

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра наноелектроніки та модифікації поверхні

**МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА**

за напрямом підготовки 153 – «Мікро – та наносистемна техніка»

на тему:

**«Отримання та структура пористих вуглецевих шарів»**

**Тарасенко Юлія Олександрівна**

**Завідувач кафедрою**

**Науковий керівник**

\_\_\_\_\_ проф. О.Д. Погребняк

\_\_\_\_\_ д.т.н. В.І. Перекрестов

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 р.

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 р.

Суми 2020

## РЕФЕРАТ

Мета роботи - отримання та вивчення структури пористих вуглецевих шарів.

В даній роботі застосовані методи отримання пористих наносистем вуглецю з залученням процесів самоорганізації, детально розглянутий фазовий склад та структура отриманих пористих вуглецевих шарів за допомогою рентгенофазового аналізу та растрової електронної мікроскопії.

Високопористі шари вуглецю були отримані за допомогою модифікованої розпилювальної системи, створеної на базі планарного магнетрона на постійному струмі. Повторно розпорошені атоми, переходячи в область плазми, знову іонізувалися і осаджувалися, що є важливою передумовою наближення системи плазма-конденсат до термодинамічної рівноваги і, як наслідок формування пористих систем. При цьому кінетика росту останніх визначалася просторово розподіленою селективністю утворення конденсату за наявності неоднорідного розподілу напруженості електричного поля  $E_s$  над ростовою поверхнею та реалізацією максимально міцних зв'язків адатомів на ростовій поверхні.

При конденсації всередині порожнистого катода структура шарів вуглецю визначається стимульованою іонним впливом близькістю до фазової рівноваги системи плазма-конденсат, самоузгодженню змін  $\Delta P$  і  $\Delta T$  при флуктуаціях  $E_s$  над ростовою поверхнею і ефективністю об'ємного дифузійного поля, причому перераховані вище параметри складно взаємозалежні, а ступінь реалізації тієї чи іншої селективності визначається певним їх балансом.

Встановлено, що прояв структурної селективності та відповідне до неї формування тривимірних лабіринтних шарів вуглецю посилюється при наближенні до термодинамічної рівноваги, тобто при зменшенні осаджуваного потоку  $R$  та при підвищенні температури ростової поверхні  $T_k$ . При цьому найбільш типовий прояв польової селективності при наявності підвищеної напруженості електричного поля над виступаючими частинами ростової поверхні спостерігається у вигляді формування стовпчастих структур вуглецю або в утворенні окремих виступаючих над ростовою поверхнею частин конденсату.

До важливих результатів роботи слід віднести фазовий перехід графіт→чаоїт, що спостерігається при зниженні напруженості електричного поля над ростовою поверхнею, а також інтенсивності конденсованого потоку

Робота викладена на 49 сторінках, у тому числі містить 10 рисунків, 2 таблиці та список цитованої літератури із 77 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ПОРИСТІ ВУГЛЕЦЕВІ МАТЕРІАЛИ, ВИСОКОПОРИСТІ ЛАБІРИНТНІ СТРУКТУРИ, ПОЛЬОВА СЕЛЕКТИВНІСТЬ, РОСТОВА ПОВЕРХНЯ, МІЖПЛОЩИННА ВІДСТАНЬ, РЕНТГЕНОГРАМА, СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП.....</b>	<b>6</b>
<b>РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....</b>	<b>8</b>
1.1    Будова пористих вуглецевих матеріалів .....	8
1.2    Волокна з активованим вугіллям .....	10
1.3    Синтез пористих вуглецевих матеріалів .....	11
1.4    Контроль мікропор .....	12
1.5    Підготовка вуглецевих речовин у цеолітах.....	13
1.6    Пористі волокнисто - вуглецеві композити .....	15
1.7    Методи отримання пористих вуглецевих матеріалів .....	16
1.7.1    Метод активації .....	16
1.7.2    Шаблонний метод.....	17
1.7.3    Метод прямої карбонізації .....	18
1.7.4    Метод елементного легування .....	19
1.8    Методи дослідження мікроструктури ПВМ .....	20
1.9    Застосування пористого вуглецю .....	20
1.10    Висновок .....	21
<b>РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ.....</b>	<b>23</b>
2.1    Передумови формування високопористих структур вуглецю. ....	23
<b>РОЗДІЛ 3 ФОРМУВАННЯ ПОРИСТИХ КОНДЕНСАТІВ ВУГЛЕЦЮ З</b>	<b>3</b>
<b>ЗАЛУЧЕННЯМ ПОЛЬОВОЇ СЕЛЕКТИВНОСТІ.....</b>	<b>30</b>
3.1    Прояв польової селективності в залежності від діаметра вхідного отвору порожнистого катода (D) .....	31
<b>РОЗДІЛ 4 ФОРМУВАННЯ ШАРІВ ВУГЛЕЦЮ ЗА ДОПОМОГОЮ</b>	<b>35</b>
<b>СТРУКТУРНОЇ СЕЛЕКТИВНОСТІ .....</b>	<b>35</b>
<b>РОЗДІЛ 5 ОХОРОНА ПРАЦІ.....</b>	<b>39</b>
5.1.    Вимоги охорони праці до режиму праці і відпочинку користувача ПК	39
5.2.    Вимоги техніки безпеки до користувачів ПК .....	39
5.3.    Відповідальність.....	40
5.4.    Дії працівників у разі ураження електричним струмом .....	40

	5
<b>РОЗДІЛ 6 ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ.....</b>	<b>41</b>
6.1 Вимоги електробезпеки.....	41
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>43</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>44</b>

## ВСТУП

На сьогодні пористі матеріали широко використовуються в різних областях науки та техніки. З часу відкриття пористих матеріалів були зроблені кроки в напрямку створення технологій, що дозволяють їх отримувати з різними структурно-морфологічними характеристиками та з різним елементним складом. Пористий матеріал являє собою тверде тіло, що має пори у вигляді пустот, каналів або об'ємних порожнин. Як правило, розміри пор набагато менші геометричних розмірів самого твердого тіла. Пори можуть містити рідини або пар, а також можуть бути порожніми [1]. В сучасній техніці мають особливе значення високотемпературні пористі матеріали з низькою щільністю, оскільки вони характеризуються високими експлуатаційними параметрами. До останніх слід віднести низьку теплопровідність, що забезпечує можливість їх використання за умов високої температури.

Пористі вуглецеві матеріали завдяки реалізації різних типів хімічних зв'язків мають широкий спектр структурних форм. Відповідна широка номенклатура вуглецевих пористих матеріалів дозволяє їх застосовувати в різних областях науки і техніки. На особливу увагу заслуговує застосування пористих вуглецевих матеріалів в якості електродів акумуляторів. Вони також використовуються в якості фільтра тонкого очищення рідин і газів від домішок та теплоізоляційних і звукопоглинальних матеріалів. Для одержання пористих вуглецевих матеріалів використовують широкий спектр фізичних та хімічних методів.

Розвиток портативної цифрової електроніки, відновлюючої енергетики та електромобільного транспорту потребує вирішення проблеми підвищення ефективності роботи акумуляторів. На сьогодні найбільш часто використовують в якості анодів акумуляторів пористий графіт. До недоліків графітових анодів слід віднести їх руйнування внаслідок циклічного процесу зарядка/розрядка. Один із варіантів вирішення цієї проблеми заснований на залученні інженерії нановуглецевих матеріалів з використанням конденсації за умов, наближених до термодинамічної рівноваги. В цьому випадку на поверхню нарощування конденсату діє фізично-активне середовище під дією якого відбувається повторний перехід слабо зв'язаних

з ростовою поверхнею адатомів, що стимулює наближені до термодинамічної рівноваги умови конденсації.

## РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1 Будова пористих вуглецевих матеріалів

Пористі вуглецеві матеріали є композицією, в якій чергуються неупорядковані і впорядковані області з гексагонів. ПВМ має вільний пористий простір - найчастіше тривимірний лабіринт з взаємопов'язаних звужень та розширень різної форми і розміру. Розрізняють мікропори розміром  $< 2$  нм, мезопори розмір яких в діапазоні від 2 до 50 нм і макропори  $> 50$  нм. Серед мікропор виділяють ультрамікропори з розміром 0,6-0,7 нм та супермікропори з розміром в діапазоні 0,7-2 нм [2]. Макропори характеризуються малою кривизною поверхні, тиск пара адсорбата яка практично відповідає тиску пари над плоскою поверхнею, і тому, з точки зору адсорбції, поверхню макропор можна вважати рівноцінною поверхні непористих сорбентів тієї ж хімічної природи. У процесах сорбції вони грають роль транспортних каналів для доставки адсорбату з зовнішньої поверхні частинки (гранули) сорбенту до поверхні сорбуючих пір. Розміри мезопор перевершують розміри молекул сорбуючих речовин. На поверхні цих пір може відбуватися моно- і полімолекулярна адсорбція газів і парів, а заповнення їх обсягу відбувається за механізмом капілярної конденсації.

Мікропори мають розміри, співмірні з розмірами сорбційних молекул. З огляду на те, що в мікропорах адсорбційні потенціали значно підвищені, порівняно з цими величинами для мезо- і макропор аналогічної хімічної природи, відбувається накладення адсорбційних потенціалів протилежних стінок пор і в повному обсязі мікропор існує сильне потенційне поле. Тому для опису закономірностей адсорбції в мікропорах була розроблена так звана теорія об'ємного заповнення пор [3,4]. Завдяки наявності пор, пористі вуглецеві матеріали володіють високою питомою поверхнею та мають здатність до адсорбції різних молекул, яка визначається природою та будовою поверхні і концентрацією поверхневих реакційноздатних груп. В основному виступають функціональні групи, які утворюються за допомогою окисної обробки поверхні вуглецевого матеріалу: енольні, гідроксильні, лактонні, карбонільні (хіноїдні), карбоксильні, ефірні.



До пористих матеріалів відносяться активні вугілля, штучні вуглеграфітові матеріали на основі вуглецевих мікросфер, волокон, дисперсних наповнювачів, об'єднаних вуглецевим сполучним різної природи. Загальною характерною ознакою таких матеріалів є наявність в них порожнеч або пор. Структура порового простору робить вирішальний вплив на такі функціональні властивості пористих тіл, як адсорбційна здатність, дифузійна проникність, тепло- електропровідність, фільтруючі властивості. Структура і властивості пористих вуглецевих матеріалів різні і визначаються головним чином, властивостями вихідної сировини і умовами отримання пористих матеріалів. Найбільш широке застосування в промисловості знайшли активні вугілля - вуглецеві матеріали, одержувані з природної сировини рослинного і вугільного походження. Активні вугілля - широко застосовані пористі вуглецеві матеріали, використовуються як ефективні поглиначі газів, парів, розчинних речовин, а також як каталізatori і носії каталізаторів. Активні вугілля (АУ) представляють собою різновид мікрокристалічного вуглецю.

Активне вугілля має досить високі значення величин питомої поверхні (до 1500 м/г і більше), а також характеризується розвиненою пористою структурою з широким розподілом пор за розмірами та переважним вмістом мікропор, відіграють визначальну роль в процесах адсорбції. На частку мікропор доводиться до 0,15 - 0,60 (см<sup>3</sup>/г), мезопор - 0,002 - 0,1 (см<sup>3</sup>/г) [5,6].

Поряд з активованим вугіллям з природної органічної сировини в промисловості широко використовуються інші класи штучних пористих вуглецевих матеріалів, отриманих, наприклад, з дисперсних вуглецевих наповнювачів (графіт, сажа та ін.), З'єднаних вуглецевим сполучним полімерних та інших вуглецевмісних матеріалів. Діапазон матеріалів, використовуваних для отримання ПВМ, досить широкий [7].

До них можна віднести:

- природну органічну сировину, головним чином органічного походження: (деревина різних порід, кісточка плодів і шкаралупу горіхів, відходи целюлозно-паперової (сульфатний луг), гідролізної (лігнін), торф, сапропель та ін. .;

- природну органічну сировину кам'яновугільного походження (кам'яне вугілля, антрацит, графіт);

- штучні вуглеграфітові матеріали, продукти переробки нафти і вугілля (кокс, смоли, пеки), синтетичні полімерні матеріали та ін.

## 1.2 Волокна з активованим вугіллям

Важливим видом пористих вуглеців, який широко використовується, є активоване вугілля. Історія активованого вугілля сягає доісторичної ери, коли вугілля, як відомо, використовується для очищення води та як ліки. Гранульоване активоване вугілля готували з різних попередників і використовували в широкому діапазоні галузей промисловості.

Волокнисті активовані вугілля, були виготовлені нещодавно і розробили нову область застосування. Волокна з активованим вугіллям мають ряд переваг перед гранульованими активованими вугіллям. Основною заслугою підготовки у волокнистій морфології є її структура пор та велика фізична площа поверхні.

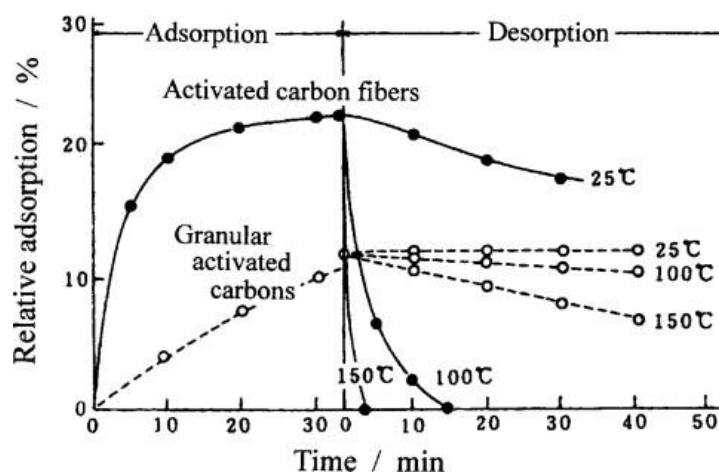


Рис. 1.1 Адсорбція та десорбція толуолу на активоване вугільне волокно та гранульоване активоване вугілля.

Гранульовані активовані вугілля мають різні розміри пор, макропор, мезопор та мікропор, тоді як волокна активованого вугілля мають переважно мікропори на своїх поверхнях [8]. Відомо, що мікропори відповідають за адсорбцію газу. У гранульованих активованих вугіллях молекули газу завжди повинні досягати мікропор, проходячи через макропори та мезопори, тоді як у волокнах активованого вугілля більшість мікропор піддаються безпосередньому впливу газу.

Отже, швидкість адсорбції, а також кількість адсорбції газів у волокнах активованого вугілля набагато вищі, ніж у адсорбованих активованих вугіллях. На рис.1.1 порівняно поведінку адсорбції та десорбції толуолу на цих двох вуглецах. Десорбцію газу можна прискорити за рахунок підвищення температури на волокнах активованого вугілля.

Нещодавно стало відомо про ефективне виведення  $SO_x$  із вихлопних газів за допомогою волокон активованого вугілля Mochida et al. [8], а нова науково-дослідна програма була розпочата організацією розвитку нових енергетичних та промислових технологій (NEDO) в Японії.

### 1.3 Синтез пористих вуглецевих матеріалів

До теперішнього часу розроблені різні технології отримання ПВМ з твердої органічної сировини різного складу. Найбільш поширений метод отримання пористих вуглецевих матеріалів включає дві стадії: карбонізацію вихідного матеріалу і наступну активацію отриманого напівкоксу газоподібними реагентами [9,10].

Карбонізація - це термічна деструкція вихідного вуглецевого матеріалу з метою створення первинної пористої структури і міцних властивостей продукту, що підлягає подальшій активації. Залежно від типу сировини, коксування проводиться при температурах 400-900°C в інертному або окислювальному середовищах [11]. На цій стадії фрагменти органічної маси переходять в газоподібний стан, а на їх місці утворюються пори, порівнянні за розмірами з фрагментами макромолекул. Очевидно, що створення пор за цим механізмом має більший ефект, чим більше летючих речовин утворюється з вуглецевого матеріалу. Умови проведення процесу карбонізації виступають в якості іншого важливого чинника, що впливає на формування пористої вуглецевої структури. Зокрема, низькі швидкості нагріву сприяють утворенню мікропористої структури. При високих швидкостях нагріву підвищується тиск летючих речовин всередині частинок нагрітого матеріалу, що призводить до зростання в ньому кількості макро - і мезопор.

## 1.4 Контроль мікропор

Пористі вуглеці характеризуються високорозвиненими мікро- та мезопористими структурами, мікропори є важливими для адсорбції малих молекул. Зусилля щодо контролю структури вуглецю особливо актуальні для молекулярних просівних вуглеців. Пористість складається з рівномірних пор нанометрового розміру. Такі унікальні структури пор відокремлюють молекули як за розміром, так і за формою. Встановлено, що цеоліти мають властивості молекулярного сита через регулярну тривимірну пористість [12]. У порівнянні з цеолітами, пористі вуглеці мають інші привабливі риси, такі як відмінна вибірковість форми для площинних молекул, висока гідрофобність, висока термостійкість та висока корозійна стійкість. Таким чином, передбачається, що їх можна використовувати в додатках, непридатних для цеолітів.

Існує два основних методи підготовки: перший - синтез шляхом піролізу відповідного попередника вуглецю, а інший - модифікація існуючої пористості відповідного пористого вуглецю. Для першого методу пропонують використовувати іонообмінну смолу в якості попередника. Іонообмінна смола являла собою сферичну смолу на основі полістиролу з групами сульфокислоти в якості іонообмінних місць. Смоли обмінювались іонами з декількома типами катіонів і карбонізували при 500-900°C.

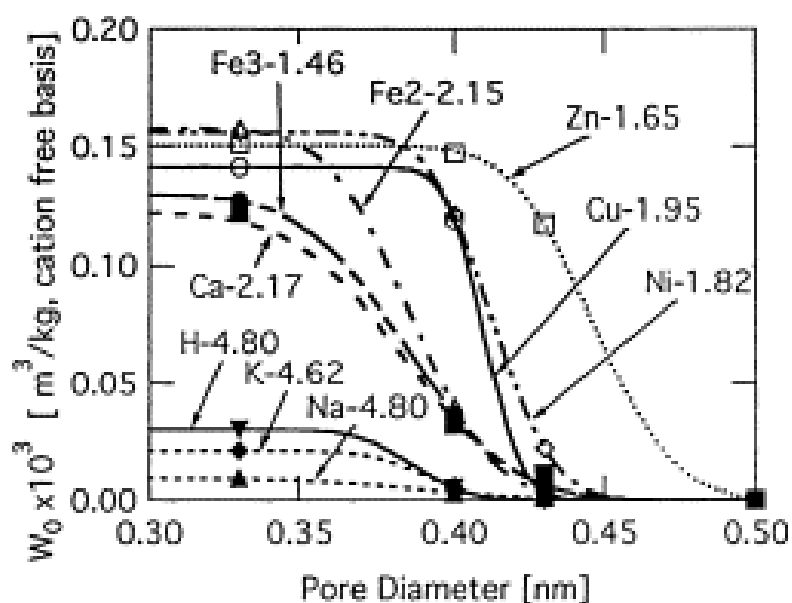


Рис. 1.2 Криві розподілу пор, приготовані з іонообмінних смол з іншим катіоном металу.

На рисунку 1.2 показано розподіл накопиченого об'єму пор утворених вуглеців з додаванням металів при різних навантаженнях. Метал та його завантаження (моль  $\text{кг}^{-1}$  смоли) позначаються символом елемента, за яким йде цифра. Хоча вихідні смоляні матеріали були дуже схожі, криві розподілу пор за розмірами значно відрізнялись. Вуглеці, приготовані із смол з дво- або тривалентними катіонами (Ca, Fe, Ni, Cu та Zn), мають більші обсяги мікропор, ніж з одновалентними катіонами (H, Na і K). Середній діаметр пор перших смол коливався від 0,38 до 0,45 нм, залежно від багатовалентного катіона [13]. Це свідчить про те, що розміри мікропор можна контролювати, змінюючи катіон. Сульфідні металів або метали, що утворюються при розкладанні сульфонатних груп дво- або тривалентними катіонами металів, поведуться як стовпи, що стоять між шарами вуглецю, наявність таких стовпів запобігає руйнуванню мікропор під час карбонізації. З практичної точки зору цей метод є дуже перспективним, оскільки відпрацьовані іонообмінні смоли цим методом можуть бути перетворені в пористі вуглеці.

Хімічна модифікація стінок мікропор може надати пористим вуглецям деякі нові властивості та функції. Kaneko et al. [13] ввів азот у пори активованого вугільного волокна. Експерименти з  $\text{CCl}_4$  при 700 і 1000°C дали волокна активованого вугілля, леговані азотом, та їх початкові структури мікропор майже незмінні. Аналізи XPS показали, що азот існує або як піридиновий, або як четвертинний азот. Ці леговані вуглеці демонстрували вищу адсорбційну здатність води та етанолу через наявність атомів азоту на стінці пор.

## 1.5 Підготовка вуглецевих речовин у цеолітах

Пористий вуглець можна отримати, використовуючи цеоліти в якості матеріалів-господарів. Спочатку органічні види, такі як акрилонітрил, поліакрилонітрил, поліфурфуріловий спирт або фенольна смола, завантажуються в цеолітові канали, а потім завантажені органічні види карбонізуються шляхом піролізу. Карбонізовані композити змішують з розчином кислоти для розчинення неорганічного субстрату, і,

отже, утворюються молекулярні сита вуглецю. Застосовувані цеоліти включають цеоліти Y, морденит,  $\beta$  і L. Змінюючи органічні види та умови підготовки, можна отримати різні пористі вуглецеві матеріали. За винятком кількох прикладів, структури пористих вуглеців, отриманих за допомогою цього підходу, не є однорідними, а отже, ці пористі вуглеці не можуть використовуватися як молекулярні сита, як цеоліти. За допомогою подібних методів пористих вуглеців також можна досягти, одновимірні мезопористі молекулярні сита з порами, але в цьому випадку отримані пористі вуглеці мають розмір пор, що знаходиться в межах 5–10 нм [14]. Крім того, на відміну від пористих вуглеців, отриманих з мікропористих цеолітів, пористі вуглецеві матеріали, отримані з мезопористих молекулярних сит, мають однорідну структуру пор і розміри. Насправді цей тип пористих вуглеців можна класифікувати як молекулярні сита через їх однорідність пор і вони можуть виявляти хіміко-фізичні властивості, відмінні від властивостей інших пористих матеріалів. Наприклад, наночастинки платини можуть бути однорідно розподілені на внутрішній поверхні цих вуглецевих молекулярних сит з однорідними порами.

Якщо в якості господаря для приготування вуглецевих речовин використовують одновимірні мезопористі молекулярні сита, отриманий вуглець, як правило, має лінійну структуру, оскільки вуглецева речовина росте лише в одновимірних каналах, і їх взаємозв'язок утворює тривимірну мережу. Дослідники повідомляють про випаровування мономерів акрилонітрилу в мезопористі молекулярні сита при кімнатній температурі з подальшою полімеризацією мономерів у присутності каталізатора. Композит господар-гість після полімеризації зазнав піролізу при різних температурах, утворюючи одновимірну графітну речовину, розподілену в мезопористих каналах. Ці графітоподібні види можна розглядати як одновимірні провідні дроти, а експериментальні результати вказують на те, що одновимірний вуглець (MCM-41) має електропровідність.

Попередник цеоліт/полімер господар-гість для отримання пористого вуглецю також може бути отриманий шляхом прямого контакту мономерів у газі-носії з молекулярними ситами цеоліту з подальшою полімеризацією. Наприклад, пропілен може входити в цеоліт Y під носієм N<sub>2</sub> і полімеризуватися, утворюючи поліпропілен.

Після піролізу поліпропілен піддається карбонізації, і каркасний цеолітний продукт карбонізації може бути видалений розчиненням у кислотах, залишаючи вуглецевий матеріал з характерними порами.

Також можна одержати фотолюмінісцентні наночастинки вуглецю в матеріалах-господарях цеоліту. З використанням магнієзаміщеного алюмофосфату зі структурою хабазиту (МАРО-44) в якості господаря отримані високофлюоресцентні вуглецеві наночастинки шляхом термічного розкладання або завантаження органічних молекул. Отриманий композит, що містить наночастинки вуглецю (С-МАРО-44), може збуджуватися широким діапазоном світла в ультрафіолетовій області, і довжина хвилі випромінювання регулюється через зміну умов термічної обробки. Показано, що довжина хвилі випромінювання залежить від вмісту вуглецю в композитному матеріалі, і чим більший вміст, тим довша довжина хвилі випромінювання. Відповідно, при збудженні на одній довжині УФ-хвилі колір випромінювання регулюється від фіолетового до оранжево-червоного для зразків з різним вмістом вуглецю. Спектроскопічна характеристика показує, що в наночастинках вуглецю композиту переважає неоднорідність або дефекти, і саме ці дефекти утворюють поверхневі стани, відповідальні за фотолюмінісценцію матеріалу.

На відміну від раніше повідомлених вуглецевих люмінофорів, які покриті органічними молекулами, люмінофорний матеріал (С-МАРО-44) є термостабільним, оскільки матеріал зазнав підвищеної температури під час процесу приготування.

## 1.6 Пористі волокнисто - вуглецеві композити

Пористі волокнисто-вуглецеві сполучні композити - це клас матеріалів, які не є широко відомими, проте вони виконують життєво важливу роль у космічних енергетичних системах RTG і демонструють значний потенціал для інших застосувань у сферах поглинання світла або адсорбції газу. Ці застосування забезпечуються завдяки унікальній комбінації фізичних властивостей, що проявляються пористими вуглецево-волокнистими сполучними композитами. Мабуть, найважливішим з його фізичних властивостей є відкрита, але міцна форма матеріалу, що суттєво сприяє його корисності. Крім того, здатність пристосовувати

інші фізичні властивості посилює потенційну корисність цього класу вуглецевих композиційних матеріалів.

Пористу структуру матеріалу, яка має надзвичайно важливе значення в процесі розділення рідини та зберігання газу, можна контролювати шляхом ретельного вибору вуглецевого волокна-попередника та шляху обробки та активації [15].

Цілком імовірно, що найближчим часом будуть розроблені нові застосування пористих адсорбуючих монолітів на основі вуглецевого волокна. Ці додатки будуть менш чутливими до витрат, ніж багато сучасних застосувань, але будуть додатками, в яких нові властивості пористих волокнисто-вуглецевих сполучних композитів роблять їх унікальними.

## 1.7 Методи отримання пористих вуглецевих матеріалів

### 1.7.1 Метод активації

Методи активації є класичним методом отримання пористих вуглеців, і вони в основному поділяються на фізичну та хімічну активацію. Метод фізичної активації в основному включає карбонізацію та активацію у два етапи. Перш за все, карбонізація вихідного матеріалу вуглецю при відповідній температурі. Потім вводять активатор, такий як пара [17], вуглекислий газ ( $\text{CO}_2$ ) [18,19] або повітря [20]. Існують різні типи попередників біомаси, включаючи шкаралупу кокосового горіха [21], водний гіацинт [22], сою [23] для синтезу цільового вуглецю. Zhou et al. [17] досліджували, що активоване вугілля готують із відходів чаю шляхом фізичної активації з використанням пари, де дослідження виявило, що максимальна питома поверхня досягла  $995 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Javier et al. [24] виробляли активоване вугілля з ячмінної соломи шляхом фізичної активації діоксидом вуглецю та парою. Вони дійшли висновку, що максимальна площа поверхні Брунауер-Еммет-Теллера (БЕТ) та об'єм мікропор становлять  $789 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  та  $0,3268 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , коли  $\text{CO}_2$  є активатором, тоді як для активації парою  $552 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  та  $0,2304 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  відповідно. Одночасно про кокосову шкаралупу як сировину та  $\text{CO}_2$  як активатор повідомляють Tsai et al. [25]. Активоване вугілля виготовляли за допомогою хімічної активації, яка відбувається шляхом змішування з попередниками вуглецю під захистом вставного газу.



Активатор має великий вплив на пористість і діє, як пороутворюючий агент для отримання великої питомої поверхні, а також гарних адсорбційних властивостей. Загальні активатори включають КОН [26,27,28], NaOH [29,30],  $ZnCl_2$  [31],  $H_3PO_4$  [32],  $K_2CO_3$  [33] та  $FeCl_2$  [34]. Пористий вуглець не тільки кандидат на екологічно чистий та легкий, але й ефективний поглинач мікрохвиль. Беручи до уваги, що активатори можуть регулювати структуру пір і оптимізувати характеристики адсорбції. Нещодавно Wang et al. [35] дослідили вплив активатора  $ZnCl_2$  на мікрохвильові характеристики з нанопористим вуглецем, отриманим із шкаралупи грецького горіха домоглися багатой пористої структури, високих характеристик пористості і великої питомої площі поверхні за рахунок регулювання температури і співвідношення сировини і активаторів. Останнім часом Chen et al. [36] намагаються змішати кілька різних основ для отримання пористих вуглецевих матеріалів з чудовою адсорбцією. Несподівано змішавши КОН та NaOH як активатор у співвідношенні 1: 1, площа поверхні BET та площа Лангмюра досягли  $1993$  та  $3467 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , відповідно.

### 1.7.2 Шаблонний метод

Зі збільшенням вимог до продукції використання шаблонів для отримання впорядкованого пористого вуглецю поступово стає важливим напрямом досліджень. Існує метод твердого шаблону та метод м'якого шаблону, принцип методу твердого шаблону полягає у заповненні попередника вуглецю в структурі пор шаблону. Потім після карбонізації та видалення шаблону отримували пористі вуглецеві матеріали. Деякі попередньо виготовлені матеріали, такі як мезопористий діоксид кремнію та вуглець. Дослідники [37] продемонстрували, що висока питома поверхня має місце, коли азот і кисень спільно легують упорядкованим мезопористим вуглецем, який виготовляють методом матриці з використанням K1T-6 в якості темплата,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  в якості каталізатора та PVP оскільки попередник вуглецю та азоту КОН активуються остаточно. Wan et al. [38] виявив, що в той час як попередник вуглецю (пірол) був просочений в SBA-15, питома поверхня вільного вуглецю в матриці становила  $257 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , яка збільшується до  $731 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , коли SBA-15 синтезується при  $130^\circ\text{C}$ . Luo et al. [39] досліджували мезопористі вуглецеві матеріали методом твердих матриць з аттапульгітом. I Zhang et al. [40] розробили універсальну жорстку стратегію

для приготування надтонкого недорогоцінного гетерогенного каталізатора, ультрадисперсного Co, закріпленого на збагаченому азотом пористим вуглеці.

Тим не менше, метод м'якого шаблонування - це самостійне збирання за допомогою попередника вуглецю та направляючого агента, для подальшої карбонізації при високих температурах для отримання мезопористих структур. Du et al. [41] використовували іонні рідини, як м'який шаблон для підготовки мезопористої сфери, і дослідження показало, що мезопориста сфера має велику питому поверхню та чудові електрохімічні характеристики як електродний матеріал у суперконденсаторі. Libbrecht et al. [42] досягли мезопористих вуглецевих сполучень шляхом органічної самозбірки резорцину або формальдегіду за допомогою триблок-сополімеру F127. І дослідники дійшли висновку, що питома площа поверхні та об'єм пор становить  $663 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  та  $1,29 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  відповідно. Xiong et al. [43] здійснили полімеризацію дофаміну з F127 в якості м'якого темплату у лужному водному розчині, а потім отримали ієрархічні пористі вуглецеві наносфери з питомою поверхнею до  $1725 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

### 1.7.3 Метод прямої карбонізації

Синтез пористого вуглецю за допомогою одноступеневої прямої карбонізації матеріалами на основі вуглецю різко привертає увагу завдяки їх простоті експлуатації та низькій вартості. З метою збільшення промислових потреб, дослідники вже багато років приділяють увагу металевим органічним конструкціям (MOF). MOF - це кристалічні пористі матеріали, що складаються з іонів металів (або скупчень) та органічних лігандів за допомогою координаційних зв'язків [44]. У структурі MOF розміщення органічних лігандів та іонів металів або кластерів має очевидну спрямованість, і можуть утворюватися різні каркасні пористі структури, де виявляються різні адсорбційні властивості [45,46].

Все більша кількість дослідників звертає увагу на цю тему через їх потенційне застосування та чудові властивості великої питомої поверхні або регульованих структур пор. Наприклад, Liu et al. [47] підготували пористий вуглець, що безпосередньо карбонізує металевий органічний каркас (MOF-5), де дослідження виявило, що MOF-5-C зберігає вихідні пористі структури MOF-5, і показав високу

площу поверхні BET ( $1808 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) і великий об'єм пор ( $3,05 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ). В останні роки кілька дослідників застосовують одноступеневий метод карбонізації для досягнення цільових матеріалів. Chang et al. [48] отримали пористі вуглецеві нановолокнисті тканини шляхом електроспіноутворення та одноступеневої карбонізації з модифікованою вуглецевою сажею, як джерелом вуглецю без видалення шаблону та активації. Нанопористі вуглеці, отримані в результаті одноступеневої карбонізації цеолітового імідазолатного каркасу-8 (ZIF-8). Bing et al. [49] отримали ієрархічний пористий вуглець без темплатного методу шляхом прямої карбонізації. Несподівано Niu та його команда [50] направили карбонізацію кісток великої рогатої худоби без будь-яких додаткових активаторів та шаблонів для отримання пористого вуглецю, питома площа якого та об'єм мезопор становлять  $2096 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  та  $1,829 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  відповідно.

#### 1.7.4 Метод елементного легування

Для того, щоб дослідити більш доступну питому площу поверхні та підвищену пористість, метод легування елементів перетворився на затребувану точку дослідження. Такі як N-леговані, В-леговані, Р-леговані, Zn-леговані MOF тощо. Природно, що кілька елементів, легованих разом, можуть досягти значного ефекту. Наприклад, Maryam et al. [51] синтезували N, легований пористий вуглець, а Gao et al. [52] підготували пористі вуглецеві нановолокна, спільно леговані азотом і сіркою (леговані N, S). Як правило, несподівані результати досягаються спільним використанням декількох методів. Wang et al. [53] отримав нітрогендоповані пористі вуглецеві нанопроволоки шляхом активації KOH. Xu et al. [54] виготовили вуглецеві трубки з домішками кисню з ієрархічною структурою пор шляхом прямого піролізу. Нещодавно Liu et al. [55] виготовили вуглецевий матеріал, легований азотом, за допомогою прямого введення чорнилом, звичайною технологією 3D-друку.

Окрім різних методів приготування пористого вуглецю для збільшення площі поверхні, ємності та адсорбції, морфологія вуглецевих матеріалів та деякі допоміжні речовини також відіграють важливу роль. Наприклад, Tan et al. [56] застосували гідротермальний метод для поліпшення питомої поверхні та адсорбційних характеристик, коли вони синтезували пористий вуглецевий матеріал. З дозволу

експериментальних умов та потреб розвитку індустріального суспільства, реалізація високої ефективності, низьких витрат, простоти експлуатації, екологічно чистих та інших аспектів пористих активних матеріалів стала виробництвом.

### 1.8 Методи дослідження мікроструктури ПВМ

Із хіміко-аналітичних підходів слід зазначити широке застосування методів заснованих на дослідження набухання і екстракції в різних розчинниках, використовувани для аналізу будови ПВМ і напівпровідників їх в синтезу за складом утворюючих їх структуру фрагментів. Набухання в наборі розчинників застосовується для вимірювання середньої молекулярної ваги фрагмента макромолекулярного ланцюга, числа і типів зв'язку між такими фрагментами. Розчинення може проводитися в поєднанні з селективним окисленням, гідрогенізацією, відновленням, алкілуванням і так далі.

Результати аналізуються за допомогою комп'ютерних програм, які дозволяють за фрагментами відновлювати найбільш ймовірну структуру вихідної сполуки. ЯМР-спектроскопія на ядрах С і Н - потужний метод кількісної ідентифікації ароматичних і аліфатичних форм вуглецю і водню, частки гібридизації кожного типу. Критичний аналіз загальноприйнятих рентгеноструктурних підходів до дослідження структур вуглецю, зазвичай базуються на класичних роботах. Електронна мікроскопія високої роздільної здатності дозволяє вирішувати одночасно широке коло завдань структурного і текстурного аналізу [9]. Сучасні можливості цього методу стосовно структурного аналізу різних форм вуглецю і отриманих з нього продуктів розглянуті з різних позицій.

### 1.9 Застосування пористого вуглецю

Пористі вуглецеві матеріали мають універсальне застосування в різних галузях науки і техніки. У наш час існують багато різновидів пористих вуглеців, включаючи активоване вугілля, м'які та тверді мезопористі вуглеці, активовані вуглецеві волокна або пористі нановуглеці.

На сьогодні серед усіх видів нанопористих матеріалів пористі вуглеці мають найбільше застосування в різних секторах наукового, технологічного та промислового секторів. Різні галузі застосування пористих вуглеців включають адсорбцію та відділення газів, очищення води, середовища для зберігання енергії та різні біологічні програми, включаючи діагностичні матеріали та ліки.

Їх застосування пов'язані з використанням для видалення запаху, кольору, смаку та інших небажаних органічних домішок з питної води при очищенні побутових і промислових стічних вод, регенерації розчинників, очищення повітря в населених пунктах. Поряд з іншими неорганічними речовинами вони використовуються в якості каталізатора. Також добре відомо про використання в ліках для боротьби з певними видами бактерій. Активоване вугілля можна використовувати для поділу ароматичних кислот.

#### 1.10 Висновок

Пористі вуглеці становлять велику групу матеріалів. Різні типи та фізичні форми (активоване вугілля, молекулярні сита вуглецю, графіти з високою поверхнею, сажа, тканини та волокна активованого вугілля тощо) знаходять широкий спектр промислових застосувань в адсорбції та каталізі. Цей розділ показав, що адсорбційні властивості пористих вуглеців визначаються не тільки текстурними властивостями (площа поверхні, розподіл пор і т.д.), але й хімічними характеристиками поверхні. Обидва типи параметрів можуть бути легко адаптовані відповідно до вимог певного застосування, і, отже, пористі вуглеці можуть бути використані для видалення забруднюючих речовин (як в газовій, так і в рідкій фазі), а також для розділення газових сумішей.

З іншого боку, використання пористих вуглеців у каталітичних процесах, окрім тих самих факторів, що і для адсорбції, залежить від відносної інертності їх поверхні. Ця інертність полегшує взаємодію між активними фазами або між активними фазами та промоторами, тим самим покращуючи каталітичні характеристики. Крім того, він також корисний для запобігання небажаним реакціям, таким як коксування, яке

швидко дезактивує каталізатор. Це робить пористий вуглець прекрасним вибором, як каталізатор або як каталізатор для великої кількості реакцій.

## РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

### 2.1 Передумови формування високопористих структур вуглецю.

Одна з необхідних умов формування високопористого шару визначається істотною відмінністю швидкості пересичення і зростання конденсату на різних локальних ділянках ростової поверхні, тобто нерівністю  $J1 < J2 < J3 < J4$ . Очевидно, при впливі на ростову поверхню потоком частинок процеси повторного переходу адатомів у газову фазу посилюються. В цьому випадку для будь-якої локальної ділянки ростової поверхні зручно ввести ефективну енергію зв'язку у вигляді  $\varepsilon_h = \varepsilon_s - (\varepsilon_q \pm \Delta\varepsilon)$  ( $\varepsilon_q$  - середня енергія, яка безпосередньо передається адатомам високоенергетичними частинками;  $\Delta\varepsilon$  - відхилення від  $\varepsilon_q$ ). За умови використання ефективної енергії зв'язку і підвищенні  $\Delta\varepsilon$ , графіки розмиваються, що неминуче тягне за собою зниження селективних процесів. Однак, опромінення ростової поверхні потоком частинок еквівалентно зниженню енергії зв'язку адатома до  $\varepsilon_h$ , що визначає (при незмінності всіх інших технологічних параметрів) зміщення всіх графіків в область більш низьких температур.

Отже, підвищуючи при цих умовах  $R$  можна повернути систему графіків в початкове положення, тобто отримати високопористі структури при досить високих швидкостях нарощування. Поряд з цим необхідно мінімізувати  $\Delta\varepsilon$ , опромінюючи ростову поверхню більш моноенергетичним пучком. З наведених вище міркувань випливає, що опромінення ростової поверхні потоком моноенергетичних іонів наближає фазову рівновагу системи пар-конденсат або підсилює кінетичну нерівноважність процесу осадження. Однак іонний пучок в цьому випадку повинен виконувати тільки коригувальну роль у формуванні конденсату.

Важливою особливістю формування конденсату за допомогою самоузгоджених розпилювальних систем є використання катода як підкладкотримача і, відповідно, взаємодія плазми з ростовою поверхнею [61-67]. В цьому випадку активність центрів пересичення багато в чому визначається флуктуаціями напруженості електричного поля ( $E_s$ ) безпосередньо над ростовою поверхнею. Отже, при високошвидкісному формуванні лабіринтових структур певним чином повинні поєднуватися флуктуації

$E_s$  і близькість до рівноваги системи пар-конденсат. Для наочності в цьому випадку замість пересичення  $\Delta\mu$  зручно використовувати відхилення тиску  $\Delta P$  і температури  $\Delta T$  від їх рівноважних значень, що відповідають найближчій точці на кривій рівноваги пар-кристал. Так, обидва ці відхилення в цьому випадку пов'язані з  $\Delta\mu$  наступним співвідношенням:

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \mu_n(P_0 + \Delta P, T_0 - \Delta T) - \mu_k(P_0 + \Delta P, T_0 - \Delta T) = \\ &= \left( \frac{\partial\mu_n}{\partial P} - \frac{\partial\mu_k}{\partial P} \right) \Delta P - \left( \frac{\partial\mu_n}{\partial T} - \frac{\partial\mu_k}{\partial T} \right) \Delta T = \\ &= (\Omega_n - \Omega_k) \Delta P + (s_n - s_k) \Delta T \end{aligned} \quad (2.1)$$

де  $\Omega_n$  - питомий об'єм, який припадає на одну частинку в парі;

$\Omega_k$  - питомий об'єм на одну таку ж частку в кристалі;

$P_0$  - рівноважний тиск;

$T_0$  - відповідна  $P_0$  рівноважна температура;

$\mu_k$  - хімічний потенціал кристала;

$\mu_n$  - хімічний потенціал пару;

$s_n$  - ентропія пару;

$s_k$  - ентропія конденсату.

З (2.1) випливає, що поблизу рівноваги пересичення над локальною ділянкою ростової поверхні в основному визначається відхиленнями  $\Delta P$  і  $\Delta T$ .

Слід підкреслити, що підкладкотримачі в самоузгоджених розпилувальних системах при необхідності охолоджуються водою. Поряд з цим флуктуації  $E_s$  над ростовою поверхнею і відповідний їм перерозподіл іонних потоків істотно може змінюватися для локальних ділянок ростової поверхні як  $\Delta P$  так і  $\Delta T$ , причому з підвищенням  $E_s$ ,  $\Delta P$  зростає, а  $\Delta T$  знижується. Така самоузгоджена зміна  $\Delta P$  і  $\Delta T$  може привести до того, що пересичення над деякою локальною ділянкою ростової поверхні може залишитися незмінним або зазнати змін в бік збільшення або зменшення. У зв'язку з цим необхідно відзначити, принаймні, чотири можливих варіанти:



1. В силу того, що зростання  $\Delta P$  може визначатися тільки осаджуваними іонами з незначною їх концентрацією в інертному середовищі, пар в області зростання  $E_s$  може бути перегрітий, що виключає можливість конденсації. При цьому неможливість конденсації на локальній ділянці визначається також посиленням бомбардуванням іонами інертних газів.

2. Самоузгоджена зміна  $\Delta P$  і  $\Delta T$  практично не змінює  $\Delta\mu$ , причому реалізується мінімальна перенасиченість пару, що визначає формування елементів лабіринтної структури у вигляді монокристалів.

3. Значне підвищення  $\Delta P$  при малих  $\Delta T$  створює над локальною точкою досить пересичений стан, що може визначати появу на ростовій поверхні багатоатомних критичних зародків.

4. При відносно малих тисках  $P_{Ar}$  ( $\sim 5$  Па) і великій напрузі розряду енергія іонів Ar поблизу локальних ділянок ростової поверхні з підвищеною  $E_s$  може перевищувати порогову енергію розпилення осадженої речовини, що може заблокувати зростання конденсату.

Поряд з цим при будь-яких варіантах локального зростання в області з підвищеною  $E_s$  необхідно пам'ятати про те, що опромінення ростової поверхні потоком заряджених частинок знижує енергію зв'язку адатомів до ефективної, що еквівалентно зниженню пересичення. У зв'язку з цим формування конденсату відбувається найчастіше поблизу стимульованої іонами фазової рівноваги системи пар-конденсат.

Очевидно, найважливішу роль в структуроутворенні грає швидкість тепловідведення від ростової поверхні, яка в свою чергу визначається самою структурою і архітектурою конденсату, а також матеріалом підкладки.

Примітно, що сам процес осадження на охолоджені підкладки, як правило, відбувається поблизу рівноваги системи пар - конденсат, що при мінімізації  $E_s$  дозволяє реалізувати низькотемпературне зростання структурно досконалих конденсатів. З іншого боку, посилюючи флуктуації  $E_s$  безпосередньо над ростовою поверхнею можна досягти локальне зародження і зростання конденсатів.

Строго кажучи, навіть в разі незмінності контрольованих технологічних параметрів осадження (в основному  $P_w$  і  $P_{Ar}$ ), на мікрорівні процес не стаціонарний. У зв'язку з цим найважливішу роль в підтримці тимчасової стаціонарності грає самоузгодженість розпилювальних систем, що може бути достатнім для формування статистично однорідних лабіринтних структур на основі монокристалів. З іншого боку, змінення в часі пересичення над різними точками ростової поверхні спільно з близькістю до фазової рівноваги системи пар - конденсат є важливою передумовою більш вираженої анізотропії швидкості росту кристалів в різних кристалографічних напрямках, що є необхідною умовою формування високопористих структур.

В силу новизни технологічного підходу до формування шарів з лабіринтною структурою, і складності процесів, які відбуваються при цьому, в даний момент не існує відповідної теорії. Так, в теорії перенасичення на активних центрах [68,69] використовується істотно спрощена модель електролітичного осадження в температурно ізотропному середовищі. І все ж для якісного пояснення зародкоутворення деякі елементи [68,69] можна використовувати.

Так, у міру зростання зародків відбувається самопідсилення їх активності, що є важливою передумовою утворення навколо зародка зони забороненої конденсації. Ця обставина знижує концентрацію активно зростаючих центрів, причому при різношвидкісному зростанні активних центрів які залишилися, цей процес може багаторазово повторюватися.

Необхідно відзначити ще одну важливу особливість формування шарів з використанням самоузгоджених розпилювальних систем. Так, повторно випаровувані або розпорошені атоми, переходячи в область плазми, знову іонізуються і осаджуються [61]. З цих причин масоперенос в приповерхневій області конденсату і в прилеглий до неї плазмі тісно пов'язані один з одним і систему плазма-конденсат слід розглядати як єдине ціле.

Таким чином, якщо при рівноважній конденсації структуроутворення в значній мірі визначається колективними процесами в термодинамічній системі пар-конденсат, то в умовах нерівноважного переходу речовини в конденсований стан пріоритетним стає встановлення окремим адатомом з ростовою поверхнею досить

міцних хімічних зв'язків, причому подібний кільцевої механізм масопереносу для кожного атома повторюється до тих пір, поки не реалізується енергія зв'язку, що перевищує  $\varepsilon_c$ . За своєю суттю кожне кільце подібного масопереносу є свого роду "старанним будівничим" пористої структури, з економним використанням матеріалу. Отже, якщо при звичайній конденсації структуроутворення в значній мірі визначається колективними процесами в термодинамічній системі пар-конденсат, то в умовах кінетично нерівноваженого переходу речовини в конденсований стан пріоритетним стає встановлення окремим атомом з ростовою поверхнею досить міцних хімічних зв'язків. У зв'язку з цим подібне поатомне вбудовування в конденсат в значній мірі можна віднести до нанотехнології, а акумуляція речовини поблизу зростання поверхні за допомогою кільцевого масопереносу підсилює об'ємне дифузійне поле і, відповідно, збільшує швидкість формування шару. При цьому флуктуації щільності об'ємного дифузійного поля за рахунок змін  $E_s$  можуть істотно змінювати швидкість і спрямованість росту кристалів.

Просторово розподілене зростання конденсату тільки за рахунок добре вираженої анізотропії швидкості росту кристалів в різних кристалографічних напрямках (без участі флуктуацій  $E_s$ ) в подальшому будемо називати структурною селективністю. Якщо ж основний внесок у формування лабіринтних структур вносять флуктуації  $E_s$ , слід говорити про польову селективність. Очевидно, перехід від структурної до польової селективності залежить від величини напруженості електричного поля над ростовою поверхнею, яка, в свою чергу, визначається обсягом і формою полого катода, місця розташування підкладок, а також, яка підводиться до розпилювача напруги.

Серед іонних розпилювальних систем найбільш широко представлені пристрої, в яких для стабілізації тліючого розряду (реалізації стаціонарної конденсації) і збільшення його струму використовуються схрещені електричні і магнітні поля (магнетронні розпилювальні системи) [57].

Можливість вирішення значної кількості технологічних завдань запропонованої роботи за допомогою магнетронних розпилювальних систем (МРС) обумовлено наступними факторами:

а) високою стабільністю розряду і можливістю варіювання його потужності, а отже, і швидкістю нарощування конденсату в широких межах;

б) значною тривалістю в часі технологічного процесу при сталості основних технологічних параметрів;

в) універсальністю процесу іонного розпилення будь-яких твердих, що проводять;

г) відносно високою енергією розпорошених атомів ( $\sim 1-100$  eV);

д) можливістю отримання бездомішкових конденсатів при використанні очищеного інертного середовища;

е) можливістю отримання двокомпонентних конденсатів з широким спектром контрольованих хімічних складів при розпилюванні складових мішеней.

Використовуючи в одній вакуумній камері кілька магнетронів з сильними магнітними полями, можна створити об'ємну багатополісну систему, що дозволяє істотно стабілізувати розряд при його малій потужності ( $\sim 2-5$  Вт) і тим самим реалізувати умови осадження, близькі до фазової рівноваги системи пар-конденсат. Крім цього, розпорошуючи різними магнетронами різні матеріали, можна отримувати багатокомпонентні шари з достатнім контролем хімічного складу і при необхідній кінетичній нерівновазі процесу. У зв'язку з цим багатоманетронні розпилювальні системи останнім часом привертають дедалі більшу увагу [58,59] і будуть використані в справжній роботі.

Важлива особливість конденсації магнетроннорозпиленої речовини полягає в опроміненні ростової поверхні потоком вторинних електронів, причому підвищення підводиться до розпилювача потужності розряду, яке відповідним чином підсилює потік вторинних електронів. У зв'язку з цим температура ростової поверхні може істотно перевищувати (на 50% [60]) температуру об'ємної частини підкладки, що може визначати близькість до фазової рівноваги системи пар-конденсат. Саме в околиці рівноважної конденсації можна реалізувати розподілені в просторі зародження і зростання конденсатів, тобто отримання високопористих наноструктур. Надалі розпилювальні системи, в яких ростова поверхня опромінюється

пропорційним, що підводиться потужності потоком заряджених частинок, будемо називати самоузгодженими.

### РОЗДІЛ 3 ФОРМУВАННЯ ПОРИСТИХ КОНДЕНСАТІВ ВУГЛЕЦЮ З ЗАЛУЧЕННЯМ ПОЛЬОВОЇ СЕЛЕКТИВНОСТІ

Спочатку відзначимо, підкладки, що проводять при конкретній температурі конденсації, повинні мати коефіцієнт розпорошення і тиску рівноважних парів, які істотно менше відповідних параметрів конденсованих матеріалів. Якщо ці умови не виконуються, то всередині порожнього катода відбувається формування шарів, до складу яких входить як осаджений матеріал, так і матеріал підкладки [63].

Мінімізувати подібні небажані процеси можна, істотно підвищивши осаджений потік. Так, досить інтенсивний осаджений потік вуглецю був отриманий при використанні вуглеводнів в якості робочого газу [70]. В силу рекордно низького значення для вуглецю прояв процесів селективності досягався за допомогою його високотемпературної конденсації ( $T_k \sim 1500 \dots 1600^\circ\text{C}$ ) в порожнистому графітовому катоді зі зменшеним об'ємом (див. рис. 3.1). При цьому потік осадженого вуглецю формувався за допомогою розкладання під дією розряду парів ацетону, тиск яких у вакуумній камері становив  $\sim 3000$  Па.

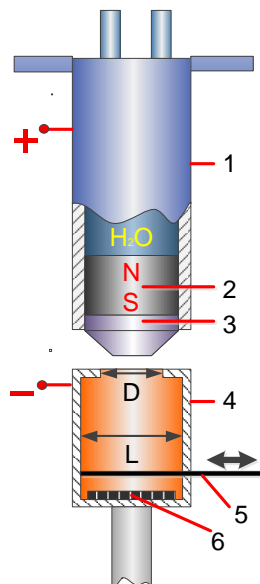


Рис. 3.1. Схема розпилювального пристрою для отримання шарів вуглецю:

- 1 - водоохолоджуваний анод; 2 - секція магнітів; 3 - магнітопровід;
- 4 - графітовий корпус порожнистого катода; 5 - заслінка; 6 – підкладка

### 3.1 Прояв польової селективності в залежності від діаметра вхідного отвору порожнистого катода (D)

При збільшенні потужності розряду плазмовий потік зростає, що входить в порожнистий катод, конденсація вуглецю не припиняється навіть при досить високих температурах. Варіюючи розміри вхідного отвору порожнистого катода при осадженні вуглецю, можна змінювати конфігурацію внутрішнього електричного поля і ступінь концентрації плазми, що впливає на характер формування конденсатів. У зв'язку з цим особливий інтерес представляють дослідження закономірностей структуроутворення шарів вуглецю в залежності від діаметра вхідного отвору  $D$ , що і покладено в основу проведення експерименту.

В силу інтенсивного бомбардування ростової поверхні потоком іонів при відкритому вхідному отворі порожнистого катода  $D = L$ , утворення конденсату не відбувається. Очевидно, в цьому випадку електричне поле максимально проникає в об'єм катода і енергія взаємодіючих з підкладкою іонів буде найвищою. Це, в свою чергу, сприяє повному повторному розпорошенню всього осадженого матеріалу.

При  $D=0,9L$  на різних ділянках підкладки відбувається утворення несхожих за формою графітових ажурних структур (див. рис. 3.2 а, б). Мабуть, через досить великий  $D$  значна кількість вуглецю виходить з об'єму катода, а його частина, що залишилася вибірково конденсується уздовж напрямків іонних струмів (підвищених значень  $E_s$ ). В цьому зв'язку форма ажурної будови конденсату (див. рис. 3.2 а) в певній мірі залежить від напрямку струмів розряду поблизу поверхні підкладки, а пересичення в основному визначається зростанням  $\Delta P$ .

При  $D = 0,7L$  концентрація вуглецевої плазми в порожнистому катоді різко зростає. Це призводить до прискореного формування більш щільних графітоподібних шарів стовпчастого характеру з верхніми розгалуженими частинами (див. рис. 3.3 а). Така товщинна неоднорідність, можливо, обумовлена тим, коли формується чисто стовпчаста структура поступово відбувається збільшення напруженості електричного поля поблизу все більш виступаючих частин ростової поверхні, що визначає локальне посилення іонних струмів і перехід до встановленої раніше ажурної структури. При

цьому надмірне локальне посилення напруженості електричного поля може привести до утворення опуклостей, оточених зонами забороненого зростання (див. рис. 3.3 б).

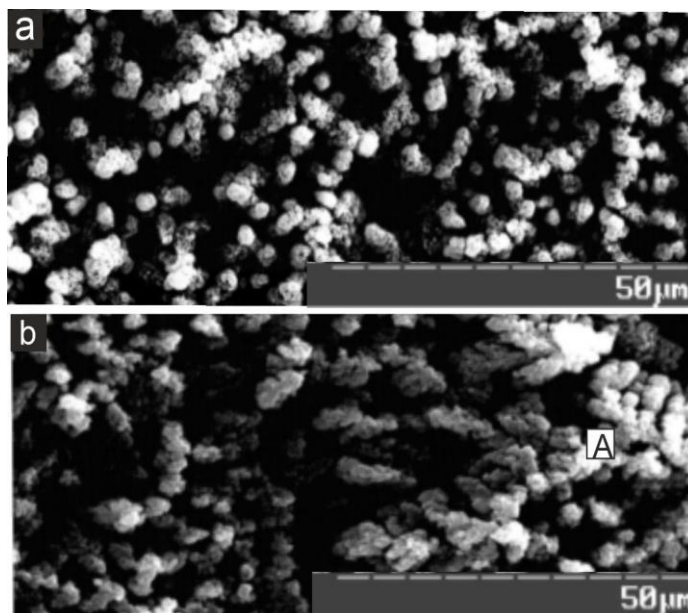


Рис. 3.2. Графітоподібна ажурна структура конденсатів в центральній частині підкладки (а) і на її краях (б)

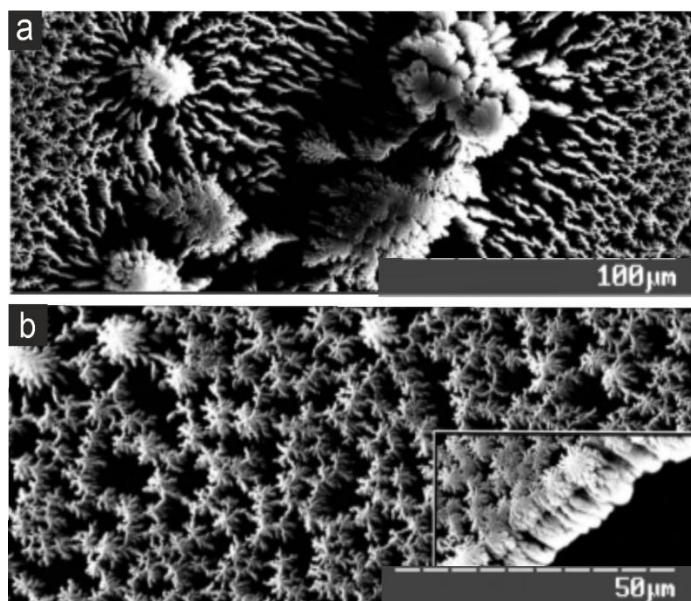


Рис. 3.3. Стовпчаста графітоподібна структура з ажурним верхнім шаром (а) і включеннями (б)

В міру подальшого зменшення  $D$  до  $0,54L$  ажурна форма шарів поступається більш вираженій стовпчастій структурі, причому поступово відбувається перехід від



структури стовпів, збудованих в ряди, до структури стовпів, віддалених один від одного на деякій відстані (див. рис. 3.4 а, б).

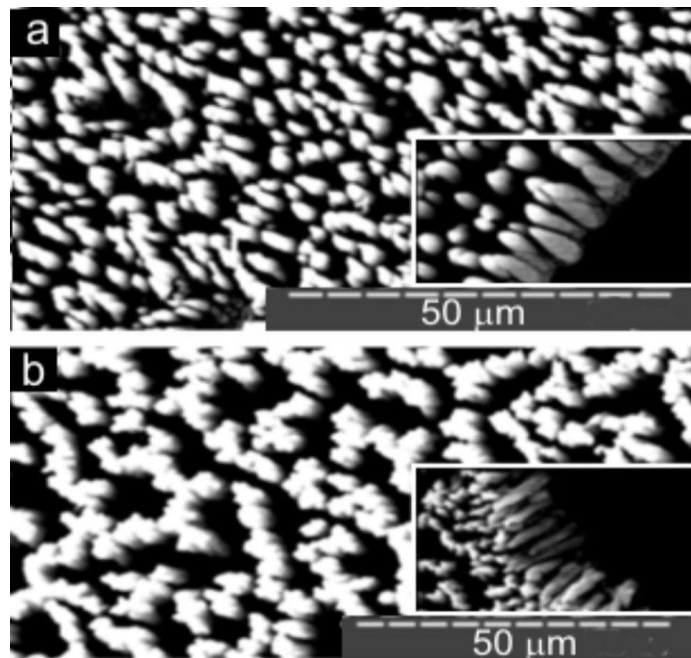


Рис. 3.4. Структура шарів графіту при  $D = 0,6L$  (а) і  $D = 0,54S$  (б)

Така закономірність може пояснюватися зменшенням плазмового потоку, спрямованого всередину порожнього катода, а, отже, і  $\Delta P$ . У зв'язку з цим просторово розподілена селективність утворення конденсату буде в більшій мірі визначатися розподілом  $E_s$  над ростовою поверхнею, причому реалізована кінетика виборчого зростання на мікрорівні змінюється в часі. Так, на початковому етапі формування первинних зародків конденсату в силу їх малих розмірів флуктуації електричного поля над ростовою поверхнею мінімальні, що також із мінімальним впливом з боку  $E_s$  на геометрію формуючого конденсату. Однак у міру зростання первинних зародків близько до їх верхніх частин  $E_s$  також зростає, що приводить до потрібного фокусування потоку осаджених іонів. У міру збільшення розмірів зародків на них осаджується все більш посилений потік іонів. Очевидно, подібний самопосилений процес пригнічує вторинне зародкоутворення на поверхні підкладки, що в кінцевому підсумку призводить до формування стовпчастої структури з малою поверхневою щільністю центрів зародження. Як показав рентгенофазовий аналіз (див. рис. 3.5 і табл. 3.1), в разі осадження на танталові підкладки, стовпи складаються з

гексагонального текстурованого графіту, під яким знаходиться відносно товстий і, як потім було встановлено, досить твердий шар, що має ГЦК-решітку  $\text{TaC}_{0.7}$  [71].

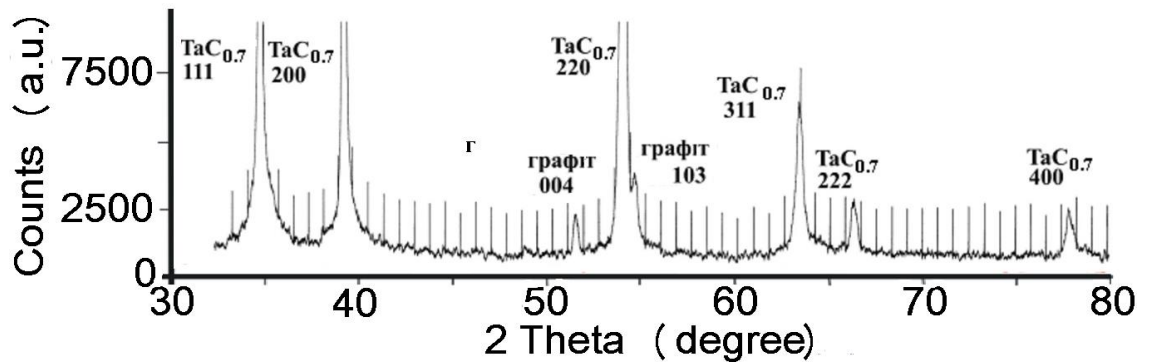


Рис. 3.5. Рентгенограма, отримана від шарів, сконденсованих на підкладки з Та при  $D = 0,6L$

Міжплощинні відстані  $d_{hkl}$  графітового конденсату на підкладках з танталу

Таблиця 3.1

№ отр.	Експериментальні результати $d_{hkl}$ , нм	hkl і тип решітки	Міжплощинні відстані (табл. данні), нм	
			$d_{hkl}$ ( $\text{TaC}_{0.7}$ )	$d_{hkl}$ (С-графіт)
1	0,2557	111 ГЦК	0,256	
2	0,2219	200 ГЦК	0,222	
3	0,1642	00.4 (гекс.)		0,1675
4	0,1565	220 ГЦК	0,157	
5	0,1547	10.3 (гекс.)		0,1541
6	0,1338	311 ГЦК	0,1339	
7	0,1280	222 ГЦК	0,1282	
8	0,1110	400 ГЦК	0,1109	

## РОЗДІЛ 4 ФОРМУВАННЯ ШАРІВ ВУГЛЕЦЮ ЗА ДОПОМОГОЮ СТРУКТУРНОЇ СЕЛЕКТИВНОСТІ

Високошвидкісне формування пористих структур було досягнуто за допомогою модифікованої розпилювальної системи, створеної на базі планарного магнетрона на постійному струмі [70]. Розпилення мішені 3 відбувалося в області схрещених електричних і магнітних полів (див. рис. 4.1), що створюються постійними магнітами 1. Після знегажування і глибокого очищення робочого газу (Ar) штанга 6 переміщалася вниз і відкривалася заслінка 5. Надалі розпорошену речовину за допомогою зворотної дифузії осаджують на підкладку 4, яка кріпилася в середній частині водоохолоджуваного держателя мішені 2.

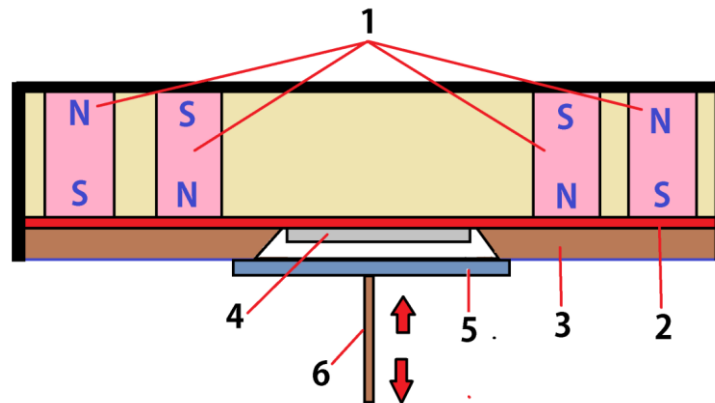


Рис. 4.1. Самоузгоджена розпилювальна система:

- 1 - постійні магніти; 2 - водоохолоджуваний держатель мішені; 3 - мішень;  
4 - підкладка; 5 - заслінка; 6 - штанга.

Як слідує з принципу роботи розпилювальної системи реалізувати всі перераховані вище умови формування пористих структур можна при досить високому тиску робочого газу ( $\sim 20$  Па), тобто в умовах необхідної зворотної дифузії, а також усереднення енергії частинок і зразковою рівноймовірною спрямованістю їх руху поблизу ростової поверхні.

Самоузгодженість розпилювальної системи досягалася синхронною зміною таких основних технологічних параметрів, як  $T_c$ ,  $R$ , а також енергії і потоку частинок, що опромінюють ростову поверхню. Так, при зміні в певних межах потужності розряду одночасно змінюється і осаджений потік і плазмовий потік, який впливає на

ростову поверхню, що в тій чи іншій мірі забезпечує близькість до рівноважного стану системи пар-конденсат. Отже кінетична нерівноважність конденсації досягалася підвищеною вірогідністю переходу атомів в газоподібний стан при бомбардуванні ростової поверхні іонами аргону і осажденного металу. Важливо підкреслити, що повторно випаровувані або розпорошені атоми найбільш ймовірно знову іонізувалися і осаджувалися, причому подібний кільцевий механізм масопереносу для кожного атома може повторюватися до тих пір, поки не реалізується досить висока енергія зв'язку. За своєю суттю кожне кільце подібного масопереносу є свого роду "будівельником" необхідної "архітектури" шару.

Добре виражені гетерні властивості одержуваних шарів Ti, Cr і інших металів, а також їх малі швидкості нарощування пред'являють до вакуумних умов отримання конденсатів підвищені вимоги. У зв'язку з цим питання очищення використаного в якості робочого газу Ar в роботі приділено значну увагу. Так, при необхідності значення сумарних парціальних тисків хімічно активних газів в експериментах з отримання шарів Ti становило не більше  $10^{-7}$  Па, а в процесі отримання конденсатів Cr і інших металів - не більше  $8 \cdot 10^{-8} - 10^{-7}$  Па. Гарні вакуумні умови конденсації, наприклад, плівок Ti підтверджує той факт, що питома електропровідність свіжоприготованих плівок товщиною 150 нм поступається питомій електропровідності об'ємного Ti на 8-12%, а їх фазовий склад відповідає  $\alpha$ -Ti.

З метою підвищення чистоти поверхні підкладок вони безпосередньо перед нанесенням покриттів прогрівалися у вакуумі при температурі  $\sim 420^\circ\text{C}$  протягом шести годин, а в окремих експериментах по формуванню конденсатів Cr використовувалися відколи KCl, отримані при високому вакуумі безпосередньо перед нанесенням шару. Підкладки з металів після полірування і знежирення перед нанесенням покриттів також піддавалися знегажуванню за допомогою високотемпературного прогріву у вакуумі.

У п. 3.1 розглянуто питання прояву польової селективності в залежності від діаметра вхідного отвору порожнистого катода (D) при осадженні С всередині порожнистого катода за допомогою розкладання ацетону в газовому розряді. Продовжуючи серію експериментів, розпочату в п. 3.1, було встановлено, що при

зменшенні  $D$  до  $0.5L$  механізм формування конденсату зазнає якісних змін, які виражаються в появі тенденції розростання окремих острівців округлої форми в напрямках, паралельних поверхні підкладки (див. рис. 4.2 а). Як правило, в областях зрощення таких острівців відбуваються виборче зародження і зростання нових фрагментів конденсату, що в кінцевому підсумку сприяє утворенню тривимірної лабіринтної структури (див. рис. 4.2 б), яка нагадує структуру конденсатів гранично слабких парових потоків металів (див. розд. 2.1) [72,73-75,76].

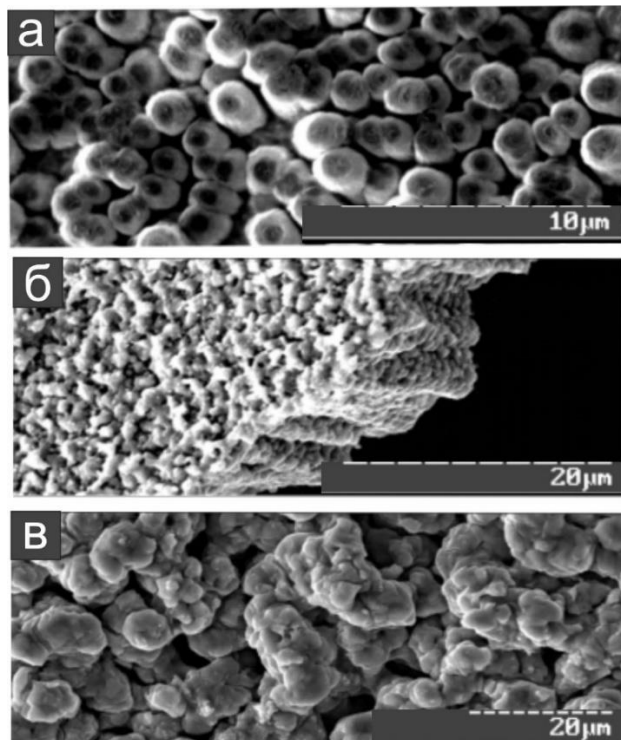


Рис. 4.2 Шари чаюїта:  $T_k \sim 1500 \dots 1600^\circ\text{C}$ ; тиск парів ацетону  $\sim 3000$  Па:

а - початковий етап формування; б - тривимірний лабіринтовий шар;

в - шар, отриманий при підвищеній потужності розпилювача

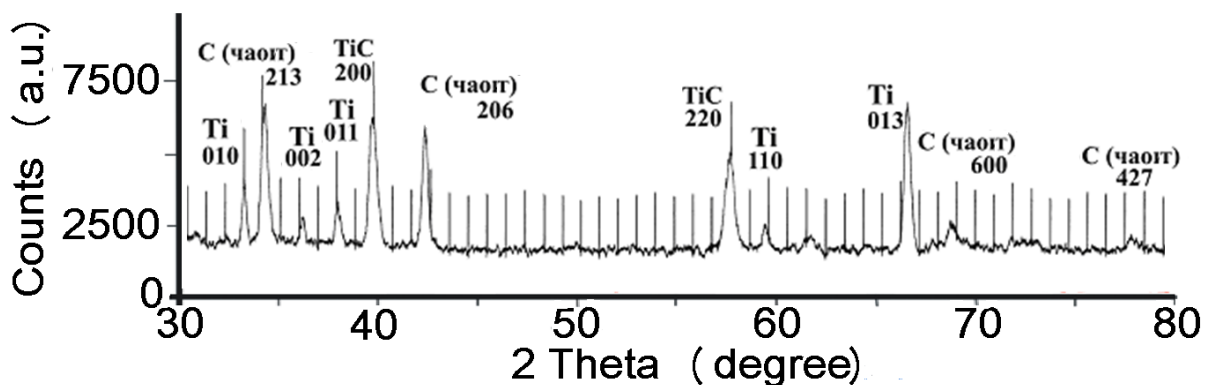


Рис. 4.3 Рентгенограма, отримана від шарів, сконденсованих на підкладці з  $Ti$  при  $D = 0.6L$  (а)

Міжплощинні відстані  $d_{hkl}$  чаюїта на підкладках з титану

Таблиця 4.1

№ отр.	Експериментальні результати $d_{hkl}$ , нм	hkl і тип решітки	Міжплощинні відстані (табл. данні), нм		
			( $\alpha$ -Ti)	(TiC)	(C-чаюїт)
1	0,2543	01.0 ГЦУ	0,2555		
2	0,2456	21.3 (гекс.)			0,246
3	0,2340	00.2 ГЦУ	0,2342		
4	0,2238	01.1 ГЦУ	0,2243		
5	0,2153	200 ГЦК		0,2160	
6	0,1987	20.6 (гекс.)			0,1983
7	0,1519	220 ГЦК		0,1527	
8	0,1469	11.0 ГЦУ	0,1475		
9	0,1329	01.3 ГЦУ	0,1332		
10	0,1293	60.0 (гекс.)			0,1289
11	0,1178	42.7 (гекс.)			0,1184

Мабуть, в обох цих випадках механізми структуроутворення ідентичні, а відмінності використовуваних при цьому технологічних умов в основному визначаються істотною відмінністю для металів і вуглецю кореляційних параметрів  $\beta$ . Утворення лабіринтної структури вказує на мінімальний вплив електричних полів при прояві просторово розподіленої конденсації, тобто перехід від стовпчастої до лабіринтної структури, по своїй суті, є наслідком зміни польової селективності на структурну. Примітно, що перехід до формування тривимірної лабіринтної структури супроводжується також зміною фазової селективності. Так, лабіринтні шари мають світло-сірий колір і, як показав рентгенофазовий аналіз (див. рис. 4.3 і табл. 4.1), мають гексагональну решітку чаюїта [77]. Слід також зазначити, що масштаб фрагментів тривимірної лабіринтної структури можна змінювати шляхом варіювання, що підводиться до розпилювача потужності. Так, зі збільшенням потужності до 1450 Вт масштаб фрагментів чаюїта істотно зростає (див. рис. 4.2 в).

## РОЗДІЛ 5 ОХОРОНА ПРАЦІ

### 5.1. Вимоги охорони праці до режиму праці і відпочинку користувача ПК

5.1.1 Робочий день користувача ПК повинен бути впорядкований, передбачати систематичні перерви, гімнастику для очей та рівномірний розподіл завдань.

5.1.2 Регламентована перерва для користувача ПК включає в себе, прийом їжі, гімнастику для всього тіла та очей. На таку перерву дається 10-15 хв.

5.1.3 На протязі робочого дня повинна виконуватися гімнастика, вона покращує кровообіг, розроблює м'язи спини і тазу, на які припадає максимальне навантаження. Виконувати гімнастику рекомендується залежно від відчуття втоми.

### 5.2. Вимоги техніки безпеки до користувачів ПК

5.2.1. Дії, які потрібно виконувати перед початком роботи. Перед початком роботи на ПК користувач повинен:

- ✓ Переконався у працездатності обладнання ПК;
- ✓ Переконався у цілісності кабелів живлення.

Забороняється починати роботу при явних несправностях обладнання.

5.2.2 Після того, як ви пересвідчилися у справності обладнання, можна вмикати електроживлення ПК та розпочинати роботу, дотримуючись інструкції з її експлуатації.

- ✓ Вилки, які знаходяться під напругою забороняється з'єднувати та роз'єднувати.
- ✓ Забороняється чіпати конструкції, які слугують захисною частиною струмопровідних частин мережі.
- ✓ Забороняється покидати ПК у ввімкненому стані.

5.2.3. Після закінчення робочого дня:

- ✓ Необхідно відключити електроживлення ПК згідно з інструкцією експлуатації, вийнявши вилку кабелю живлення з розетки;
- ✓ Довести до ладу робоче місце, викинути зі столу сміття та непотрібні папери;

- ✓ Якщо на протязі робочого дня ПК мав несправності, обов'язково потрібно повідомити спеціалістів.

Залишаючи робоче приміщення, необхідно виконати наступне:

- ✓ Перевірити електроживлення кімнати.
- ✓ Закрити вікна та двері.

### 5.3. Відповідальність

5.3.1. Працівники, які працюють з технічними приладами несуть відповідальність за порушення вимог експлуатації.

### 5.4. Дії працівників у разі ураження електричним струмом

- ✓ Негайно вимкнути електроживлення в кімнаті та надати першу невідкладну допомогу потерпілому.
- ✓ Викликати швидку допомогу за телефоном 103.



## РОЗДІЛ 6 ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

### 6.1 Вимоги електробезпеки

Причини ураження електричним струмом є дотикання: до робочої установки, що знаходиться під напругою; до робочої установки, що опинилася під напругою внаслідок пошкодження електроізоляції.

Виробничі приміщення з точки зору ураження електричним струмом належать до категорії особливо шкідливих.

### 6.2 Для захисту від ураження струмом в робочому режимі використовують:

- ✓ Ізоляція відкритих частин робочої установки;
- ✓ Безпечна напруга в електричному колі;
- ✓ Елементи для заземлення металевих частин робочої установки, які можуть опинитись під напругою (при пошкодженні ізоляції, порушенні режиму роботи);
- ✓ Оболонки для запобігання можливості випадкового доторкання до частин, які підведені до напруги та частин, що нагріваються;
- ✓ Запобігання помилкових дій;
- ✓ Екрани та інші засоби захисту від небезпечного і шкідливого впливу електромагнітних полів, теплового, оптичного й рентгенівського випромінювання;
- ✓ Елементи, призначені для контролю ізоляції щодо її пошкодження;
- ✓ Попереджувальні записи та інші засоби оповіщення про можливу небезпеку (у поєднанні з заходами безпеки);
- ✓ Виконання вимог ергономіки.

### 6.3 В аварійному режимі для захисту від ураження струмом застосовують:

- ✓ Заземлення;
- ✓ Вимикання;
- ✓ Подвійна ізоляція.

Заземлення застосовують завжди при живленні за наявності мережі при напрузі понад 1000 В. Захисне вимикання – високонадійна система захисту, яка застосовується, коли умови експлуатації потребують високого рівня безпеки.

## ВИСНОВКИ

1. При конденсації всередині порожнистого катода структура шарів вуглецю визначається стимульованою іонним впливом близькістю до фазової рівноваги системи пар-конденсат, самоузгодженню змін  $\Delta P$  і  $\Delta T$  при флуктуаціях  $E_s$  над ростовою поверхнею і ефективністю об'ємного дифузійного поля, причому перераховані вище параметри складно взаємозалежні, а ступінь реалізації тієї чи іншої селективності визначається певним їх балансом.

2. Прояв структурної селективності у вигляді формування тривимірних лабіринтних шарів вуглецю посилюється із зменшенням  $E_s$  і  $R$ , а також при більш ефективному об'ємному дифузійному полі і підвищенні  $T_k$ .

3. Найбільш типовий прояв польової селективності спостерігається у вигляді формування стовпчастих структур вуглецю або в утворенні окремих виступаючих над ростовою поверхнею частин конденсату, як правило, мають монокристалічну будову.

4. Зниження  $E_s$  над ростовою поверхнею, а також інтенсивності конденсованого потоку вуглецю при зменшенні  $D$  сприяє фазовому переходу графіт  $\rightarrow$  чаоїт і заміні стовпчастого структуроутворення на тривимірне лабіринтне.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

- [1]. H. Farahani, Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: A comprehensive review *Sensors*, (2014), pp. 7881-7939.
- [2]. B.N. Kuznetsov, Actual problems of industrial organic chemistry KSU, (2002), pp. 308.
- [3]. M.M. Dubinin, Basic parameters of the porous structure of sorbents and catalysts and ways of their research, 4 (1971), pp. 37-55.
- [4]. M.M. Dubinin, Methods for studying the structure of highly dispersed porous bodies, (1953), pp.164-165.
- [5]. M.M. Dubinin, Surface oxides and sorption properties of activated carbon. *Advances in chemistry*, 24 (1955), pp. 513-526.
- [6]. G.M. Butyrin, Highly porous carbon materials, (1976), pp.190.
- [7]. G.M. Butyrin, E.F. Rogaimen, Porous structure of artificial graphite and its classification by specific volume and pore size, (1971), pp. 131-146.
- [8]. Michio Inagaki, *New Carbons - Control of Structure and Functions*, (2000), pp. 210-225.
- [9]. V.B. Fenelonov, *Porous carbon*, (1995), pp. 286-289.
- [10]. S. Greg, K. Singh, Adsorption, specific surface area, porosity, (1970), pp. 408.
- [11]. S.I. Surinova, *Russian Chemical Journal*, 38 (1994), pp.82.
- [12]. Ei-ichi Yasud, Michio Inagaki, *Novel Concepts to Develop Carbon Science and Technology*, (2003), pp. 345-476.
- [13]. M.L. Shchipko, B.N. Kuznetsov, Catalytic pyrolysis of Kansk-Achinsk lignite for production of porous carbon materials, 74 (1995), pp. 751-755.
- [14]. Jiesheng Chen, Ruren Xu, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, (2011), pp. 405-428.
- [15]. Timothy D. Burchell, *Carbon Materials for Advanced Technologies*, (1999), pp. 169-203.
- [16]. T. Kesavan, T. Partheeban, M. Vivekanantha, M. Kundu, G. Maduraiveeran, M. Sasidharan, *Microporous Mesoporous Materi.*, 274 (2019), pp. 236-244.

- [17]. J.Z. Zhou, A. Luo, Y.C. Zhao, J. Air Waste Manage., 68 (2018), pp. 1269-1277.
- [18]. Yuliusman, Nasruddin, A.M. Khairul, H. Farandy, A.R. Alfia, H. Afdhal, R.I. Taufiq, Adv. Sci. Lett., 23 (2017), pp. 5751-5755.
- [19]. I. Sierra, U.I. Velasco, M. Gamero, A.T. Aguayo, Microporous Mesoporous Mater., 250 (2017), pp. 8899.
- [20]. B. Ledesmaa, M.O. Marínb, A.Á. Murilloa, S. Roman, J.M.V. Nabais, Journal of Supercritical Fluids The, 138 (2018), pp. 187-192.
- [21]. L.M. Yue, Q.Z. Xia, L.W. Wang, L.L. Wang, H. Dacosta, J. Yang, X. Hu, J. Colloid Interface Sci., 511 (2018), pp. 259-267.
- [22]. K.W. Zheng, Y.Y. Li, M. Zhu, X. Yu, M.Y. Zhang, L. Shi, J. Chen, J. Power Sources, 366 (2017), pp. 270-277.
- [23]. M. Rana, K. Subramani, M. Sathish, U.K. Gautam, Carbon, 114 (2017), pp. 679-689.
- [24]. J. Pallarés, A. G. Cencerrado, I. Arauzo, Biomass Bioenerg., 115 (2018), pp. 64-73.
- [25]. W. Tsai, T. Jiang, Biomass Convers. Bior., 8 (2018), pp. 711-718.
- [26]. H.Q. Xuan, G.X. Lin, F. Wang, J.Y. Liu, X.P. Dong, F.N. Xi, J. Solid State Electrochem., 21 (2017), pp. 2241-2249.
- [27]. W.M. Chen, X. Wang, M. Feizbakhshan, C.Z. Liu, S. Hong, P. Yang, X. Y. Zhou, J. Colloid Interface Sci., 540 (2019), pp. 524-534.
- [28]. C. Liang, J.P. Bao, C.G. Li, H. Huang, C.L. Chen, Y.Lou, H. Y. Lu, H.B. Lin, Z. Shi, S. H. Feng, Microporous Mesoporous Mater., 251 (2017), pp. 77-82.
- [29]. M.A. Islam, M.J. Ahmed, W.A. Khanday, M. Asif, B.H. Hameed, J. Environ. Manage., 203 (2017), pp. 237-244.
- [30]. Y. Zhang, X.L. Song, Y. Xu, H.J. Shen, X.D. Kong, H.M. Xu, J. Clean Prod., 210 (2019), pp. 366-375.
- [31]. A.A. Andreas, K. Hans, H. Martin, L.J.Kee, Sci. Adv. Mater., 10 (2018), pp. 119-123.
- [32]. S. Yorgun, D. Yildiz, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 53 (2015), pp. 122-131.

- [33]. R. Chen, L.Q. Li, Z. Liu, M.M. Lu, C.H. Wang, H.L. Li, W.W. Ma, S.B. Wang, *J. Air Waste Manage.*, 67 (2017), pp. 713-724.
- [34]. K.F. Fu, Q.Y. Yue, B.Y. Gao, Y. Wang, Q. Lin, *Colloids Surf. A*, 529 (2017), pp. 842-849.
- [35]. L.X. Wang, P.P. Zhou, Y. Guo, J. Zhang, X. Qiu, Y.K. Guan, M.X. Yu, H.L. Zhu, Q. T. Zhang, *RSC Adv.*, 9 (2019), pp. 9718-9728.
- [36]. S.J. Chen, G. Chen, H. Chen, Y. Sun, X.X. Yu, Y.J. Su, S.S. Tang, *Colloids Surf. A*, 568 (2019), pp. 173-183.
- [37]. K.H. Liang, C. Ma, L. Liu, Y.F. Yu, H. J. Lv, Y. Zhang, A.B. Chen, *J. Alloys Compd.*, 805 (2019), pp. 859-867.
- [38]. K. Wan, M.Y. Liu, Z.P. Yu, Z.X. Liang, Q.B. Liu, J.H. Piao, Y.Y. Zheng, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41 (2016), pp. 18027-18032.
- [39]. H.M. Luo, Y.Z. Chen, B. Mu, Y.J. Fu, X. Zhao, J.Q. Zhang, *J. Appl. Electrochem.*, 46 (2016), pp. 299-307.
- [40]. L.K. Zhang, J.M. Wang, N.Z. Shang, S. Gao, Y.J. Gao, C. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 491 (2019), pp. 544-552.
- [41]. J. Du, L. Liu, Y.F. Yu, Y. Zhang, A.B. Chen, *J. Ind. Eng. chem.*, 76 (2019), pp. 450-456.
- [42]. W. Libbrecht, A. Verberckmoes, J.W. Thybaut, P.V. Der Voort, J.D. Clercq, *Langmuir*, 33 (2017), pp. 769-6777.
- [43]. S.Q. Xiong, J.C. Fan, T. Wang, J.Zhu, J.R. Yu, Z.M. Hu, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017), pp. 18242-18252.
- [44]. Q.P. Wu, X.J. Zhou, J. Xu, F.H. Cao, C.L. Li, *J. Energy Chem.*, 38 (2019), pp. 94-113.
- [45]. D. Banerjee, A.J. Cairns, J. Liu, R.K. Motkuri, S.K. Nune, C.A. Fernandez, R. Krishna, D.M. Strachan, P.K. Thallapally, *Account Chem. Res.*, 48 (2015), pp. 211-219.
- [46]. S.Y. Zhang, X.P. Zhang, H.M. Li, Z. Niu, W. Shi, P. Cheng, *Inorg. Chem.*, 54 (2015), pp. 2310-2314.
- [47]. X.L. Liu, C. Wang, Q.H. Wu, Z.Wang, *J. Sep.Sci.*, 38 (2015), pp. 3928-3935.

- [48]. C. Ma, L.Q. Wu, L. Zheng, R.H. Gan, Q.C. Fan, Y. Song, J.L. Shi, J. Nanopart. Res., 21(2019).
- [49]. X.F. Bing, Y.J. Wei, M. Wang, S. Xu, D.H. Long, J.T. Wang, W.M. Qiao, L.C. Ling, J. Colloid Interface Sci., 488 (2017), pp. 207-217.
- [50]. J. Niu, R. Shao, J.J. Liang, M.L. Dou, Z.L. Li, Y.Q. Huang, F. Wang, Nano Energy, 36 (2017), pp. 322-330.
- [51]. M. Borghei, N. Laocharoen, E.K. Pöldsepp, L.S. Johansson, J. Campbell, E. Kauppinen, K. Tammeveski, O.J. Rojas, Appl. Catal. B, 204 (2017), pp. 394-402.
- [52]. S.H. Gao, J. Liu, J. Luo, X. Mamat, S. Ambasivam, Y.T. Li, X. Hu, T. Wagberg, G.Z. Hu, Microchim. Acta, 185 (2018), pp. 282.
- [53]. B. Wang, J.H. Qiu, H.X. Feng, E. Sakai, T. Komiyama, Electrochim. Acta, 190 (2016), pp. 229-239.
- [54]. Z.Y. Xu, Y.J. Liu, H.B. Chen, M. Yang, H.M. Li, J. Mater. Sci., 52 (2017), pp. 7781-7793.
- [55]. Z.X. Liu, X.T. Zhou, C.G. Liu, Diamond Relat. Mater., 95 (2019), pp. 121-126.
- [56]. J. Tan, H.B. Chen, Y. Gao, H.M. Li, Electrochim. Acta, 178 (2015), pp. 144–152.
- [57]. Жуков Е.А., Слепцов В.В., Трофименко К.А. Розрахунок магнітних систем планарних магнетронів: Збірник доповідей п'ятої Міжнародної конференції "Вакуумні технології та обладнання". - Х. : ННЦ ХФТІ, 2002. - С. 272-276.
- [58]. Thornton J.A., Greene J.E. Sputter deposition processes // Handbook of deposition technologies for films and coatings. – New Jersey: “Noyes Publications”, 1992. – P. 249-319.
- [59]. Кузьмічов А.І. Сучасні магнетронні розпилювальні системи: Зб. доп Міжнародного науково-практичного симпозіуму "Функціональні покриття на стеклах". - Харків: ННЦ ХФТІ, 2003. - С. 81-101.
- [60]. Данілін Б.С. Застосування низькотемпературної плазми для нанесення тонких плівок. - М. : Енергоатоміздат, 1989. - С.328.

[61]. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Патент на винахід. 57940А UA, МКЛ 7 С23С14/35 / В.І. Перекрестов, О.Д. Погребняк, Ю.О. Космінська (Україна) – №2001107033; Заявл. 16.10.2001; Опубл. 15.07.2003, Бюл. №7. – 1 с.

[62]. Розпилювальний пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Патент на винахід. 69974 UA, МКЛ 7 С23С14/35 / В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська (Україна)– №20031211885; Заявл. 18.12.2003; Опубл. 15.09.2004, Бюл. №9. – 1 с.

[63]. Перекрестов В.І., Космінська Ю.А. Фазова і морфологічна неоднорідність конденсатів системи Ti-C, отриманих на кордоні розділу плазмо-титанова підкладка // Листи в ЖЕТФ. - 2003. - Т.78, №4. - С. 258-264.

[64]. Термоіонний розпилювальний пристрій: Патент на винахід. 56837А UA, МКИ 7 С23С14/35 / В.І.Перекрестов, В.А.Хворост, Ю.О.Космінська (Україна). – №2002097718; Заявл. 27.09.2002.; Опубл. 15.05.2003, Бюл. №5. –1 с.

[65]. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Патент на винахід. 57952А UA, МКЛ 7 С23С14/35 / В.І.Перекрестов, О.Д.Погребняк, Ю.О.Космінська (Україна) – №2002010166; Заявл. 04.01.2002; Опубл. 15.07.2003. Бюл. №7. – 1 с.

[66]. Москальов Б.І. Розряд з порожнистим катодом. - М.: Енергія, 1969. - 182 с.

[67]. Жиглинський А.Г., Кучинський В.В. Масоперенос при взаємодії плазми з поверхнею. - М.: Енергоатоміздат, 1991. - 206 с.

[68]. Markov I. Saturation nucleus density in the electrodeposition of metals onto inert electrodes. 1. Theory. - Thin Solid Films, 1976, **35**, №1, P.11-20.

[69]. Markov I., Kaschchiev D. The role of active centers in the kinetics of new phase formation. - J. Cryst. Growth, 1972, **13/14**, P. 131-134.

[70]. Перекрестов В.І., Космінська Ю.А. Прояв селективних процесів при формуванні шарів Ni, Al, Ta і С в умовах вкрай нерівноважної конденсації // Вісник Сум. ГУ. - 2004. - №8 (67). - С. 31-48.

[71]. Самсонов Г.В., Упадхья Г.Ш., Нешпор В.С. Фізичне металознавство карбідів. - К.: Наукова думка, 1974. - 455 с.



[72]. Перекрестов В.І., Кравченко С.М., Павлов А.В. Механізми зростання і структура плівок Ті, отриманих методом магнетронного розпилення на постійному струмі // ФММ. - 1999. - Т.88, №5. - С. 72-77.

[73]. Перекрестов В.І., Хворост В.А., Кравченко С.М. Механізм утворення аморфної фази на етапі зародження плівок Сг, отриманих методом іонного розпилення // Матеріали 12-го Міжнародного симпозіуму "Тонкі плівки в електроніці". - Х.: ННЦ ХФТІ, 2001. - С. 172-176.

[74]. Данілін Б.С. Вакуумне нанесення тонких плівок. - М.: Енергія, 1967. – С. 298.

[75]. Ізволенській Є.В., Солдаткін Г.Ф., Бякова А.В. Спосіб нанесення зносостійких покриттів: А.С. 1808023 АЗ SU, МКІ С23 З 14/10 / Є.В. Ізволенській, Г.Ф. Солдаткін, А.В. Бякова і ін. (СРСР) - №5018309 / 21; Заявл. 23.12.91; Опубл. 07.04.93, Бюл. №13. – С. 1.

[76]. Перекрестов В.І., Космінська Ю.О., Кравченко С.М. Закономірності структуроутворення конденсатів слабопересичених парів Cu, Ti, Al і Cr // Металофізика і новітні технології. - 2003. - Т.25, №6. - С. 725-735.

[77]. Goresy A., Donney G. A new allotropic form of carbon from the Ries crater // Science. – 1968. – Vol.161, №3839. – P. 363-366.