

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
"КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО"

Барабаш Максим Юрійович



УДК 669.017;620.3;621.793;539.23

**РОЗРОБКА ОСНОВ ФОРМУВАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ
НАНОМАТЕРІАЛІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ТЕМПЛАТІВ**

Спеціальність 05.16.01 - Металознавство та термічна обробка металів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Київ - 2020

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано у відділі фізики наноструктурних матеріалів
Технічного центру Національної академії наук України

Науковий консультант: Доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Шевченко Андрій Борисович
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, провідний науковий співробітник відділу теорії металічного стану

Офіційні опоненти: Доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Пригунова Адель Георгіївна
Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, завідувачка відділу фізико-технологічних процесів лиття алюмінієвих сплавів

Доктор технічних наук, професор
Макогон Юрій Миколайович
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», професор кафедри фізики металів

Доктор фізико-математичних наук, професор
Рубіш Василь Михайлович
Інститут проблем реєстрації інформації НАН України, завідувач Ужгородської лабораторії матеріалів оптоелектроніки та фотоніки

Захист відбудеться “26” січня 2021 р. о 14 годині 30 хвилин на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.12 у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корп. № 9, ауд. 101.

З дисертацією можна ознайомитись у Науково-технічній бібліотеці імені Г.І. Денисенка Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, НТБ КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Автореферат розісланий “14” грудня 2020 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.002.12
кандидат технічних наук, доцент



О.В. Степанов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Важливість створення матеріалів у наномасштабі, зокрема організація процесів упорядкування нанооб'єктів за допомогою темплатів, є одним із основних напрямків розвитку фізичного матеріалознавства та сучасних нанотехнологій. Темплат є інструментом для організації у просторі та часі фізико-хімічних процесів структурування нанооб'єктів на його поверхні за рахунок ближньопольової взаємодії. Він є засобом, який дозволяє вирішувати проблему організації речовини у наномасштабі. Проблема отримання нових матеріалів у вигляді тонких плівок, що характеризуються наноструктурою, є актуальною, оскільки ці матеріали мають особливі оптичні, фізико-хімічні та електрофізичні властивості. Темплатні інструменти молекулярної та інтегральної електроніки спрямовують процеси самоорганізації речовини, викликають її структурування після нанесення на поверхню темплату. Це дозволяє формувати об'єкти із певною молекулярною організацією та топологією.

Виходячи із означеної проблеми, запропоновано новий підхід щодо технології виготовлення темплатів на основі локалізованого об'ємного заряду діелектричного шару, у тому числі з вакуумним напиленням металевих тонких плівок. Отримані композиції із заданою топологією об'ємного заряду дозволяють впливати на оптичні та електричні властивості даних об'єктів, технологія формування яких полягає у створенні нанорозмірних активних структур на основі тонких шарів вуглецевих, металевих, метал-діелектричних та аморфних молекулярних напівпровідників (АМН) із використанням багатопроменевої схеми електрофотофізичного процесу. Програмування топології темплату здійснюється інтенсивністю світлового поля. В електростатичних темплатах джерелом неоднорідного електричного поля є рельєф поверхні (при однорідній поверхневій густині заряду), або при гладкій поверхні – модульована поверхнева густина заряду, або модульований об'ємний заряд. Останній тип темплату є електретним.

Рельєфна та польова топології поверхні темплату формуються в електрофотографічному процесі за допомогою експозиції світловим полем. Розмір темплату становить кілька квадратних сантиметрів. На поверхню електретного темплату відбувається осадження широкого кола органічних та неорганічних сполук у вакуумі із газової та рідкої фаз. Товщина шару речовини, самозбирання якого ефективно контролюється електростатичними зарядами поблизу поверхні темплату, визначається умовами екранування і складає від кількох нанометрів для діелектриків до десятків нанометрів для металів.

Зазначимо, що вивчення розмірних ефектів у тонких вуглецевих, металевих та метал-діелектричних плівках викликає підвищений інтерес при розробці оптичних елементів лазерів, в пристроях інфрачервоної техніки та інших оптичних приладах, в якості захисних та просвітлюючих покриттів оптичних елементів. У теперішній час, поряд з інтенсивним розвитком й удосконаленням методів отримання аморфних вуглецевих, метал-діелектричних плівок з різними характеристиками, приділяється велика увага дослідженням особливостей їх структури та впливу останньої на оптичні, електричні, фізико-механічні та інші властивості. Крім того, ведеться пошук нових застосувань макроскопічних властивостей таких плівок.

Вивчення фізичних ефектів, які спостерігаються у тонких плівках металів, напівпровідників та метал-діелектричних шарах, стає все більш актуальною задачею. Сучасна мікроелектроніка базується саме на тонкоплівкових технологіях. Таким плівкам притаманні перколяційно-фрактальні властивості, вони мають аномально високі

нелінійні оптичні характеристики. Спектри поглинання таких плівок характеризуються наявністю інтенсивної смуги поглинання, що відсутня у макродрозривів і лежить у видимому діапазоні спектра.

Дослідження даної проблеми є необхідним і важливим як для вирішення ряду фундаментальних та прикладних задач фізичного матеріалознавства, так і для подальшого практичного застосування отриманих результатів у сучасних нанотехнологіях. Узагальнення та аналіз цих наробок також сприятиме удосконаленню технології отримання наноструктур з метою оптимізації та прогнозування їх властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась в Технічному центрі НАН України в рамках ряду бюджетних тем: “Дослідження самоорганізації кластерних та фрактальних агрегатів наноструктурних матеріалів, вивчення процесів фазоутворення в евтектичних системах на основі інтерметалідів та отримання жаростійких покриттів з них” (№ держреєстрації 0107U000134, 2007-2011 рр.), “Розробка надчутливих пристроїв на основі металдіелектричних шарів резонансних фотонних кристалів для спектроскопії видимого діапазону, а також створення низькорозмірних систем, їх діагностика та моделювання” (№ держреєстрації 0110U005430, 2010 р.), “Дослідження самоорганізації кластерних та фрактальних агрегатів, металоксидних, металдіелектричних та графенових систем, тонких плівок та поверхневих шарів, що володіють унікальними фізико-хімічними властивостями” (№ держреєстрації 0111U007778, 2012-2016 рр.), “Розробка наукових засад застосування сучасних методів дослідження та моделювання структури і властивостей кластерів, наночастинок, фрактальних агрегатів, наноконструктивів з унікальними фізичними властивостями” (№ держреєстрації 0110U005429, 2010 р.), “Розробка фізичних засад та експериментальних основ синтезу багатфункціональних наносистем на базі низьковимірних мезоскопічних структур, які утворюються в металевих матеріалах” (№ держреєстрації 0117U002596, 2017 р.), “Фізичні властивості, самоорганізація та особливості протікання макроскопічних квантових явищ у низьковимірних системах з органічних напівпровідників і перехідних металів” (№ держреєстрації 0116U007624, 2017-2021 рр.).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є визначення механізмів формування функціональних матеріалів з низькорозмірних вуглецевих та металдіелектричних систем за допомогою темплатів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні задачі:

- Розробити композиційний керований темплат для конструювання топологічно-упорядкованих платформ фотоніки, сенсорики. Визначити механізми його формування в електрофотографічному процесі та при напиленні золота на поверхню аморфного молекулярного напівпровідника.
- Модернізувати вакуумний універсальний пост ВУП-5М та розробити технологію створення організованих темплатів з аморфних молекулярних напівпровідників.
- Визначити вплив електричного поля на механізм селективного зародкоутворення, розмір та ріст зародків золота у процесі конденсації із газової фази на поверхні темплату.
- Розробити етапи створення репліки темплату для структурного забарвлення.
- Створити платформу на основі тонких плівок металу, аморфного вуглецю та вивчити їх структури та морфологію за допомогою комбінаційної, адсорбційної спектроскопії, електронної мікроскопії.

- Розробити методику ідентифікації ефектів оптичних резонансів у тонких плівках вуглецю та міді за допомогою спектрів поглинання та комбінаційного розсіювання (КР).
- Визначити можливість керування плазмонно-резонансними властивостями плівки композиту за допомогою світла КР та його вплив на структуру плівки композиту.
- Розробити технологію створення наноматеріалу з плазмонно-резонансним ефектом на основі тонких шарів міді, аморфного вуглецю та методику візуалізації плазмонних властивостей метал-діелектричного композиту з використанням фотолюмінесценції скляної підкладки.
- Створити адаптивний програмно-апаратний комплекс реєстрації оптичних полів для створення топологічно-упорядкованих платформ.

Об’єкт дослідження: механізми та процеси формування нанорозмірних упорядкованих структур у метал-діелектричних системах та низькорозмірних вуглецевих платформах.

Предмет дослідження: темплати на основі метал-діелектричних шарів, плівки металовмісних композитів з аморфного вуглецю та аморфних молекулярних напівпровідникових (АМН) матеріалів на скляних підкладках.

Методи дослідження. Дослідження структури та властивостей тонких плівок здійснювали за допомогою методів термостимульованої деполяризації, скануючої тунельної мікроскопії, спектроскопії поглинання і комбінаційного розсіювання, поляризаційної-модуляційної спектроскопії, мікроскопії на просвіт ПЕМ, оптичної мікроскопії та спекл-інтерферометрії.

Наукова новизна отриманих результатів.

- Вперше визначений механізм формування темплатів у електрофотографічному процесі з контрольованим нагріванням на основі об’ємного заряду.
- Вперше встановлено взаємозв’язок між релаксацією електростатичного потенціалу поверхні та розвитком об’ємного заряду та рельєфу АМН.
- Визначена кінетика параметрів електрофотографічного процесу та вплив фотоелектричних властивостей АМН на механізм осадження наночастинок золота.
- Показано, що топологія осаджених на поверхню електретного темплату нанокластерів золота, одержаних напиленням у вакуумі, визначається топологією світлового поля лазерного випромінювання. Це дозволяє створювати резонансні структури з високою просторовою роздільною здатністю (від 10 нм).
- Встановлено, що механізм упорядкування нанокластерів золота темплату з об’ємним зарядом полягає в електрокінетичному русі атомів молекулярного пучка.
- Визначено вплив електростатичного поля темплату на розмір золотих наночастинок.
- Вперше розроблена методика ідентифікації оптичних резонансів у тонких металевих плівках з використанням люмінесценції скляних підкладок. Показано, що резонанси при різних товщинах плівок ідентифікуються шляхом зіставлення спектрів поглинання та КР при різних довжинах хвиль збудженого світла.
- Показано, що метал-діелектричним платформам на основі (АМН, Au, Cu, a-C) властива резонансна електромагнітна взаємодія між внутрішніми резонансними підсистемами, що призводить до підвищеної чутливості до аналітів.
- Розроблений адаптивний програмно-апаратний комплекс для виготовлення топологічно-упорядкованих платформ на основі (АМН, Au, Cu, a-C)

Практичне значення отриманих результатів полягає в створенні технології отримання електретного темплату з високою просторовою здатністю, який являє собою композиційну систему у складі тонких плівок металу та аморфного вуглецю у

кристалічній фазі. Дані об'єкти, завдяки своїм унікальним властивостям, які можна регулювати просторовою топологією оптичного поля, є перспективними матеріалами для сенсорики, оптоелектроніки, обчислювальної техніки тощо. В роботі також розроблений метод ідентифікації оптичних резонансів тонких металевих плівок на діелектричній підкладці, який дозволяє визначати їх у реальному часі без використання аналітів. Такі плівки широко застосовуються в мікро- та наноелектроніці, зокрема, у методиці посиленою поверхнею КР (SERS), яка дає можливість спостерігати окремі молекули та наночастинки. Крім того, вони використовуються у виробництві напівпровідників, біо- та медичних технологіях, фотоніці.

Низка положень дисертаційної роботи адаптовані у навчальному посібнику “Нанорозмірні ефекти у феромагнітних та сегнетоелектричних матеріалах” авторів А.Б.Шевченко, Г.Г.Влайков, М.Ю.Барабаш, А.В.Мініцький, який рекомендовано Вченою радою НТУУ “КПІ”, протокол №11 від 01 грудня 2014 р. Узагальненням отриманих результатів є свідоцтво про патенти на електрографічний метод створення двовимірної надгратки з упорядкованих нанокластерів на поверхні фотопровідного шару (Патент України на корисну модель № 55127 від 10.12.10.) та на спосіб створення двовимірної надгратки з упорядкованих нанокластерів на поверхні фотопровідного термопластичного шару (Патент України на корисну модель №58732 від 26.04.11).

Особистий внесок здобувача: Представлені у дисертаційній роботі наукові результати були одержані автором самостійно або при його безпосередній участі. Автору належить формулювання мети та задачі досліджень щодо встановлення закономірностей протікання низькорозмірних та квантових явищ у мезоскопічних системах з шарами металевих та АМН структур; дослідження оптичних, фотофізичних, електрофізичних властивостей тонких метал-діелектричних плівок. Автору належить провідна роль в обробці й інтерпретації експериментальних даних та результатів. Дисертант брав безпосередню участь в одержанні результатів і складанні заявок на патенти. Переважна більшість ідей та пропозицій, висунутих у спільних публікаціях, належить автору дисертації. Автором виконано розробку методів досліджень, здійснено їх аналіз, інтерпретація та узагальнення, сформульовані усі висновки, а також проведена підготовка до опублікування наукових праць.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідались і обговорювались на: Всеукраїнській конференції молодих учених “Сучасне матеріалознавство матеріали та технології” (Київ, Україна, 2008); II International Conference “Physical and Chemical Principles of Formation and modification of micro – and nanostructures FMMN-2008” (Kharkov, Ukraine, 2008); International Meeting “Clusters and nanostructured materials CNM-2009” (Uzhgorod, Ukraine, 2009); II Міжнародній науковій конференції “Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина” (Киев, Украина, 2010); XIII Міжнародній конференції “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем (МКФТТПН-XIII)” (Івано-Франківськ, Україна, 2011); “Multifunctional Nanomaterials: Mediterranean - East Europe meeting (Nano Euro Med-2011)” (Uzhgorod, Ukraine, 2011); II Всеукраїнська конференція молодих вчених “Сучасне матеріалознавство матеріали та технології” (Київ, Україна, 2011); International reaserch and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2013)” (Bukovel, Ukraine, 2013); XIII Міжнародній конференції “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем (МКФТТПН-XIII)” (Івано-Франківськ, Україна, 2013); Summer school and International reaserch and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2013)” (Yaremche-Lviv, Ukraine, 2014); XXII Galyna Puchkovska International School-

Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine, 2015); XVI Міжнародній конференції “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем (МКФТТПН-XVI)” (Івано-Франківськ, Україна, 2017); International reaserch and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017)” (Chernivtsi, Ukraine, 2017); VIII International Conference on “Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2018) (Zatoka, Odessa, Ukraine, 2018)”; International Meeting “Clusters and nanostructured materials CNM-2018” (Uzhgorod, Ukraine, 2018); XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems(IFCPTTFN-XVII)” (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2019); Школа-конференція молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології” (СМФХТ–2019)” (Ужгород, Україна, 2019); International reaserch and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2020)” (Lviv, Ukraine, 2020).

Публікації та структура дисертації. Основний зміст роботи викладено в 56 публікаціях, серед яких 4 монографії, 27 статей у фахових виданнях (13 з яких входять до наукометричної бази Scopus), 2 патенти України, тези 23 доповідей на конференціях. Дисертація складається зі вступу, огляду літературних даних (розділ 1), опису методології дослідження (розділ 2), основної частини (розділи 3-6) і загальних висновків з інформаційними джерелами. Повний обсяг дисертації складає 360 сторінок, основний текст 314 сторінок, який містить 108 рисунків, 9 таблиць і 269 посилань та 2 додатки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі досліджень, відображено наукову новизну і практичну цінність одержаних результатів, наведено основні відомості про зв'язок роботи з науково-технічними програмами, надано відомості про її апробацію, окреслено особистий внесок автора.

У першому розділі розглядається стан проблеми на момент постановки задачі досліджень за темою дисертації. Аналіз літератури показав, що опанування методів організації молекулярних та нанокластерних систем у структури із характерними розмірами порядку десятків нанометрів створює низку принципово нових об'єктів, дає можливість використовувати практично як квантові, так і класичні нанорозмірні ефекти взаємодії для створення якісно нових технологій. Продемонстровано, що однією із найважливіших проблем розвитку нанотехнології є розробка процесів організації молекулярних структур. Сучасна промислова мікроелектроніка опанувала різноманітні способи організації наноречовин, які класифікують як подрібнення – нанесення однорідних суцільних шарів з наступним видаленням зайвого, тобто спосіб організації “згори вниз”. Ключовим інструментом цих технологій виступає літографія. Альтернативним способом створення наноматеріалів є організація речовини “знизу вгору”, від молекул і комплексів до надмолекулярних структур – супрамолекулярних комплексів, організованих нанокластерів і макроскопічних фаз на їх основі. Одним із підходів до розвитку нанотехнологій може бути розробка методів спрямування процесів упорядкування нанооб'єктів в ієрархічні надструктури. Самоорганізація речовини знизу вгору стає ефективною в умовах потоків маси та енергії в розмірах кількох нанометрів та десятків нанометрів, оскільки до цього просторового масштабу належать характерні розміри основних найбільших структурних одиниць речовини. Суб'єктами цих взаємодій є атоми, електрони та електромагнітні поля, а енергія взаємодій лежить в діапазоні від теплових до кількох електронвольтів.

Відзначено, що одним з перспективних напрямків отримання наноматеріалів з новими властивостями є використання вуглецевих середовищ. Зазначено, що вуглець є

унікальною речовиною через його здатність утворювати зв'язки з різноманітними електронними конфігураціями: sp , sp^2 і sp^3 , і на його основі реалізується низка кристалічних і некристалічних твердих тіл з різноманітними властивостями – від алмазу до аморфного вуглецю і графіту. У сучасному матеріалознавстві особливий інтерес дослідників викликають плівки аморфного алмазоподібного гідрогенізованого вуглецю (а-C:H). В розділі продемонстровано, що отримання тонких плівок металів і напівпровідників стає все більш актуальним завданням. Теперішня мікроелектроніка базується саме на тонкоплівкових технологіях. Аналіз показав, що одним з найпоширеніших методів нанесення тонких плівок і шарів товщиною близько сотень і тисяч нанометрів є метод вакуумного напилення. Такі методи забезпечують отримання плівок заданого складу і геометричного профілю з високою відтворюваністю. Отримання і дослідження вуглецевих тонкоплівкових матеріалів різної структури для використання в якості сенсорів мікро-, нано- і оптоелектроніки є актуальним завданням для молекулярної електроніки. До них належать вимірювачі потоків електромагнітного випромінювання різних діапазонів енергії, датчики тиску, температури, визначники компонентного змісту газових і рідких розчинів.

Наведено сучасні методи дослідження складу і структури аморфних, нано- та мікротвердих плівок вуглецю. На основі проведеного аналізу визначено мету і завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі “Об’єкти та методи дослідження” наведені дані про матеріали, основні методи досліджень, відображаються технології отримання структур з аморфних молекулярних напівпровідників, тонких плівок на основі міді, вуглецю та фталоціаніну. Наведена схема комп'ютеризованої установки ВУП-5М для виготовлення тонких плівок наноконструкцій та тонкоплівкових гетероструктур одночасним осадженням у вакуумі. Описано модифікований прилад ВУП-5М та технологічні режими отримання тонких плівок металів та АМН. Суттєва увага приділена відтворюваності плівок із заданим розподілом компонентів. Розроблена система автоматичного регулювання процесу вирощування плівок за товщиною. Окремо був застосований спектрофотометр на основі фотодіодної лінійки та дифракційної ґратки, що дозволив реєструвати спектри поглинання плівок безпосередньо у процесі росту, а також досліджувати та контролювати процеси хімічної взаємодії, агрегації та адсорбції у композитах. Необхідний профіль концентрації компонентів по товщині плівки композиту та кінетика росту задавалися як цільові функції. Наведена функціональна схема керування технологічним процесом осадження з кількох джерел. В якості функціоналізуючого матеріалу для формування темплату шляхом нанесення на поверхню було обране золото. Воно має високу поляризованість атомів в електричному полі, стабільність у звичайних умовах, нескладність вакуумного напилення та простоту дослідження його найтонших осадів доступними методами. Описано модифікований метод вакуумно-дугового напилення вуглецевих плівок.

У розділі відображені базові спектроскопічні методи дослідження тонких плівок. Наведено інфрачервоні (ІЧ) та спектри комбінаційного розсіювання (КР), спектри поглинання плівок міді, аморфного вуглецю та фталоціанінів. В аналізі була застосована спектроскопія поверхневого підсилення для дослідження властивостей та процесів, які протікають на міжфазній границі. Був використаний метод поляризаційно-модуляційної спектроскопії, який є ефективним способом спостереження плазмонного поверхневого резонансу. Метод дозволяє безпосередньо реєструвати різницю коефіцієнтів відбиття для

s та p компонентів падаючої електромагнітної хвилі, що дозволяє ідентифікувати плазмонні ефекти. Описано метод термостимульованої деполяризації АМН, який визначає властивості темплату, при відсутності світлової дії. За допомогою зазначеного методу проведено аналіз кінетики релаксації потенціалу поверхні АМН після зарядки шару АМН у коронному розряді. Атомна силова мікроскопія дозволила дослідити морфометрію поверхні зразків АМН з вибірково осадженим шаром золота та визначити товщину осаду. Електрофотографічний метод був застосований для формування локалізованого заряду в плівці нанокompозиту.

У третьому розділі “Електретний темплат як інструмент групової нанотехнології” розглянуто методи організації молекулярних та нанокластерних систем з об’ємним зарядом та структурою із характерними розмірами порядку десятків нанометрів, що створює низку принципово нових об’єктів, надає можливість використовувати практично як квантові, так і класичні розмірні ефекти взаємодії для побудови якісно нових технологій. Також розглянуто методики виготовлення та використання темплатів в електрофотографічному процесі на основі фоточутливих нанокompозиційних органічних молекулярних матеріалів.

Отже, тонкі плівки фотопровідних матеріалів розглядаються як середовище, а електрофотографічний процес – як інструмент для формування темплатів. Рельєфна та польова топології темплату формуються в електрофотографічному процесі за допомогою експозиції світловим полем. Розмір темплату становить кілька квадратних сантиметрів. Характерна просторова протяжність сформованих таким чином структур лежить в субмікронному діапазоні. Темплат характеризується об’ємним зарядом, напруженість електричного поля на поверхні темплату становить ~ 30 МВ/м. Локальні поля поверхні плівки компенсуються шляхом нанесення органічних молекулярних сполук, наночастинок, композитів органіка-неорганіка та біологічних об’єктів. Топологічний мотив темплату викликає просторову організацію нанооб’єктів на його поверхні, яка контролюється сучасними оптичними методами.

Ефективними фотопровідниками в електричних полях ~ 100 МВ/м є карбазолвмісткі органічні молекулярні композити з домішками. Висока фотопровідність тонкоплівкового матеріалу необхідна для формування просторового розподілу фотоструму у відповідності із інтенсивністю експонуючого світлового поля, яке задає топологію та розміри темплату. Разом із цим важливим параметром є також час діелектричної релаксації захопленого в пастки заряду, який визначає максимальний термін між формуванням електретного стану плівки та осадженням функціоналізуючих сполук на поверхню темплату. Фотопровідний шар одержували спільною конденсацією на підкладці у вакуумі молекулярних пучків CdSe та пучків 0,3 % (мас.) 2,4,7-тринітрофлуоренону, отриманих випаровуванням із комірок Кнудсена, та продуктів випаровування мономеру *N*-вінілкарбазолу, збуджених електронним променем енергією 400 еВ, густиною струму 0,7 мА/см². В якості підкладок використовували скло із шаром електропровідного оксиду олова опором 20 Ом/квадрат. Склад композитів оцінювали за допомогою кварцового резонатора шляхом порівняння зміни резонансної частоти резонаторів, розміщених у молекулярних пучках трьох компонентів. Концентрація домішок CdSe у композиті становить 1,5 % (мас.). Одержаний фотопровідник мав область спектральної чутливості 300÷850 нм, голографічна чутливість при дифракційній ефективності 1 % складала 100 м²/Дж, смуги просторових частот 300÷1000 лін/мм при товщині плівки 820 нм.

Формування темплату та локалізованого заряду у плівці нанокompозита здійснювали електрофотографічним методом при експозиції зразка за трипроменевою схемою. Автоматична реєстрація інтерференційного поля на плівці нанокompозитного аморфного молекулярного напівпровідника включала три основні стадії (рис. 1). Зразок із плівкою нанокompозита розміщували поблизу аноду коронуючого пристрою в повітряній атмосфері. В результаті осадження іонів (протонів) на поверхні плівки в темряві формували однорідно-розподілений позитивний поверхневий заряд. Потенціал поверхні плівки при цьому становив 120 В.

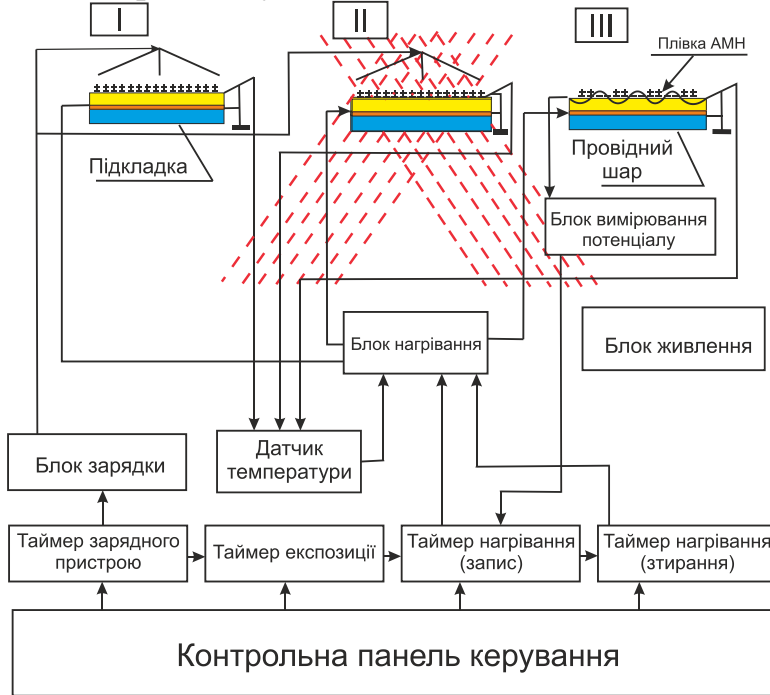


Рис.1. Блок-схема формування темплату: *I* – підготовка до реєстрації світлового поля – рівномірна зарядка поверхні плівки у коронному розряді; *II* – експозиція інтерференційного поля, під час якої відбувається модуляція поверхневої густини електростатичного заряду і створення електростатичного зображення на поверхні плівки в результаті фотоіндукованої провідності; *III* – перетворення електростатичного зображення в об’ємний заряд АМН контрольованим швидким нагріванням плівки. Електростатичне зображення поверхні АМН може перетворюватись у рельєф поверхні АМН додатковим нагріванням плівки

Розподіл інтенсивності у експонуючому світловому полі формує топологію темплату. Змінюючи кількість лазерних променів, їх взаємне розташування у просторі та додатково модулюючи амплітудними або фазовими транспарантами можна створити світлове поле певного класу симетрії із наперед заданим розподілом інтенсивності. Для експозиції темплату використовували три лазерних промені, спрямованих на підкладку вздовж бічної поверхні правильного конуса із кутом при вершині 25° . Показано, що при експозиції світлом плівки нанокompозиту в електричному полі плаского конденсатора, утвореного електропровідною підкладкою та поверхневим зарядом, відбувається фотогенерація носіїв струму і виникає фотопровідність. Густина струму фотопровідності виявляється модульованою інтенсивністю світлового поля, яким експонують поверхню плівки. В результаті протікання фотострумів відповідно зменшується потенціал поверхні плівки та відбувається захоплення носіїв струму глибокими пастками. Після завершення експозиції на поверхні формується неоднорідний розподіл поверхневого заряду. Таким чином, густина поверхневого заряду виявляється промодульованою експонуючим світловим полем. Модульоване у просторі поле поверхневих зарядів сприяє утворенню об’ємного заряду на початковому етапі розм’якшення плівки (0,15 с) і отриманню рельєфу поверхні при подальшому нагріванні протягом 0,04 с. Відтворюваність характеристик забезпечується автоматизацією процесу реєстрації голограми за допомогою керуючого модуля.

На рис. 2. показана зміна температури і потенціалу вільної поверхні плівки аморфного молекулярного напівпровідника ((АМН) у складі полі-*N*-вінілкарбазол з домішками 1,5 (мас.) % CdSe та 0,3 (мас.) % 2,4,7-тринітрофлуоренону), розвиток геометричного рельєфу при її нагріванні після зарядки та експонування світлового поля.

Наведена релаксація потенціалу вільної поверхні плівки АМН (крива 2) з наперед створеним від'ємним об'ємним зарядом. На кривій релаксації поверхневого потенціалу можна виділити 3 характерних ділянки. На першій відбувається утворення об'ємного заряду без помітної релаксації поверхневого заряду, на другому відбувається в основному релаксація поверхневого заряду та розвиток рельєфу поверхні, на третьому – кінцева релаксація рельєфу поверхні АМН, поверхневого та об'ємного зарядів. Значення термостимульованого заряду (ТСЗ) залежить від температури, величини і знаку заряду на поверхні АМН, і впливає на кінетику релаксації поверхневого заряду (криві 1,2).

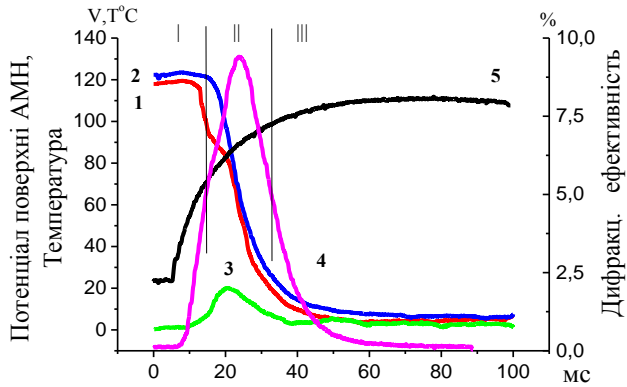


Рис.2. Кінетика формування об'ємного заряду в електрофотографічному фототермопластичному процесі: 1 та 2 – зміна потенціалу поверхні органічного фотопровідника в результаті нагрівання, 2 – із попереднім формування об'ємного заряду, 3 – релаксація об'ємного заряду, 4 – розвиток рельєфу на поверхні термопластичного матеріалу, 5 – температура плівки

При протіканні фотострумів через плівку відбувається захоплення носіїв заряду на глибокі пастки і формується об'ємний локалізований заряд відповідно до поверхневого заряду, промодульованого експонуючим світловим полем. Ймовірність захоплення носія визначається густиною та енергетичними характеристиками глибоких пасток, які в експериментах формувалися при осадженні нанокондита співконденсацією у вакуумі. Отже, в місцях опромінення плівки можливе формування не тільки рельєфу (рельєфного темплату), а й захопленого заряду (електретного темплату) за схемою рис. 3. Густина локалізованого електричного заряду виявляється модульованою пропорційно інтенсивності світлового поля у експонуючий голограмі й, отже, має ту саму топологію.

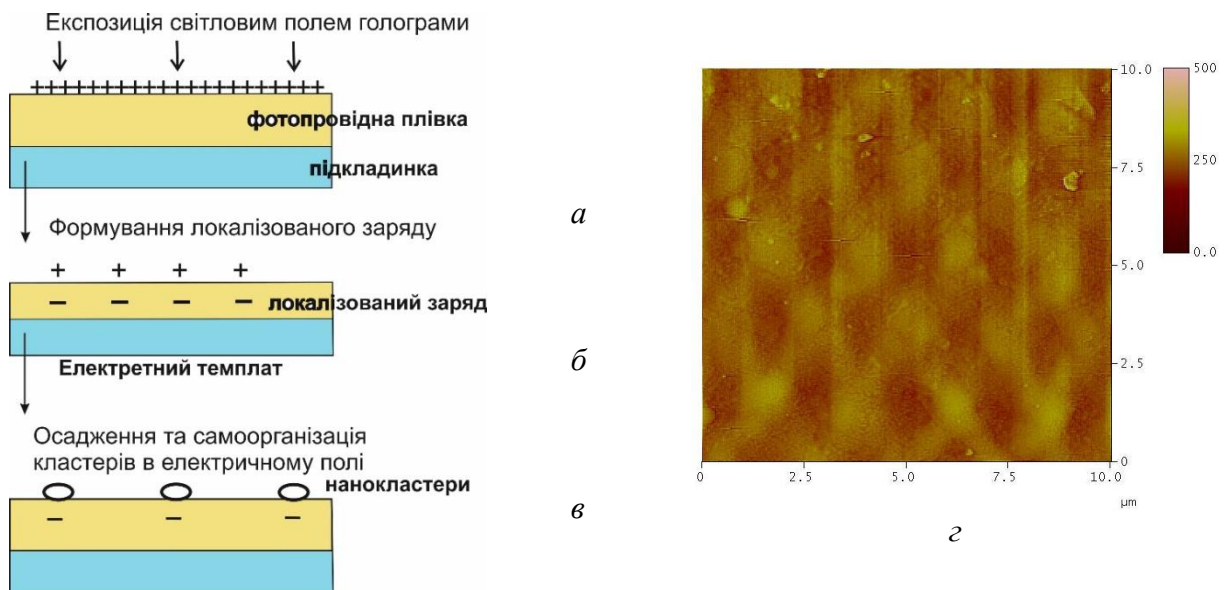


Рис. 3. Схема формування на поверхні темплату системи впорядковано розташованих золотих кластерів: а – експозиція світлом зарядженої плівки фотопровідника, б – утворення захоплених зарядів при експозиції, в – адсорбція золота в пучностях електричного поля при напиленні золота у вакуумі та утворення золотих кластерів, г – морфологія поверхні фотопровідного АМН, отримана за допомогою скануючої атомно-силової мікроскопії

В якості функціоналізуючого матеріалу для формування темплату було обране золото з огляду на високу поляризованість його атомів в електричному полі, стабільність в звичайних умовах, нескладність вакуумного напилення та простоту дослідження його найтонших осадів доступними методами. Напилення золота проводили термічним методом при тиску залишкових газів $\sim 10^{-2}$ Па випаровуванням із танталового човника. Час збереження зразка у темряві між формуванням електретного стану та конденсацією золота у вакуумі становив 3 доби. Дослідження зразків проводили за схемою на провіт на оптичному мікроскопі Біолам $\times 800$. Морфометрію поверхні проводили на скануючому атомно-силовому мікроскопі (АСМ) NanoScope IIIa в періодичному контакті кремнієвим зондом із номінальним радіусом заокруглення вістря 10 нм.

Зображення поверхні темплату в оптичному мікроскопі наведено на рис. 4. Двовимірна просторово періодична структура сформована модульованим рельєфом поверхні плівки (рис. 4, *a*), яка задається світловим полем голограми. На поверхню сформованого електретного темплату термічним методом у вакуумі напилювали золото, що конденсується у вигляді нанокластерів виключно в областях максимальної напруженості локального поля у фотопровідній плівці (рис. 4, *б*).

Привертає увагу той факт, що золото конденсується у певних чітко локалізованих областях, а не рівномірно розподіляється поверхнею. Слід було чекати, що при напиленні на рельєфну поверхню золото також буде конденсуватися на дні лунок, але це не відбувалось. Порівняння рис.4, *a* та *б* дозволяє зробити висновок, що розташування та симетрія нанесених напиленням нанокластерів золота задаються топологією світлового поля, яке використовується для формування темплату.

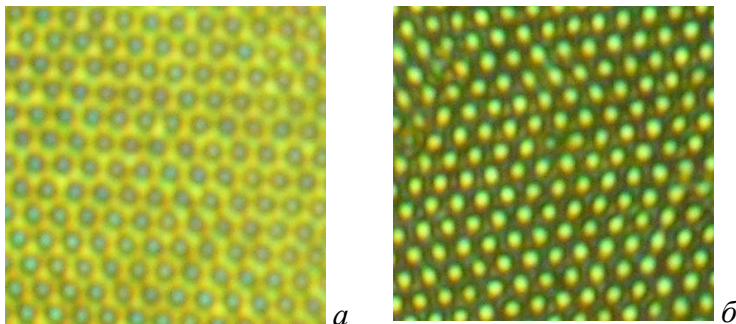


Рис. 4. Зображення зразків плівок у оптичному мікроскопі: *a* – поверхні темплату без Au, *б* – сорбовані на поверхні золоті частинки (світлі області). Період структури близько 2 мкм

Поверхня електретного темплату має періодичний рельєф висотою ~ 350 нм (рис. 5), тоді як темплату із шаром золота – 500 нм. Таким чином, можна визначити середні розміри золотих острівців: розмір становить $400\div 600$ нм, висота – 150 нм. Із порівняння топології експонуючого світлового поля, яка в нашому експерименті візуалізується у вигляді профілю рельєфу поверхні (рис.5, *a, в*), з топологією золотого осаду (рис.5, *б, г*) можна зробити висновок, що золоті острівці формуються виключно в областях максимальної інтенсивності світла, які відповідають максимальній напруженості локального поля захопленого заряду в області поверхні. Електричне поле із значним градієнтом напруженості локалізовано поблизу поверхні темплату, тобто, розташоване в області електричного заряду, захопленого у фотопровідній плівці під час експозиції світловим полем. Показано, що в області лунок, де інтенсивність експонуючого світлового поля має мінімум і захоплений заряд не утворився, золоті кластери не осаджуються (рис.5, *б, г*). Отримані плівки мають товщину ~ 100 нм, що свідчить про острівцевий характер структури золотих плівок.

Механізмом упорядкування Au під час термічного напилення в вакуумі на поверхню темплату є транспорт заряджених або поляризованих нанооб'єктів та фазоутворення на поверхні в неоднорідному електричному полі $E=100$ МВ/м. Транспорт атомів та

кластерів золота у локальному електричному полі поблизу поверхні створює електрокінетичний ефект. Виникнення у атомів золота дипольних моментів та відповідних сил, які втягують атоми та наночастинки в області градієнта електричного поля темплату під час напилення, призводить до транспорту атомів золота до областей поверхні, де локалізовано заряд, в яких і відбуваються явища формування твердої фази із пари.

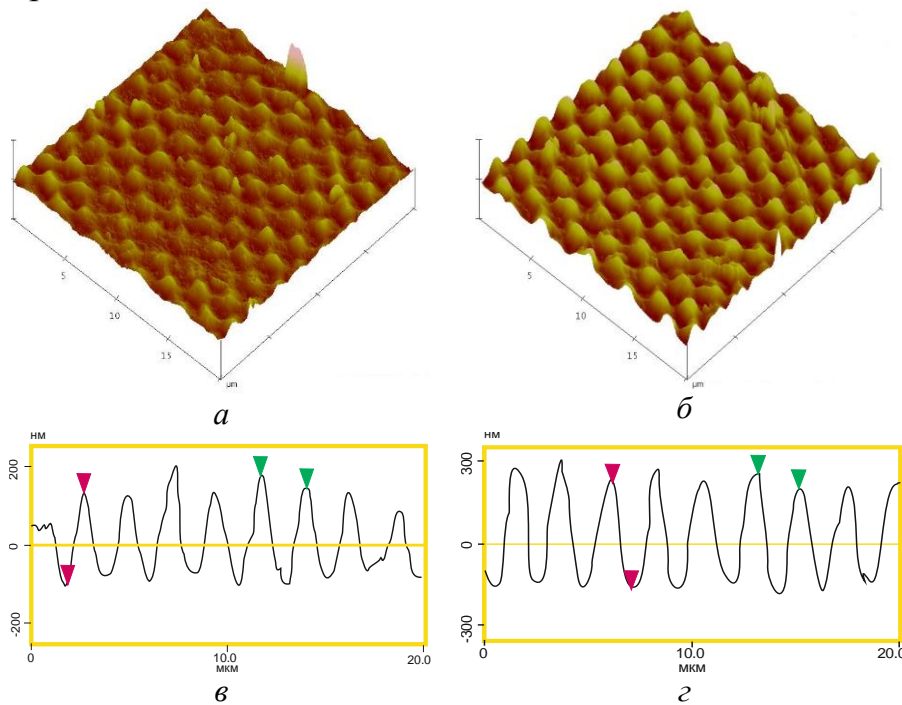


Рис. 5. Тривимірне зображення рельєфу поверхні плівки, одержане методом АСМ: *а, в* – рельєф полімерної плівки після запису голограми, *б, г* – рельєф поверхні після нанесення золота на полімерну плівку *а*. Масштаб горизонтальний 5 мкм/поділку, вертикальний 1000 нм/поділку

Густина енергії електростатичного поля описаного електрету становить біля $1 \cdot 10^5 \text{ Дж/м}^3$, що суттєво більше kT . Отже, реалізований процес має значний енергетичний потенціал. Направлений транспорт поляризованих частинок золота відбувається у напрямку градієнта електричного поля E . Розміри та об'єм осаджених нанокластерів золота визначаються інтенсивністю та часом конденсованого на поверхні електретного темплату молекулярного пучка. Це забезпечує суттєву селективність фазоутворення на поверхні темплату. В наведеному експерименті об'єм та розміри осаджених золотих нанокластерів визначалися кількістю конденсованого на поверхні темплату золота, яке може варіюватися в межах від адсорбованого шару до кількох мікронів. Найменший період сформованої голографічним методом структури становить чверть довжини хвилі при зустрічному розповсюдженні лазерних променів.

За допомогою трипроменевої оптичної схеми у темплатах формується двовимірний гексагональний періодичний метал-діелектричний структур (рис. 6, *а-б*) із складною морфологією. Хвильовидні та плазмонні резонанси спостерігаються при збудженні в умовах неповного внутрішнього відбиття. Дослідження спектрально-кутових залежностей порушення неповного внутрішнього відбиття у виготовлених темплатним методом періодичних 2D структурах виявило ряд резонансів і дозволяє оцінити дисперсійні залежності поверхневих збуджень (рис. 6). Отже, результати (рис. 6, *а*) можна інтерпретувати як спостереження заборонених зон для розповсюдження електромагнітної хвилі у двовимірній періодичній діелектричній структурі. При зміні кута падіння світла на зразок змінюється проекція хвильового вектору електромагнітної хвилі на площину плівки. За певних значень кута випромінювання не може розповсюджуватися у фотонному кристалі, тому що проекція хвильового вектора потрапляє у заборонену зону. Зонна структура двовимірного фотонного кристалу з

гексагональною симетрією є досить складною для вищих зон навіть у наближенні пустої ґратки. З огляду на співвідношення період структури/довжина хвилі 1,6 в експерименті можуть існувати численні резонанси, що відповідають розповсюдженню збуджень в різних напрямках.

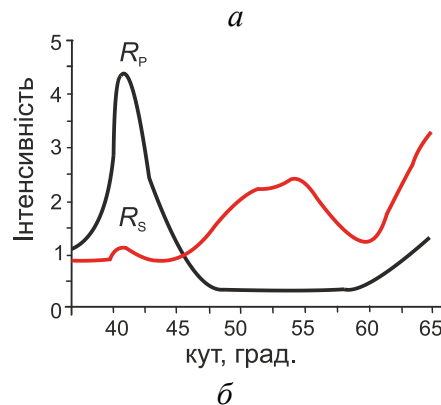
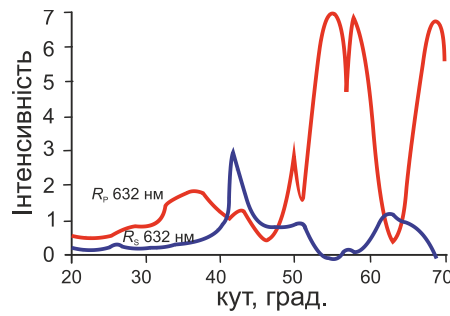
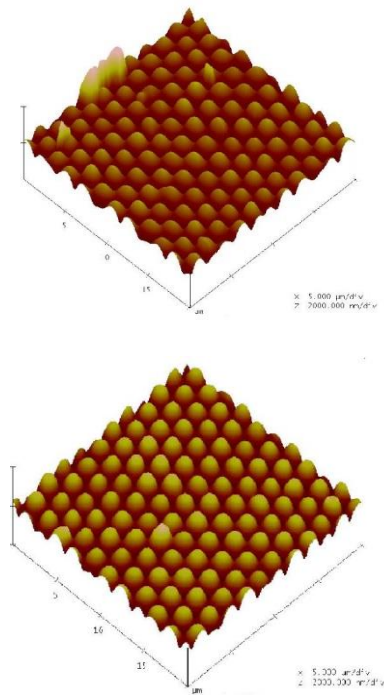


Рис. 6. Кутові залежності інтенсивності відбитого світла, виміряні за конфігурацією Кречмана при збудженні випромінюванням He-Ne лазера: *a* – відбиття для періодичної діелектричної структури $n=1,6$, період 2 мкм, 450 нм, *б* – відбиття для метал-діелектричної періодичної острівцевої структури з Au нанокластерами період 2 мкм

Збудження широкого спектру плазмонних та хвильоводних мод спостерігається на упорядкованих золотих острівцевих періодичних структурах (рис. 6, *б*). Типова ширина плазмонного резонансу на поверхні гладкої плівки золота становить $2\div 5^\circ$ при спостереженні на довжині хвилі 632 нм. Наведені на рис. 6, *б* кутові залежності інтенсивності відбитого світла свідчать про існування численних резонансів, що перекриваються між собою, утворюючи широку смугу поверхневих збуджень в діапазоні $47\div 65^\circ$. Пов'язано це із полегшенням умов узгодження хвильових векторів електромагнітної хвилі та плазмонів на періодично структурованій поверхні за рахунок Бреґівського відбиття. Для поверхневих складових квазіімпульсів фотону та плазмону виконується закон збереження квазіімпульсу у вигляді:

$$\mathbf{k}_{\phi\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel} + N\mathbf{q},$$

де $\mathbf{k}_{\phi\parallel}$ – поверхнева складова квазіімпульсу фотону, \mathbf{k}_{\parallel} – поверхнева складова квазіімпульсу плазмону, \mathbf{q} – поверхневий Бреґівський вектор, N – ціле число.

В даному випадку ґратка має вісь симетрії шостого порядку, що суттєво розширює набір бреґівських векторів. При зміні кута введення світла відбувається перерозподіл енергії між модами із близькими хвильовими векторами, але умови резонансу для системи в цілому зберігаються в широкому діапазоні хвильових векторів, на відміну від резонансу у тонкій гладкій плівці золота. Створений об'єкт являє собою двовимірну структуру з плазмон-поляритонними властивостями із гексагональною ґраткою. Дефекти подібних структур обмежують розповсюдження резонансних мод для певних хвильових векторів. За відповідних умов збудження широка полоса резонансів (рис. 6, *б*) не буде спостерігатися через розсіяння деяких збуджень на дефекті. У випадку бездефектної структури резонанс для *s*-поляризованого світла не виявляється. Аналогічний характер збудження тієї ж структури спостерігається для випромінювання 1150 нм.

Таким чином, ефективним способом виготовлення електретних темплатів з високою роздільною здатністю є електрофотографічний метод, а середовищем темплату для

формування електростатичних полів заданої топології є плівки на основі аморфних молекулярних напівпровідників (поли-*N*-вінілкарбазол (ПВК)). Для збільшення fotocутливості вони допуються акцепторними органічними та неорганічними напівпровідниковими сполуками, що виготовлені осадженням з газової фази. Допування ПВК донорно-акцепторними сполуками, зокрема CdSe, призводить до збільшення значень фотоіндукованого заряду. Створено адаптивну систему реєстрації оптичної інформації у реальному часі, яка відрізняється від існуючих тим, що контроль реєстрації інформації відбувається за допомогою фіксації зміни поверхневого потенціалу при нагріванні АМН. Наведено принцип роботи й основні етапи реєстрації оптичної інформації.

Традиційний метод нанесення АМН з розчину має деякі недоліки: необхідний контроль плинності розчину, температури та вологості. Важко забезпечити отримання плівок з рівномірною товщиною. Це потребує використання сейсмічно-стійкого обладнання. Метод напилення АМН розглянуто у IV розділі.

У четвертому розділі “Ефекти просторово-селективного фазоутворення під час конденсації золота на вільній поверхні електричного темплату”. У розділі обговорюються механізми зародкоутворення та проаналізовано процес дифузійного транспорту золота в неоднорідному електричному полі темплату при формуванні нанокompозиту золото-полі-*N*-вінілкарбазол конденсацією у вакуумі. Осадження проводили з декількох джерел на модифікованій вакуумній установці ВУП-5М під керуванням розробленої автором комп'ютеризованої системи. Аналізувались плівки ПВК, CdSe, гетероструктури CdSe-ПВК, нанокompозиту CdSe-ПВК та композити золото-ПВК. Останньому було приділено значну увагу. З'ясовано відмінність у формуванні структури композиту Au-ПВК в областях сильного та слабого локального полів. Вона обумовлюється процесами самоорганізації осаду наночастинок золота під дією електричного поля. Механізми селективного осаду можуть бути ідентифіковані шляхом аналізу розподілення нанокластерів золота за розмірами і залежністю критичного зародка золота від величини електричного поля поблизу поверхні нанокompозиту. Показано, що електричне поле темплату не тільки знижує бар'єр зародкоутворення, а також здатне впливати на процеси транспорту в адсорбованому шарі наночастинок золота. Енергія взаємодії золотих атомів і нанокластерів із поверхнею АМН не перевищує десяті долі електронвольта, тому поле АМН суттєво впливає на процеси транспорту в адсорбованому шарі, у якому відбувається формування модульованим полем нанокластерної структури композиту.

Осадження нанокompозиту золото-ПВК із газової фази має свої специфічні особливості. Температура плавлення та випаровування золота становить біля 1100 °С, тоді як температура розм'якшення матриці ПВК не перевищує 150 °С. Отже, атоми золота мають надлишкову енергію, яка виділяється у процесі конденсації і може поглинатися тільки матрицею ПВК. Карбазол переноситься у газовій фазі у вигляді олігомерів-радикалів, які після конденсації здатні дещо нарощувати довжину ланцюга у результаті полімеризації. Нанокластери золота можуть виступати каталізатором цього процесу та, постачаючи надлишок своєї енергії матриці, створювати додаткові умови для рухливості ланцюгів полімеру, необхідної для полімеризації. Карбазол має розгалужену систему π -електронів та є досить поляризованою сполукою.

Отже, умова утворення критичного зародка золота на поверхні АМН значно відрізняється від утворення на склі або на поверхні іншого полімеру. На рис. 7 наведені ПЕМ зображення плівок нанокompозиту золото-ПВК товщиною 60 нм. Наведені спектри поглинання (рис. 8) свідчать, що гетероструктура та плівка нанокompозиту CdSe-ПВК

поглинають світло як в ультрафіолетовій, так і у видимій області спектру. Такі системи можуть бути використані як світлочутливі матеріали та композити для фотоелектричних перетворювачів у ближній ультрафіолетовій та видимій областях спектру.

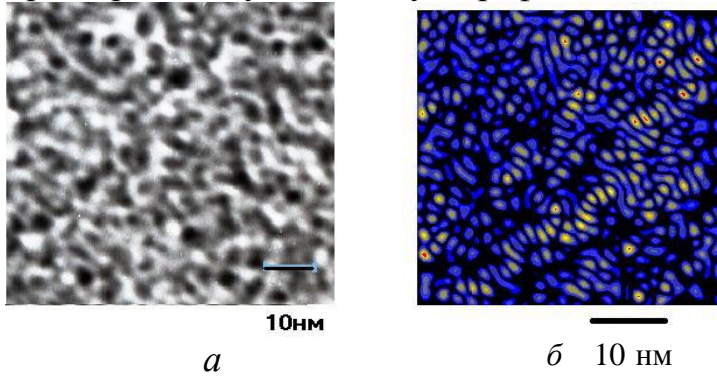


Рис. 7. ПЕМ зображення однієї ділянки плівки нанокompозиту Au-ПВК товщиною 60 нм, нанесеної на скляну підкладку. Кут спрямування електронного променя: *a* – нормально до поверхні, *б* – під кутом 37° до нормалі. Золоті нанокластери зображені темними плямами

низькомолекулярної фази. ІЧ спектри поглинання (рис. 9) свідчать про наявність характерних смуг карбазолу $650\div 1650\text{ см}^{-1}$ з інтенсивним коливанням, 722 см^{-1} (деформаційні коливання ароматичних кілець), 1220 см^{-1} (пласкі коливання групи СН) (ароматичних кілець), 1230 см^{-1} (СН – коливання), 1450 см^{-1} (не симетричні коливання карбазолу). Це свідчить, що режим наплення плівок композиту золото-ПВК з іонізацією на пари електричним пучком є достатнім.

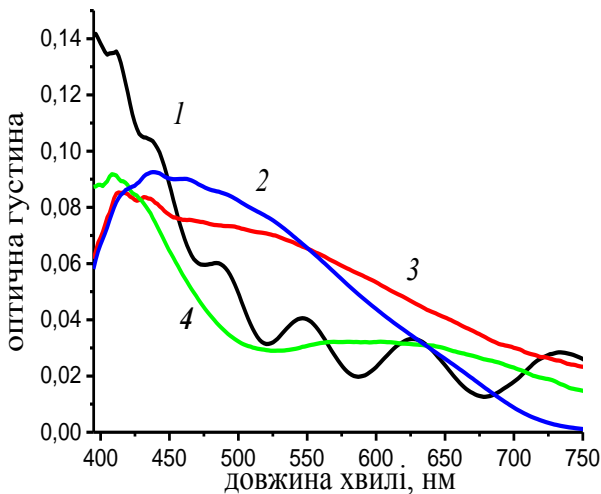


Рис. 8. Спектри поглинання гетероструктур та композитів ПВК: 1 – осаджена плівка, 2 – CdSe, 3 – гетероструктура CdSe-ПВК, 4 – композит CdSe-ПВК

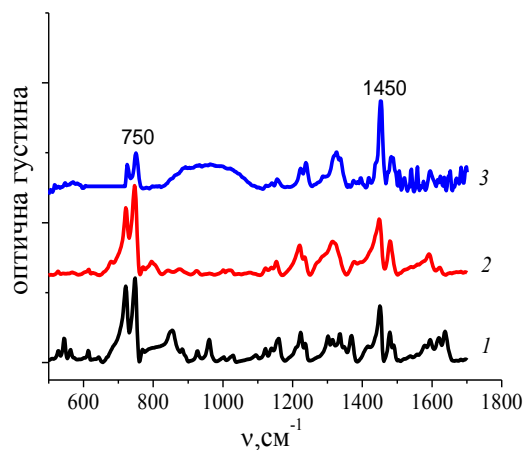


Рис. 9. Спектри ІЧ поглинання плівки нанокompозиту золото-ПВК-24 мас. % в діапазоні: $500\div 1700\text{ см}^{-1}$: 1 – моно ПВК, 2 – ПВК (олігомер), 3 – ІПВК (опромінення пари електронним пучком)

Як зазначалось вище, золото селективно адсорбується на вільній поверхні АМН. Розглянемо механізми такого явища. Плівки нанокompозитів золото-ПВК товщиною $50\div 150\text{ нм}$ отримували одночасним осадженням із газової фази. Золото випаровувалось терморезистивним методом з танталового човника. Вміст золота у плівках в процесі вирощування оцінювали шляхом вимірювання потоку маси за допомогою кварцового резонатора. Вплив вмісту золота у нанокompозитах золото-ПВК на спектри поглинання вивчали у плівках, осаджених на поверхню скляних підкладок. Спектри поглинання

тонких плівок нанокompatитів золото-ПВК реєстрували на спектрофотометрі Unico (рис. 10). Форма спектрів суттєво залежить від вмісту золота. Плівки ПВК мали край поглинання 3,1÷3,2 еВ. Поглинання в області 1,1÷3,1 еВ типове для нанокластерів золота, що взаємодіють ближніми полями. Яскраво виражений максимум поглинання 2,05 еВ може бути характерним для плазмону в тонких металевих плівках, а також для нанокластерів золота у вигляді сфероїдів. Еволюція спектрів поглинання (рис. 10) пояснюється збільшенням відстані між нанокластерами золота, ослабленням колективних плазмонних коливань і проявом слабо взаємодіючих локальних плазмонних коливань на нанокластерах золота різного розміру.

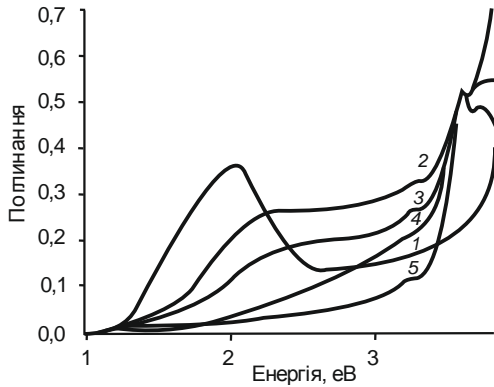


Рис. 10. Спектри поглинання тонких плівок нанокompatитів золото-ПВК із вмістом золота (по масі): 1 – 82%, 2 – 78%, 3 – 74%, 4 – 64%, 5 – 27% нормовані на поглинання карбазолу

Відомо, що якісна зміна плазмонного резонансу виникає, коли середня відстань між нанокластерами золота зменшується і стає співмірною з їх середнім діаметром. За допомогою мікроскопу JEM-1230

(JEOL) з роздільною здатністю 0,5 нм досліджена нанокластерна структура композитної плівки золото-ПВК (24 мас. % металу) товщиною близько 40 нм (рис. 11). Нанокластери мають форму, близьку до сферичної (рис. 7) з розміром приблизно 5 нм. Топологія осаду Au визначається топологією електричного поля в області поверхні АМН. У електретних темплатів із захопленим на глибокі пастки зарядом, темплатів з рельєфом поверхні та темплатів із модульованим поверхневим зарядом, конденсація золота відбувається на гребнях рельєфу. Кінетика формування об'ємного заряду в плівці аморфного молекулярного нанокompatитного фотопровідника в електрофотографічному процесі наведена на рис. 2 (розділ 3). Після селективного зародкоутворення та подальшої кристалізації золота до утворення суцільної плівки електричне поле у дальній зоні стає однорідним. Тому селективний транспорт пари до осаджених нанокластерів золота припиняється. При цьому електричне поле у ближній зоні залишається значним. Подальший ріст металевих осадів може відбуватися у результаті однорідного масопереносу атомів по поверхні темплату і росту металевих осадів за рахунок селективної кристалізації пари на поверхні раніше утворених металевих нанокластерів, оскільки конденсація золота на вільній поверхні АМН при невеликих перенасиченнях пари є енергетично не вигідним процесом порівняно з осадом атомів золота на кластер золота. Це забезпечує селективну конденсацію на поверхні темплату досить товстих металевих осадів (~150 нм). Стадія зародкоутворення аналізувалась за допомогою розгляду розподілу нанокластерів золота за розмірами і залежністю розмірів критичного зародка золота від величини електричного поля. Перший і останній механізми вивчені шляхом аналізу росту композита в області просторових неоднорідностей, розташованих поблизу поверхні.

На рис. 11, а, б наведено розподіл та відстань золотих нанокластерів у ПВК. Розподіл золотих нанокластерів за розмірами має поріг ~2 нм. Це добре відповідає розміру критичного зародка золота, що утворюється за механізмом пар–рідина–кристал у процесі напилення тільки фракції золота. Аналіз розподілу оптичної густини на ПЕМ-зображеннях (рис. 7) свідчить про те, що агрегація золотих нанокластерів є суттєвою особливістю композитної плівки золото-ПВК. Відстань між нанокластерами в агрегатах

лежить в інтервалі 2–5 нм з найімовірнішим значенням 4 нм (рис. 11,б), тобто менше розміру середньостатистичного нанокластера (рис. 11, а). Оцінено радіус критичного зародка $R_{j,кр}$ за допомогою термодинамічної теорії зародкоутворення:

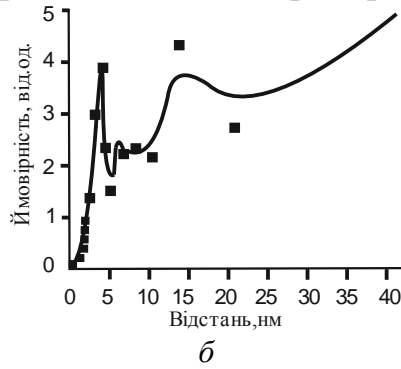
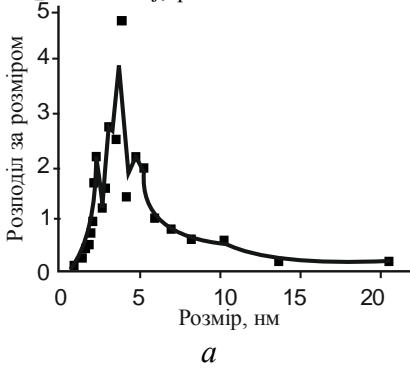


Рис.11. Розподіл та відстань золотих нанокластерів за розмірами композитної плівки золото-ПВК 24% (мас. металу): *a* – топологія просторового розташування агрегатів із золотих нанокластерів, *б* – функція розподілу відстаней у цих агрегатах

$$R_{j,кр} = \frac{2\Omega \cdot \gamma}{\Delta\mu}, \quad (1)$$

де γ – енергія поверхневого натягу, Ω – молярний об'єм,

$$j_{кр} = 32\pi\Omega^2 \left(\frac{\gamma}{\Delta\mu} \right)^3 / 3 \quad -$$

кількість атомів у критичному зародку,

$\Delta\mu = \Delta H_{суб/пл} M(T_0 - T) / (T_0 / N_A)$ – зміна електрохімічного потенціалу (на один атом), $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро.

В таблиці 1 наведено розрахунки $R_{j,кр}$ для двох випадків: система пара–тверде тіло та система пара–рідина.

Таблиця 1. Розмір критичного зародка для різних механізмів зародкоутворення

Тип фазового переходу	Питома теплота переходу	Дж/г	Температура другої фази, Т К	$d_{кр} = 2R_{j,кр}$, нм
пара-тверде тіло	$\Delta H_{субл}$	1873	293	0,02
пара-рідина	$\Delta H_{пл}$	64	1050	1,7

Про деякі властивості нанокластерів можна дізнатися, обравши частку атомів нанокластера, які знаходяться на поверхні:

$$j = \frac{4}{3}\pi \frac{R^3}{\Omega}, \quad (2)$$

де $R=d/2$ – радіус нанокластера, $j_s = 4\pi R^2 / 4R_{Au}^2$ – кількість атомів на поверхні нанокластера, R_{Au} – радіус атома золота; $\eta = \frac{j_s}{j_i} = \frac{j_s / j}{1 - j_s / j}$ – співвідношення кількості поверхневих атомів до кількості атомів всередині нанокластера, $j_i = j - j_s$ – кількість атомів золота всередині нанокластера.

Отже, термодинамічна теорія зародкоутворення показує, що для фазового переходу пара–тверде тіло значення критичного радіусу зародка становить 0,02 нм, для фазового переходу пара–рідина – 1,7 нм. Це добре відповідає експериментально отриманим значенням розмірів зародків 2 нм (рис.11,а). Тому можна зробити висновок, що процес зародкоутворення при осадженні іде саме за механізмом пара–рідина–кристал. Також проведений аналіз процесів фазоутворення у нанокompозиті золото-ПВК показав, що поверхневі атоми нанокластера складають суттєву частку від кількості атомів всередині нанокластера. Поверхневі атоми мають некомпенсовані зв'язки, що робить нанокластери хімічно та каталітично активними. Зокрема, вони виступають у якості каталізаторів полімеризації олігомерів карбазолу. Нанокластер золота після конденсації із газової фази знаходиться у рідкому стані. Це призводить до декількох важливих наслідків, що стосуються механізмів росту, переміщення по поверхні та утворення скупчень нанокластерів (агрегації). Механізм агрегації нанокластерів золота полягає у русі рідких нанокластерів під дією електростатичних сил у полі іонів. Такі іони присутні

у продуктах випаровування компонентів нанокompозиту із катодного електронного випаровувача. Золотий зародок, що утворився на підкладці, залишається рідким впродовж досить великого часу, віддаючи енергію оточуючій матриці та підкладці. Для визначення механізмів міграції нанокластерів під дією електростатичного поля оцінимо радіус кулонівської ями – максимальної відстані, на якій поле впливатиме на рух нанокластера.

Радіус кулонівської ями знаходиться з критерієм

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} = kT \quad (3)$$

тобто

$$r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT}, \quad (4)$$

де T – температура АМН матриці, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ – діелектрична проникність вакууму, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл, $\epsilon = 1.69$ – відносна діелектрична проникність карбазолу, $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана.

Тоді, отримаємо $r = 19,7$ нм. Можна зробити висновок, що нанокластери починають рухатись під дією поля додатнього іона, коли опиняються на відстані менше 20 нм від нього. Таким чином нанокластери, поляризовані у зовнішньому електричному полі, можуть скупчуватися навколо локалізованих зарядів. Однойменно заряджені металеві кластери відштовхуються. Оскільки новоутворений нанокластер існує у рідкому стані, він може вільно рухатись по поверхні та у приповерхневому шарі нанокompозиту. Цей шар росте у результаті співконденсації з декількох джерел, поки не перейде у тверду фазу. Оскільки температура рідкого нанокластера становить близько 1323 К (температура плавлення золота у вигляді нанокластера), а температура розм'якшення матриці – близько 390 К, то нанокластер проплавляє собі шлях вглиб полімерної матриці, поки не віддасть надлишкову енергію.

Знайдемо шлях, який може пройти у матриці нанокластер до охолодження. Запишемо рівняння теплового балансу для системи золото-ПВК:

$$\lambda m_1 + c_1 m_1 \Delta T = c_2 (\rho_2 d \pi r^2) \Delta T. \quad (5)$$

Тут враховано, що теплота, яка виділяється при переході нанокластера з пари у рідкий стан при його охолодженні, іде на нагрівання полімерної матриці. Це призводить до її розм'якшення. Якщо враховувати, що нанокластер проплавляє у матриці тунель циліндричної форми, який має діаметр такий самий, як у нанокластера, то довжина цього тунелю дорівнюватиме:

$$d = \frac{\lambda m_1 + c_1 m_1 \Delta T}{c_2 \rho_2 \pi r^2 \Delta T}. \quad (6)$$

Проведемо оцінки для нанокластера діаметром 5 нм ($r = 2,5$ нм).

Маса такого нанокластера дорівнюватиме $m_1 = \rho_1 \frac{4}{3} \pi r^3 = 2.18 \cdot 10^{-18}$ г, де $\rho_1 = 19,3$ г/см³ – густина золота. Підставляємо у рівняння теплового балансу (5) параметри, характерні для даних матеріалів: $\lambda = 64,4$ Дж/г – теплота плавлення золота, $c_1 = 0,13$ Дж/(г·К) – теплоємність золота, $c_2 = 1,04$ Дж/(г·К) – теплоємність та $\rho_2 = 0,67$ г/см³ – густина ПВК.

Також врахуємо, що охолодження відбувається з 1050 К до 390 К. Тоді шлях, який пройде нанокластер у матриці, дорівнюватиме 30 нм. При товщині плівки 40÷100 нм це досить вагома величина для формування наноструктури композиту золото-ПВК.

Також оцінимо, яку кількість золота вбере в себе нанокластер, пройшовши такий шлях. Об'єм золота, який міститься на цьому шляху в композиті: $V_{Au} = \eta d\pi r^2$, де η – об'ємна доля золота у зразку, яка складає від 6 до 30 % (залежно від умов вирощування зразка).

Таким чином, нанокластер діаметром 5 нм, пройшовши шлях приблизно 30 нм, збільшить свій діаметр до таких значень: 6,1 нм – для вмісту золота 6 %; 8,5 нм – для вмісту золота 30 %. Звідси видно, що механізм росту нанокластерів за рахунок приєднання нерухомих атомів золота до нанокластера, що дрейфує, не є домінуючим. Основним механізмом росту є дифузійний дрейф окремих атомів золота по поверхні та їх приєднання до вже існуючих нанокластерів. Механізмом агрегації нанокластерів золота є їх дрейф крізь матрицю під дією електростатичних взаємодій.

Нанокластери золота у ПВК несуть електричний заряд, час релаксації якого становить кілька діб, оскільки ПВК має діелектричні властивості за відсутності світла. Рухаючись, нанокластери притягуються до локалізованих іонів матриці АМН та агрегують. Таким чином, регулюючи концентрацію і розташування заряджених домішок, змінюючи структуру електростатичних полів можна контролювати розташування нанокластерів та їх агрегатів у АМН. При цьому електретний темплат можна розглядати як інструмент для 3D конструювання нанокластерних систем.

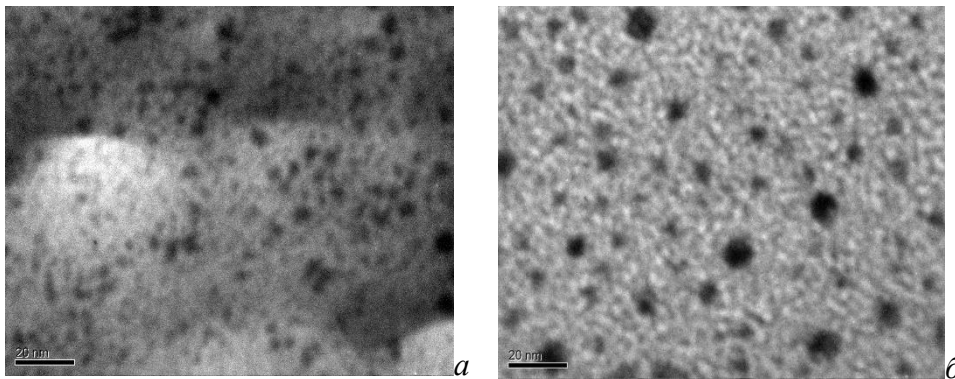


Рис. 12. ПЕМ зображення плівок нанокompозиту (золото-ПВК): *a* – на поверхні тонкого роздільного шару KBr в неоднорідному електричному полі темплату, *б* – на свіжому сколі кристалу KBr

На рис. 12 наведено зображення за допомогою ПЕМ типових зразків плівок нанокompозита золото-ПВК. Напилення шару золота відбувалось на проміжний шар KBr завтовшки біля 40 нм. Це дозволило розглянути особливості процесу організації плівок на поверхні темплату. На зображеннях (рис. 12) золоті нанокластери спостерігаються як темні плями. Видно, що розмір нанокластерів золота у плівці, осадженій на поверхні KBr-ПВК, менший, ніж на сколі кристалу KBr.

Кластери золота, які розташовані на кристалі KBr, мають у просторі змінну густину. Форма кластерів у двох випадках близька до сферичної. Сферична форма нанокластера свідчить про анізотропію процесів зародкоутворення та дифузійного масопереносу під час Оствальдського визрівання нанокластерів. Незначна еліптичність кластерів означає, що вплив сил міжфазної взаємодії на границі золото-ПВК на зародкоутворення нанокластерів золота незначний і зародкоутворення відбувалося не на поверхні, а в об'ємі полімерної матриці. Це пояснюється великим значенням поверхневої енергії золота у порівнянні із відповідною величиною для полімерів.

Статистичні особливості (рис. 13) нанокластерної структури були проаналізовані методом двовимірного Фур'є-аналізу. Їх аналіз показує наступні особливості: нанокластери золота мають форму, близьку до еліпсоїда з ексцентриситетом не більше 1,2; проявляється анізотропія орієнтації нанокластерів у тонких шарах. На рис. 13, *a*?

наведені розміри критичного зародка для різних напрямків обрахунку (рис. 12, *a*), які збігаються між собою з точністю 0,1 нм, тобто не залежать від латеральної анізотропії.

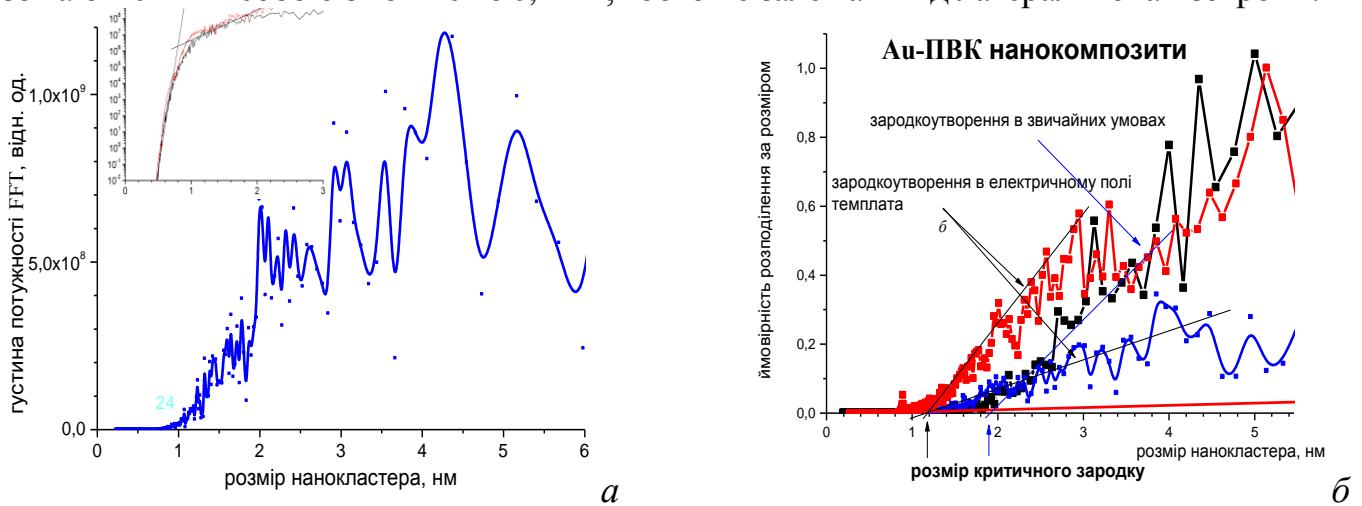


Рис. 13. *a* – розподіл нанокластерів золота за розмірами у композиті Au-ПВК; *б* – розмір критичного зародка Au у нанокompозитах Au-ПВК у різних умовах осадження

Розподіл нанокластерів за розмірами досить широкий з максимумами біля 2 нм, 4,5 нм та 10÷18 нм; для обох об'єктів (рис. 13) характерна присутність чітко виражених порогів в області одиниць нанометрів, тоді як фізична роздільна здатність приладу не більше 0,5 нм.

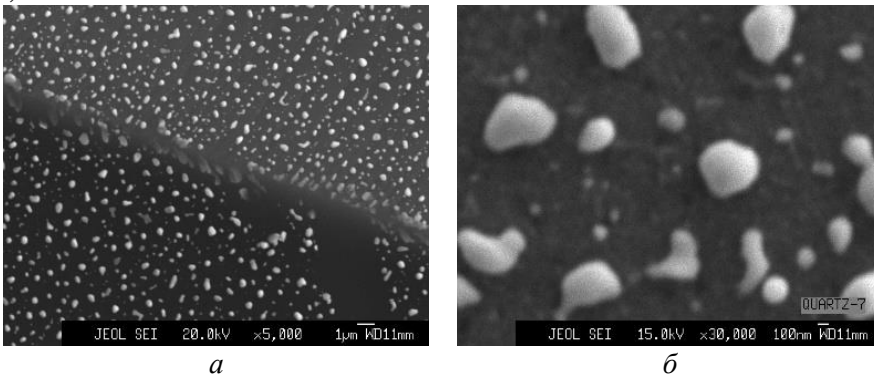


Рис.14. Кластери золота (*a*), (*б*) на поверхні кварцової підкладки

наведено зображення золотих нанокрапель з типовим розміром 50÷300 нм та середньою відстанню 300÷900 нм.

Проведено оцінку впливу електричного поля темплату на фазоутворення у нанокompозитах золото-ПВК. Плівку нанокompозиту золото-ПВК із вмістом золота близько 70 мас.% завтовшки 50 нм виростили на поверхні темплату з попередньо створеним впорядкованим об'ємним зарядом. На плівці композиту спостерігали яскраво виражену дифракцію світла (рис. 15). Отже, дифракція світла (рис. 15) визначається упорядкуванням шару золота внутрішнім полем об'ємного заряду темплату. Симетрія дифракційної картини відповідає симетрії світлового поля, у якому здійснювали створення об'ємного заряду темплату. Дифракцію світла на організованому темплаті без золота зареєструвати не вдалося. Проаналізовано механізми зародкоутворення наночастинок золота на поверхні темплату. Перший механізм (електрокінетичний) проявляється при транспорті компонентів газової фази у неоднорідному електричному полі темплату. Другий механізм (агрегація) відбувається за рахунок зростання зародків золота у процесі їх переміщення по поверхні темплату, а третій механізм – за рахунок селективної кристалізації пари на поверхні раніше утворених металевих нанокластерів. Показано вплив електричних полів АМН на розмір критичного зародка золота та

На зображенні, наведеному на рис. 14, *a*, видно зародки золота, організовані темплатом (верхня частина зображення). Нижня частина зображення характеризує неупорядковану структуру наночастинок золота, які напilenі на кварцеву підкладку. На рис 14, *б*

відстань між ними, що впливає на просторову роздільну здатність темплату. Оптичними дифракційними методами експериментально показано, що упорядкування нанокмпозиту на поверхні темплату відповідає структурі світлового поля.

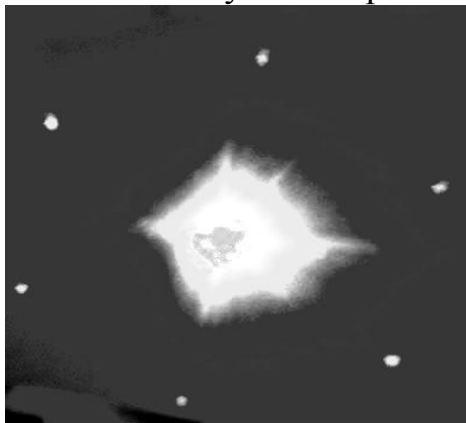


Рис. 15. Розподіл інтенсивності лазерного випромінювання 632 нм, дифрагованого на тонкій золотій (70 % Au) плівці (50 нм), вирощеній на поверхні електростатичного темплату (ПВК), що був організований світловим полем тригональної симетрії з періодом близько 2 мкм

Селективне осадження металевих нанокластерів у неоднорідному електричному полі на поверхні електретного темплату є важливим явищем для тонких нанокластерних металевих плівок. Таким чином, розроблено технологію осадження з газової фази молекулярних сполук і досліджено їх оптичні властивості. Структурований

темплат на основі АМН може бути використаний при розробці елементів розумного текстилю. Колір «розумного текстилю» має структурний характер, як крила метеликів. Було зроблено тиражування темплату з переводом його у нікель-кобальтову матрицю за допомогою гальванопластики. Матриця використовувалась для створення структури поверхні органічного полімеру шляхом тиснення.

У п'ятому розділі, «Тонкі плівки аморфного вуглецю на міді. Методи отримання, структура та властивості», наведені дослідження оптичних властивостей тонких вуглецевих плівок, отриманих методом термічного напилення на поверхні скляної підкладки та на поверхні тонкого шару міді. Структура отриманих плівок була досліджена за допомогою методів спектроскопії поглинання видимого діапазону та комбінаційного розсіювання (КР). КР є методом структурно-групового аналізу матеріалів, що дозволяє отримувати інформацію про особливості міжатомних зв'язків.

Методом вакуумного напилення на поліровані скляні підкладки були нанесені тонкі плівки міді та аморфного вуглецю. Плівки вуглецю мають складну кластерну, мезоскопічну структуру, утворену двома вбудованими одна в одну фазами – алмазоподібною структурою з sp^3 -типом гібридизації атомів вуглецю та тетрагональною з шириною забороненої зони 4 еВ.

Ідентифікація оптичних резонансів металевих плівок на скляній підкладці. Спектри поглинання скляної підкладки та мідних плівок на підкладці були отримані на спектрометрі Shimadzu UV-2401PC. Спектри КР зразків вимірювались за допомогою спектрометра Renishaw InVia Raman Microscope, при двох значеннях довжини хвилі збудження 633 і 785 нм з аналізом частотного критерію розсіювання випромінювання. Спектри поглинання та КР скляних підкладок наведені на рис.16. Спектр поглинання (рис.16, а) показав, що скло cat.no.7102 має смугу з максимумом поглинання близько 5 еВ. Спектральна залежність показника поглинання на низькоенергетичному крилі цієї смуги описується експоненціальною залежністю від енергії квантів (правило Урбаха). Такий хід спектра краю фундаментального поглинання справедливий для аморфних речовин і зобов'язаний статичній варіації довжин і кутів зв'язків, флуктуацій потенціалу поля матриці скла. Край смуги поглинання знаходиться в області 350 нм, що відповідає величині забороненої зони і дорівнює 3,5 еВ. Реєстрація спектрів КР (рис. 16, б) відбувається в двох режимах: збудженим світлом ($I_{зб\ddot{u}дж.}=5,0$ кВт/см²) з довжиною хвилі 633 нм (1,96 еВ) і збуджуючим світлом ($I_{зб\ddot{u}дж.}=7,5$ кВт/см²) з довжиною хвилі 785 нм

(1,6 eВ). Спектри характеризуються низкою особливостей, мають різну форму, залежать від довжини хвилі збуджуючого світла. Спектр ($I_{\text{збудж.}} \lambda=785 \text{ нм}$) являє собою сукупність широких контурів з неявно вираженими максимумами.

Він не має вузьких піків, які, як правило, відповідають мікродомішкам скляної матриці. Амплітуда сигналу розсіювання при збудженні світла з довжиною хвилі 633 нм менше, ніж з $\lambda=785 \text{ нм}$. Спектр показує монотонне збільшення сигналу у високоенергетичній області, що підтверджується наявністю глибоких дефектних рівнів. При збільшенні інтенсивності збуджуючого світла у 10 разів величина сигналу збільшується у 2 рази. Така залежність сигналу розсіювання не типова для спонтанного і вимушеного КР і свідчить про рекомбінаційну люмінесценцію скла під дією збуджуючого світла КР. В цьому випадку при збудженні у склі іонізуються певні центри, в процесі чого утворюються дві різнойменно заряджені і незалежні одна від одної частинки. Випромінювання відбувається при їх рекомбінації і характеризується значним стоксовим зрушенням.

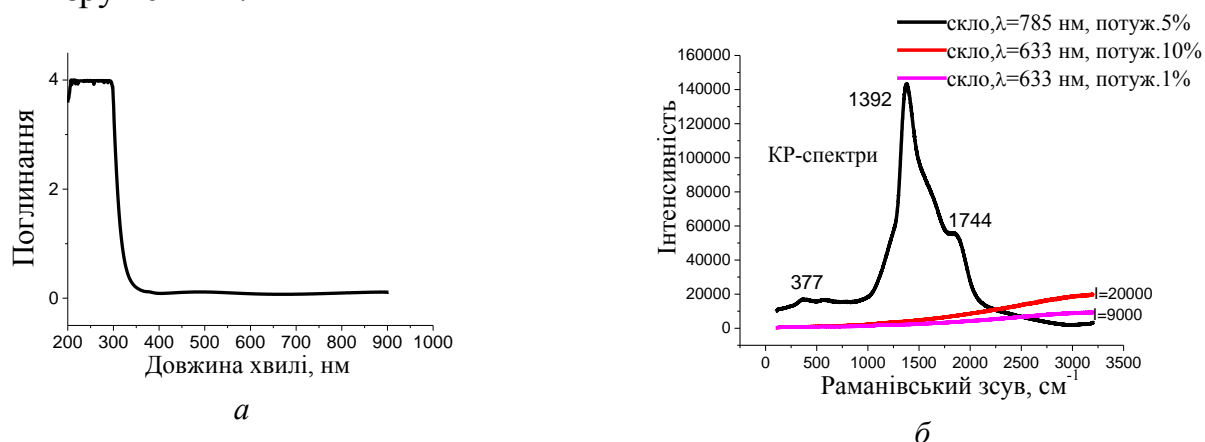


Рис. 16. Скло (cat.no.7102, CHINA); *a* – спектр поглинання; *б* – спектр КР при різних довжинах хвиль збуджуючого світла. Потужність випромінювання лазера (633,785 нм) 100 мВт і 300 мВт

На рис.17,*а* наведені спектри поглинання об'ємної міді з характерною смугою 582 нм. На рис.17,*б* наведені спектри поглинання плівок міді з опором ($1 \div 40 \cdot 10^6 \text{ Ом}$), які були напилені на скляну підкладку при $T=300 \text{ К}$. Плівки з великим опором мають менше поглинання. В спектрах можна виділити характерні для мідних плівок смуги поглинання (мінімальне значення при $\lambda=560 \text{ нм}$), які перестають проявлятися зі збільшенням опору плівок (зі зменшенням товщини плівок). Плівки з опором $7 \div 10 \text{ Ом}$ мають максимум кривої поглинання близько 700 нм, який можна пов'язати з ефектом плазмонного поглинання. Більш тонкі плівки такого максимуму не мають. Оцінка за довгохвильовим порогом поглинання спектральних кривих ($\lambda = 560 \div 570 \text{ нм}$) показує, що оптична ширина забороненої зони речовини плівки дорівнює $E_g = 2,17 \div 2,21 \text{ eВ}$. Це відповідає даним для оксиду міді ($E_g = 2,18 \text{ eВ}$). Вирівнювання спектральних кривих поглинання плівок зі зменшенням їх товщини можна пояснити збільшенням частки оксиду міді в тонких плівках, які знаходяться в атмосферних умовах, оскільки оксид міді в довгохвильовій області ($\lambda = 900 \text{ нм}$) не поглинає світло, а мідь поглинає. Це доповнюється спостереженням 20%-го збільшення опору мідних плівок при напуску повітря в камеру випаровування установки. На рис.17,*в* наведені спектри КР плівки міді з опором 1 Ом, нанесеної на скляну підкладку з температурою $300 \text{ }^\circ\text{C}$ при різних інтенсивностях збуджуючого світла КР. При такому режимі напилення атоми міді проникають в матрицю скла, приєднуються до місткового кисню, стійкого до механічних впливів. У спектрах КР присутня смуга міді (615 нм) і смуга (1340 нм), яка характерна для скляної підкладки.

На рис.17,*з* наведені спектри КР тонких плівок міді з опором 7, 8, 10 Ом, нанесених на скляні підкладки з різною напруженістю ($E = 80, 74, 70$ В/см) поля електронного випаровувача вакуумної установки.

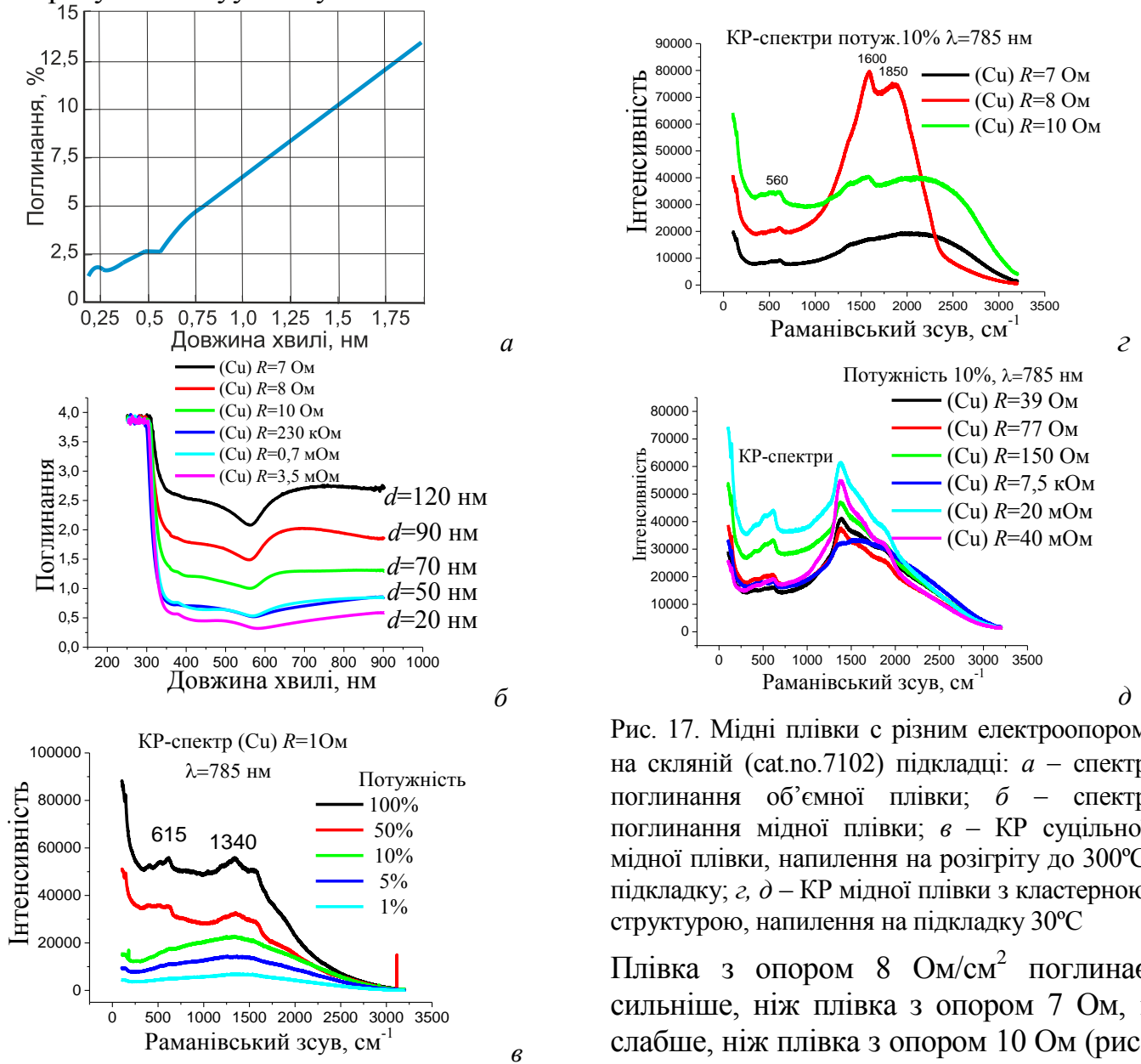


Рис. 17. Мідні плівки з різним електроопором на скляній (cat.no.7102) підкладці: *а* – спектр поглинання об'ємної плівки; *б* – спектр поглинання мідної плівки; *в* – КР суцільної мідної плівки, напилення на розігріту до 300°C підкладку; *д* – КР мідної плівки з кластерною структурою, напилення на підкладку 30°C

Плівка з опором 8 Ом/см² поглинає сильніше, ніж плівка з опором 7 Ом, і слабше, ніж плівка з опором 10 Ом (рис. 17,*б*).

Однак вона має найбільшу інтенсивність КР (рис. 17,*д*) (смуги 1600 cm^{-1} і 1850 cm^{-1}), що свідчить про наявність нелінійних оптичних властивостей, які можуть бути пов'язані з фрактальною структурою агрегатів плівки.

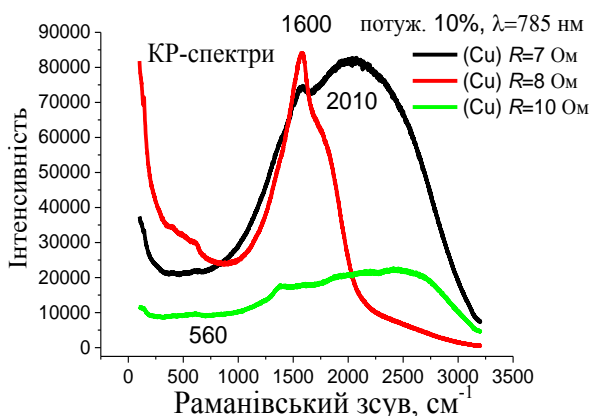


Рис. 18. Спектр КР мідних плівок різного електроопору на скляній підкладці: *а* – при одиарній експозиції, *б* – при подвійній експозиції

Тому оптичне випромінювання індукує електродинамічні взаємодії

Відомо, що фрактальна структура агрегатів призводить до виникнення значних оптичних нелінійностей на частоті поверхневого плазону. В силу локальної анізотропії оточення кожної частинки, властивої фрактальним агрегатам, взаємної компенсації локального

фрактальних частинок, і поблизу частинок-складових фракталу виникають локальні поля в десятки разів вище середнього поля, яке збуджує плазмонні коливання. Це супроводжується появою резонансів електромагнітного поля всередині металевих частинок плівки, перенесенням електронів з частинок металу в матрицю скла, які призводять до збільшення інтенсивності випромінювання. Подібні ефекти спостерігалися в підкладках з мідними шарами з опором кілька $\text{кОм}/\text{см}^2$, хоча інтенсивність спектра КР була менше (рис.17,д). Плівки з різною товщиною мають різний за розміром і формою спектр КР (рис. 17,а,з). В результаті впливу світла КР в об'ємі плівки відбувається зміна спектру КР та структури. Це обумовлено тим, що система підкладка-плівка є нерівноважною внаслідок внутрішніх напружень. За зовнішнього впливу ці напруження релаксують, що призводить до втрати безперервності плівки та до стимуляції процесів рекристалізації. На рис. 18 показано вплив тривалості експозиції на спектри КР резонансних мідних плівок. При вказаних параметрах збуджуючого світла спостерігається значна зміна спектрів КР для різних плівок.

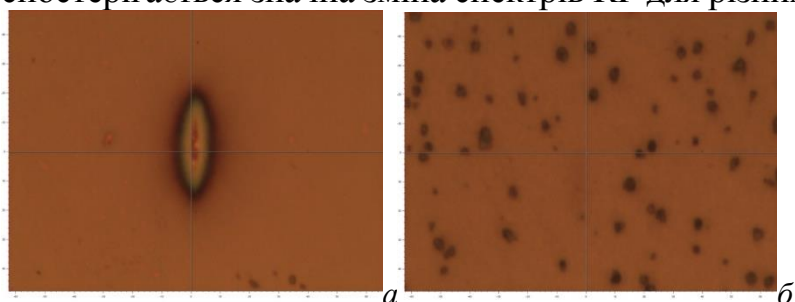


Рис. 19 Поверхня мідної плівки на скляній підкладці після впливу збуджуючого світла КР: а – кластерна плівка з опором 8 Ом, ($P_{\text{exp}}=30$ мВт), б – суцільна плівка з опором 1 Ом/квадрат ($P_{\text{exp}}=300$ мВт), яка напилена на розігріту до 300°C скляну підкладку

На рис. 19 наведено результат однократної дії збуджуючого світла КР на поверхню мідної плівки з суцільною та кластерною структурами, які напилени у різних режимах на скляну підкладку. На рис. 19,а показано, що мідна плівка ($\rho=8$ Ом) під впливом збуджуючого світла КР ($P_{\text{exp}}=30$ мВт) змінює розмір, колір і структуру більшою мірою, ніж розмір апертури світлової плями КР. Вона має велике значення спектру КРУ, що свідчить про резонансні явища і кластерну структуру плівки. З рис.19,б видно, що поверхня мідної плівки ($\rho=1$ Ом) при впливі збуджуючого світла КР ($P_{\text{exp}}=300$ мВт) не змінює розмір, колір і структуру, має невелике значення спектру КР. Вона напилена на скло, розігріте до 300°C , має менший опір (товщина >1 мкм), вище температури склування, знаходиться у рівновазі з підкладкою, має хорошу адгезію і стійка до зовнішнього впливу.

Спектроскопія аморфного вуглецю на скляній підкладці та аморфного вуглецю на тонкому шарі міді. Спектри поглинання вуглецевих плівок, напилених на скляні підкладки при термічному випаровуванні вуглецю, мають виражені піки при довжині хвилі $\lambda=290$ нм для товстих плівок і при $\lambda=330$ нм для більш тонких (рис. 20,б). Зміщення піка поглинання з 100 нм для об'ємних вуглецевих плівок (рис.20,а) до 300 нм для тонких плівок (рис. 20,б) свідчить про збільшення розмірів системи споріднених зв'язків вуглецевого кластера. Пік поглинання з $\lambda=290$ нм, зазвичай, пов'язують з електронними переходами на не зв'язних орбіталях ($\pi-\pi^*$) в молекулах зі спряженими зв'язками, а пік з $\lambda=330$ нм – з переходом вільних електронів ($n-\pi^*$) окремих атомів. Також ці піки поглинання можуть бути викликані порушенням поверхневих плазмонів в агрегатах двовимірних кластерів? з форм-фактором 1/2, 0. На рис. 20,в наведений спектр поглинання плівки (а-С) композита, яка нанесена на підшар міді скляної підкладки. Цей спектр характеризується трьома піками $\lambda = 298, 426, 673$ нм. Крайній лівий пік обумовлений вуглецевою фазою (а-С:Cu) плівки (рис. 20,в). Інші піки спектра пов'язані з різними резонансними явищами в шарах композитної плівки, збільшенням розмірів

кластерів з sp^2 -гібридизації. Можливий прояв ефектів інтеркаляції атомів міді у вуглецевій плівці з перенесенням електронів з мідного підшару у вуглецеву матрицю, з плазмонного резонансу в кластерну структуру композиту (рис. 20, в).

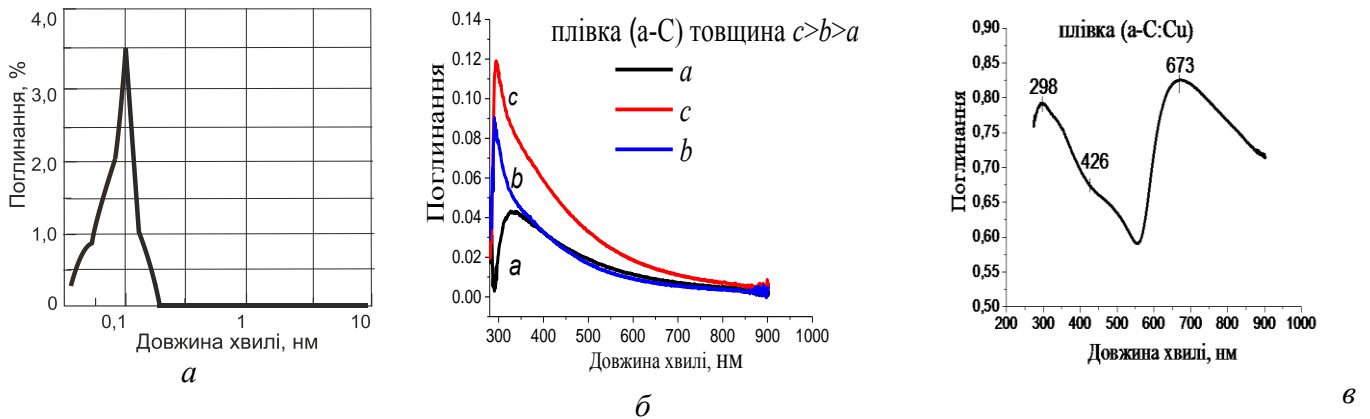


Рис. 20. Спектр поглинання вуглецю на скляній підкладці: *a* – об’ємний вуглець; *б* – плівка (а-С); *в* – плівка (а-С:Cu) з підшаром міді

Плівки вуглецю товщиною до 100 нм мають складну кластерного виду мезоскопічну дструктуру, утворену двома вбудованими одна в одну фазами: з sp^2 - та з sp^3 - типами гібридизації атомів вуглецю. На рис. 21, *a* наведений типовий спектр КР піролітичного вуглецю, що використовувався при електродуговому напilenні, який свідчить про його високу якість. На рис. 21, *б* наведені спектри КР тонких плівок (а-С) різної товщини. Плівки завтовшки 1 мкм не мають фону люмінесценції та мають характерний КР спектр кристалічного вуглецю. Плівки товщиною менше 100 нм мають великий фон люмінесценції та аморфну структуру.

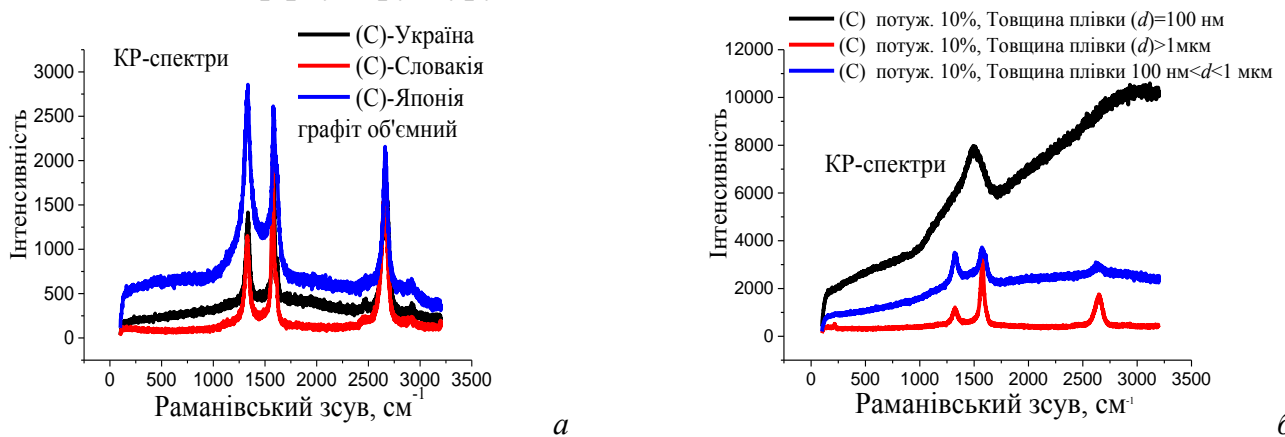


Рис. 21. Типовий спектр КР піролітичного вуглецю: *a* – КР – спектр об’ємного монокристалічного графіту різних типів, *б* – зміна спектру КР плівки(а-С) на підкладках зі скла різної товщини

На рис. 22 показано вплив різних шарів на форму спектрів вуглецевої плівки. Видно, що інтенсивність спектру КР композиту (а-С:Cu) найбільша та відбувається відносно збільшення інтенсивності *G*-смуги коливальної моди. Роль мідного підшару відома і полягає в структуруванні вуглецевих плівок, збільшенні частки фази з sp^2 -гібридизацією та впливу переносу електрона між шарами міді та вуглецю. Це справедливо і для аморфних плівок і викликає зміну форми спектру КР навіть при використанні збуджуючого випромінювання 10%-ої інтенсивності. На рис. 23 показано зміну спектрів плівки (а-С:Cu) ($d > 20$ нм) при багаторазовій експозиції. На рис 23 показано, що після першої експозиції плівки товщиною $d > 20$ нм відбувається значне збільшення інтенсивності сигналу КР, обумовленого структуруванням плівки.

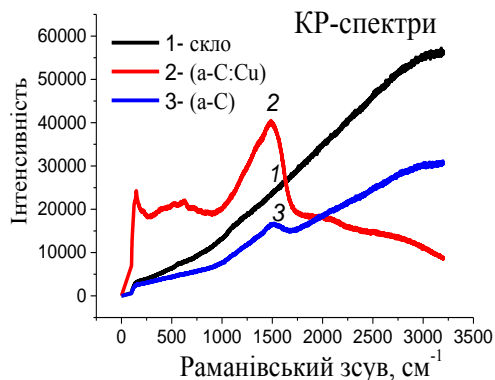


Рис.22. Спектри КР досліджуваних зразків: скляна підкладка (1), тонка плівка (а-С) на скляній підкладці (2), плівка а-С, нанесена на підшар міді (3), $I=10\%$, $d>20$ нм

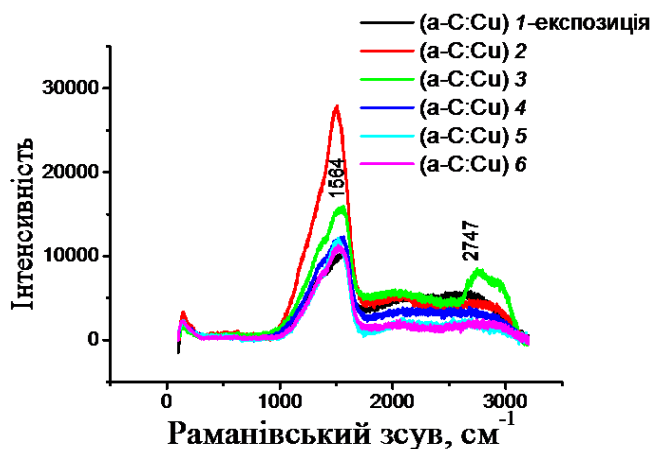


Рис. 23. Спектр КР плівки композита (а-С:Cu) при багаторазовій експозиції з компенсацією фону, $I=10\%$, $\lambda=633$ нм, $d>20$ нм

впливу збудженого випромінювання, що свідчить про фотоіндуковані зміни в структурі плівки композиту не теплового характеру. Це можна пояснити впливом резонансних взаємодій між металевим шаром і шаром (а-С:Cu). Це характеризується збільшенням довжини вільного пробігу фононів, які спотворюють форму експозиційної плями на поверхні плівки (рис. 25,б).

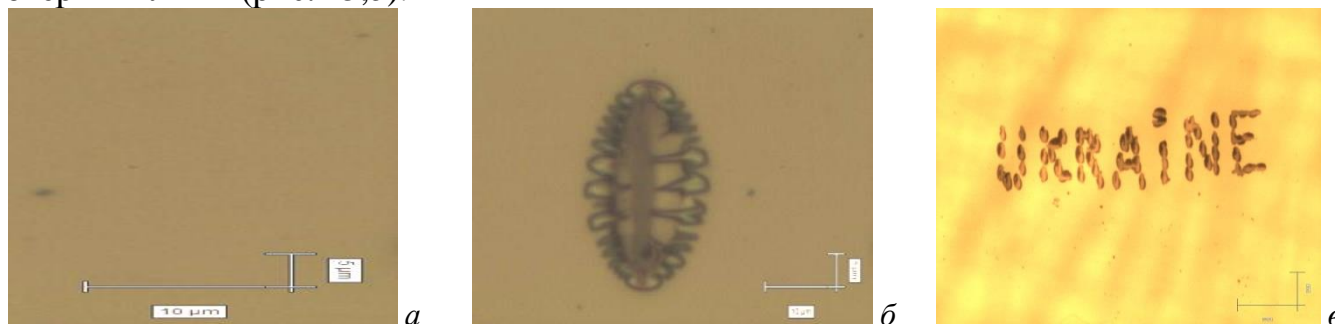


Рис. 25. Плівка (а-С:Cu), нанесена на скляну підкладку з мідним шаром, експозиція $\lambda_{\text{збудж.}}=785$ нм, $I=150$ мВт, $d>20$ нм: а – морфологія плівки до експозиції, б – зміна кольору та форми експозиційної плями плівки (а-С:Cu) в – зміна кольору та форми експозиційної плями плівки (а-С:Cu), при $\lambda_{\text{збудж.}}=633$ нм, $I=75$ мВт

Для аналізу отриманих результатів по спектроскопії КР було розглянуто підхід до пояснення структури плівок (а-С:Cu), заснований на моделі, що описує кілька стадій зміни структури вуглецевих матеріалів від ідеального нескінченного графітового листа до повної аморфізації структури. Експериментальні дані по явищах переносу можна

У подальшій експозиції відбувається поступове зменшення сигналу КР в результаті потемніння плівки.

На рис. 24 показано вплив тривалості експозиції на форму спектра плівок (а-С:Cu) ($d < 20$ нм). Інтенсивність спектра відразу зменшується в результаті потемніння плівки при подвійній експозиції, характерні піки стають більш вираженими. Процеси упорядкування структури плівки і її потемніння протікають одночасно.

На рис. 25 продемонстровано зміну кольору і форми експозиційної плями (а-С:Cu) в результаті

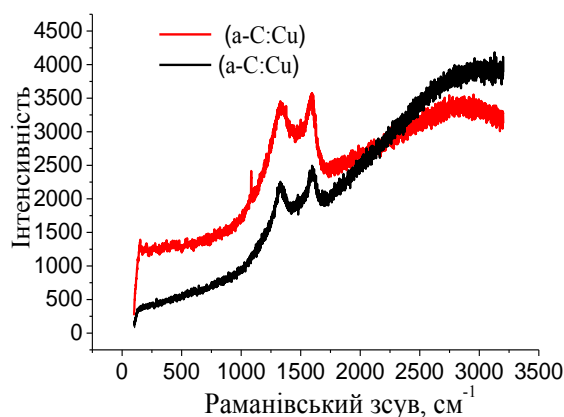


Рис. 24. Зміна спектру КР плівок композита (а-С:Cu) у результаті подвійної експозиції ($I=10\%$, $d<20$ нм)

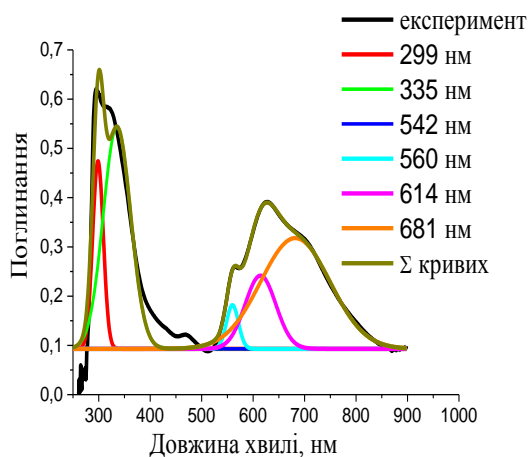
інтерпретувати за допомогою модельних уявлень густини електронних станів. У аморфному тілі дальній порядок порушений. Близький порядок, тобто міжатомні відстані і кути між зв'язками, змінюються незначно. Ґрунтуючись на запропонованій теорії, висловлено припущення, що флуктуації потенціалу, обумовлені конфігураційним безладом в аморфних матеріалах, викликані утворенням локалізованих станів, що не захоплюють всі енергетичні рівні в зоні, але формують хвости вище і нижче звичайної зони. Стани називаються локалізованими в тому сенсі, що електрон, введений в деяку область простору при нульовій температурі, не може продифундувати в інші області з такими самими флуктуаціями потенціалу. Наявність таких локальних станів обумовлена наявністю кластерів різних розмірів, з різним ступенем гібридизації орбіталей, що може призводити до розширення характерних смуг КР.

Встановлено, що в спектрах КР плівок (а-С:Cu), отриманих при напиленні, спостерігаються дві виразні смуги коливальних мод: перша в області частот від 1375 до 1379 cm^{-1} і друга від 1584 до 1588 cm^{-1} , характерні для структури вуглецевих плівок. Спектр КР вуглецевих матеріалів, в загальному випадку, залежить від ступеня кластеризації sp^2 -фази, безладу в sp^3 -зв'язках, присутності sp^2 -гексагональних кілець або ланцюжків і співвідношення sp^2/sp^3 -фаз. Всі ці елементи структури зумовлені низкою конкуруючих процесів, що визначають вид спектра комбінаційного розсіювання світла. В отриманих спектрах (рис. 22) не виявляється помітний вплив нанокластерів міді на частоти основних коливальних мод матриці плівок, оскільки максимуми кожного з контурів відповідають частотам G- і D-смуг, характерних для графітоподібних матеріалів. Показано, що структура тонких плівок модифікованого аморфного вуглецю (а-С) являє собою гетерофазну систему, що складається із матриці з sp^3/sp^2 -гібридизованими зв'язками і нанокластерів із середнім розміром ~ 5 нм.

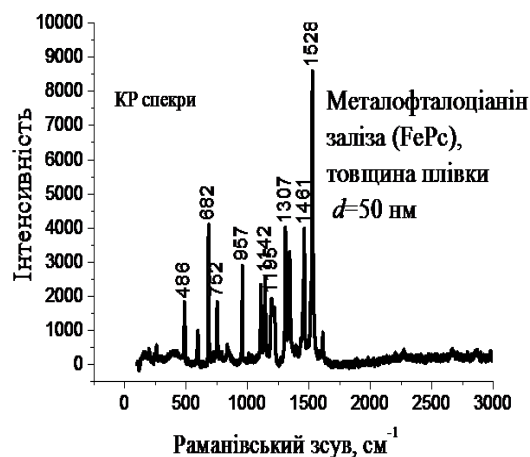
Металофталокіанін. Ефект посилення комбінаційного розсіювання. Металофталокіаніни привертають увагу за багатьма параметрами: вони хімічно інертні і термічно стійкі, утворюють тонкі полікристалічні або аморфні плівки (технологічні), мають напівпровідникові властивості. Вони мають широкі перспективи застосування у напівпровідникових пристроях, сонячних елементах, газових сенсорах. Актуальним є їх використання у чутливих елементах датчиків – перетворювачів первинної інформації. До них відносяться вимірювачі різних діапазонів енергії, датчики тиску, температури, визначники компонентного вмісту газових та рідинних розчинів.

У роботі проведено термічне напилення тонких плівок аморфного вуглецю на скляні підкладки з наступним осадженням тонкого шару металофталокіаніну заліза (FePc) з подальшим вивченням ефекту посилення спектрів КР. Отримані металеві плівки використовувалися для поліпшення методики спектроскопії посиленою поверхнею комбінаційного розсіювання (surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS). Така методика досліджується вже багато років. Однак механізми, що лежать в основі посилення сигналу комбінаційного розсіювання, до кінця не вивчені. Гігантське комбінаційне розсіювання проявляється завдяки молекулам, адсорбованим на нерівній металевій поверхні, або плазмонним наноструктурам, що дозволяє виявляти присутність поодиноких молекул. Відомі два основні механізми, які дозволяють отримати гігантське комбінаційне розсіювання: збільшення інтенсивності локальних електромагнітних полів навколо металевих структур (електромагнітний механізм) і взаємодія між зразком і підкладкою з перенесенням заряду між ними. Другий механізм зазвичай складно виявити і використовувати, оскільки за своїми масштабами він спричиняє менший вплив, ніж електромагнітний механізм, що дає можливість отримати «чистий» сигнал

комбінаційного розсіювання аналізованої речовини. Поєднання металевих плівок з тонкими плівками аморфного вуглецю ($d < 100$ нм), які підсилюють КР саме за допомогою другого механізму (фаза sp^2 -гібридації) і мають спектри КР з широкими піками, дозволяє значно посилити спектр КР і одночасно збільшити відношення сигнал/шум аналізованої речовини. Дослідження проводили на молекулах ферофталоціаніну (FePc), що використовувався у якості аналіту. Тонкі плівки ферофталоціаніну мали типовий спектр поглинання (рис. 26, а,б). Цей спектр характеризується поверхневим плазмонним резонансним поглинанням в області спектру від 300 та 700 нм.



а

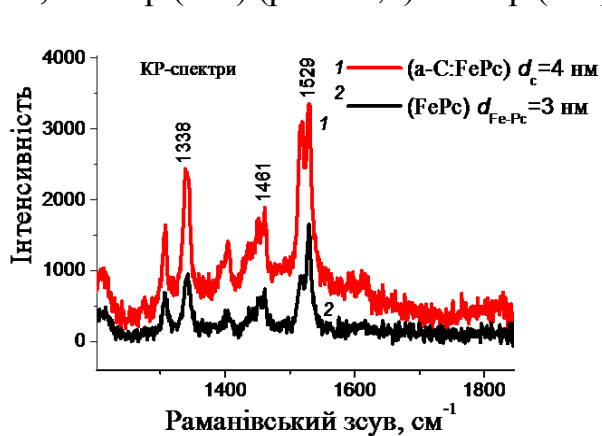


б

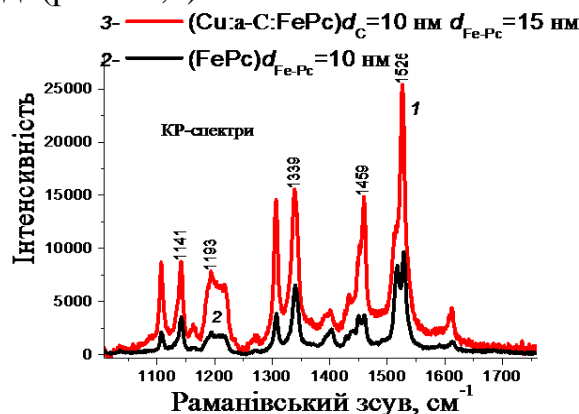
Рис. 26. Оптичні спектри плівки фталоціаніну (FePc) на склі: а – показано типовий спектр поглинання плівки FePc. Він розкладається програмою “Origin” на б смуг, які характерні для системи π -сполучених зв'язків молекули фталоціаніну; б – типовий спектр комбінаційного розсіювання плівки FePc. Спектри характеризують процес наплення плівки фталоціаніну

Плівка фталоціаніну напилена на поверхню вуглецевої плівки, добре розсіює комбінаційне випромінювання, має малу фонову фотолюмінесценцію. Досліджували три випадки: у першому на скляні підкладки були напилені тонкі плівки FePc, у інших на підкладки були послідовно напилені тонкі плівки міді, аморфного вуглецю та FePc. Сигнали КР у цих трьох системах порівнювалися між собою.

На рис. 27 наведені спектри комбінаційного розсіювання плівки FePc, напленої на скло, на шар (а-С) (рис. 27,а) та шар (а-С) на міді (рис. 27,б).



а



б

Рис. 27. Спектри комбінаційного розсіювання композита (а-С:FePc): а – 1 – шари (а-С:FePc) товщиною $d = 4$ нм, 2 – шар (FePc) на склі товщиною $d = 3$ нм; б – 1 – шари композиту (Cu:a-C:FePc) на склі товщиною $d = 15$ нм, 2 – шари (Cu:FePc) на склі товщиною $d = 10$ нм

КР спектроскопія показала посилення коливальних мод плівки FePc товщиною $d = 15$ нм і плівки (а-С) – $d = 10$ нм. Показано, що плівка FePc, напилена на систему шарів (а-С:Cu), має найбільше значення посилення спектру КР у результаті поєднання двох

резонансних механізмів, характерних для металевих та вуглецевих плівок. Це відбувається у смугах 1141, 1193, 1339, 1459, 1526 нм, які відповідають різноманітним зв'язкам (N-C, C-C) молекули фталоціаніну.

Отже, в роботі відпрацьована технологія отримання плазмонного наноматеріалу на основі тонких плівок аморфного вуглецю (a-C:Cu) з шаром металофталоціаніну FePc в якості зонда оптичних резонансів.

Шостий розділ “Оцінка якості поверхневих шарів за допомогою реєстрації оптичної інформації”. З метою розширення практичного використання розроблених керованих композитів є доцільним дослідити їх застосування для аналізу властивостей поверхневих шарів елементів конструкцій. У такому аналізі можливо використовувати електретні темплати у якості носіїв оптичної інформації. Розроблений програмно-апаратний комплекс для створення електростатичних темплатів дозволяє реєструвати оптичні голограми у реальному часі.

Реєстрація голограми відбувається на реверсивних носіях на основі плівок АМН, які забезпечують високу чутливість та роздільну здатність, сухе та швидке проявлення голограм, циклічність запису. Наведений принцип роботи голографічної системи реєстрації (ГСР) і основні етапи запису оптичних голограм. Автоматична реєстрація голограм на плівках АМН включає в себе три основних стадії (див. розділ 2, рис. 1). Відбувається контрольований швидкий нагрів АМН, результатом якого є ефективне перетворення електростатичного зображення в рельєф поверхні АМН. Фіксація рельєфу поверхні АМН відбувається при її охолодженні. При необхідності перезапису голограми здійснюють затирання голограми (повторне нагрівання АМН до більш високої температури, в результаті якого під дією сил поверхневого натягу відбувається вирівнювання поверхні АМН). Автоматизація процесу реєстрації та адаптація режиму реєстрації голограм забезпечуються керуючим модулем, в склад якого входять електронні системи та виконавчі блоки з елементами зворотного зв'язку. Технічні дані керуючого модуля наведені у таблиці 2. Параметри зворотного зв'язку наступні: управління часом та режимом зарядки поверхні АМН у коронному розряді; управління часом експонування плівки; управління часом нагріву АМН та часу прояву голограми. Нагрів АМН зупиняється при досягненні заданого значення зміни електростатичного потенціалу плівки чи по закінченню заданого проміжку часу. Це забезпечує відтворення та стабільність результатів реєстрації голограм при зміні зовнішніх умов роботи.

Таблиця 2.

Технічні дані керуючого модуля автоматизації процесу реєстрації оптичних голограм

Технічні дані	
Область спектральної чутливості, мкм	0,4 ... 0,95
Граничне значення дифракційної ефективності(ДЕ), %	20
Голографічна чутливість $m^2/Дж$, $\lambda=0,63$ мкм та ДЕ=1 %	500
Смуга просторових частот, лін/мм	300 ... 1000
Час прояву голограми, секунда	$5 \dots 15 \cdot 10^{-3}$
Площа робочої поверхні АМН, см	3×4
Габаритні розміри капсули з носієм, мм	160×110×50
Потужність, Вт	50

Носій представляє собою скляну підкладку з полірованою поверхнею, на яку магнетронним способом нанесений провідний прозорий шар з мідними контактами. Зверху провідного шару нанесений АМН. Носій міститься в капсулі запису, яка забезпечує обробку носія при реєстрації голограми.

Програма забезпечує роботу комплексу, наведеного у розділі 2 на рис.1, та візуалізацію процесів створення електретного темплату чи запису голограм. Це суттєво

полегшує налагодження комплексу та, власне, сам процес реєстрації оптичної інформації (рис. 28). Розглянуто оптичні методи неруйнівного контролю якості матеріалів, описано модернізовані інтерферометричні методи побудови фазового портрету зразка, які дозволяють візуалізувати місця локалізації внутрішніх напружень в матеріалах різної природи під дією зовнішніх чинників.

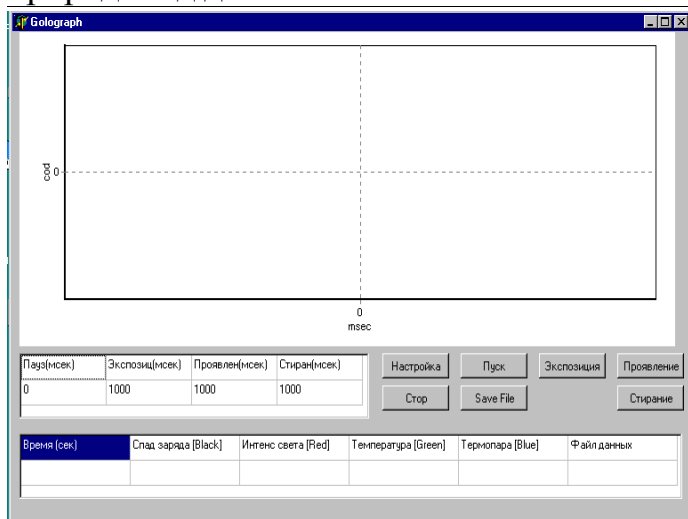


Рис. 28. Меню програми комплексу, який забезпечує утворення електретного темплату або реєстрацію оптичних голограм за допомогою ПК

Наведено методикку цифрового запису інтерферометричних картин з подальшою комп'ютерною обробкою результатів і отримання фазового портрета об'єктів. Система забезпечує автоматизацію процесу реєстрації голограм і дозволяє вивчити такі високошвидкісні процеси: динаміку розчинів різних речовин низької концентрації, електроліз та електрофорез;

дослідити та оцінити концентратори механічних напружень у виробках; оптичну обробку зображень (мультиплікація, кореляційний аналіз).

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена наукова проблема розробки та створення плазмонно-резонансних метал-діелектричних платформ з органічним підшаром для сенсорики, фотоніки, оптоелектроніки та біомедичних застосувань, шляхом використання електрофотографічного процесу утворення темплатів (шаблонів) заданої топології, з посиленням фононо-поляритонного ефекту у результаті взаємодії переносу заряду та збільшення локального поля у шарах платформ.

Основними науковими і практичними результатами є такі:

1. Розроблена технологія виготовлення наноструктурованих реверсивних функціональних метал-діелектричних підкладок для оптичних сенсорів, структура яких задається світловим полем. Дана технологія дозволяє формувати організовану структуру (дифракційну ґратку) з просторовою частотою 100-1000лін/мм та висотою рельєфу 3,5-300 нм і площею 10 см².
2. Розроблено керований світлом темплат, який складається з прозорої підкладки ($d=3$ мм, 40×40 мм), аморфного молекулярного напівпровідника (АМН, $d=1$ мкм) та металеві півки золота ($d<100$ нм). Визначені механізми його формування в електрофотографічному процесі. Показано, що рельєфна та польова топології темплату визначаються світловим полем та створенням в об'ємі АМН електричного заряду. При цьому гранична просторова здатність темплату визначається величиною об'ємного заряду АМН і становить приблизно 30 нм.
3. Визначено, що нанокластер золота після конденсації із газової фази знаходиться у рідкому стані, процес супроводжується переміщенням по поверхні АМН з утворенням агрегації нанокластерів. Даний процес відбувається під дією електростатичного поля іонів, що локалізовані у діелектричній полімерній матриці, як на стадії зростання зародків, так і під час перенесення атомів на поверхні і в твердій фазі АМН. Це призводить до зменшення критичного розміру зародка і селективного росту наночастинок золота до розміру більше 10 нм. Показано, що поверхневі атоми зародка золота складають суттєву частку від загальної кількості атомів.

4. Встановлено механізм упорядкування наночастинок золота після селективного зародкоутворення на поверхні електростатичного темплату. При цьому електричне поле в дальній зоні екранується і селективний транспорт до нанокластерів припиняється. У ближній зоні електричного поля АМН відбувається направлений транспорт осадженої речовини, який здійснюється шляхом електрокінетичного ефекту. Внаслідок даного явища збільшується кількість осаджених атомів в області градієнта електричного поля темплату та відбувається формування твердої фази із пари.

5. Модернізовано та комп'ютеризовано вакуумний універсальний пост ВУП-5М. Розроблено програмне забезпечення (Delphi 7) процесу термічного напилення металевих та АМН плівок, а також реєстрації на ПК параметрів їх осадження. Проведені заходи забезпечують отримання плівок із відтворюваними технічними характеристиками.

6. Створено платформу для сенсорики на основі тонких шарів аморфного вуглецю на міді. Використовуючи методи комбінаційної та адсорбційної спектроскопії видимого діапазону, досліджено склад, структуру й морфологію таких плівок. Аналіз отриманих спектрів вказує на аморфну структуру плівок.

7. Запропоновано методику ідентифікації та управління світлом резонансних властивостей тонких металевих плівок. Металеві плівки, які отримувались осадженням на скло, ідентифікувались шляхом зіставлення спектрів поглинання та комбінаційного розсіювання (КР) з різними довжинами хвиль збуджуючого світла. За найбільшою амплітудою сигналу КР визначався зразок з максимальним значенням оптичних резонансів, що дозволяло діагностувати плазмонний ефект у металевих плівках без використання аналізу.

8. Показано, що в тонких плівках аморфного вуглецю під дією світла КР відбуваються фотоіндуковані зміни не теплового характеру, які супроводжуються зміною кольору, розміру та формою експозиційної плями. Вказаний ефект обумовлений зміною структури плівок внаслідок багатофотонного поглинання світла. Даний результат дозволяє керувати резонансними характеристиками плівок за допомогою світлового поля КР. Встановлений ефект може бути використаний в технологіях зі створення пристроїв реєстрації інформації.

9. Запропоновано технологію отримання плазмонно-резонансної платформи на основі тонких шарів міді та аморфного вуглецю (а-С) з покращеною стійкістю до впливу зовнішніх чинників. Показано, що плазмонні властивості тонких ($d \sim 10$ нм) плівок міді, аморфної матриці (а-С) та аналізу (металофталоціаніну заліза FePc), характеризуються десятикратним посиленням спектру КР. Визначено, що вплив світла дозволяє керувати величиною та смугою резонансних властивостей такого композиту.

10. Створено адаптивну систему реєстрації оптичної інформації у реальному часі з фіксацією параметрів створення темплату на ПК. Адаптивні властивості системи забезпечувались контролем зміни поверхневого потенціалу аморфного молекулярного напівпровідника у процесі його нагрівання. Створені комп'ютерні програми цифрової, голографічної та спекл-інтерферометрії для побудови фазового портрету зразків. Запропонований критерій якості поверхні зразків за величиною дисперсії його фазового портрету, який суттєво спрощує процес ідентифікації голограм.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ Монографії

1. Влайков Г.Г. Формування наноструктур темплантним синтезом /Г.Г.Влайков, М.Ю.Барабаш, М.А. Заболотний Д.О.Гринько, Ю.М. Барабаш, Л.Ю. Куницька //К.: Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України, 2010. 230 с. (Особистий внесок

здобувача: розглянуто фізико-хімічні основи темплатних методів самоорганізації наноструктур та наноматеріалів).

2. Шевченко А.Б. Структурно-размерные и квантовые эффекты в наносистемах с параметром порядка. Ферромагнитные и сегнетоэлектрические материалы /А.Б.Шевченко, Г.Г.Влайков, М.Ю.Барабаш //К.: Академперіодика, 2013. 234 с. (Особистий внесок здобувача: досліджено вплив внутрішньої будови нанорозмірних систем на їх магнітні та електричні властивості).

3. Шевченко А.Б. Нанорозмірні ефекти у ферромагнітних та сегнетоелектричних матеріалах: навчальний посібник /А.Б.Шевченко, Г.Г.Влайков, М.Ю.Барабаш, А.В.Мініцькій //К.: Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України, 2014. 216 с. (Особистий внесок здобувача: вивчення нанорозмірних ефектів у ферромагнітних матеріалах: наночастинках, тонких плітках).

4. Барабаш М.Ю. Формування наноструктур на темплатах випромінюванням із видимого діапазону /М.Ю.Барабаш, Д.О.Гринько, С.О. Сперкач //К.: Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України, 2015. 202 с. (Особистий внесок здобувача: розглянуто використання електретних темплатів для формування просторово-організованих плівок нанокмпозитів та наведений аналіз прогнозованих застосувань темплатних методів).

Статті

5. Барабаш М.Ю. Измерение теплопроводности теплозащитных покрытий с нанокристаллической структурой / М.Ю.Барабаш, Э.Л. Мартынчук //Збірник наукових праць “Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології”. 2007. Т. 5, № 3. Р. 937-946. (Особистий внесок здобувача: проведений розрахунок температурної залежності $\lambda(T)$ із застосуванням стаціонарного методу визначення теплопровідності з використанням еталону). (фахове видання).

6. Гринько Д.О. Темплат як інструмент групової нанотехнології /Д.О.Гринько, Ю.М.Барабаш, Є.Г.Борщагівський, М.А.Заболотний, Л.Ю.Куницька, О.С.Литвин, С.О.Сперкач, М.Ю.Барабаш //Збірник наукових праць “Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології”. 2008. Т.6, № 1. Р. 97-109. (Особистий внесок здобувача: розроблено методику формування темплату на основі фоточутливих матеріалів в електрофотографічному процесі). (фахове видання)

7. Барабаш М.Ю. Измерение теплопроводности теплозащитных покрытий / М.Ю. Барабаш, И.В.Белоусов, Л.Ю.Куницкая, Э.Л.Мартынчук // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, №5. С. 35-39. (Особистий внесок здобувача: вимірювання теплового опору поверхневих шарів двох різних хімічних складів). (іноземне видання).

8. Шпак А.П. Напряжения в аморфных та нанокристаллических материалах /А.П.Шпак, Л.Ю.Куницкая, Д.С.Леонов, Л.Г.Дзюба, Я.А.Нечитайло, М.Ю. Барабаш //Збірник наукових праць “Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології”. 2008. Т.6, № 1. С. 217-236. (Особистий внесок здобувача: розглянуто дефекти атомного і локального рівнів будови аморфних плівок та проведена оцінка напружень першого і другого роду). (фахове видання).

9. Гринько Д.О. Формування поверхневих періодичних наноструктур темплатною методію / Д.О.Гринько, Е.О.Андреев, Ю.М.Барабаш, М.А.Заболотний, М.Ю.Барабаш, І.Е.Матяш, Л.Ю. Куницька //Збірник наукових праць “Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології”. 2008, Т.6, № 3. С. 977-984. (Особистий внесок здобувача: розроблено

методику виготовлення двовимірних періодичних метал-діелектричних структур темплатним методом). (фахове видання).

10. Барабаш М.Ю. Темплати наноструктур на основі полімерних напівпровідників / М.Ю.Барабаш // *Збірник наукових праць "Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології"*. 2009. Т. 7, № 2. С. 403-410. (Особистий внесок здобувача: самостійно створено темплат складної топології за допомогою методу голографічної літографії в реальному масштабі часу). (фахове видання).

11. Барабаш М.Ю. Фізична модель напружень в аморфних сплавах / М.Ю.Барабаш, Л.Ю.Куницька, Ю.А.Куницький // *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. Т. 10, №3. С. 660-664. (Особистий внесок здобувача: розглянуто дефекти атомного і локального рівнів будови аморфних матеріалів). (фахове видання).

12. Бігун Р.І. Влияние поверхности на перенос заряда в тонких металлических пленках на основе непереходных металлов / Р.І.Бігун, З.В.Стасюк, М.Ю.Барабаш, Ю.А.Куницький // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2010. Т. 1, № 2. С. 128-137. (Особистий внесок здобувача: проведений аналіз сучасного стану модельних уявлень про перенесення заряду в металевих зразках обмежених розмірів). (фахове видання).

13. Косоротов В.Ф. Пьезоэлектрический темплат как основа получения организованных квантовых объектов / В.Ф.Косоротов, Л.В.Щедрина, М.Ю.Барабаш, Ю.А.Загоруйко // *Металлофиз. Новейшие технолог.* 2011. Т. 33, (спец.выпуск). С. 1-19. (Особистий внесок здобувача: розглянуто індуковані полярні стани у неполярних п'єзоелектриках, які є пов'язаними з наявністю у них мікроскопічних локальних деформацій, що дозволяє сформувавши на них п'єзоелектричний темплат). (входить до наукометричної бази даних Scopus).

14. Заболотный М.А. Физические процессы в термопластических темплатах / М.А.Заболотный, М.Ю.Барабаш, Д.А.Гринько, Ю.М.Барабаш, О.П.Дмитренко, Н.П. Кулиш // *Полімерний журнал*. 2011. Т. 33, №4. С. 361-369. (Особистий внесок здобувача: розглянуто формування електричного та геометричного рельєфу темплату на термопластичній підкладці). (фахове видання).

15. Барабаш М.Ю. Измерение внутренних напряжений методом голографической интерферометрии / М.Ю.Барабаш, И.В.Белоусов, Ю.А.Куницький // *Заводская лаборатория*. 2012. №3, Т. 78. С. 28-34. (Особистий внесок здобувача: розроблена методика цифрового запису голографічних та спекл-інтерферометричних картин). (іноземне видання).

16. Заболотный М.А. Физические процессы в электростатических планарных темплатах, формирующихся тангенциальными силами / М.А.Заболотный, М.Ю.Барабаш, Д.А.Гринько, Э.Л.Мартыничук, О.П.Дмитренко, Н.П. Кулиш // *Полімерний журнал*. 2012. Т. 34, № 3. С. 298-305. (Особистий внесок здобувача: досліджено динаміку розподілу електричного поля та тангенційних складових пондеромоторних сил у шарі попередньо рівномірно електрично зарядженого плаского фотопровідного шару). (фахове видання).

17. Заболотный М.А. Планарные темплаты на фоточувствительных нанокompозитных термопластических слоях / М.А.Заболотный, Д.А.Гринько, М.Ю.Барабаш, Н.П.Кулиш, О.П. Дмитренко // *Нанотехника*. 2012. № 4. С. 3-7. (Особистий внесок здобувача: проведено дослідження оптичної провідності тонких плівок аморфних молекулярних напівпровідників). (іноземне видання).

18. Барабаш М.Ю. Осадження сполук карбазолу з газової фази: молекулярні розчини з органічними акцепторами, нанокompозити з неорганічними напівпровідниками та золотом, гетероструктури / М.Ю.Барабаш, Д.О.Гринько // *Збірник наукових праць*

“Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології”. 2012. Т. 10, № 3. С. 595-608. (Особистий внесок здобувача: автором показана ефективність розробленої автоматизованої системи контролю одночасноїгазофазної конденсації з кількох джерел для виготовлення гетероструктур і темплатних технологій.) (фахове видання).

19.Barabash M.Yu. Template as an instrument of group nanotechnology / M.Yu. Barabash // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2013. Vol. 5, № 3. P.03009(4cc). (Особистий внесок здобувача: проведено порівняльне дослідження процесів фазоутворення золотих нанокластерів в матриці полі-*N*-вінілкарбазолу (PVCa) при газофазній співконденсації). (входить до наукометричної бази даних Scopus).

20.Барабаш М.Ю. Газофазний синтез сполук карбазолу та властивості плівок наноккомпозитів /М.Ю.Барабаш, Е.Л.Мартинчук, Ю.А.Куницький // *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 1. С. 162-168. (Особистий внесок здобувача: осадженням з газової фази отримані наноккомпозити золото- PVCa і оцінені їх оптичні властивості). (фахове видання).

21.Барабаш М.Ю. Зародкоутворення золота в електричному полі на поверхні темплату / М.Ю. Барабаш, Е.Л. Мартинчук, Д.О. Гринько, Р.В. Литвин // *Журнал Нано- та Електронної фізики*. 2014. Vol.6, № 1. P.01029 (бсс). (Особистий внесок здобувача: проведено моделювання впливу поляризаційної складової на зародкоутворення Au в межах термодинамічного підходу для електрично заряджених і нейтральних нанокластерів золота). (входить до наукометричної бази даних Scopus).

22.Barabash M.Yu. Getting of nanocomposites thin films on the basis of carbazole from gas phase and their properties / M.Yu. Barabash // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2014. Vol. 6, № 1. P.01010(3pp). (Особистий внесок здобувача: розроблена технологія газофазного осадження 2-3 компонентних композитів та гетероструктур на основі карбазолу, отримані тонкі плівки карбазолвмісних композитів з акцепторами CdSe, C60, TNF). (входить до наукометричної бази даних Scopus).

23.Shevchenko A.B. The Bloch point in uniaxial ferromagnets as a quantum mechanical object /A.B. Shevchenko M.Yu. Barabash // *Nanoscale Research Letters*. 2014. Vol. 9, № 6. P. 132. (<http://www.nanoscalereslett.com/content/9/1/132>) (Особистий внесок здобувача: показано принципову можливість квантового тунелювання та надбар'єрного відбиття блохівської точки від потенціалу дефекту в одновісних ферромагнітних плівках з сильною магнітною анізотропією. (іноземне видання).

24.Shevchenko A.B. Quantum oscillations of interacting nanoscale structural inhomogeneties in domain wall of magnetic stripe domain /A.B. Shevchenko, M.Yu. Barabash // *Nanoscale Research Letters*. 2016. Vol. 11. P.473. (DOI 10.1186/s11671-016-1680-6.) (Особистий внесок здобувача: показано можливість здійснення квантових осциляцій наномасштабними утвореннями доменної стінки в одновісних ферромагнітних плівках с сильною магнітною анізотропією). (іноземне видання).

25.Барабаш М.Ю. Тонкие пленки аморфных молекулярных полупроводников для создания поверхностных темплатов упорядоченных структур /М.Ю. Барабаш, В.Е. Мартыничук, Р.В. Литвин // *Журнал Нано- та Електронної фізики*. 2017. Т. 9, № 2. P. 02020(бсс). (DOI:10.21272/jnep.9(2).02020) (Особистий внесок здобувача: розроблено методику виготовлення двовимірних періодичних метал-діелектричних структур темплатним методом при експозиції світловим полем голограми з періодом 0.8-6 мкм і висотою рельєфу 3.5-650 нм). (входить до наукометричної бази даних Scopus).

26.Барабаш М.Ю. Спектроскопия аморфного углерода на стеклянной подложке и на тонком слое меди /М.Ю. Барабаш, А.А. Колесниченко, Д.С. Леонов // *Збірник наукових*

праць “Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології”. 2017. Т. 15, № 4. С.781-793. (Особистий внесок здобувача: досліджено спектри комбінаційного розсіювання (СКР) поверхні зразків, отриманих при різних режимах напилення). (входить до наукометричної бази даних Scopus).

27. Барабаш М.Ю. Идентификация плазмонно-резонансных характеристик тонких металлических пленок /М.Ю. Барабаш //Журнал Нано- та Електронної фізики. 2018. –Т. 10, № 1. С. 01025(5cc). DOI: 10.21272/jnep.10(1).01025. (Особистий внесок здобувача: отримання тонких плівок методом термічного напилення та вивчення їх оптичних спектрів за допомогою комбінаційного розсіювання світла). (входить до наукометричної бази даних Scopus).

28. Барабаш М.Ю. Голографическая интерферометрия как способ определения качества наноструктурных покрытий /М.Ю. Барабаш, Р.В. Литвин, Д.С. Леонов, А.А. Колесниченко, В.Е. Мартыничук, Л.В. Рябов //Збірник наукових праць “Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології”. 2018. Т. 16, № 1. С. 33-46. (Особистий внесок здобувача: наведено методику цифрового запису голографічних та інтерферометричних картин з подальшою комп'ютерною обробкою результатів і отримання фазового портрета об'єктів). (входить до наукометричної бази даних Scopus).

29. Barabash M.Yu. Method for Identification of Optical Resonances of Metal Films /M.Yu. Barabash G.G.Vlaykov, A.A. Kolesnichenko, L.V. Rybov //Lecture Notes in Mechanical Engineering. Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings. Springer Nature Singapore Pte ltd. –2019. P. 169-177. doi.org/10.1007/978-981-13-6133-3_17 (Особистий внесок здобувача: створено метод для визначення резонансів, які можна ідентифікувати шляхом співставлення спектрів поглинання та КР при різних довжинах хвиль збуджуючого світла). (іноземне видання).

30. Барабаш М.Ю. Эффекты управления и усиления комбинационного рассеивания на аморфных углеродных пленках с подслоем меди с участием фталоцианина железа / М.Ю. Барабаш, Н.П. Супрун, А.А. Колесніченко, Д.С. Леонов, Р.В. Литвин //Збірник наукових праць “Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології”. 2020. Т. 18, № 1. С.41-52. (Особистий внесок здобувача: створено технологію отримання плазмонного наноматеріалу на основі тонких шарів міді, аморфного вуглецю з шаром металофталоціаніну (Cu:a-C:FePc)). (входить до наукометричної бази даних Scopus).

31. Барабаш М.Ю. Металева репліка поверхні наноструктурного темплату як інструмент «розумного» текстилю / М.Ю. Барабаш, Н.П. Супрун, А.А. Колесніченко, Д.О. Гринько, Д.С. Леонов, С.О. Сперкач / Збірник наукових праць “Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології”. 2020. Т.18, № 2. С. 345-356. (Особистий внесок здобувача: встановлення можливості використання методики тиражуванням поверхні наноструктурованих темплатів у якості інструменту «розумного» текстилю). (входить до наукометричної бази даних Scopus).

Патенти

32. Патент на корисну модель № 55127 Україна МПК G03H 1/100 Електрографічний метод створення двовимірної надгратки з упорядкованих нанокластерів на поверхні фотопровідного шару / М.А. Заболотний, Ю.М. Барабаш, Д.О. Гринько, М.Ю. Барабаш, М.П. Куліш, Ю.І. Прилуцький № u201005288; Заявл. 30.04.2010. Опубл. 10.12.2010. Бюл. № 23. (Особистий внесок здобувача: участь у детальному описі електрофотографічного методу створення двовимірної надгратки).

33. Патент на корисну модель №58732. Україна МПК G03H 1/100. Спосіб створення двовимірної надгратки з упорядкованих нанокластерів на поверхні фотопровідного

термопластичного шару./ М.А.Заболотний, Е.Л. Мартинчук, Д.О.Гринько, М.Ю.Барабаш, М.П. Куліш, О.П. Дмитренко та ін. № u201011133; Заявл. 16.09.2010. Опубл. 26.04.2011. Бюл. № 8. (*Особистий внесок здобувача*: створення схеми утворення двовимірної надгратки з упорядкованих нанокластерів).

Матеріали конференцій:

34.Барабаш М.Ю. Создание планарного темплата с нанокристаллической структурой. /М.Ю.Барабаш // *Всеукраїнська конференція молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології (СММТ-2008)”*: тези (12-14 листопада 2008, Київ). Київ, С. 155. (*Особистий внесок здобувача*: запропонована методика формування темплату на основі фоточутливих плівок АМН).

35.Барабаш М.Ю. Создание темплатов упорядоченных структур на основе полимерных полупроводников. /М.Ю.Барабаш // *II Міжнародна наукова конференція “Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- і наноструктур ФММН-2008”*: Сб. научных трудов (8-10 жовтня 2008, Харків), Україна. С. 235-238. (*Особистий внесок здобувача*: за допомогою оптичної мікроскопії досліджено мікроструктуру темплату).

36.Varabash M.Yu. Application of thermoelectret properties of polymer semiconductor thin films (PSF) for holographic interferometry. /M.Yu. Barabash // *International Meeting “Clusters and Nanostructured Materials (CNM-2)”*: матеріали (27-30 September, Uzhgorod). Uzhgorod, 2009. P.126. (*Особистий внесок здобувача*: проведений аналіз властивостей нового виду оптичної пам'яті та застосування її у системах голографічної інтерферометрії).

37.Varabash M.Yu., Ordering of nanostructure with template synthesis. /M.Yu. Barabash, L.Yu. Kunitska D.O. Grynko // *International Meeting “Clusters and Nanostructured Materials (CNM-2)”*: матеріали (27-30 September 2009, Uzhgorod). Uzhgorod, 2009. P. 107. (*Особистий внесок здобувача*: визначено, що на процес конденсації острівцевих плівок суттєво впливають електричні поля темплату).

38.Барабаш М.Ю. Создание темплатов с упорядоченной наноструктурой. /М.Ю.Барабаш, Ю.А.Куницкий, Г.Г. Влайков. // *II Международная научная конференция “Наноструктурные материалы–2010: Беларусь–Россия–Украина”*: матеріали (19-22 октября 2010, Киев). Киев, 2010. С.548. (*Особистий внесок здобувача*: показано, можливість створення темплату в електрофотографічному процесі).

39.Varabash M.Yu. Selective phase formation by the electrostatic template. /M.Yu. Barabash, G.G. Vlaykov, D.A. Grynko, Yu.A. Kunitsky // *“International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XIII”*: матеріали (16-21 May 2011, Ivano-Frankivsk). Ivano-Frankivsk, 2011. P.224. (*Особистий внесок здобувача*: продемонстровано можливості виготовлення електростатичних темплатів).

40.Grynko D.A. Template as instrument of nanotechnology. /D.A. Grynko, M.Yu. Barabash, Yu.A. Kunitsky G.G. Vlaykov // *“International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XIII”*: матеріали (16-21 May 2011, Ivano-Frankivsk). Ivano-Frankivsk, 2011. P.36. (*Особистий внесок здобувача*: виготовлення темплатів із заданою упорядкованою топологією).

41.Косоротов В.Ф. Пьезоэлектрический темплат как основа получения организованных квантовых объектов. /В.Ф. Косоротов, Л.В. Щедрина, Ю.М. Барабаш, М.Ю. Барабаш, Ю.А. Загоруйко // *II Всеукраинская конференция молодых ученых “Современное материаловедение: материалы и технологии СММТ-2011”*: тези (16-18 ноября 2011, Киев). Киев, С. 154. (*Особистий внесок здобувача*: розглянуті індуковані полярні стани у неполярних п'єзоелектриках, які пов'язані з наявністю у них макроскопічних локальних деформацій, що дозволяє сформувати на них п'єзоелектричний темплат).

42. Barabash M.Yu, Nanostructured template. /M.Yu. Barabash, Yu.A. Kunitsky, G.G.Vlaykov //“*Multifunctional Nanomaterials: Mediterranean - East Europe meeting (Nano Euro Med-2011)*”: матеріали (12-14 May 2011, Uzhgorod). Uzhgorod, P. 109. (Особистий внесок здобувача: продемонстровано можливості виготовлення темплатів за допомогою світлових полів).
43. Barabash M.Yu. Electrodynamics of metal-polymer layers. /M.Yu. Barabash, G.G. Vlaykov, //“*Summer school International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2013)*”: тези доповідей (August -25 September -01, 2013, Bukovel). Lviv, 2013. P.176-177. (Особистий внесок здобувача: досліджено електродинаміку метал-діелектричних шарів).
44. Barabash M.Yu. The creating ordered of nanostructure with template synthesis. /M.Yu Barabash, G.G.Vlaykov, D.A. Grynko, E.L. Martynchuk //“*XIV Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наноструктур*”: матеріали (20-25 травня 2013, Івано-Франківськ). Івано-Франківськ, 2013. С. 113. (Особистий внесок здобувача: показано, що за допомогою електричних полів можливо контролювати процес конденсації наночастинок золота).
45. Shevchenko A.B. Structural nanoinhomogeneities of the domain wall in the magnetic films as quantum mechanical objects. /A.B. Shevchenko, M.Yu. Barabash, G.G. Vlaykov //*International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2014)*: тези (23-30 August 2014, Yaremche-Lviv), Lviv. P. 85. (Особистий внесок здобувача: показано принципову можливість квантового тунелювання та надбар’єрного відбиття блохівської точки від потенціалу дефекту в одновісних феромагнітних плівках).
46. Barabash M.Yu. Spectroscopy of amorphous carbon on glass substrate and amorphous carbon on thin copper layer. тези /M.Yu. Barabash, E.L. Martynchuk, R.V. Litvin //“*XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar Spectroscopy of Molecules and Crystals*”: тези (September 27 – October 4, 2015, Chynadiyovo). Uzhgorod, 2015. P. 259. (Особистий внесок здобувача: отримання тонких плівок (а-С) та вивчення їх оптичних властивостей).
47. Barabash M.Yu. Raman spectroscopy of copper thin films. /M.Yu.Barabash, E.L. Martynchuk, E.S. Zhitluchina //“*XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar Spectroscopy of Molecules and Crystals*”: тези (September 27 – October 4, 2015, Chynadiyovo). Uzhgorod, 2015. P. 260. (Особистий внесок здобувача: отримання тонких плівок (Cu:a-C) та вивчення їх спектрів поглинання та КР).
48. Barabash M.Yu. Raman spectroscopy of two-dimensional materials based on amorphous carbon. /M.Yu. Barabash, E.L. Martynchuk //“*XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar Spectroscopy of Molecules and Crystals*”: тези (September 27 – October 4, 2015, Chynadiyovo). Uzhgorod, 2015. P. 270. (Особистий внесок здобувача: вивчення спектрів комбінаційного розсіювання).
49. Zabolotnyi M.A. Physical processes in planar electrostatic templates generated by tangential intensities. /M.A. Zabolotnyi, M.Yu. Barabash, G.G. Vlaykov, R.V. Litvin, A.A. Kolesnichenko, V.E. Martynchuk, L.V. Rybov //“*International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI)*”: матеріали (15-20 May 2017, Yaremche). Ivano-Frankivsk, 2017. P. 266-267. (Особистий внесок здобувача: вивчення фізичних процесів, які виникають в планарних електростатичних темпалатах).
50. Barabash M.Yu. Optical properties of periodic 2D structures. /M.Yu.Barabash, D.A.Grynko, R.V.Litvin, V.E.Martynchuk, A.A.Kolesnichenko, L.V. Rybov //“*International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI)*: матеріали (15-20 May 2017, Yaremche). Yaremche,. P. 264. (Особистий внесок здобувача: досліджено

оптичні спектри екстинкції острівцевих золотих плівок).

51. Barabash M.Yu. Spectroscopy of thin copper layers on glass substrate with luminescence. /M.Yu. Barabash, S.O. Sperkach, V.E. Martynchuk //”*Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017)*”: тезиси (23-26 серпня 2017, Чернівці). Чернівці, 2017. С.401. (Особистий внесок здобувача: отримання тонких плівок (Cu:a-C) та вивчення їх оптичних властивостей).

52. Barabash M.Yu. Amorphous carbon on thin copper layer. /M.Yu. Barabash, G.G. Vlaykov, R.V. Litvin //”*Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017)*”: тезиси (23-26 серпня 2017, Чернівці). Чернівці, 2017. С. 402. (Особистий внесок здобувача: отримання тонких плівок аморфного вуглецю та вивчення їх оптичних властивостей).

53. Barabash M.Yu. Method for identification of optical resonances of metal films on a glass substrate. /M.Yu.Barabash, G.G.Vlaykov, A.A.Kolesnichenko, R.V.Litvin, A.Yu. Sezonenko, V.E. Martynchuk //”*Proceedings of the 2018 IEEE 8-th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018, Part 3)*”: матеріали (9-14 September 2018, Zatoka). Odessa, 2018. P. 03TFNMC03-1-4. (Особистий внесок здобувача:отримання тонких плівок та вимірювання спектрів КР).

54. Barabash M.Yu. Method for identification of optical resonances of metal films. /M.Yu.Barabash, G.G.Vlaykov, V.E.Martynchuk, A.A.Kolesnichenko, L.V. Rybov //”*V International Meeting Clusters and nanostructured materials (CNM-2018)*”: тези доповідей (22-26 October 2018, Uzhgorod). Uzhgorod, 2018. P. 93. (Особистий внесок здобувача: запропонован метод ідентифікації шляхом порівняння спектрів поглинання і КР при різних довжинах хвиль збуджуючого світла).

55. Barabash M.Yu. Identification of optical resonances in amorphous carbon films on a glass substrate. /M.Yu.Barabash, G.G.Vlaykov, R.V.Litvin, A.A.Kolesnichenko, V.E.Martynchuk, L.V. Ryabov //”*International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVII)*”: матеріали (20-25 May 2019, Yaremche), Ivano-Frankivsk. P.139-140. (Особистий внесок здобувача: отримання тонких плівок та вимірювання спектрів КР та поглинання).

56. Влайков Г.Г. Упорядочение нанообъектов темплатным синтезом. /Г.Г.Влайков, М.Ю. Барабаш, Я.А. Івачкин, А.А. Колесниченко, А.Ю. Сезоненко, Р.В. Литвин, Л.В. Рябов, В.Е. Мартыничук //”*Школа-конференція молодих вчених Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології*” (СМФХТ–2019)”: матеріали (27-31 травня 2019, Ужгород). Ужгород, 2019. С. 159. (Особистий внесок здобувача: показано, що термофотопластичні методики дозволяють формувати рельєф на поверхні аморфної молекулярної плівки, визначено, що структура рельєфу визначається топологією світлового поля).

АНОТАЦІЯ

Барабаш М.Ю. Розробка основ формування функціональних наноматеріалів із застосуванням темплатів – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.01 – “Металознавство та термічна обробка металів” – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, Україна, 2020.

Дисертація присвячена проблемі фізичного матеріалознавства по формуванню просторово періодичних структур (>10 нм), дослідженню фізичних властивостей тонких плівок аморфного вуглецю, міді на діелектричній підкладці та вивченню поверхневих плазмонних ефектів за допомогою методів термостимульованої деполяризації, скануючої

тунельної мікроскопії, спектроскопії поглинання, комбінаційного розсіювання, поляризаційної-модуляційної спектроскопії, мікроскопії на просвіт ПЕМ та оптичної мікроскопії.

У роботі запропоновано новий підхід до формування електретних темплатів в електрофотографічному процесі та сформований такий темплат площею $\sim 1 \text{ см}^2$ з періодом $\sim 2 \text{ мкм}$. Розроблено методіку та технологію виготовлення двовимірних періодичних метал-діелектричних структур темплатним методом за допомогою світлового поля з періодом $0,8 \div 6 \text{ мкм}$ і висотою рельєфу $3,5 \div 650 \text{ нм}$. Вона дозволяє отримати істотне збільшення сигналу в дослідженнях аналітів за допомогою спектрів поглинання і комбінаційного розсіювання. Це розглядається як один з найбільш перспективних напрямків застосування технології темплатів. Показано, що можна ідентифікувати оптичні резонанси тонких мідних плівок, використовуючи випромінювання скляних підкладок. Резонанси плівок ідентифікуються шляхом зіставлення спектрів поглинання і КР при різних довжинах хвиль збуджуючого світла. Серед зразків з близьким рівнем поглинання, зразок з максимальною амплітудою сигналу КР характеризується максимальним значенням оптичних резонансів. Показана можливість керування спектром КР плівок за допомогою світла.

Створена технологія отримання наноматеріалів з фотоіндукованої структурою на основі тонких плівок аморфного вуглецю з мідним подшаром на скляній підкладці. Досліджені склад, структура та морфологія тонких плівок (а-С) на скляній підкладці і на мідному подшарі з використанням методів комбінаційної й абсорбційної спектроскопії. На основі аналізу отриманих спектрів для композиту (а-С:Cu) встановлено, що дана плівка характеризується аморфноподібною матрицею, структура якої визначається тонким шаром міді. Показана теплова зміна кольору, розміру і форми експозиційної плями в (а-С:Cu) у результаті дії світла. Зазначений ефект можна пояснити проявом у плівках композиту (а-С:Cu) електронно-фононних взаємодій.

Ключові слова: зародкоутворення, фазоутворення, термічне напилення, нанокompозит, нанокластери, електретний темплат, тонка плівка, аморфний вуглець, електрофотографічний метод, комбінаційне розсіювання, плазмонний резонанс.

SUMMARY

Barabash M.Yu. "Science development for the formation of functional nanomaterials using templates". – Qualifying scientific work on the manuscript

Dissertation for the degree of doctor of physical and mathematical sciences in specialty 05.16.01 – "Metallurgy and heat treatment of metals" – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2020.

This dissertation is devoted to the study of such a problem of materials science as the formation and physical properties of spatially periodic structures ($>10 \text{ nm}$) in thin films of amorphous carbon and copper on a dielectric substrate, as well as to the study of surface plasmon effects using the methods of thermally stimulated depolarization, scanning tunneling microscopy, absorption spectroscopy, and Raman spectroscopy.

A new approach to the formation of electret templates upon the electrophotographic process is proposed, and an electret template with an area of $\sim 1 \text{ cm}^2$ and a period of $\sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ was formed. A method and a technology for manufacturing two-dimensional periodic metal-dielectric structures by the template method using a light field with a period of $0.8\text{-}6 \text{ }\mu\text{m}$ and a relief height of $3.5\text{-}650 \text{ nm}$ were developed. It allows to obtain a significant increase in signal in the studies of analytes using absorption and Raman spectra. This is considered as one of the most promising areas of application of the template technology. It is shown that the optical

resonances of thin copper films can be identified by radiation from glass substrates. The resonances of the films were identified by comparing the absorption and Raman spectra at different wavelengths of the exciting light. Among the samples with close absorption levels, the sample with the largest amplitude of the Raman signals had the maximum value of optical resonances. The possibility of controlling the Raman spectrum of the films using light was shown.

A technology for the production of nanomaterials with a photo-induced structure based on thin films of amorphous carbon with a copper sublayer on a glass substrate was developed. The composition, structure, and morphology of a-C thin films on a glass substrate and on a copper sublayer were studied using Raman spectroscopy and absorption spectroscopy. Basing on the analysis of the obtained spectra for the composite (a-C:Cu), it was found that this film had an amorphous-like matrix, the structure of which was determined by a thin layer of copper. Non-thermal changes in the color, size, and shape of the exposure spot in the (a-C:Cu) composite under impact of light were detected. This effect can be explained by the electron-phonon interactions in the films of the (a-C:Cu) composite.

It is shown that the adatoms of gold nuclei make up a significant fraction of the total number of atoms. It is determined that after the condensation from the vapor the gold nanoclusters are in liquid state, and their movement along the AMS surface and the formation of aggregates of nanoclusters (aggregation) occur. This process occurs under the action of the electrostatic field of ions localized in the dielectric polymer matrix. The influence of the electric field on the nucleation during deposition of gold on AMS is shown. This occurs both at the stage of growth of nuclei due to the transfer of atoms on the surface and in the solid phase of AMS, and as a result of the transport of components in the gas phase in the electric field of the template. As a result, there is a selective nucleation and growth of gold nanoparticles on the AMS surface with a size exceeding 10 nm.

A platform for sensorics based on thin layers of amorphous carbon on copper is developed with the implementation of double amplification as a result of the effect of charge transfer and the local field increase. Thin films of amorphous carbon with copper sublayer on a glass substrate, which have plasmon-resonant effects, are fabricated. The composition, structure and morphology of these films are studied using the methods of Raman and adsorption spectroscopy in the visible range. It is found out that the obtained spectra characterize the structure of the film as amorphous one.

The developed adaptive software-hardware complex based on the amorphous molecular semiconductors also allows real-time recording of optical holograms. Computer methods for processing digital speckle interferometry and holographic interferometry data with the construction of phase portraits of products were developed. Investigations of the samples with heat-resistant coatings were carried out. This allowed to develop a method of non-destructive quality control of coatings using the dispersion of phase portrait.

Key words: nucleation, phase formation, thermal sputtering, nanocomposite, nanoclusters, electret templates, amorphous carbon, thin film, electrophotographic method, Raman scattering, plasmon resonance.

АННОТАЦИЯ

Барабаш М.Ю. Разработка основ формирования функциональных наноматериалов с использованием темплатов. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени доктора технических наук по специальности 05.16.01 – "Металловедение и термическая обработка металлов". –

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Киев, Украина, 2020.

Диссертация посвящена проблеме физического материаловедения по формированию пространственно-периодических структур ($>10\text{нм}$), исследованию физических свойств тонких пленок аморфного углерода, меди на диэлектрической подложке и изучения поверхностных плазмонных эффектов с помощью методов термостимулированной деполяризации, сканирующей туннельной микроскопии, спектроскопии поглощения и комбинационного рассеяния.

В работе предложен новый подход к формированию электретных темплатов в электрофотографическом процессе и сформирован такой темплат площадью $\sim 1\text{ см}^2$ с периодом $\sim 2\text{ мкм}$. Разработана методика и технология изготовления двумерных периодических металл-диэлектрических структур темплатным методом с помощью светового поля с периодом $0,8\text{-}6\text{ мкм}$ и высотой рельефа $3,5\text{-}650\text{ нм}$. Она позволяет получить существенное увеличение сигнала в исследованиях аналитов с помощью спектров поглощения и комбинационного рассеяния. Это рассматривается как один из наиболее перспективных направлений применения технологии темплатов. Показано, что можно идентифицировать оптические резонансы тонких медных пленок, используя излучение стеклянных подложек. Резонансы пленок идентифицируются путем сопоставления спектров поглощения и КР при различных длинах волн возбуждающего света. Среди образцов с близким уровнем поглощения, образец с наибольшей амплитудой сигнала КР характеризуется максимальным значением оптических резонансов. Показана возможность управления спектром КР пленок с помощью света.

Создана технология получения наноматериалов с фотоиндуцированной структурой на основе тонких пленок аморфного углерода с медным подслоем на стеклянной подложке. Исследованы состав, структура и морфология тонких пленок (а-С) на стеклянной подложке и на медном подслое с использованием методов комбинационной и абсорбционной спектроскопии. На основе анализа полученных спектров для композита (а-С:Cu) установлено, что данная пленка характеризуется аморфноподобной матрицей, структура которой определяется тонким слоем меди. Показано нетепловое изменение цвета, размера и формы экспозиционного пятна в (а-С:Cu) в результате действия света. Указанный эффект можно объяснить проявлением в пленках композита (а-С:Cu) электронно-фононных взаимодействий.

Созданный адаптивный программно-аппаратный комплекс на основе аморфных молекулярных полупроводников также позволяет регистрировать оптические голограммы в реальном времени. Разработаны компьютерные методы обработки цифровой спекл-интерферометрии, голографической интерферометрии с построением фазового портрета изделий. Выполнены исследования образцов с теплозащитным покрытием. Это позволило разработать метод неразрушающего контроля качества покрытий с использованием дисперсии фазового портрета.

Ключевые слова: зародышеобразование, фазообразование, термическое напыление, нанокompозит, нанокластеры, электретный темплат, тонкие пленки, аморфный углерод, электрофотографический метод, комбинационное рассеивание, плазмонный резонанс.

Підписано до друку 03.12.2020. Формат 60×
84/16. Ум. друк. арк. 1,7. Обл-вид. арк 1,8
Папір офсетний. Друк ризографічний.
Наклад 100 прим. Замовлення № 598

Віддруковано на різнографі в видавничому центрі
“Принт-центр”

Свідоцтво про внесення суб’єкта
видавничої справи до Державного реєстру
суб’єктів видавничої справи ДК № 787 від 28.01.02 р.
04053, м. Київ, вул. Січових Стрільців, 26А
Тел./факс: 486-50-88, 332-41-10, 277-40-16
<http://www.printc.com.ua>. E-mail printcentr@ukr.net