо-виробниче підприємство Мрія (2018) 300 с.

90. A.S. Korniyushchenko, V.I. Perekrestov, G. Wilde, Gas nanosensors, in book “Nanosensors for smart cities”, Netherlands: Elsevier (2020) 267-283.

91. Г.С. Корнющенко, В.І. Перекрестов, С.Т. Шевченко Розпилювальний пристрій для нанесення пористих шарів графіту у вакуумі. Патент України на корисну модель. Пат. 143585 UA, МПК С23С 14/35 (2006.01) Заявл. 10.03.2020; Опубл. 10.08.2020, Бюл. No 15.

92. 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 (2018) 144 с.

93. В.В. Наталіч, Механізми формування та структурно-морфологічні характеристики наносистем Cu, Cr, Ni, Zn ZnO: дис. канд. фіз. – мат. наук: 01.04.07. Сумський державний університет. Суми (2015) 156 с.

94. H.-G. Rubahn, Nanophysik und Nanotechnologie, Wiesbaden: V. G. Teubner Verlag (2004) 184 p.

95. W.A. Goddard, D. Brenner, S.E. Lyshevski, G.J. Iafrate, Handbook of nanoscience, engineering and technology, New York: Taylor and Francis Group (2012) 1093 p.

96. K. Kalantar-Zadeh, B. Fry, Nanotechnology-enabled sensors, USA: Springer Science+Business Media (2008) 490 p.

97. K. Xu, C. Fu, Z. Gao, F. Wei, Y. Ying, C. Xu, G. Fu, Nanomaterial-based gas sensors: A review, Instrum. Sci. Technol. 46(2) (2017) 1-31.

98. G. Jiménez-Cadena, J. Riu, F. Xavier Rius, Gas sensors based on nanostructured materials, The Analyst 132 (2007) 1083-1099.

99. R. Yazami, *Nanomaterials for lithium-ion batteries: fundamentals and applications*, USA: CRC Press Taylor and Francis Group (2014) 462 p.
100. J. Liu, S. Guo, C. Hu, H. Lyu, X. Yan, Z. Guo, Chapter-1, *Advanced nanocomposite electrodes for lithium-ion batteries*, in book “Multifunctional nanocomposites for energy and environmental applications”, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA (2018) p. 7-32.
101. B. Zhou, S. Han, R. Raja, G.A. Somorjai, *Nanotechnology in catalysis*, USA: Springer Science+Business Media (2007) 333 p.
102. D. Astruc, *Nanoparticles and catalysis*, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2007) 640 p.
103. M Gasik, *Materials for fuel cells*, USA: Woodhead Publishing (2008) 498 p.
104. V. Badescu, M. Paulescu, *Physics of nanostructured solar cells*, USA: Nova Science Publishers Inc. (2010) 526 p.
105. M.A. Deshmukh, S.-J. Park, B.S. Hedau, T.-J. Ha, Recent progress in solar cells based on carbon nanomaterials, *Solar Energy* 220 (2021) 953-990.
106. S. Thomas, E.H. Mamour, N. Sakho, S. Kalarikkal, O. Oluwafemi, J. Wu, *Nanomaterials for solar cell applications*, Netherlands: Elsevier (2019) 760 p.
107. M. Ahmad, A. Azlan, A.A. Mohd, Z. Pakhuruddin, An overview of enhanced polymer solar cells with embedded plasmonic nanoparticles, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 141 (2021) 110726.
108. W. Ou, B. Zhou, J. Shen, C. Zhao, Y.Y. Li, J. Lu, Plasmonic metal nanostructures: concepts, challenges and opportunities in photo-mediated chemical transformations, *I Science* 24 (2021) 101982.
109. M.M. Abouelela, G. Kawamura, A. Matsuda, A review on plasmonic nanoparticle-semiconductor photocatalysts for water splitting, *J. Clean. Prod.* 249 (2021) 126200.
110. A. Yadav, B. Gerislioglu, A. Ahmadivand, A. Kaushik, G. J.Cheng, Z. Ouyang, Q. Wang, V.S. Yadav, Y.K. Mishra, Y. Wu, Y. Liu, S.R. Krishna, Controlled self-assembly of plasmon-based photonic nanocrystals for high performance photonic technologies, *Nanotoday* 37 (2021) 101072.

111. C.C. Koch, Nanostructured materials processing, properties, and applications, Norwich: William Andrew Publishing (2007) 760 p.
112. G. Balasubramanian, Advances in nanomaterials. Fundamentals, properties and applications, Switzerland: Springer International Publishing AG (2018) 180 p.
113. P. Knauth, J. Schoonman, Nanocrystalline metals and oxides. Selected properties and applications, Boston: Kluwer Academic Publishers (2002) 242 p.
114. Ю.І. Якименко, Д.М. Заячук, В. М. Співак, А.Т. Орлов, О. В. Богдан, В.М. Коваль, Основи наноелектроніки. Матеріали і наноелектронні технології, Книга 2, частина 1. Київ: НТУУ «КПІ» (2016) 400 с.
115. Н.М. Федоркова, Ю.П. Синиціна, О.А. Балакін, М.М. Горуля, П. Т. Савченко, К.Д. Підгорна, В.О. Мілаков, Р.Ю. Чигиринський, Тонкоплівкові матеріали та технології їх одержання, Дніпропетровськ: НМетАУ (2009) 175 с.
116. Ю.М. Поплавко, Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка: навч. Посіб, Київ: НТУУ «КПІ» (2016) 299 с.
117. A. Karlash, A. Dmytruk, I. Dmitruk, N. Berezovska, Ye. Hrabovskyi, I. Blonsky, Impact of wavelength, intensity and polarization on the morphology of femtosecond laser-induced structures on crystalline silicon surface, Appl. Nanosci. 11 (2021) 148.
118. N. Berezovska, I. Dmitruk, A. Kalyuzhnyy, A. Dmytruk, I. Blonskyi, Self-organized structuring of surface of a metal-semiconductor composite by femtosecond laser processing, Ukr. J. Phys. 63 (2018) 406-412.
119. W.D. Callister, Materials science and engineering. An introduction, New York: John Wiley & Sons, Inc. (2007) 975 p.
120. G. Gottstein, Physical foundations of materials science, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag (2004) 502 p.
121. R. Hołyst, A. Poniewierski, Thermodynamics for chemists, physicists and engineers, Dordrecht: Springer Science+Business Media (2012) 343 p.
122. D.A. Porter, K.E. Easterling, M.Y. Sherif, Phase transformations in metals and alloys, New York: Taylor and Francis Group (2009) 520 p.

123. S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, Nucleation kinetics of nanofilms, in book “Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology”, Volume 8, USA: American Scientific Publishers (2004) p.113-136.

124. D. Kashchiev, Nucleation. Basic theory with applications, Sofia, Bulgaria: Butterworth-Heinemann (2000) 529 p.

125. V.I. Kalikmanov, Nucleation theory: lecture notes in physics, Netherlands: Springer (2013) 316 p.

126. А.А. Чернов, Е. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Л.М. Демьянец, Современная кристаллография. Образование кристаллов. Т3, Москва: Наука (1980) 401 с.

127. J. Bokeloh, High-precision nucleation rate measurements of glass-uxed pure gold, copper, nickel and cobalt samples and of an AuSi based bulk metallic glass former: PhD Thisis – Experimental Physics, Muenster University, Institute of Materials Physics, Muenster (2013) 217 p.

128. Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Структура и свойства защитных покрытий модифицированных слоев материалов, Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина (2007) 560 с.

129. К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк, В.С. Русаков, Т.Э. Тулеушев, Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов, Москва: МГУ (2005) 640 с.

130. Ю.А. Косминская, Процеси самоорганізації структурно-морфологічних характеристик та умов формування мікро- і наносистем: дис. докт. фіз. – мат. наук: 01.04.07, Сумський державний університет, Суми (2015) 368 с.

131. V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, A.S. Kornushchenko, V.M. Latyshev, nanosystems under Volmer – Weber conditions during quasi-equilibrium condensation, Phys. B Condens. Matter. 411 (2013) 140-148.

132. V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, A.A. Mokrenko, I.N. Kononenko, A.S. Kornushchenko, Structure formation mechanisms of low-dimensional porous titanium systems condensed under quasi-equilibrium steady-state conditions, Vacuum 86 (2011) 111-118.

133. Перекрестов, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, Закономерности структурообразования слоев Al вблизи фазового равновесия в системе плазма – конденсат, ФТТ 50 (2008) 1304-1311.

134. C.A. Neugebauer, Condensation, nucleation and thin film growth, in book “Handbook of thin film technology”, Volume 2, New York: McGrawHill Hook Company (1970) p. 9-56.

135. 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.

136. 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.

137. A.V. Rane, K. Kanny, V.K. Abitha, S. Thomas, Chapter 5, Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites, in book “Synthesis of inorganic nanomaterials”, Netherlarlands: Elsevier (2018) p. 121-139.

138. M. Aliofkhazraei, N. Ali, PVD Technology in fabrication of micro- and nanostructured coatings, Comprehensive Materials Processing 7 (2014) 49-84.

139. D.R. Sahu, S.-Y. Lin, J.-L. Huang, Improved properties of Al-doped ZnO film by electron beam evaporation technique, Microelectron. J. 38 (2007) 245-250.

140. A. Ali, R. Henda, R. Fagerberg, Effect of temperature and discharge voltage on the properties of Co-doped ZnO thin films deposited by pulsed electron beam ablation, Appl. Surf. Sci. 422 (2017) 1082-1092.

141. M. Asghar, K. Mahmood, M. A. Hasan, I. T. Ferguson, R. Tsu, M. Willander, Characterization of deep acceptor level in as-grown ZnO thin film by molecular beam epitaxy, Chinese Physics B 407 (2014) 11-16.

142. B. Kim, G. Nam, Y. Park, H. Park, J.Y. Leem, Effects of buffer-layer thickness and active-layer growth temperature on ZnO nanocrystalline thin films grown by molecular beam epitaxy, Korean J. Met. Mater. 52 (2014) 739-744.

143. T.M. Minea, S. Point, A. Gohier, A. Granier, C. Godon, F. Alvarez, Single chamber PVD/PECVD process for in situ control of the catalyst activity on carbon nanotubes growth, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 1101-1105.

144. D. Barreca, D. Bekermann, E. Comini, A. Devi, R.A. Fischer, A. Gasparotto, 1D ZnO nano-assemblies by plasma-CVD as chemical sensors for flammable and toxic gases, *Sens. Actuators B Chem.* 149 (2010) 1-7.

145. X.H. Wang, L.Q. Huang, L.J. Niu, R.B. Li, D.H. Fan, F.B. Zhang, Z.W. Chen, X. Wang, Q.X. Guo, The impacts of growth temperature on morphologies, compositions and optical properties of Mg-doped ZnO nanomaterials by chemical vapor deposition, *J. Alloys Compd.* 622 (2015) 440-445.

146. X.L. Chen, X. Yang, J.M. Liu, D.K. Zhang, J.J. Zhang, Y. Zhao, X.D. Zhang, MOCVD-grown textured surface ZnO conductive layers with modulated structure for thin film solar cells, *Vacuum* 109 (2014) 74-77.

147. M.L. Addonizio, L. Fusco, Preparation method of double-textured ZnO:B films deposited by MOCVD on plasma etched polymer buffer, *J. Alloys Compd.* 622 (2015) 851-858.

148. V.I. Perekrestov, A.I. Olemskoi, Yu.A. Kosminska, A.A. Mokrenko, Self-organization of quasi-equilibrium steady-state condensation in accumulative ion-plasma devices, *Phys. Lett. A.* 373 (2009) 3386-3391.

149. Yu.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.

150. H. Haken, *Information and self-organization*, Switzerland: Springer (2000) 232 p.

151. H. Haken, *Synergetics: introduction and advanced topics*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag (2004) 764 p.

152. Г. Николис, И. Пригожин, *Самоорганизация в неравновесных системах: От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации*, Москва: Мир (1979) 512 p.

153. D. G. Miller, Thermodynamics of irreversible processes. The experimental verification of the Onsager reciprocal relations, *Chem. Rev.* 60 (1960) 15-37.

154. A. Olemskoi, I. Shuda, V. Borisjuk, Generalization of multifractal theory within quantum calculus, *EPL* 89 (2010) 50007.

155. А.И. Олемской, В.И. Перекрестов, И.А. Шуда, В.Н. Борисюк, А.А. Мокренко, Исследование мультифрактальных поверхностей конденсатов, полученных методом магнетронного распыления, *МНТ* 31 (2009) 1505-1518.

156. V.V. Isaeva, Self-organization in biological systems, *Biology Bulletin* 39 (2012) 110-118.

157. 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.

158. Ю.Д. Третьяков, Процессы самоорганизации в химии материалов, *Успехи химии* 72 (2003) 731-763.

159. Ж.-М. Лен, Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН (1998) 334 с.

160. N. Pearce, N.R. Champness, Metal complexes in supramolecular chemistry and self-assembly, in book "Reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering", Netherlands: Elsevier (2020) 1627 p.

161. П.М. Зоркий, И.Е. Лубнина, Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие, перспективы, *Вестник Московского Университета, Серия 2, Химия* 40 (1999) 300-307.

162. J.D. Halley, D.A. Winkler, Consistent concepts of self-organization and self-assembly, *Complexity* 14 (2008) 10-17.

163. 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.

164. В.И. Москалев, Розряд с полым катодом, Москва: Энергия (1969) 184 с.

165. I. Levchenko, Low-temperature plasmas in carbon nanostructure synthesis, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 31 (2013) 050801.

166. J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, R. Kizek, Methods for carbon nanotubes synthesis, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 15872-15884.
167. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56-58.
168. S. Gershman, Y. Raitses, Unstable behavior of anodic arc discharge for synthesis of nanomaterials, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 49 (2016) 345201(1-9).
169. Y.-W. Yeh, Y. Raitses, N. Yao, Structural variations of the cathode deposit in the carbon arc, *Carbon* 105 (2016) 490-495.
170. J. Ng, Y. Raitses, Self-organisation processes in the carbon arc for nanosynthesis, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 063303(1-6).
171. 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.
172. E. Rollings, G.-H. Gweon, S.Y. Zhou, B.S. Mun, J.L. McChesney, B.S. Hussain, A.V. Fedorov, P.N. First, W.A. de Heer, A. Lanzara, Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate, *J. Phys. Chem. Solids.* 67 (2006) 2172-2177.
173. J. Hass, R. Feng, T. Li, X. Li, Z. Zong, W.A. deHeer, P. N. First, E.H. Conrad, Highly ordered graphene for two dimensional electronics, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 143106.
174. R. Birney, Special issue: current research in thin film deposition: applications, theory, processing, and characterisation, *Coatings.* 10 (2020) 1228 (1-4).
175. D. Walgraef, Nanostructure evolution during thin film deposition, *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* 18 (2003) 393-401.
176. D. Du, D.J. Srolovitz, Crystal morphology evolution in film growth: A general approach, *J. Cryst. Growth* 96 (2006) 86-96.
177. S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, New phase formation on solid surfaces and thin film condensation, *Prog. Surf. Sci.* 51 (1996) 1-107.
178. A.V. Osipov, Kinetic model of vapour-deposited thin film condensation: nucleation stage, *Thin Solid Films* 227 (1993) 111-118.

179. В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, Кинетика роста тонких пленок при зародышевом механизме формирования слоев, ФТП 39 (2005) 1312-1319.

180. Ф.М. Куни, А.К. Щекин, А.П. Гринин, Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара, УФН 171 (2001) 345-385.

181. A. Galdikas, Study of nanoclusters growth at initial stages of ultrathin film deposition by kinetic modeling, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 3964-3970.

182. H. Pedersen, S.D. Elliott, Studying chemical vapor deposition processes with theoretical chemistry, Theor. Chem. Acc. 133 (2014) 1476.

183. V.I. Perekrestov, Y.A. Kosminska, I.B. Yanchuk, Some regularities of diamond phase formation at nonequilibrium transition process of C vapours with Ti concentration into condensed state, Functional Mater. 11 (2004) 284-289.

184. А.А. Мокренко, Ю.О. Космінська, В.І. Перекрестов, Самосборка низкоразмерных 3D систем титана в процессе квазиравновесной стационарной конденсации, Ж. Нано- Электрон. Фіз. 3 (2011) 105-115.

185. V.I. Perekrestov, A.A. Mokrenko, Yu.A. Kosminskaya, D.I. Rubets, Formation of nickel extended surface upon quasi-equilibrium steady-state condensation, J. Surf. Investig. Synchrotron Neutron Tech. 5 (2011) 667-671.

186. А.А. Мокренко, Ю.А. Косминская, В.И. Перекрестов, Влияние усреднения энергии расплывших атомов на стационарность квазиравновесной конденсации, Ж. Нано- Электрон. Фіз. 2 (2010) 40-53.

187. В.Г. Дубровский, Критерий наступления стадии оствальдовского созревания с учетом флуктуаций числа частиц в зародыше, Письма в ЖТФ 36 (2010) 53-61.

188. S.A. Kukushkin, Thin-film condensation processes, Physics-Uspekhi 41 (1998) 983-1014.

189. P. M. Martin, Handbook of deposition technologies for films and coatings. Science, technology and applications, New Jersey: Noyes Publications (2010) 912 p.

190. V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, Y.A. Kosminskaya, Formation of nanosystems under near-equilibrium copper condensation in an ultrapure inert medium, *JETP Lett.* 86 (2008) 767-771.

191. V.I. Perekrestov, Y.A. Kosminskaya, A.A. Mokrenko, T.O. Davydenko, Self-assembly of condensates with advanced surface by means of the competing field selectivity and Gibbs-Thomson effect, *Appl. Surf. Sci.* 298 (2014) 171-175.

192. C.-D. Kohl, T. Wagner, *Gas sensing fundamentals*. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2014) 342 p.

193. P. Schneider, N. Castell, M. Vogt, F.R.Dauge, Wi.A. Lahoz A. Bartonova, Mapping urban air quality in near real-time using observations from lowcost sensors and model information, *Environ. Int.* 106 (2017) 234-247.

194. A. Poletti, A. Treville, Nano and microsensors: real time monitoring for the smart and sustainable city, *Chem. Eng. Trans.* 47 (2016) 1-6.

195. I.N. Da Silva, R.A. Flauzino, *Smart cities technologies*, London: IntechOpen (2016) on-line book.

196. S. McClellan, J.A. Jimenez, G. Koutitas, *Smart cities: applications, technologies, standards, and driving factors*, Switzerland: Springer International Publishing AG (2018) 230 p.

197. C.L. Stimmel, *Building smart cities: analytics, ICT, and design thinking*, USA: CRC Press (2016) 290 p.

198. A. Vesco, F. Ferrero, *Handbook of research on social, economic, and environmental sustainability in the development of smart cities*, USA: IGI Global (2015) 518 p.

199. S. Shamsir, I. Mahbub, S. K. Islam, Applications of sensing technology for smart cities, *Proceedings of 60th International Midwest Symposium «Circuits and Systems (MWSCAS)»* Boston, MA, USA (2017) 1150-1153.

200. A.M. Popoola, D. Carruthers, C. Lad, V.B. Bright, M.I. Mead, M. E.J. Stettler, J.R. Saffell, R.L. Jones, Use of networks of low cost air quality sensors to quantify air quality in urban settings, *Atmos. Environ.* 194 (2018) 58-70.

201. D. Diamond, Principles of chemical and biological sensors, USA: John Wiley & Sons, Inc. (1998) 368 p.
202. S. Roy, C.K. Sarkar, MEMS and nanotechnology for gas sensors, USA: CRC Press (2016) 242 p.
203. R.G. Jackson, Novel sensors and sensing, UK London: IOP Publishing Ltd (2004) 512 p.
204. H.S. Hassan, M.F. Elkady, Semiconductor nanomaterials for gas sensor applications, Environ. Nanotechnol. 3 (2019) 305-355.
205. A.M. Azad, S.A. Akbar, S.G. Mhaisalkar, L.D. Birkefeld. K.S. Goto, Solid-state gas sensors: a review, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 3690.
206. J. Fraden, Handbook of modern sensors: physics, designs, and applications, Switzerland: Springer International Publishing AG (2018) 663 p.
207. R. Bogue, Nanomaterials for gas sensing: A review of recent research, Sensor Review 34 (2014) 1-8.
208. A. Dey, Semiconductor metal oxide gas sensors: A review, Mater. Sci. Eng. B 229 (2018) 206-217.
209. G. Eranna, Metal oxide nanostructures as gas sensing devices, USA: CRC Press (2012) 336 p.
210. C. Lin, W. Xu, Q. Yao, X. Wan, Nanotechnology on toxic gas detection and treatment, in book „Novel nanomaterials for biomedical, environmental and energy applications”, Netherlands: Elsevier (2019) 275-297.
211. R. Viter, I. Iatsunskyi, Metal oxide nanostructures in sensing, in book „Nanomaterials design for sensing applications”, Netherlands: Elsevier (2019) p. 41-91.
212. J. Zhang, Z. Qin, D. Zeng, C. Xie, Metal-oxide-semiconductor based gas sensors: screening, preparation, and integration, Phys. Chem. Chem. Phys. 19 (2017) 6313-6329.
213. L. Luo, Q. Jiang, G. Qin, K. Zhao, G. Du, H. Wang, H. Zhao, Gas sensing characteristics of novel twin-layered SnO₂ nanoarray fabricated by substrate-free hydrothermal route, Sens. Actuators B 218 (2015) 205-214.

214. P. Bindra, A. Hazra, Selective detection of organic vapors using TiO₂ nanotubes based single sensor at room temperature, *Sens. Actuators B* 290 (2019) 684-690.

215. M. Yin, Z. Zhu, Mesoporous NiO as an ultra-highly sensitive and selective gas sensor for sensing of trace ammonia at room temperature, *J. Alloys Compd* 789 (2019) 941-947.

216. Z. Wei, Q. Zhou, J. Wang, Y. Gui, W. Zeng, A novel porous NiO nanosheet and its H₂ sensing performance, *Mater. Lett.* 245 (2019) 166-169.

217. D. Li, Y. Tang, D. Ao, X. Xiang, S. Wang, X. Zu, Ultra-highly sensitive and selective H₂S gas sensor based on CuO with sub-ppb detection limit, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019) 3985-3992.

218. L.K. Krasteva, D.T. Dimitrov, K.I. Papazova, N.K. Nikolaev, T.V. Peshkova, V.A. Moshnikov, I.E. Kononova, S.S. Karpova, N.V. Kaneva, Synthesis and characterization of nanostructured zinc oxide layers for sensor applications, *Semiconductors* 47 (2013) 586-591.

219. V.A. Moshnikov, I.E. Gracheva, V.V. Kuznezov, A.I. Maximov, S.S. Karpova, A.A. Ponomareva, Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 2020-2025.

220. I.E. Gracheva, V.A. Moshnikov, S.S. Karpova, E. Maraeva, Net-like structured materials for gas sensors, *J. Phys. Conf. Ser.* 291 (2011) 012017.

221. J.-H. Lee, Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview. *Sens. Actuators B: Chemical* 140 (2009) 319-336.

222. X. San, G. Wang, B. Liang, Y. Song, S. Gao, J. Zhang, F. Meng, Catalyst-free growth of one-dimensional ZnO nanostructures on SiO₂ substrate and in situ investigation of their H₂ sensing properties, *J. Alloys Compd.* 622 (2015) 73-78.

223. J.M. Downing, M.P. Ryan, M.A. McLachlan, Hydrothermal growth of ZnO nanorods: the role of KCl in controlling rod morphology, *Thin Solid Films* 539 (2013) 18-22.

224. Q. Zhou, W. Chen, L. Xu, S. Peng, Hydrothermal synthesis of various nanostructures and their methane sensing properties, *Sensors* 13 (2013) 6171-6182.

225. J.M. Hancock, W. Rankin, T.M. Hammad, J.S. Salem, K. Chesnel, R.G. Harrison, Optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles doped with Co, Ni and Mn and synthesized at low temperature, *J. Nanosci. Nanotech.* 15 (2015) 3809-3815.
226. F. Wang, X. Zhao, L. Duan, Y. Wang, H. Niu, A. Ali, Structural, optical and electrical properties of Hf-doped ZnO transparent conducting films prepared by sol-gel method, *J. Alloys Compd.* 623 (2015) 290-297.
227. O. Lupan, L. Chow, Th. Pauporte, L. Ono, B. R. Cuenya, G. Chai, Highly sensitive and selective hydrogen single-nanowire nanosensor, *Sens. Actuators B* 173 (2012) 772-780.
228. D. Yan, M. Hu, S. Li, J. Liang, Y. Wu, S. Ma, Electrochemical deposition of ZnO nanostructures onto porous silicon and their enhanced gas sensing to NO₂ at room temperature, *Electrochem. Acta* 115 (2014) 297-305.
229. D. Ponnusamy, S. Madanagurusamy, Nanostructured ZnO films for room temperature ammonia sensing. *J. Electron. Mat.* 43 (2014) 3211-3216.
230. D.-T. Phan, G.-S. Chung, Effects of different morphologies of ZnO films on hydrogen sensing properties, *J. Electroceramics* 32 (2014) 353-360.
231. D. Barreca, D. Bekermann, E. Comini, A. Devi, R.A. Fischer, A. Gasparotto, C. Maccato, G. Sberveglieri, E. Tondello, 1D ZnO nano-assemblies by plasma-CVD as chemical sensors for flammable and toxic gases, *Sens. Actuators B* 149 (2010) 1-7.
232. X.L. Chen, X. Yang, J.M. Liu, D.-k. Zhang, J.-j. Zhang, Y. Zhao, X.-d. Zhang, MOCVD grown textured surface ZnO conductive layers with modulated structure for thin film solar cells, *Vacuum* 109 (2014) 74-77.
233. M. Asghar, K. Mahmood, M.A. Hasan, I.T. Ferguson, R. Tsu, M. Willder, Characterization of deep acceptor level in as-grown ZnO thin film by molecular beam epitaxy, *Chin. Phys. B* 407 (2014) 11-16.
234. B. Kim, G. Nam, Y. Park, J.-Y. Leem, Y. Park, Effects of buffer-layer thickness and active-layer growth temperature on ZnO nanocrystalline thin films grown by molecular beam epitaxy, *Korean J. Met. Mater.* 52 (2014) 739-744.
235. N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimanoe, Oxide semiconductor gas sensors, *Catal. Surv. Asia* 7 (2003) 63-75.

236. T. Wang, D. Huang, Z. Yang, A Review on graphene-based gas/vapor sensors with unique properties and potential applications, *Nano-Micro Lett.* 8 (2016) 95-119.

237. J. Wu, Q. Huang, D. Zeng, S. Zhang, L. Yang, D. Xia, Z. Xiong, C. Xie, Al-doping induced formation of oxygen-vacancy for enhancing gas-sensing properties of SnO₂ NTs by electrospinning, *Sens. Actuators B* 198 (2014) 62-69.

238. X. Yang, H. Fu, L. Zhang, X. An, S. Xiong, X. Jiang, A. Yu, Enhanced gas sensing performance based on the fabrication of polycrystalline Ag and TiO₂ core-shell nanowires, *Sens. Actuators B* 286 (2019), 483-492.

239. N. Ababii, H. Mathias, S. Shree, A. Vahl, M. Ulfa, T. Pauporte, B. Viana, V. Cretu, N. Magariu, V. Postica, V. Sontea, M.-I. Terasa, O. Polonskyi, F. Faupel, R. Adelung, O. Lupan, Effect of noble metal functionalization and film thickness on sensing properties of sprayed TiO₂ ultra-thin films, *Sens. Actuators A* 293 (2019) 242-258.

240. X. Tong, W. Shen, X. Chen, Enhanced H₂S sensing performance of cobalt doped free-standing TiO₂ nanotube array film and theoretical simulation based on density functional theory, *Appl. Surf. Sci.* 469 (2019) 414-422.

241. L. Zhu, W. Zeng, J. Yang, Unique hierarchical Ce-doped NiO microflowers with enhanced gas sensing performance, *Mater. Lett.* 251 (2019) 61-64.

242. A. Kumar, A. Sanger, A. Kumar, R. Chandra, Highly sensitive and selective CO gas sensor based on a hydrophobic SnO₂/CuO bilayer, *RSC Advances* 6 (2016) 47178-47184.

243. W. Maziarz, TiO₂/SnO₂ and TiO₂/CuO thin film nano-heterostructures as gas sensors, *Appl. Surf. Sci.* 480 (2019) 361-370.

244. K. Chen, S. Chen, M. Pi, D. Zhang, SnO₂ nanoparticles/TiO₂ nanofibers heterostructures: In situ fabrication and enhanced gas sensing performance, *Solid-State Electron.* 157 (2019) 42-47.

245. X. Jia, C. Cheng, S. Feng, X. Yu, L. Xia, H. Song, Hierarchical porous nanorod core-shell α -Fe₂O₃/TiO₂ microspheres: Synthesis, characterization, and gas-sensing applications, *Appl. Surf. Sci.* 481 (2019) 1001-1010.

246. C. Liu, L. Zhao, B. Wang, P. Sun, Q. Wang, Y. Gao, X. Liang, T. Zhang, G. Lu, Acetone gas sensor based on NiO/ZnO hollow spheres: Fast response and recovery, and low (ppb) detection limit, *J. Colloid Interface Sci.* 495 (2017) 207-215.

247. T. Guo, Y. Luo, Y. Zhang, Y.-H. Lin, C.-W. Nan, ZnO-NiO hetero-nanostructures as highly sensitive and selective triethylamine sensor, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 044309-1-6.

248. M. Miscuglio, G.C. Adam, D. Kuzum, V.J. Sorger, Roadmap on material-function mapping for photonic-electronic hybrid neural networks, *APL Materials* 7 (2019) 100903.

249. J.J. Chen, K. Wang, W.L. Zhou, Vertically aligned ZnO nanorod arrays coated with SnO₂/noble metal nanoparticles for highly sensitive and selective gas detection, *IEEE Trans. Nanotechnol.* 10 (2011) 968-974.

250. E.J. Wolfrum, R.M. Meglen, D. Peterson, J. Sluiter, Metal oxide sensor arrays for the detection, differentiation, and quantification of volatile organic compounds at subparts-per-million concentration levels, *Sens. Actuators B* 115 (2006) 322-329.

251. P.-C. Chen, F.N. Ishikawa, H.-K. Chang, K. Ryu, C. Zhou, A nanoelectronic nose: A hybrid nanowire/carbon nanotube sensor array with integrated micromachined hotplates for sensitive gas discrimination, *Nanotechnology* 20 (2009) 125503.

252. A. Star, V. Joshi, S. Skarupo, D. Thomas, J.-C.P. Gabriel, Gas sensor array based on metal-decorated carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 21014-21020.

253. T. Kunt, T.J. McAvoy, R.E. Cavicchi, S. Semancik, Dynamic modeling and optimization of microhotplate chemical gas sensors, *Proceedings of ADCHEM 1997*, (1997) 91-95.

254. E. Brunet, T. Maier, G.C. Mutinati, S. Steinhauer, A. Köck, C. Gspan, W. Grogger, Comparison of the gas sensing performance of SnO₂ thin film and SnO₂ nanowire, *Sensors and Actuators B* 165 (2012) 110-118.

255. R. Ahmad, S.M. Majhi, X. Zhang, T.M. Swager, K.N. Salama, Recent progress and perspectives of gas sensors based on vertically oriented ZnO nanomaterials, *Adv. Colloid Interface Sci.* 270 (2019) 1-27.

256. M.S. Whittingham, Electrical energy storage and intercalation chemistry, *Science* 192 (1976) 1126-1127.
257. M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa, *Lithium-ion batteries: science and technologies*, Springer: New York (2009) 452 p.
258. Y. Abu-Lebdeh, I. Davidson, *Nanotechnology for lithium-ion batteries*, Springer: New York (2013) 282 p.
259. S. Xin, Y. Guo, L.J. Wan, Nanocarbon networks for advanced rechargeable lithium batteries, *Acc. Chem. Res.* 45 (2012) 1759-1769.
260. S.L. Candelaria, Y. Shao, W. Zhou, X. Li, J. Xiao, J.G. Zhang, Y. Wang, J. Liu, J. Li, G. Cao, Nanostructured carbon for energy storage and conversion, *Nano Energy* 1 (2012) 195-220.
261. D.S. Su, The use of natural materials in nanocarbon synthesis, *Chem. Sus. Chem.* 2 (2009) 1009-1020.
262. D.S. Su, R. Schlogl, Nanostructured carbon and carbon nanocomposites for electrochemical energy storage applications, *Chem. Sus. Chem.* 3 (2010) 136-168.
263. K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 783-789.
264. A. Du Pasquier, I. Plitz, S. Menocal, G. Amatucci, A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications, *J. Power Sources* 115 (2003) 171-178.
265. A. Rougier, Optimization of the composition of the $\text{Li}_{[\text{sub } 1-z]}\text{Ni}_{[\text{sub } 1+z]}\text{O}_{[\text{sub } 2]}$ electrode materials: structural, magnetic, and electrochemical studies, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) p.1168.
266. J. Jiang, Y. Li, J. Liu, X. Huang, C. Yuan, X.W. Lou, Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage, *Adv. Mater.* 24 (2012) 5166-5180.
267. H. Wang, Q. Pan, Y. Cheng, J. Zhao, G. Yin, Evaluation of ZnO nanorod arrays with dandelion-like morphology as negative electrodes for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 2851-2855.

268. J. Liu, Y. Li, R. Ding, J. Jiang, Y. Hu, X. Ji, Q. Chi, Z. Zhu, X. Huang, Carbon/ZnO nanorod array electrode with significantly improved lithium storage capability, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 5336-5339.

269. Q. Pan, L. Qin, J. Liu, H Wang, Flower-like ZnO–NiO–C films with high reversible capacity and rate capability for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 5780-5785.

270. M. Laurenti, N. Garino, S. Porro, M. Fontana, C. Gerbaldi, Zinc oxide nanostructures by chemical vapour deposition as anodes for Li-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 640 (2015) 321-326.

271. A. Mishra, A. Mehta, S. Basu, S. Malode, N. Shetti, S. Shukla, M. Nadagouda, T. Aminabhavi, Electrode materials for Lithium-ion batteries, *Mater. Sci. Technol. Energy Technol.* 1 (2018) 182-187.

272. D. Zhang, S. Wang, Y. Ma, S. Yang, Two-dimensional nanosheets as building blocks to construct three-dimensional structures for lithium storage, *J. Energy Chem.* 27 (2017) 128-145.

273. E. Quartarone, V. Dall'Asta, A. Resmini, C. Tealdi, I.G. Tredici, U.A. Tamburini, P. Mustarelli, Graphite-coated ZnO nanosheets as high-capacity, highly stable, and binder-free anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 320 (2016) 314-321.

274. J. Fang, Y.F. Yuan, L.K. Wang, H.L. Ni, H.L. Zhu, J.S. Gui, J.L. Yang, Y.B. Chen, S.Y. Guo, Hierarchical ZnO/NiO core–shell nanorods array as high performance anode material for lithium-ion batteries, *Mater. Lett.* 111 (2013) 1-4.

275. J. Li, D. Yan, S. Hou, T. Lu, Y. Yao, D.H.C. Chua, L. Pan, Metal-organic frameworks derived yolk-shell ZnO/NiO microspheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries, *Chem. Eng. J.* 335 (2018) 579-589.

276. T. Cao, D. Fang, L. Liu, Z. Luo, Q. Wang, L. Dong, C. Xiong, Nanosheets-based ZnO-NiO microspheres for lithium-ion batteries, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 5279-5286.

277. М.В. Ивченко, В.Г. Пушин, Н. Вандерка, Высокоэнтропийные эквиатомные сплавы AlCrFeCoNiCu: гипотезы и экспериментальные факты, Журн. техн. физики 84 (2014) 57-69.

278. S. Singh, N. Wanderka, B.S. Murty, Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy, Acta Mater. 59 (2011) 182-190.

279. P. Malinovskis, S. Fritze, L. Riekehr, L. von Fieandt, J. Cedervall, D. Rehnlund, L. Nyholm, E. Lewin, U. Jansson, Synthesis and characterization of multicomponent (CrNbTaTiW)C films for increased hardness and corrosion resistance, Mater. Des. 149 (2018) 51-62.

280. A.D. Pogrebnyak, A.A. Bagdasaryan, P. Horodek, V. Tarellyk, V.V. Buranich, H. Amekura, N. Okubo, N. Ishikawa, V.M. Beresnev, Positron annihilation studies of defect structure of (TiZrHfNbV)N nitride coatings under Xe 200 MeV ion irradiation, Mater. Lett. 303 (2021) 130548.

281. S.V. Lytovchenko, V.M. Beresnev, S.A. Klymenko, B.O. Mazilin, M.G. Kovaleva, A.S. Manohin, D.V. Horokh, I.V. Kolodiy, V.U. Novikov, V.A. Stolbovoy, I.V. Doshchekina, O.V. Gluhov, Effect of surface pre-treatment on Adhesive strength of multi-component vacuum-arc coatings, East Eur. J. Phys. 2020 (2020) 119-126.

282. D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, Acta Materialia 122 (2017) 448-511.

283. А.Д. Погребняк, А.А. Багдасарян, И.В. Якущенко, В.М. Береснев, Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе, Успехи химии 82 (2014) 1027-1061.

284. Г.І. Костюк, Перспективи створення високоентропійних силіцидних, нітридних, карбідних, боридних і оксидних нанопокриттів на твердому сплаві Т12А, Вісник Національного технічного університету «ХП» 6 (2018) 84-89.

285. Y. Zhang, R. Li, New advances in high-entropy alloys, Entropy 22 (2020) 1158(1-7).

286. J.-W. Yeh, S.-J. Lin, Breakthrough applications of high-entropy materials, J. Mater. Res. 33 (2018) 3129-3137.

287. X.H. Yan, J.Sh. Li, W.R. Zhang, Y. Zhang, A brief review of high-entropy films, *Mater. Chem. Phys.* 210 (2018) 12-19.

288. L. Guo, X. Ou, S. Ni, Y. Liu, M. Song, Effects of carbon on the microstructures and mechanical properties of FeCoCrNiMn high entropy alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 746 (2019) 356-362.

289. W. Wu, R. Zhou, B. Wei, S. Ni, Y. Liu, M. Song, Nanosized precipitates and dislocation networks reinforced C-containing CoCrFeNi high-entropy alloy fabricated by selective laser melting, *Mater. Charact.* 144 (2018) 605-610.

290. J. Y. Ko, S. I. Hong, Microstructural evolution and mechanical performance of carbon-containing CoCrFeMnNi-C high entropy alloys, *J. Alloys Compd.* 743 (2018) 115-125.

291. Yu.O. Kosminska, A.A. Mokrenko, V.I. Perekrestov, Self-assembly of amorphous silicon island systems due to field-induced selectivity, *Technical Physics Letters* 37 (2011) 538-540.

292. R.C. Reid, J.M. Prausnitz, and T.K. Sherwood, *The properties of gases and liquids*, USA: McGraw-Hill (1987) 735 p.

293. Д.А. Голосов, С.Н. Мельников, А.П. Достанко, Расчет элементного состава тонкопленочных слоев при магнетронном распылении мозаичных мишеней, *Электронная обработка материалов* 48 (2012) 63-72.

294. Shinde, S. Fritze, M. Thuvander, P. Malinovskis, L. Riekehr, U. Jansson, K. Stiller, Elemental distribution in CrNbTaTiW-C high entropy alloy thin films, *Microsc. Microanal.* 25 (2019) 489-500.

295. M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu, C.N. Zoita, A. Vladescu, E. Grigore, Characteristics of (TiAlCrNbY)C films deposited by reactive magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 2010-2014.

296. Y.-S. Jhong, Ch.-W. Huang, S.-J. Lin, Effects of CH₄ flow ratio on the structure and properties of reactively sputtered (CrNbSiTiZr)C_x coatings, *Mater. Chem. Phys.* 210 (2018) 348-352.

297. N. Bundaleska, D. Tsyganov, A. Dias, E. Felizardo, J. Henriques, F.M. Dias, M. Abrashev, J. Kissovski, E. Tatarova, Microwave plasma enabled synthesis of free

standing carbon nanostructures at atmospheric pressure conditions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 13810-13824.

298. J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, K.H. Nam, J.G. Han, Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends, *Thin Solid Films* 475 (2005) 208-218.

299. A. Anders, High power impulse magnetron sputtering and related discharges: Scalable plasma sources for plasma-based ion implantation and deposition, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 2864-2868.

300. J.G. Han, Recent progress in thin film processing by magnetron sputtering with plasma diagnostics, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2009) 043001.

301. P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum* 56 (2000) 159-172.

302. І.М. Горяник, В.М. Береснев, У.С. Немченко, Д.О. Колесніков, П.В. Турбін, С.С. Гранкін, Є.В. Береснева, В. В. Ганенко, Багатоелементні покриття (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N, отримані вакуумно-дуговим осадженням, ФІП 11 (2013) 420-426.

303. A.D. Pogrebnyak, G. Abadias, P. Chartier, O.V. Bondar, I.V. Yakuschenko, Y. Takeda, R. Krause-Rehberg, D. A. Kolesnikov, V. M. Beresnev, J. Partyka, Influence of deposition parameters and thermal annealing on the structure and properties of nitride coatings (TiHfZrVNb)N, *Acta Phys. Pol. A* 125 (2014) 1296-1298.

304. A.A. Bagdasaryan, A.V. Pshyk, L.E. Coy, P. Konarski, M. Misnik, V.I. Ivashchenko, M. Kempniński, N.R. Mediukh, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev, S. Jurga, A new type of (TiZrNbTaHf)N/MoN nanocomposite coating: Microstructure and properties depending on energy of incident ions, *Compos. B. Eng.* 146 (2018) 132-144.

305. В.Ф. Горбань, И.М. Закиев, Г. Ф. Саржан, Сравнительные характеристики трения высокоэнтропийных мононитридных покрытий, *Трение и износ* 37 (2016) 340-344.

306. S.N. Grigorieva, O.V. Sobol, V.M. Beresnev, I.V. Serdyuk, A.D. Pogrebnyak, D.A. Kolesnikov, U.S. Nemchenko, Tribological characteristics of (TiZrHfVNbTa)N

coatings applied using the vacuum arc deposition method, *J. Frict. Wear* 35 (2014) 359-364.

307. X. Chen, L. Yan, S. Karnati, Yu. Zhang and F. Liou, Fabrication and characterization of $\text{Al}_x\text{CoFeNiCu}_{1-x}$ high entropy alloys by laser metal deposition, *Coatings* 7 (2017) 47 (1-15).

308. U. Jansson, E. Lewin, Carbon-containing multi-component thin films, *Thin Solid Films* 688 (2019) 137411.

309. E.P. George, W.A. Curtin, C.C. Tasan, High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms, *Acta Mater.* 188 (2020) 435-474.

310. X. Wang, W. Guo, Y. Fu, High-entropy alloys: emerging materials for advanced functional applications, *J. Mater. Chem. A* 9 (2021) 663-701.

311. S.J. Zinkle, K.A. Terrani, J.C. Gehin, L.J. Ott, L.L. Snead, Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective, *J. Nucl. Mater.* 448 (2014) 374-379.

312. K.V. Lobach, O.S. Kuprin, S.Y. Sayenko, V.M. Voyevodin, I.V. Kolodiy, Research and development of novel materials for accident tolerant fuel cladding of nuclear reactors, *East Eur. J. Phys.* (4) (2020) 75-83.

313. J.-C. Brachet, A. Billard, F. Schuster, Nuclear fuel cladding, manufacturing processes and use against oxidation, FR patent 3025929 A1, № 1458933, fil. 17.09.2014, publ. 21.10.2016, P. 43.

314. А.С. Куприн, В.А. Белоус, В.В. Брык, Р.Л. Василенко, В.Н. Воеводин, В.Д. Овчаренко, Г.Н. Толмачёва, И.В. Колодий, В.М. Лунёв, И.О. Клименко, Вакуумно-дуговые хромовые покрытия для защиты сплава Zr1Nb от высокотемпературного окисления на воздухе, *ВАНТ* 2 (2015) 111-118.

315. J. Bischoff, C. Delafoy, C. Vauglin, P. Barberis, C. Roubeyrie, D. Perche, D. Duthoo, F. Schuster, J.-C. Brachet, E.W. Schweitzer, K. Nimishakavi, AREVA NP's enhanced accident-tolerant fuel developments: Focus on Cr-coated M5 cladding, *Nucl. Eng. Technol.* 50 (2018) 223-228.

316. H.-G. Kim, I.-H. Kim, Y.-I. Jung, D.J. Park, J.H. Park, J.-Y. Park, Y.-H. Koo, Chromium-aluminum binary alloy having excellent corrosion resistance and method of

manufacturing thereof, KR Patent 101691916 B1, № 20140141522A, fil. 20.10.2014, publ. 27.12.2016, P. 15.

317. K. Daub, S.Y. Persaud, R.B. Rebak, R. Van Nieuwenhove, S. Ramamurthy, H. Nordin, Investigating potential accident tolerant fuel cladding materials and coatings, Proceedings of the 18th international conference “Environmental degradation of materials in nuclear power systems – water reactors.”, Portland: Springer International Publishing (2018) 215-234.

318. С.В. Иванова, Э.М. Глаговский, И.А. Хазов, В.К. Орлов, И.А. Шлепов, К.Н. Никитин, Ю.В. Дубровский, Е.А. Денисов, Модификация поверхности циркониевых компонентов ТВС реакторов на тепловых нейтронах с целью повышения их эксплуатационных свойств, Физика и химия обраб. матер. 3 (2009) 5-17.

319. F.G. Ferre, A. Mairov, M. Vanazzi, S. Bassini, M. Utili, M. Tarantino, L. Ceseracciu, Y. Serruys, L. Beck, M. Beghi, Kumar, Sridharan, F. D. Fonzo, Ceramic coatings for innovative nuclear systems, Proceedings of NEA International Workshop «Structural Materials for Innovative Nuclear Systems», Manchester: University of Manchester (2016) 1-11.

320. F.F. Komarov, A.D. Pogrebnyak, S.V. Konstantinov, Radiation resistance of high-entropy nanostructured (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N coatings, Tech. Phys. 60 (2015) 1519-1524.

321. V.V. Uglov, G. Abadias, A.Y. Rovbut, S.V. Zlotski, I.A. Saladukhin, V.A. Skuratov, S. Petrovich, Thermal stability of nanocrystalline (Ti,Zr)_{0.54}Al_{0.46}N films implanted by He⁺ ions, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At. 354 (2015) P. 269-273.

322. A.D. Pogrebnyak, I.V. Yakushchenko, O.V. Bondar, O.V. Sobol, V.M. Beresnev, K. Oyoshi, Y. Takeda, The microstructure of a multielement nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coating and its resistance to irradiation with Au⁻ ions, Tech. Phys. Lett. 41 (2015) 1054-1057.

323. A.D. Pogrebnyak, I.V. Yakushchenko, O.V. Bondar, O.V. Sobol, V.M. Beresnev, K. Oyoshi, Y. Takeda, Influence of implantation of Au⁻ ions on the

microstructure and mechanical properties of the nanostructured multielement (TiZrHfVNbTa)N coating, *Solid State Phys.* 57 (2015) 1559-1564.

324. A.D. Pogrebnyak, I.V. Yakushchenko, O.V. Bondar, V.M. Beresnev, K. Oyoshi, O.M. Ivasishin, C. Kozak, Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coatings, *J. Alloys Compd.* 679 (2016) 255-163.

325. A.D. Pogrebnyak, S.O. Bor'ba, Y.O. Kravchenko, E.O. Tleukenov, C.V. Plotnikov, V.M. Beresnev, A.I. Kupchishin, Effect of the high doze of N^+ (10^{18} cm^{-2}) ions implantation into the (TiHfZrVNbTa)N nanostructured coating on its microstructure, elemental and phase compositions, and physico-mechanical properties, *J. Superhard Mater.* 38 (2016) P. 393-401.

326. R.B. Rebak, *Accident tolerant materials for light water reactor fuels*, Netherlands: Elsevier (2020) 221 p.

327. В.И. Перекрестов, Ю.А. Косминская, А.С. Корнющенко, Само-согласованные ионные распылители функциональные возможности и перспективы использования, *Компрес. и энерг. машиностр.* 2 (2005) 89-92.

328. В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська, Г.С. Корнющенко, Прояв селективних процесів в умовах нерівноважної стаціонарної конденсації Cu та Al, *ФХТТ* 3 (2005) 398-402.

329. В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко, Изменение состава остаточных газов в камере в процессе осаждения пленки Ti, *Приборы и техника эксперимента* 3 (2002) 123-126.

330. А.Г. Щербаков, Н.И. Петров, Способ тонкой очистки инертных газов от газообразных примесей, патент RU 2307698 с1/ (Россия) – Заявка 2006101346/15/17/01/2006, Опубл. 07.01.2006, 7 с.

331. G. Schaefer, K.H. Schoenbach, Basic mechanisms contributing to the hollow cathode effect, in book „Physics and Applications of Pseudosparks”, Switzerland: Springer (1990) p. 55-76

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

333. Б.С. Данилин, Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок, Москва: Энергоатомиздат (1989) 328 с.

334. А.Г. Знаменский, В.А. Марченко, Магнетронное напыление при повышенных давлениях: процессы в газовой средеб ЖТФ 68 (1998) 24-32.

335. S. Cui, Z. Wu, H. Lin, S. Xiao, B. Zheng, L. Liu, X. An, Ricky K.Y. Fu, X. Tian, W. Tan, P. K. Chu, Hollow cathode effect modified time-dependent global model and high-power impulse magnetron sputtering discharge and transport in cylindrical cathode, J. Appl. Phys. 125 (2019) 063302(1-14).

336. V. Tiron, I.-L. Velicu, A.V. Nastuta, C. Costin, G. Popa, Z. Kechidi, C. Ionita, R. Schrittwieser, Enhanced extraction efficiency of the sputtered material from a magnetically assisted high power impulse hollow cathode, Plasma Sources Sci. Technol. 27 (2018) 085005.

337. A.V. Rogov, Yu.V. Kapustin, A discharge cell that combines a magnetron and a hollow cathode for cleaning substrates and subsequent deposition of coatings, Instrum. Exp. Tech. 61 (2018) 317-322.

338. H. Iwata, H. Ishii, D. Kato, S. Kawashima, K. Kodama, M. Furusawa, M. Tanaka, T. Sekiya, Deposition of ZrON thin films by reactive magnetron sputtering using a hollow cylindrical target, J. Vac. Sci. Technol. A. 36 (2018) 061509(1-7).

339. H. Baránková, L. Bardosa, K. Silins, A. Bardos, Reactive deposition of TiN films by magnetron with magnetized hollow cathode enhanced target, Vacuum 152 (2018) 123-127.

340. Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк, С.В. Константинов, Радиационная стойкость высокоэнтропийных наноструктурированных покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N, ЖТФ 85 (2015) 105-110.

341. K. Johansson, L. Riekehr, S. Fritze, E. Lewin Multicomponent Hf-Nb-Ti-V-Zr nitride coatings by reactive magnetron sputter deposition, Surf. Coat. Technol. 349 (2018) 529-539.

342. Y. Lei, W. Cai and G. Wilde, Highly ordered nanostructures with tunable size, shape and properties: A new way to surface nano-patterning using ultra-thin alumina masks, *Prog. Mater. Sci.* 52 (2007) 465-539.

343. M. Wu, L. Wen, Y. Lei, S. Ostendorp, K. Chen, and G. Wilde, Ultrathin alumina membranes for surface nanopatterning in fabricating quantum-sized nanodots, *Small* 6 (2010) 695-699.

344. J. P. O'Sullivan, G. C. Wood, The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminum. *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 317 (1970) 511-543.

345. H. Masuda, K. Fukuda, Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina, *Science* 80 (1995) 1466-1468.

346. O. Jessensky, F. Mueller, U. Goesele, Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1173-1175.

347. A. P. Li, F. Mueller, A. Birner, K. Nielsch, U. Goesele, Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 6023.

348. K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R.B. Wehrspohn, U. Goesele. Self-ordering regimes of porous alumina: the 10 % porosity rule, *Nano Lett.* 2 (2002) 677-680.

349. S. Ostendorp, Untersuchung und Charakterisierung von halbleitenden und metallischen Hochgeordneten Oberflächennanostrukturen, erzeugt mittels der UTAM-Technik: Master thesis. – Experimental Physics, Muenster University, Institute of Materials Physics, Muenster (2008) 123 p.

350. J.R. Creighton, J.E. Parmeter, Metal CVD for microelectronic applications: an examination of surface chemistry and kinetics, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 18 (1993) 175-237.

351. T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, The chemistry of metal CVD, Germany: Wiley (2008) 562 p.

352. H.O. Pierson, Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology, and application, Netherlands: Elsevier (1999) 506 p.

353. D.M. Dobkin, M.K. Zuraw, Principles of chemical vapor deposition, USA: Kluwer Academic Publishers (2003) 274 p.

354. K.-L. Choy, Chemical vapour deposition (CVD): advances, technology and applications, USA: Taylor and Francies Group (2021) 416 p.

355. P. Hess, Investigation of zinc oxide nanostructures: Growth, microstructure and photoluminescence properties: Master thesis. – Experimental Physics, Muenster University, Institute of Materials Physics, Muenster (2012) 108 p.

356. N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, A practical beginner's guide to cyclic voltammetry, J. Chem. Educ. 95 (2018) 197-206.

357. C.G. Zoski, Handbook of electrochemistry, Amsterdam: Elsevier (2006) 892 p.

358. A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical methods: fundamental and applications, USA: John Wiley & Sons (2001) 864 p.

359. В.П. Скрипов, А.В. Скрипов, Спинодальный распад, УФН 128 (1979) 193-231.

360. 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.

361. A.V. Osipov, A continuum model for thin-film condensation, J. Phys. D. Appl. Phys. 28 (1995) 1670-1679.

362. V.G. Dubrovskii, Diffusion-induced islanding in heteroepitaxial systems, Physica A 308 (2002) 192-208.

363. 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.

364. D.V. da Silvaa, R.M. Gomesa, Thermodynamic effect of pressure on nucleation activation energy, Mater. Res. 24 (2021) 20200590.

365. A. Khan, M.E. Kordesch, Large-scale fabrication of metallic Zn nanowires by thermal evaporation, Physica E 33 (2006) 88-91.

366. Y.J. Chen, B. Chi, H. Zhang, H. Chen, Controlled growth of zinc nanowires, Mater. Lett. 61 (2007) 144-147.

367. S.M. Rosnagel, Magnetron plasma deposition processes, Thin Solid Films 171 (1989) 125-142.

368. X. Ni, H. Zheng, Q. Yang, K. Tang, G. Liao, Ammonia-assisted fabrication of flow-ery nanostructures of metallic nickel assembled from hexagonal platelets, *Eur. J. Inorg. Chem.* 3 (2009) 677-682.
369. X. Ni, Q. Zhao, D. Zhang, X. Zhang, H. Zheng, Novel hierarchical nanostructures of nickel: self-assembly of hexagonal nanoplatelets, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 601-605.
370. H.J. Song, X.H. Jia, X.F. Yang, H. Tang, Y. Li, Y.T. Su, Controllable synthesis of monodisperse polyhedral nickel nanocrystals, *Cryst. Eng. Commun.* 14 (2012) 405-410.
371. A.A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4087-4090.
372. M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, Principles of plasma discharges and materials Processing, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. (2005) 749 p.
373. G.J. van der Kolk, M.J. Verkerk, Microstructural studies of the growth of aluminum films with water contamination, *J. Appl. Phys.* 59 (1986) 4062-4067.
374. P.B. Barna, F.M. Reicha, G. Barcza, L. Gosztola, F. Kolta, Effects of codepositing oxygen on the growth morphology of (111) and (100) Al single crystal faces in thin films, *Vacuum* 33 (1983) 25-30.
375. U. Cvelbar, Towards large-scale plasma-assisted synthesis of nanowires, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 174014 (1-4).
376. A.M. Morales, C.M. Lieber, A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires, *Science* 279 (1998) 208-211.
377. R. Cong, Q. Wang, J. Zhang, J. Wang, Y. Xu, Y. Jin, Q. Cui, Plasma-assisted synthesis of zinc nanowires, *Mater. Chem. Phys.* 129 (2011) 611-613.
378. Y.-K. Chang, F. Chau-Nan Hong, Synthesis and characterization of indium nitride nanowires by plasma-assisted chemical vapor deposition, *Mater. Lett.* 63 (2009) 1855-1858.
379. N. Ahmed, P. Ramasamy, P. BalajiBhargav, BalajiChandra, Morphology modulation and structural study of indium assisted silicon nanowires by PECVD, *Physica E* 121 (2020) 114101.

380. N. Winkler, J. Leuthold, Y. Lei, G. Wilde, Large-scale highly ordered arrays of freestanding magnetic nanowires, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 16627.

381. A.K. Srivastav, On the temperature dependent magnetization in dual-phase Co nanowires confinedly electrodeposited inside nanoporous alumina membrane, *J. Cryst. Growth* 562 (2021) 126084.

382. Z. Meng, S. Casanova, H. Mohamed, N. Kapil, X. Xiao, Y. Zhang, M.O. Coppens, D. Mattia, Polymer nanotube membranes synthesized via liquid deposition in anodic alumina, *Colloids Interface Sci. Commun.* 39 (2020) 100334.

383. S. Ostendorp, Anodic aluminum oxide for surface nano-structuring purposes: PhD Thesis. – Experimental Physics. Muenster University, Institute of Materials Physics, Muenster (2017) 116 p.

384. G. Perny, B. Laville-Saint-Martin, Influence des caractéristiques du plasma initiateur sur la formation des couches minces d'oxydes de cuivre dans la pulvérisation cathodique reactive, *J. Phys.* 64 (1964) 993-998.

385. B. L. Saint Martin, G. Perny, M. Samirant, P. van den Berge, Aspects physico-chimiques de la préparation de couches minces semiconductrices par condensation de plasmas froids, *Rev.Phys.Appl.* 1 (1966) P.230-236.

386. P. Zhang, X. Heng, S. Wu, D. He, A computer simulation of nucleation and growth of thin films, *Comput. Mater. Sci.* 30 (2004) 331-336.

387. C. Wu, T.W. Kim, H.Y. Choi, D.B. Strukov, J.J. Yang, Flexible three-dimensional artificial synapse networks with correlated learning and trainable memory capability, *Nat. Commun.* 8 (2017) 752.

388. L.-C. Chao, S.-Y. Tsai, C.-N. Lin, C.-C. Liao, C.-C. Ye, Vertically aligned ZnO nanowires prepared by thermal oxidation of RF magnetron sputtered metallic zinc films, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 16 (2013) 1316-1320.

389. O.F. Farhat, M.M. Halim, M.J. Abdullah, M.K.M. Ali, N.M. Ahmed, M. Bououdin, Fabrication and characterization of ZnO nanowires by wet oxidation of Zn thin film deposited on Teflon substrate, *Superlattice Microst.* 86 (2015) 236-242.

390. S. Kim, M.-C. Jeong, B.-Y. Oh, W. Lee, J.-M. Myoung, Fabrication of Zn/ZnO nanocables through thermal oxidation of Zn nanowires grown by RF magnetron sputtering, *J. Cryst. Growth* 290 (2006) 485-489.

391. Y. Liu, C. Pan, Y. Dai, W. Chen, Synthesis of one-dimensional ZnO nanoneedles using thermal oxidation process in the air and its application as field emitters, *Mater. Lett.* 62 (2008) 2783-2786.

392. J. Cao, J. Wu, Strain effects in low-dimensional transition metal oxides, *Mater. Sci. and Eng. R* 71 (2011) 35-52.

393. A. Pimentel, J. Rodrigues, P. Duarte, D. Nunes, F. M. Costa, T. Monteiro, R. Martins, E. Fortunato, Effect of solvents on ZnO nanostructures synthesized by solvothermal method assisted by microwave radiation: a photocatalytic study, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 5777-5787.

394. S.-H. Jeong, B.-S. Kim, B.-T. Lee, Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2625.

395. J.B. Wang, G.J. Huang, X.L. Zhong, L.Z. Sun, Y.C. Zhou, E.H. Liu, Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 252502.

396. I.A. Averin, A.A. Karmanov, I.A. Pronin, S.E. Igoshina, N.D. Yakushova, V.A. Moshnikov, Kinetic models for sensory response of multicomponent oxide nanomaterials with a hierarchical pore system, *J. Phys. Conf. Ser.* 2059(1) (2021) 012001

397. E.V. Abrashova, I.E. Gracheva, V.A. Moshnikov, Functional nanomaterials based on metal oxides with hierarchical structure, *J. Phys. Conf. Ser.* 461 (2013) 012019.

398. I.A. Averin, A.A. Karmanov, V.A. Moshnikov, N.D. Yakushova I.A. Pronin, Sol-gel system evolution control for the synthesis of gas-sensitive nanomaterials based on semiconductor oxides *J. Phys. Conf. Ser.* 2059 (2021) 012002.

399. N. Nasiri, R. Bo, F. Wang, L. Fu and A. Tricoli, Ultraporous electron-depleted ZnO nanoparticle networks for highly sensitive portable visible-blind UV photodetectors, *Adv. Mat.* 27 (2015) 4336-4343.

400. J. Jose, M.A. Khadar, Impedance spectroscopic analysis of AC response of nanophase ZnO and ZnO-Al₂O₃ nanocomposites, *Nanostruct. Mater.* 11 (1999) 1091.
401. H.Q. Ni, Y.F. Lu, Z.Y. Liu, H. Qiu, W.J. Wang, Z.M. Ren, S.K. Chow and Y.X. Jie, Investigation of Li-doped ferroelectric and piezoelectric ZnO films by electric force microscopy and Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 812.
402. C. Liu, L. Zhao, B. Wang, P. Sun, Q. Wang, Y. Gao, X. Liang, T. Zhang, G. Lu, Acetone gas sensor based on NiO/ZnO hollow spheres: Fast response and recovery, and low (ppb) detection limit, *J. Colloid Interface Sci.* 495 (2017) 207-215.
403. T. Guo, Y. Luo, Y. Zhang, Y.-H. Lin, C.-W. Nan, ZnO-NiO hetero-nanostructures as highly sensitive and selective triethylamine sensor, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 044309.
404. C.W. Na, H.-S. Woo, J.-H. Lee, A. Dong, S. Gu, Highly sensitive VOC sensors using NiO-decorated ZnO nanowire networks: the effect of radial p-n junction, *Proceedings of 14th International Meeting on Chemical Sensors* (2012) 694-696.
405. H. Vehkamäki, *Classical nucleation theory in multicomponent systems*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag (2006) 176 p.
406. W. Pfeiler, *Alloy physics: a comprehensive reference*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA (2007) 973 p.
407. Н.А. Азаренков, О.В. Соболев, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Д.А. Колесников, П.В. Турбин, И.Н. Торяник Вакуумно-плазменные покрытия на основе многоэлементных нитридов, *МНТ* 35 (2013) 1061-1084.
408. O.V. Oliinyk, V.A. Tatarenko, The dissipative modulated structures in a distribution of interacting vacancies in the elastically anisotropic body-centred cubic crystals under an isothermal irradiation, *Radiat. Eff. Defects S.* 174 (2019) 519-541.
409. O.V. Oliinyk, V.A. Tatarenko, Post-irradiation modulation of distribution of interacting vacancies in the elastically anisotropic B.C.C. crystals, *Prog. Phys. Metals* 19 (2018) 152-167.

ДОДАТОК А

Список публікацій здобувача за темою дисертації

1. V.I. Perekrestov, V.M. Latyshev, A.S. Korniyushchenko, T.A. Davidenko, Production of carbon nanostructures under stationary quasi-equilibrium condensation during magnetron sputtering, *Instrum. Exp. Tech.* 56 (2013) 736-740.
2. V.M. Latyshev, A.S. Korniyushchenko, V.I. Perekrestov, Preparation of Zn nanosystems and some peculiarities of their oxidation, *J. Nano-Electon. Phys.* 6 (2014) 040230(1-4).
3. V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, V.V. Nayalich, Formation of chromium layers under Volmer-Weber conditions at critically small supersaturations, *Solid State Sci.* 33(2014) 12-18.
4. A.S. Korniyushchenko, Formation of AlN layers at magnetron sputtering of aluminum in Ar + N₂ gas mixture, *J. Nano-Electon. Phys.* 6 (2014) 02017(1-5).
5. V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, Y.O. Kosminska, G. Wilde, S. Ostendorp, N. Winkler, Formation of porous nickel nanosystems using alumina membranes as templates for deposition, *Mater. Lett.* 153 (2015) 171-174.
6. V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, Y.O. Kosminska, G. Wilde, S. Ostendorp, N. Winkler, Formation of porous low-dimensional nickel systems during near equilibrium condensation in ultrapure inert environment, *Appl. Surf. Sci.* 316 (2014) 155-162.
7. V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, V.M. 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.
8. V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, I.V. Zahaiko, Formation of silicon carbide films by magnetron sputtering of compound carbon-silicon target, *J. Nano-Electon. Phys.* 7 (2015) 02016(1-5).
9. A.S. Korniyushchenko, V.V. Natalich, V.I. Perekrestov, Formation of copper porous structures under near-equilibrium chemical vapor deposition, *J. Cryst. Growth.* 442 (2016) 68-74.

10. A.S. Korniyushchenko, A.H. Jayatissa, V.V. Natalich, V.I. Perekrestov, Two step technology for porous ZnO nanosystem formation for potential use in hydrogen gas sensors, *Thin Solid Films* 604 (2016) 48-54.

11. V.M. Latyshev, T.O. Berestok, A.S. Opanasyuk, A.S. Korniyushchenko, V.I. Perekrestov, Nanostructured ZnO films for potential use in LPG gas sensors, *Solid State Sci.* 67 (2017) 109-113.

12. V.M. Latyshev, V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, I.V. Zahaiko, Formation of porous zinc nanosystems using direct and reverse flows of DC magnetron sputtering, *Funct. Mater.* 24 (2017) 154-161.

13. A.S. Korniyushchenko, V.I. Perekrestov, V.V. Natalich, I.V. Zagaiko, Zinc-nanosystem-structure formation using anodic-oxidized aluminum membranes, *Tech. Phys. Lett.* 43 (2017) 227-230.

14. A.S. Korniyushchenko, Y.O. Rybalko, V.I. Perekrestov, Regularities of structural and morphological changes of nanosystems based on Zn condensates at their oxidation in air atmosphere, *J. Nano-Electon. Phys.* 10 (2018) 00021(1-4).

15. A.S. Korniyushchenko, V.V. Natalich, V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, Obtaining, structure and sensory properties of fractal-percolation ZnO nanosystems, *J. Nano-Electon. Phys.* 10 (2018) 06021(1-4).

16. Г.С. Корнющенко, В.В. Наталіч, В.І. Перекрестов, Отримання, структурно-морфологічні характеристики та сенсорні властивості наносистем ZnO/CuO, *МНТ* 41 (2019) 953-963.

17. Ю.О. Космінська, В.І. Перекрестов, Г.С. Корнющенко, Розрахунок розподілу елементного складу багатокomпонентних металевих покриттів на внутрішній поверхні труб малого діаметра, *МНТ* 41 (2019) 733-749.

18. V.I. Perekrestov, V.M. Latyshev, A.S. Korniyushchenko, Y.O. Kosminska, Formation, charge transfer, structural and morphological characteristics of ZnO fractal-percolation nanosystems, *J. Electron. Mater.* 48 (2019) 2788-2793.

19. V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, A.S. Korniyushchenko, Y.V. Gannych, O. Gedeon, Formation and physical properties of multicomponent coatings sputter-

deposited from Co-Cr-Ni-Ti-Zr-Hf-Ta-W-C segment target, *J. Nano-Electon. Phys.* 12 (2020) 01005(1-4).

20. V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, Y.V. Gannych, A.S. Korniyushchenko, Regularities of structure formation and physical properties of multilayer composites based on W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al, and C, *Phys. Chem. Solid State* 21 (2020) 347-354.

21. Yu.O. Kosminska, A.S. Korniyushchenko, Y.V. Gannych, V.I. Perekrestov, Obtaining and physical properties of coatings of multicomponent systems based on W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al and C, *J. Superhard Mater.* 6 (2020) 30-38.

22. A.S. Korniyushchenko, Yu.O. Kosminska, S.T. Shevchenko, G. Wilde, V.I. Perekrestov, Structural, Morphological and Sensor Properties of the Fractal-Percolation Nanosystem ZnO/NiO, *J. Electron. Mater.* 50 (2021) 2268-2276.

23. Г.С. Корнющенко, Ю.О. Космінська, С.Т. Шевченко, В.В. Наталіч, В.І. Перекрестов, Етапи нуклеації квазірівноважних конденсатів іонно розпиленних атомів Cr, Zn, Cu, Si, Ag та Al. // *Ж. Нано- Електрон. Фіз.* 13 (2021) 02034(1-6).

24. Г.С. Корнющенко, С.Т. Шевченко, В.В. Наталіч, В.І. Перекрестов, Отримання та структурно-морфологічні характеристики поруватих наносистем Zn/ZnO та Zn/ZnO/NiO, *МНТ* 43 (2021) 613-628.

25. Г.С. Корнющенко, В.В. Наталіч, С.Т. Шевченко, В.І. Перекрестов, Фізико-технологічні передумови формування та структурно-морфологічні характеристики композитів C/Zn і C/Ni з вуглецевою турбостратною складовою.// *Наносист. Наноматер. Нанотехн.* 19 (2021) 375-389.

26. В.І. Перекрестов, Г.С. Корнющенко, В.В. Наталіч, 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. В.І. Перекрестов, Г.С. Корнющенко, 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. No14.

28. В.І. Перекрестов, Г.С. Корнющенко, 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.

29. 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» м. Київ (2011) 10.

30. Yu.O. Kosminska, A.A. Mokrenko, A.S. Kornyushchenko, V.B. Dyoshin, V.I. Perekrestov, Self-assembly of low-dimensional inorganic structures in vicinity to equilibrium during sputter deposition, Abstracts for the EAM conference «Geometry of Interfaces», Primosten Croatia (2011) 91.

31. Ю.А. Косминская, А.С. Корнющенко, В.М. Латышев, Эффект самоорганизации медных наночастиц на подложках KCl (001) при квазиравновесной конденсации, Матеріали 22ї міжнародної конференції «Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo», м. Севастопіль (2012) 663-664.

32. Ю.О. Космінська, А.С. Корнющенко, В.М. Латышев, В.І. Перекрестов, Формування систем металевих нанокластерів незбалансованим магнетронним розпиленням, Тези доповідей 5-тої Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», м. Одеса (2012) 143.

33. A.S. Kornyushchenko, A.A. Mokrenko, T.A. Davydenko, Formation of aluminium porous structures under conditions of quasi-equilibrium condensation, Proceedings of International Crimean Conference «Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo», Sevastopol (2012) 643-644.

34. V.I. Perekrestov, A.S. Kornyushchenko, A.A. Mokrenko. Formation of fractal nickel condensates in ultrapure inert medium, Proceedings of International Crimean Conference «Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo», Sevastopol (2012) 671-672.

35. L.F. Sukhodub, V.I. Perekrestov, A.S. Kornyushchenko, Yu.O. Kosminska, Metal and calcium-phosphate nanoparticles for biomedical applications, Proceedings of

International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties», Alushta (2012) 02NFC09(1-2).

36. V.I. Perekrestov, V.M. Latyshev, A.S. Korniyushchenko, Two-stage technology of ZnO nanosystems formation, Proceedings of International Crimean Conference «Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo», Sevastopol (2013). 810-811.

37. A.S. Korniyushchenko, V.M. Latyshev, Y.O. Kosminska, V.I. Perekrestov, Formation of copper 3D structures under stationary conditions of quasi-equilibrium condensation, Proceedings of International Crimean Conference «Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo», Sevastopol (2013) 844-845.

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

39. Yu.O. Kosminska, V.V. Natalich, A.S. Korniyushchenko, V.I. Perekrestov, Synthesis of one-dimensional metallic and carbon structures under near-equilibrium deposition conditions, Materials of International Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials NANO», Lviv (2015) 103.

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

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

42. A.S. Korniyushchenko, V.V. Natalich, S.T. Shevchenko, Selective processes during formation of porous carbon nanosystems, Proceedings of International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties», Odessa (2019) 01SSAN20 (1-4).

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

44. A.S. Korniyushchenko, V.V. Natalich, S.T. Shevchenko, V.I. Perekrestov, Formation of Zn/ZnO and Zn/ZnO/NiO multilayer porous nanosystems for potential application as electrodes in Li-ion batteries, Proceedings of International Conference «Nanomaterials: Application and Properties», Odessa (2020) 01NSSA06(1-5).

45. Korniyushchenko 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. Proceedings of International Conference «Nanomaterials: Application and Properties», Odessa (2020) 02NEE05(1-3).

46. Г.С. Корнющенко, С.Т. Шевченко, В.В. Наталіч, В.І. Перекрестов, Формування багатошарових пористих наносистем Zn/ZnO та Zn/ZnO/NiO, Матеріали Міжнародної конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики», м. Київ (2020) 34.

47. Г.С. Корнющенко, С.Т. Шевченко, В.В. Наталіч, В.І. Перекрестов, Селективні процеси при формуванні пористих наносистем вуглецю, Матеріали Міжнародної конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики», м. Київ (2020) 94.

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», м. Київ (2020) 35.

49. A.S. Korniyushchenko, S.T. Shevchenko, V.V. Natalich, V.I. Perekrestov, Formation of porous carbon nanosystems for application as electrodes of Li-ion batteries, Materials of International Conference «Nanotechnologies and Nanomaterials NANO», Lviv (2020), 93.

50. A.S. Korniyushchenko, V.V. Natalich, S.T. Shevchenko, V.I. Perekrestov, Porous Zn/ZnO and Zn/ZnO/NiO nanosystems for potential application in Li-ion batteries, Materials of International Conference «Nanotechnologies and Nanomaterials NANO», Lviv (2020) 94.

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

52. A.S. Korniyushchenko, V.I. Perekrestov, G. Wilde, Gas nanosensors in Book “Nanosensors for smart cities”, pp. 267-283. Netherlands: Elsevier, 2020.

53. Г.С. Корнющенко, В.І. Перекрестов, С.Т. Шевченко Розпилювальний пристрій для нанесення пористих шарів графіту у вакуумі. Патент України на корисну модель. Пат. 143585 UA, МПК С23С 14/35 (2006.01) Заявл. 10.03.2020; Опубл. 10.08.2020, Бюл. No 15.