

ТЕХНІЧНИЙ ЦЕНТР
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
"КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО"

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Барабаш Максим Юрійович

УДК 669.017;620.3;621.793;539.23

ДИСЕРТАЦІЯ

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

Спеціальність 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів

Технічні науки (13 Механічна інженерія)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело _____ Барабаш М.Ю.

Науковий консультант: Шевченко Андрій Борисович,
доктор фізико-математичних наук, с.н.с.

Київ 2020

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» – (13 – Механічна інженерія). – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, 2020.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливої науково-технічної проблеми розробки та створення плазмонно-резонансних платформ для сенсорики, фотоніки, оптоелектроніки та біомедичних застосувань.

Вказану проблему вирішено шляхом розробки технології виготовлення наноструктурованих метал-діелектричних підкладок для оптичних сенсорів, ефект якої проявляється у суттєвому збільшенні сигналу в дослідженнях видимого поглинання та комбінаційного розсіювання, одержаного для адсорбованого на поверхні наноструктур аналізу.

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 критичний аналіз цих наробок сприяє розробці технології отримання наноструктур з метою оптимізації та прогнозування їх властивостей.

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 нановимірних активних структур на основі тонких шарів вуглецевих, металевих, метал-діелектричних та аморфних молекулярних напівпровідників (АМН) із використанням багатопрменевої 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 можливе 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.

Розроблена технологія виготовлення наноструктурованих метал-діелектричних підкладок для оптичних сенсорів, ефект якої проявляється у суттєвому збільшенні сигналу в дослідженнях видимого поглинання та комбінаційного розсіювання, одержаного для адсорбованого на поверхні наноструктур аналіту.

Розроблено композиційний керований темплат, який складається з прозорої підкладки ($d=3$ мм, 40×40 мм) аморфного молекулярного напівпровідника (АМН-ПВК, $d=1$ мкм) та металевої плівки золота ($d < 100$ нм). Визначені механізми його формування в електрофотографічному процесі. Показано, що рельєфна та польова топологія темплату визначається за допомогою світлового поля. Створення в об'ємі АМН електричного заряду відбувається у результаті поляризації АМН при її

нагріванні в електричному полі поверхневих зарядів. Продемонстровано селективне осадження золота на поверхні АМН. Створений електретний темплат з організованою структурою (період 1-10 мкм, рельєф 3,5-300 нм) характеризується об'ємним зарядом з електричним полем ~ 20 МВ/м. Просторова здатність темплату залежить від величини об'ємного заряду АМН і складає приблизно 30 нм. Вона визначається середнім розміром агрегату золота при напиленні. Середній розмір агрегату складається із 3-5 нанокластерів розміром 6-8 нм у матриці ПВК. Максимальна здатність темплату обмежується зародком золота 1,6 нм.

Модернізовано та комп'ютеризовано вакуумний універсальний пост ВУП-5М. Розроблено програмне забезпечення (Delphi 7) керуваності процесу термічного напорошення металевих та АМН плівок. Розроблено реєстрацію на ПК параметрів осадження плівок. Запропоновано вимір у реальному часі їх температури, товщини, оптичної густини та електропровідності, що забезпечує отримання плівок з відтвореними параметрами.

Механізмом упорядкування золота-ПВК під час термічного напилення у вакуумі на поверхню темплату є транспорт заряджених або поляризованих нанооб'єктів та фазоутворення на поверхні в упорядкованому електричному полі $E=20$ МВ/м. Транспорт пари атомів осаду у локальному електричному полі поблизу поверхні АМН здійснюється шляхом електрокінетичного ефекту. В результаті відбувається виникнення у атомів осаду дипольних моментів, які втягують атоми та наночастинки в області градієнта електричного поля темплату під час напилення. Це призводить транспорт атомів осаду до областей поверхні, де локалізовано заряд, у яких і відбуваються явища формування твердої фази із пари.

Показано, що поверхневі атоми зародку золота складають суттєву долю від загальної кількості атомів. Визначено, що нанокластер золота після конденсації із газової фази знаходиться у рідкому стані та

відбувається переміщення по поверхні АМН і утворення скупчень нанокластерів (агрегація). Цей процес відбувається під дією електростатичного поля іонів, що локалізовані у діелектричній полімерній матриці. Показано вплив електричного поля на зародкоутворення при напиленні золота на АМН. Це відбувається, як на стадії зростання зародків за рахунок перенесення атомів на поверхні і в твердій фазі АМН, так і в результаті транспорту компонентів у газовій фазі в електричному полі темплату. У результаті відбувається селективне зародкоутворення та ріст наночастинок золота на поверхні АМН розміром більш 10 нм.

Розроблено платформу для сенсоріки на основі тонких шарів аморфного вуглецю на міді, з реалізацією подвійного посилення в результаті ефекту переносу заряду та збільшення локального поля. Створені тонкі плівки аморфного вуглецю з мідним підшаром на скляній підкладці, які мають плазмонно-резонансні ефекти. Досліджено склад, структуру і морфологію таких плівок з використанням методів комбінаційної та адсорбційної спектроскопії видимого діапазону. Встановлено, що отримані спектри характеризують структуру плівки, як аморфноподібну.

Розроблена методика ідентифікації та управління властивостями оптичних резонансів тонких металевих плівок. Оптичні резонанси плівок, які осадженні на скло, ідентифікуються шляхом зіставлення спектрів поглинання та КР при різних довжинах хвиль збуджуючого світла. Зразок з найбільшою амплітудою сигналу КР володіє максимальним значенням оптичних резонансів. Це дозволяє діагностувати металеві плівки у яких проявляється плазмонний ефект.

Показано, що в тонких плівках аморфного вуглецю під дією світла КР, відбуваються фотоіндуковані зміни не теплового характеру, які супроводжується зміною кольору, розміру та формою експозиційної плями. Вказаний ефект обумовлений зміною структури плівок та пов'язаний з проявом багатофотонного поглинання. Це дозволяє керувати

резонансними характеристиками плівок за допомогою світлового поля КР. Цей ефект може бути використаний у процесі створення приладів для реєстрації інформації.

Створена технологія отримання плазмонного наноматеріалу на основі тонких шарів міді, аморфного вуглецю з шаром металофталоціаніну (Cu:a-C:FePc). Показано, що плазмонні властивості тонких ($d \sim 10$ нм) плівок міді, аморфної матриці (a-C) та нанокластерів FePc у якості аналіту, характеризуються десятикратним посиленням спектру КР і широкою смугою спектру поглинання від 300 нм до 560 нм. Показана методика візуалізації плазмонних властивостей у метал-діелектричного композиту з використанням фотолюмінесценції скляної підкладки разом з спектрами поглинання та КР. Вплив світла дозволяє керувати величиною та смугою резонансних властивостей такого композиту. Отримані металеві плівки можуть використовуватись у наведеному поліпшенні спектроскопії посиленої поверхнею комбінаційного розсіювання (surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS).

Створено адаптивну систему реєстрації оптичної інформації у реальному часі з фіксацією параметрів створення темплату на ПК. Адаптивні властивості системи забезпечується 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, як величина дисперсії його фазового портрету, який суттєво зменшує об'єм роботи по ідентифікації голограм.

Вперше запропоновано механізм формування кластерної структури композиту на основі АМН-золото. Який проявляється в утворенні об'ємного заряду в АМН, селективному осадженні золота у відповідності до заданої топології світлового поля темплату. Встановлено, що зародки, які утворюються на поверхні полімерної матриці, знаходяться в рідкому стані.

Визначено, що частинки золота, які залишаються в рідкому стані, можуть переміщуватись по полімерній матриці, розм'якшуючи її, на відстань до 30 нм. Показано, що регулюючи за допомогою об'ємного заряду АМН вміст і розташування заряджених домішок, можна контролювати розташування золотих кластерів та їх агрегатів в зразку.

Розроблена методика ідентифікації оптичних резонансів тонких металевих плівок. Оптичні резонанси ідентифікуються шляхом зіставлення спектрів поглинання та КР при різних довжинах хвиль збуджуючого світла. Серед зразків з близьким рівнем поглинання, зразок з найбільшою амплітудою сигналу КР, характеризуються максимальним значенням оптичних резонансів. Як правило, такі плівки під впливом збуджуючого світла змінюють колір та спектр КР.

Створені наноматеріали з фотоіндукованою структурою на основі тонких плівок аморфного вуглецю з мідним підшаром на скляній підкладці, які мають плазмонно-резонансні ефекти. Досліджено склад, структуру і морфологію тонких плівок (а-С), (а-С:Cu) на скляній підкладці та на мідному підшарі, з використанням методів комбінаційної та адсорбційної спектроскопії. Встановлено, що отримані спектри характеризують структуру плівки, як аморфноподібну. Розроблено адаптивну систему реєстрації оптичної інформації у реальному часі за зміною поверхневого потенціалу електричного заряду при нагріванні аморфного молекулярного напівпровідника. Параметри процесу реєстрації візуалізуються за допомогою керуючого модуля ПК.

Розроблені комп'ютерні програми обробки цифрової спекл-інтерферометрії, голографічної інтерферометрії для побудови фазового портрету зразків. Визначений критерій якості поверхні, як величина дисперсії фазового портрету зразка.

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 техніці тощо. В роботі розроблений також 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, фотониці.

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

Abstract

Barabash M.Yu. Development of bases of formation of functional nanomaterials with solidification of templates. – Manuscript.

Dissertation for the degree of doctor of technical sciences in specialty 05.16.01 – “Metallurgy and heat treatment of metals” – (13 – Mechanical Engineering). – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, 2020.

This dissertation is devoted to the solution of an important scientific and technical problem – the development and fabrication of plasmon resonance platforms for sensorics, photonics, optoelectronics and biomedical applications.

The problem is solved by developing a technology for the manufacture of nanostructured metal-dielectric substrates for optical sensors; the effect of this technology is manifested in a significant signal amplification in the studies of

visible absorption and Raman scattering in the analytes adsorbed on the surface of nanostructures.

The study of this problem is necessary and important both for solving a number of fundamental and applied problems in the physical materials science, and for further practical application of the obtained results in the modern nanotechnologies. The generalization and critical analysis of these developments contribute to the development of technology for obtaining nanostructures in order to optimize and predict their properties.

A new approach to the technology of manufacturing templates based on the localized bulk charge of a dielectric layer, including vacuum coating of metal thin films, is proposed. The obtained compositions with a given topology of bulk charge allow to affect the optical and electrical properties of these objects, the technology of formation of which consists in creating nanosized active structures based on thin layers of carbon, metal, metal-dielectric or amorphous molecular semiconductors (AMS) by means of multibeam electrophotophysical process. The template topology is programmed by the light field intensity. In electrostatic templates, the source of the inhomogeneous electric field is the surface relief (at a uniform surface charge density); for smooth surfaces the inhomogeneity is initiated due to the modulated surface charge density or modulated bulk charge. The templates of the latter type are electrets.

The relief and field topologies of the template surface are formed during the electrophotographic process by exposure to light field. The template size is a few square centimeters. A wide range of organic and inorganic compounds can be deposited on the surface of the electret template in vacuum from gas or liquid phases. The thickness of the substance layer, self-assembly of which is effectively controlled by electrostatic charges near the template surface, is determined by shielding conditions and ranges from several hundred nanometers for dielectrics to tens of nanometers for metals.

A technology of manufacturing nanostructured metal-dielectric substrates for optical sensors is developed, the effect of which is manifested in a significant signal amplification in the studies of visible absorption and Raman scattering in the analytes adsorbed on the surface of nanostructures.

A composite controlled template comprised of a transparent substrate ($d = 3$ mm, 40×40 mm), amorphous molecular semiconductor (AMS-PVK, $d = 1$ μm), and metallic gold film ($d < 100$ nm) is developed. The mechanisms of its formation in the electrophotographic process are determined. It is shown that the relief and field topologies of the template are determined by the light field. The formation of electric charge in the AMS volume occurs as a result of polarization of the AMS under heating in the electric field of surface charges. Selective deposition of gold on the AMS surface is found out. The electret template with organized structure (period 1-10 μm , relief 3.5-300 nm) is characterized by bulk charge with an electric field of ~ 20 MW/m. The spatial capacity of the template depends on the volume charge of the AMS and is approximately 30 nm. It is determined by the average size of the gold aggregate during deposition. The average aggregate consists of 3-5 nanoclusters of 6-8 nm size in the PVK matrix. The maximum capability of the template is limited by the gold nucleus size of 1.6 nm.

VUP-5M vacuum universal post was modernized and computerized. A software (Delphi 7) for controlling the process of thermal deposition of metal and AMS films is developed. The system for PC registration of film deposition parameters is developed. Real-time measurements of the temperature, thickness, optical density and electrical conductivity of films are proposed, which provides obtaining films with reproduced parameters.

The mechanism of ordering in the gold-PVK system during thermal deposition in vacuum on the template surface involves the transport of charged or polarized nano-objects and the formation of phases on the surface in an ordered electric field of $E = 20$ MW/m. The transport of a pair of adatoms in a local electric field near the AMS surface is performed due to electrokinetic

effect. As a result, the adatoms acquire dipole moments which draw atoms and nanoparticles during deposition into the template areas with electric field gradient. This leads to the transport of adatoms to those areas of the surface where the charge is localized, and solid phase forms from the vapor there.

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.

A technique for identification and control of the properties of optical resonances of thin metallic films is developed. The optical resonances of the films deposited on glass are identified by comparing the absorption spectra and Raman spectra at different wavelengths of exciting light. The sample with the largest amplitude of the Raman signals had the maximum value of optical

resonances. This allows to diagnose the metallic films in which the plasmon effect is present.

It is shown that photoinduced changes of non-thermal nature occur in the thin films of amorphous carbon under the action of light appropriate for Raman scattering, which are accompanied by changes in color, size and shape of the exposure spot. This effect is caused by change in the structure of the films and is associated with the manifestation of multiphoton absorption. It allows to control the resonant characteristics of the films using the light field of Raman scattering. This effect can be used for development and production of devices for information recording.

A technology of obtaining plasmon nanomaterial based on thin layers of copper and amorphous carbon with a layer of metallophthalocyanine (Cu:a-C:FePc) is developed. It is shown that the plasmon properties of thin ($d \sim 10$ nm) films of copper, amorphous matrix (a-C) and nanoclusters FePc as an analyte provide a tenfold increase in the Raman spectrum and a wide band of the absorption spectrum from 300 nm to 560 nm. The technique of visualization of plasmon properties in a metal-dielectric composite using photoluminescence of a glass substrate together with absorption and Raman spectra is demonstrated. The effect of light allows to control the magnitude and band of resonant properties of this composite. The obtained metallic films can be used for a targeted improvement of the surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS).

An adaptive system for recording optical information in real time with registering the parameters of template formation on a PC is developed. The adaptive properties of the system are provided by controlling the change in the surface potential of the amorphous molecular semiconductor during its heating. Computer software of digital, holographic and speckle interferometry for construction of a phase portrait of samples is developed. A criterion of quality of the surface of samples, i.e. the value of dispersion of its phase portrait, which essentially reduces the volume of work on the identification of holograms, is proposed.

For the first time, a mechanism for forming a cluster structure of a composite based on the AMS-gold system is proposed. This mechanism is manifested in the formation of volume charge in the AMS, selective deposition of gold in accordance with a given topology of template light field. It is determined that the nuclei formed on the surface of polymer matrix are in liquid state. It is found out that gold particles which remain in the liquid state can move along the polymer matrix, softening it, at a distance of up to 30 nm. It is demonstrated that by adjusting the volume and location of charged impurities by means of AMS volume charge, it is possible to control the location of gold clusters and their aggregates in the sample.

A method for identifying optical resonances in thin metallic films is developed. Optical resonances are identified by comparing the absorption spectra and Raman spectra at different wavelengths of exciting light. Among the samples with close level of absorption, the sample with the highest amplitude of Raman signal had the maximum value of optical resonances. As a rule, these films change the color and Raman spectrum under the impact of exciting light.

On the base of thin films of amorphous carbon with a copper sublayer on a glass substrate, nanomaterials with photo-induced structure, which have plasmon resonance effects, are developed. The composition, structure and morphology of thin films (a-C), (a-C:Cu) on a glass substrate and on a copper sublayer are studied, using the methods of Raman and adsorption spectroscopy. It is determined that the obtained spectra characterize the structure of the films as amorphous. An adaptive system for real-time registration of optical information by changing the surface potential of electric charge during heating of an amorphous molecular semiconductor is developed. The parameters of the registration process are visualized by the PC control module.

Software for processing digital speckle interferometry and holographic interferometry for the construction of phase portrait of the samples is developed. Such criterion for surface quality as the value of dispersion of the sample phase portrait is determined.

The practical significance of the obtained results is a developed technology for obtaining an electret template with high spatial capacity in the form of a composite system consisting of metal thin films and amorphous carbon in the crystalline phase. These objects due to their unique properties that can be controlled by the spatial topology of the optical field, are promising material for sensors, optoelectronics, computer technology, etc. The present work also presents the developing a method for identifying optical resonances of thin metal films on a dielectric substrate, which allows to determine them in real time without the use of analytes. Such films are widely used in micro - and nanoelectronics, particularly in the technique of Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS), which allows to observe individual molecules and nanoparticles. In addition, they are used in the production of semiconductors, bio - and medical technologies, photonics.

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Монографії:

1. Влайков Г.Г. Формування наноструктур темплатним 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 феромагнітних 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 феромагнітних матеріалах: наночастинках, тонких плівках*).
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 наноккомпозитів та наведений аналіз прогнозованих застосувань темплатних методів*).

Статті у фахових виданнях:

5. Барабаш М.Ю. Измерение теплопроводности теплозащитных покрытий с нанокристаллической структурой / М.Ю.Барабаш, Э.Л. Мартыничук //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.Мартыничук //

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. Напруження в аморфних та нанокристалічних матеріалах /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 методою / 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. (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 індуквані полярні стани у неполярних п'єзоелектриках, які є пов'язаними з наявністю у них мікроскопічних локальних деформацій, що дозволяє сформувати 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 // *Полимерный журнал.* 2011. Т. 33, №4. С. 361-369. (*Особистий внесок здобувача*: розглянуто формування електричного та геометричного рельєфу темплату на термопластичній підкладинки). (фахове видання).

15. Барабаш М.Ю. Измерение внутренних напряжений методом голографической интерферометрии / М.Ю. Барабаш, И.В. Белоусов, Ю.А. Куницкий // *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. Мартынчук, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш // *Полимерный 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(4сс). (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 нанокompозитів /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 нанокompозити 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 (6сс). (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 магніною анізотропією). (іноземне видання).

25.Барабаш М.Ю. Тонкие пленки аморфных молекулярных полупроводников для создания поверхностных темплатов упорядоченных структур /М.Ю. Барабаш, В.Е. Мартычук, Р.В. Литвин // *Журнал Нано- та Електронної фізики*. 2017. Т. 9, № 2, Р. 02020(6сс). (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(5сс). DOI: 10.21272/jner.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 на корисну модель:

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. Barabash 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. Barabash 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. Barabash 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 можливість 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”*: тезиси (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, Yermche-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”: тезиси (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”: тезиси (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”: тезиси (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. Bararash M.Yu. Optical properties of periodic 2D structures. /M.Yu. Bararash, 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. Rybov //”*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 нанобъектов 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. Мартынчук //”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*).

ЗМІСТ

Список умовних позначень та скорочень.....	32
Вступ.....	33
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД СУЧАСНОГО СТАНУ	
САМООРГАНІЗАЦІЇ НАНОСТРУКТУР.....	42
1.1 Спрямована самоорганізація наноструктур.....	42
1.2 Перспективи використання темплатів для створення поверхневих двовимірних приладів оптоелектроніки.....	46
1.3 Саморегулюючі процеси.....	48
1.4 П'єзоелектричний темплат як основа отримання організованих квантових об'єктів.....	54
1.5 Методи теоретичного опису плазмонних збуджень у частинках та періодичних структурах.....	58
1.6 Збудження плазмонів електромагнітною хвилею.....	64
1.7 Реєстрація оптичної інформації на аморфних молекулярних напівпровідниках.....	66
1.8 Фотопровідні матеріали для темплатів.....	68
1.9 Вуглець та властивості його плівок.....	80
1.10 Характеристика мікро- та наноструктури аморфних плівок вуглецю.....	82
1.11 Графен та графеноподібні матеріали.....	83
1.12 Обґрунтування вибору напряму досліджень.....	85
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	88
2.1 Технології отримання тонких плівок та нанокompозитів, термічний та електродуговий метод осадження.....	88
2.2 Спектроскопічні методи досліджень.....	93
2.2.1 ІЧ, КР спектроскопічні методи.....	93
2.2.2 Спектроскопія поверхневого підсилення.....	96
2.3 Метод поляризаційно-модуляційної спектроскопії.....	100
2.4 Метод термостимульованої деполяризації.....	104

2.5 Атомна силова мікроскопія.....	112
2.6 Електрофотографічний метод.....	113
РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРЕТНИЙ ТЕМПЛАТ ЯК ІНСТРУМЕНТ ГРУПОВОЇ НАНОТЕХНОЛОГІЇ.....	116
3.1 Адаптивна система реєстрації оптичних параметрів темплатів у реальному часі.....	116
3.2 Високоєфективні фотопровідні матеріали.....	119
3.3 Фізичні процеси при формуванні електретного темплату.....	121
3.4 Формування електричного та геометричного рельєфу поверхні темплату	124
3.5 Електричне поле у фотопровідному темплаті.....	125
3.6 Механізм деформування вільної поверхні нагрітого до в'язкоплинного стану шару темплату.....	128
3.7 Електретний темплат для метал-діелектричних поверхневих структур.....	142
3.8 Колективні збудження у періодичних наноструктурах метал-діелектрик.....	153
3.9 Формування періодичних наноструктур на поверхні електростатичного темплату.....	155
РОЗДІЛ 4. ЕФЕКТИ ПРОСТОРОВО-СЕЛЕКТИВНОГО ФАЗОУТВОРЕННЯ ПІД ЧАС КОНДЕНСАЦІЇ ЗОЛОТА НА ВІЛЬНІЙ ПОВЕРХНІ ЕЛЕКТРЕТНОГО ТЕМПЛАТУ.....	164
4.1. Виготовлення фотопровідних нанокомпозитів та поверхневих наноструктур спільною конденсацією у вакуумі....	164
4.2 Тиражування наноструктур.....	177
4.3 Селективне фазоутворення золота та органічних барвників на поверхні електретного темплату.....	188
4.4 Екранування поля металевими нанокластерами на поверхні темплату.....	195

4.5 Нанокластерна організація нанокompозиту золото-пвк.....	198
4.6 Аналіз процесів фазоутворення в нанокompозиті золото-пвк...	206
4.7 Зародкоутворення наночастинок золота на поверхні електретного темплату.....	212
4.8 Методика виготовлення тонких шарів нанокompозиту золото-ПВК на поверхні електретного темплату.....	213
4.9 Моделювання впливу поляризації електричним полем на зародкоутворення золотих нанокластерів в межах термодинаміки.....	220
4.10 Аналіз процесів транспорту золота та органічних молекул на поверхні темплату під час конденсації з газової фази та схема їх дослідження.....	226
4.11 Польова залежність механізмів транспорту на поверхні темплату.....	232
4.12 Методика дослідження часу життя в адсорбованому стані та дифузійної довжини на поверхні органічної плівки для золота, що конденсується з атомарного пучка.....	235
РОЗДІЛ 5. ТОНКІ ПЛІВКИ АМОРФНОГО ВУГЛЕЦЮ НА МІДІ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ.....	245
Вступ.....	245
5.1 Ідентифікація оптичних резонансів металевих плівок на скляній підкладці.....	246
5.2 Спектроскопія аморфного вуглецю на скляній підкладці та аморфного вуглецю на тонкому шарі міді.....	255
5.3 Металофталоціанін. Ефект посилення комбінаційного розсіювання.....	263
РОЗДІЛ 6. ОЦІНКА ЯКОСТІ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ЗА ДОПОМОГОЮ РЕЄСТРАЦІЇ ОПТИЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ.....	269
Вступ.....	269

6.1 Оптична схема та апаратура реєстрації оптичних інтерферограм поверхневих шарів зразка.....	270
6.2 Комп'ютерний аналіз інтерферограм.....	276
6.3 Дослідження внутрішніх напружень за допомогою спекл-інтерферометрії з побудовою фазового портрету об'єкта.....	291
6.4 Комп'ютерні програми обробки спекл-інтерферограм зразків.....	297
6.5 Аналіз поверхні зразків за допомогою спекл-інтерферометрії з побудовою фазового портрету.....	306
Загальні висновки.....	312
Список використаних літературних джерел.....	315
Додаток А. Електричні схеми до керуючих блоків.....	343
Додаток Б. Список опублікованих праць за темою дисертації.....	348

Список умовних позначень та скорочень

ДНК	– дезоксирибонуклеїнова кислота
CdSe	– кадмій селен
FM	– режими росту Франка-ван дер Мерве
VW	– режими росту Фолмера-Вебера
SK	– режими росту Странського-Крастанова
ТПЕ	– третинний піроелектричний ефект
КП	– карбазолвмісткі полімери
АЕ	– акцептори електронів
КПЗ	– комплекс із переносом заряду
АМН	– аморфні молекулярні напівпровідники
ПВК	– полі- <i>N</i> -вінілкарбазол
МВК	– моно- <i>N</i> -вінілкарбазол
ПЕПК	– полі- <i>N</i> -епоксипропілкарбазол
ТЕНФ	– тетранітрофлюоренон
ТНФ	– тринітрофлюоренон
ПАГЕ	– поліантрацелінгліциділового ефіру
ПГК	– полі- <i>N</i> -гліциділкарбазолу
КСПО	– карбазолвмісного поліорганосилоксану
C ₆₀ і C ₇₀	– фулерен
ВУП	– вакуумний універсальний пост
АЦП	– аналоговий-цифровий перетворювач
ЦАП	– цифровий-аналоговий перетворювач
ІЧ	– інфрачервона
КР	– комбінаційне розсіювання
SEIRA	– surface enhanced infrared absorption
SERS	– surface Enhanced Raman Scattering
ППКР	– підсилене поверхнею комбінаційне розсіювання
ПМС	– поляризаційна-модуляційна спектроскопія
МТСД	– метод термостимульованої деполяризації
АСМ	– атомно-силова мікроскопія
ІТО	– напівпровідниковий матеріал ІТО (In ₂ O ₃) _{0,9} - (SnO ₂) _{0,1}
ПЕМ	– мікроскопія на просвіт
(a-C)	– аморфний вуглець
(a-C:H)	– гідрогенізований аморфний вуглець
(Cu:a-C)	– композитна мідна плівка з аморфним вуглецем
(Cu:a-C:FePc)	– композитна мідна плівка з аморфним вуглецем та фталоціаніном заліза
(FePc)	– фталоціанін заліза

Вступ

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 нановимірних 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 макрозразків 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, нанокompatитів з унікальними фізичними властивостями” (№ держреєстрації 0110U005429, 2010 р.), “Розробка фізичних засад та експериментальних основ синтезу багатофункціональних 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 метал-діелектричних 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 із заданим структурним забарвленням.
- 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 вплив збудженого випромінювання комбінаційного розсіювання на фотоіндуковані зміни структурі плівки композиту та на

можливість керування плазмонно-резонансними властивостями та структурою під впливом світла КР.

– 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 разом з спектрами поглинання та комбінаційного розсіювання. Визначити можливий вплив світла на величину спектру поглинання та КР.

– Створити адаптивний програмно-апаратного 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.

Предметом 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 та оптичної мікроскопії.

Наукова новизна отриманих результатів.

– Вперше визначений механізм формування темплатів у електрофотографічному процесі з контрольованим нагріванням на основі невітлочутливого об'ємного заряду.

– 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 випромінення. 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.
- 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: International Conference Functional Materials “ICFM-2007”, October 1-6, 2007 Criemea, Ukraine; Конференції “Нанорозмірні системи. Будова-властивості-технології (НАНСИС 2007)”, Київ, Україна; 2nd International Conference “Physical and Chemical Principles of Formation and modification of micro – and nanostructures (FMMN-2008)”, Kharkov; 1-я Международная научная конференция "НАНО-2008", "Наноструктурные материалы-2008: Беларусь-Россия-Украина"; «XII-Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наноструктур» 2009, Івано-Франківськ, II Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь-Россия-Украина НАНО–2010; Baltic polymer symposium, Palanga, Lithuania, “BPS-2010”, 2010, Kaunas University of Technology Vilnius University; «XII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наноструктур» 2011, Івано-Франківськ; The European Materials Conference Spring Meetings E-MRS 2012, May 14-18 –Congress Center, Strasbourg, France; VIII International Conference "Electronics and applied physics", 24-27 October 2012, Taras Shevchenko National University of Kyiv; International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials NANO-2014, 23-30 August 2014 Yeremche-Lviv, EMRS 2014-Fall Meeting 15th-19th September Warsaw-Poland, International Research an Practice Conference

“Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2015), 26-29 August 2015, Lviv, XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” September 27 – October 4, 2015, International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, 24-27 August 2016, Lviv, (NANO-2016, 2017,2018), 23-26 August 2017, Chernivtsi, XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем МКФТТПН-XVI, 15-20 травня, 2017 р. Івано-Франківськ, Україна, Proceedings of the 2018 IEEE 8-th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018), Zatoka, Ukraine September 9-14, 2018, 5th International Meeting Clusters and nanostructured materials (CNM-5’2018), 22-26 October Ukraine, International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XVII, 2019, May, 20-25, Yaremche, Ukraine, International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2020)” (Lviv, Ukraine, 2020).

Обсяг і 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.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД СУЧАСНОГО СТАНУ САМООРГАНІЗАЦІЇ НАНОСТРУКТУР

1.1. Спрямована самоорганізація наноструктур

Опанування методів організації молекулярних та нанокластерних систем в структури із характерними розмірами порядку одиниць – десятків нанометрів створює низку принципово нових об'єктів, надає можливість використовувати практично як квантові так і класичні нанорозмірні ефекти взаємодії для побудови якісно нових технологій. Однією із найважливіших проблем розвитку нанотехнології є розробка процесів організації молекулярних структур [1-3].

Сучасна промислова мікроелектроніка опанувала різноманітні способи організації наноречовин, які класифікують [4] як подрібнення – нанесення однорідних суцільних шарів з наступним видаленням зайвого, тобто спосіб організації з “гори вниз”. Ключовим інструментом цих технологій виступає літографія.

Альтернативним способом створення наноматеріалів є організація речовини “знизу вгору” [1-4], від молекул і комплексів до надмолекулярних структур – супрамолекулярних комплексів, організованих нанокластерів і макроскопічних фаз на їх основі.

Розробники тунельного, атомно-силового мікроскопів та інших нанозондових приладів вразили людство демонстрацією маніпулювання окремими наночастинками та атомами, побудовою з них упорядкованих молекулярних структур. Але такі методи реалізації процесів атомарної точності за своєю суттю є індивідуальними. Цей факт обмежує їх практичне використання у промисловому виробництві.

Одним із підходів до розвитку нанотехнологій може бути розробка

методів спрямування процесів самоупорядкування нанооб'єктів в ієрархічні надструктури. Самоорганізація речовини знизу вгору стає ефективною в умовах потоків речовини та енергії в масштабі одиниць та десятків нанометрів оскільки до цього просторового масштабу належать характерні розміри основних найбільших структурних одиниць речовини: різноманітні типи хімічних зв'язків і взаємодій від іонних, ковалентних до координаційних і металевих, розміри кристалографічних комірок-одиниць симетрії та розміри критичних зародків – найменших представників фази. Суб'єктами цих взаємодій є атоми, електрони та електромагнітні поля, а енергія взаємодій належить діапазону від теплових до кількох електрон-вольтів.

Нелінійна термодинаміка нерівноважних процесів доводить, що самоорганізація ієрархічних систем за своєю суттю є керованою [5]. Якщо керуючий фактор резонує із структурою системи за енергетичними, просторовими та часовими параметрами одночасно, то в синергетичних умовах характерна енергія ефективного управління може бути навіть субтепловою [6], а організація системи виявляється стійкою до випадкових впливів і після припинення дії. В останні роки привертають увагу відлагоджені принципи самозбирання численних біологічних прототипів – нуклеїнові кислоти, білки, мембрани, процеси реплікації [7], що ґрунтуються на топологічній організації далекодіючих та близькодіючих електричних взаємодій поблизу поверхні. Окрім реплікації дезоксирибонуклеїнова кислота (ДНК) найбільше враження справляють два процеси: фотосинтез на реакційних центрах [8] та селективний транспорт іонів через канали в мембранах [9]. В реакційних центрах в результаті поглинання світла природніми донорно-акцепторними комплексами з високим квантовим виходом здійснюється трансмембранне перенесення електронів із підвищенням потенціалу з наступним перетворенням в хімічну енергію. Перенесення заряду є дискретним із локалізацією окремими металоорганічними комплексами або кластерами в

структурі білка і тунельним механізмом транспорту на відстані близько 1–3 нм з характерними часом від пікосекунд до сотень секунд. Мембранні канали забезпечують розпізнавання та регульований трансмембранний транспорт іонів із підвищенням їх хімічного потенціалу. Для ефективної роботи механізму в каналі одночасно знаходиться три або чотири іони. За рахунок багаточастинкової електростатичної взаємодії іонів з участю діелектричної релаксації білків стінок каналу хімічний потенціал трансмембранного транспорту знижується від одиниць до сотих частки електронвольтів.

Формування твердого тіла відбувається через поверхню в процесах гомогенного або гетерогенного зародкоутворення і росту зародків [10] або шляхом молекулярного нашарування в адсорбційних процесах [11] в результаті поверхневих хімічних реакцій, адсорбції та дифузійного транспорту компонентів поблизу поверхні. Отже, для спрямування самоорганізації наноструктур потрібна розробка методів організуючого впливу на елементарні процеси самозбирання: поляризованість середовища, орієнтацію та конформацію молекул, адсорбцію, молекулярні процеси обміну електроном, поверхневі хімічні реакції, зародкоутворення та дифузю, тунельний транспорт. Електричні поля, як макроскопічне так і локальні, здатні суттєво впливати на зазначені елементарні процеси самозбирання через зміну симетрії атомно-молекулярних електронних систем та зміщення енергетичних рівнів, просторового розташування і висоти енергетичних бар'єрів у зовнішньому для нанооб'єктів електричному полі.

Темплатом є функціонально організований у просторі мікроінструмент для спрямування у просторі та часі фізико-хімічних процесів самоорганізації нанооб'єктів на його поверхні за рахунок ближнєпольової взаємодії. Темплат є одним із інструментів, який дозволяє вирішувати проблему структурування речовин у наномасштабі [12].

В якості інструмента для виготовлення темплату пропонують використовувати електрофотографічний процес [13], широко застосовний для ксерокопіювання в лазерних принтерах. Для динамічної реєстрації фазових голограм відомий його ефективний різновид – електрофотографічний фототермопластичний процес із вільною поверхнею органічного фотопровідника [12] в реалізації [14].

Просторова роздільна здатність такого темплату визначається дифузійною довжиною складових (молекул, нанокластерів, нанокристалів і т.ін., яка суттєво залежить від маси, взаємодії із поверхнею та топології) та періодом оптичного інтерференційного поля. Сучасні методи багатоджерельної інтерферометрії, які використовуються для формування топології експонуючого світлового поля і в сучасній ультрафіолетовій фотолітографії, спроможні забезпечити розділення порядку десятків нанометрів. Маніпулювання наночастинками як субструктурами та променева технологія формування топології поверхневого заряду здатні просунути цю технологію в нанометровий діапазон. Принципова відміна темплатних методів може проявитися в процесах, де лімітуючими є поверхневі залишки видалених фоторезистів або використовуються властивості нових фаз речовини, організованої поверхнею темплату.

В [15-17] продемонстровано спосіб виготовлення двовимірних фотонних кристалів випромінюванням із видимого діапазону для формування заданої топології розташування зарядів у темплаті. Використання сучасних багатопровіневих технік формування інтерференційних світлових полів для опромінення темплату, який виготовлений із вискоєфективного фотопровідника, дозволяє формувати розподіл локалізованого заряду, що визначається просторовим розподілом інтенсивності світлового поля. Топологія та період структур при такому способі формування просторового розподілу локалізованого заряду визначаються розподілом інтенсивності світлового поля, а розміри і організація нанооб'єктів визначаються процесом самозбирання. Таким

чином, при довжині хвилі випромінювання напівпровідникового лазера 380 нм можна одержувати впорядковані метал-діелектричні та композитні структури з характерним періодом 200 нм, а використання технік багатопроменевої інтерферометрії дозволяє зменшити цю величину. При таких розмірах наноструктур проявляються ряд перспективних для приладобудування ближньопольових та плазмонних ефектів у видимій та ближній інфрачервоній частинах спектру, наприклад підсилене комбінаційне розсіювання, підсилення локального поля поблизу анізотропних наночастинок, анізотропія колективних збуджень фотонних кристалів та метаматеріалів.

Локалізований заряд може бути створений також в результаті дії на плівку темплату сфокусованих пучків електронів або іонів. В такому випадку період наноструктур буде визначатися технікою, наприклад, електронно-променевої експозиції. Оскільки ефективність самозбирання підвищується із зменшенням розмірів з огляду на дифузійний характер транспорту та залежність енергії електростатичних взаємодій від відстані, реалізація такої техніки може виявитися перспективною для оперативного формування наноструктур.

1.2. Перспективи використання темплатів для створення поверхневих двовимірних приладів оптоелектроніки

Темплатні методи [17] відповідають вимогам до технологічних інструментів формування топології із:

- заданим рельєфом,
- заданим просторовим розподілом донорних або/та акцепторних сполук на поверхні.

Темплат можна розглядати як універсальний інструмент для організації приладів на основі графеноподібних матеріалів [15,16]. За схемою, представленою на рис. 1.1, можна виготовити широкий ряд оптоелектронних приладів на основі графену та графеноподібних матеріалів.

Перевагою темплатного методу виготовлення приладів є універсальність, оскільки метод базується на технології виготовлення темплатів та використовує поверхневий шар графену. Функціональні властивості приладу закладаються на стадії формування темплату: у топології розташування донорно-акцепторних областей та рельєфу. Метод використовує один напівпровідниковий матеріал-графен. Використання методів модифікації зонної схеми графену, за рахунок створення на поверхні темплату певної топології рельєфу та топології областей із молекулярними сполуками донорів або акцепторів дозволяє виготовляти складні прилади із заданими електропровідністю та оптичними властивостями.

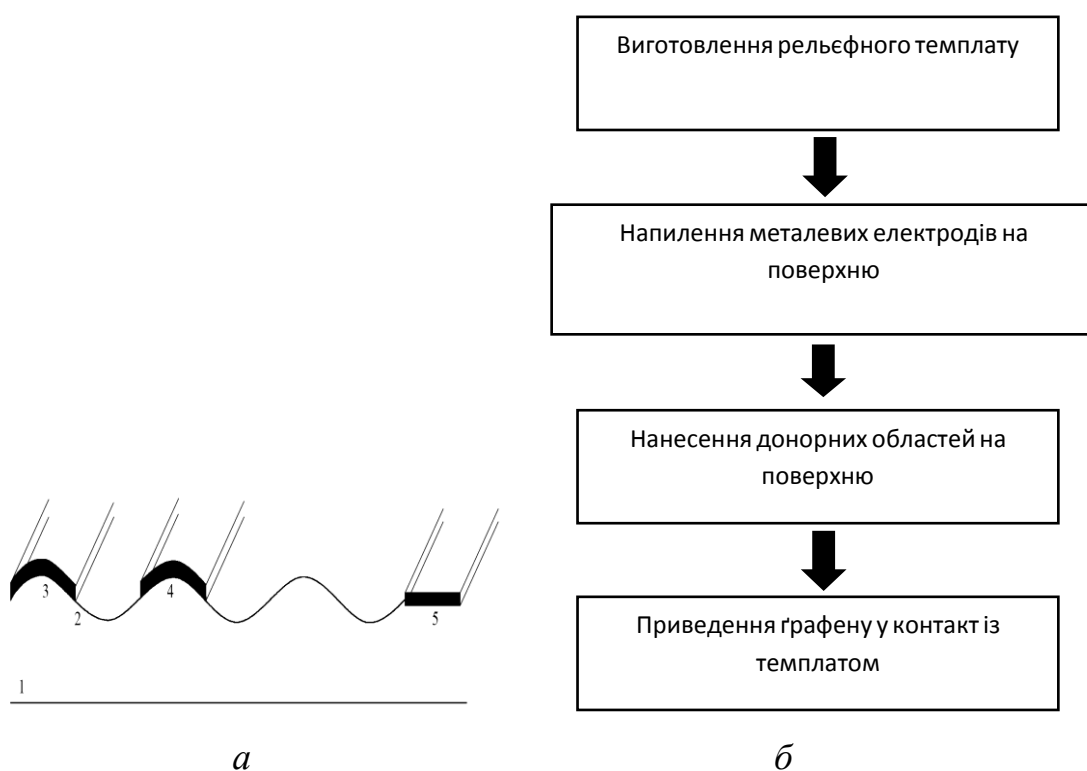


Рис. 1.1 Схема темплатного методу виготовлення приладів на основі графену та графеноподібних матеріалів [17]: *a* – топологія елементів, *б* – послідовність операцій виготовлення. 1 – темплат, 2 – рельєф, 3 – область конденсації донорної сполуки на поверхні темплату, 4 – область конденсації акцепторної сполуки на поверхні темплату, 5 – електрод

Отже, розробка технології виготовлення приладів на основі графену та графеноподібних приладів вимагає вирішення двох питань:

- виготовлення шарів графену та переносу їх на поверхню темплату;
- формування темплату із заданим рельєфом та розташуванням молекулярних сполук на поверхні.

Описаний процес можна віднести до методів формування електронних структур у процесах самоорганізації “знизу-вгору”.

Просторова топологія поверхневих приладів на основі графену та графеноподібних матеріалів може бути сформована за рахунок модуляції рельєфу поверхні, розташування донорних і акцепторних областей та електронів на поверхні темплатного інструменту. Важливо, що ізоляція окремих областей може бути здійснена виключно топологічним шляхом з використанням одного з графеноподібних матеріалів без використання інших напівпровідникових матеріалів. Для топологічної організації приладів на основі графеноподібних матеріалів достатньо розробити топологію рельєфу та розмістити на поверхні донорні та акцепторні області.

1.3. Саморегулюючі процеси

Саморегулювання є однією з найбільш загальних закономірностей у природі. Воно здійснюється різними шляхами, але завжди з однією спільною метою – забезпечити найбільшу стійкість системи. У нанотехнології практичне застосування знайшли самозбірка (self-assembly) і самоорганізація (self-organization).

Самозбірка (самоупорядкування) – це процес адсорбції і формування специфічного розташування молекул на твердій поверхні [18]. Її рушійною силою є хемосорбція, яка проявляється у високоенергетичних реакціях між адсорбатом та адсорбуючою поверхнею. На відміну від сильної взаємодії між адсорбованою молекулою і поверхнею, взаємодія

між самими молекулами залишається слабкою. В органічному і неорганічному світі існує велика кількість прикладів самозбірки.

Плівки мономолекулярної товщини, що сформувалися за механізмом самозбірки, мають дуже низьку щільність дефектів, досить стабільні і відрізняються механічною міцністю. Їх використовують як трафарет для літографічних процесів. При цьому нанометрова роздільна здатність досягається шляхом використання зондів скануючого тунельного або атомного силового мікроскопа.

Молекулярні блоки для самозбірки повинні містити три основні функціональні групи: групу, що прикріплюють їх до поверхні, проміжну групу і поверхневу функціональну групу. Ці групи не є взаємозамінними. Так, функції позиціонування і розпізнавання краще реалізуються при використанні органічних груп, ніж неорганічних, хоча електронні властивості останніх вивчені більш детально. Комбінація різних за складом груп постійно призводить до появи нових форм самозбірки.

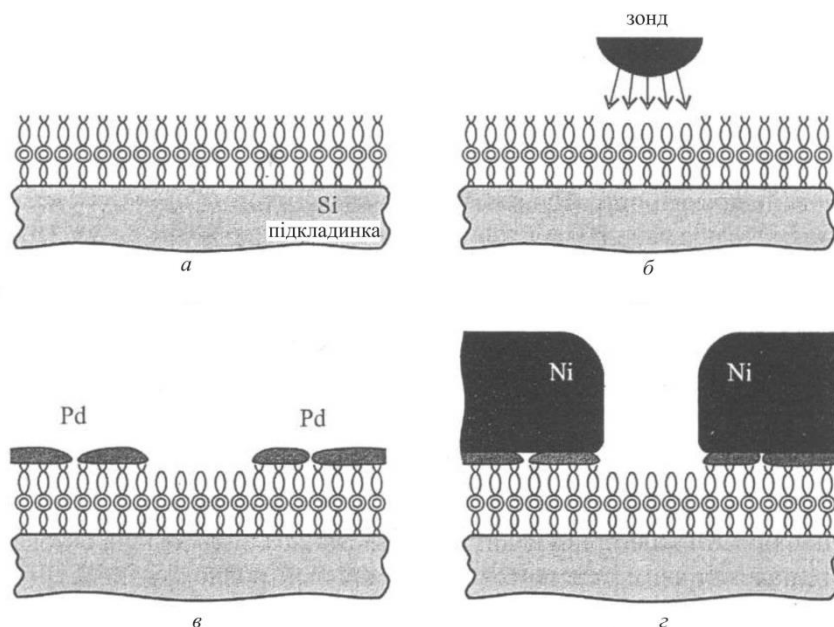


Рис. 1.2. Формування нанорозмірного малюнка шляхом самозбірки мономолекулярної плівки [18]: *a* – осадження мономолекулярного шару; *б* – створення малюнка зондом скануючого тунельного мікроскопа; *в* – осадження паладієвого каталізатора, *г* – осадження нікелю

Процес, який ілюструє використання самозбірки для створення нанометрових елементів на кремнієвій підкладці, зображено на рис. 1.2.

Острівці паладію на поверхні служать каталітичними центрами для осадження нікелю. За рахунок бічного зростання нікелевих острівців на паладії проміжки між паладієвим острівцями заповнюються, і створюється товста плівка нікелю, що має суцільну бездефектну структуру. Приготовану таким чином профільовану металеву плівку використовують як маску при подальшому травленні. На практиці здатність при цьому становить 15-20 нм, хоча з теоретичної точки зору мінімальний розмір елементів інтегральної мікросхеми обмежений лише розмірами використаних для самозбірки молекул [18-26].

Самоорганізація в об'ємних матеріалах. Самоорганізація – це процес, що приводить до певного впорядкованого розташування взаємодіючих атомів у твердому тілі, що відповідає мінімуму потенційної енергії даної атомної системи [18].

Спонтанна самоорганізація в об'ємі і на поверхні твердого тіла є ефективним нанотехнологічним засобом створення квантових дротів і квантових точок [21-26]. З таких процесів найбільш значущим і часто використовуваним є процес спонтанної кристалізації. Кристалічний стан речовини більш стійкий, ніж аморфний, тому будь-яка аморфна фаза має тенденцію до кристалізації. Закономірності цього процесу визначаються за індивідуальними фізико-хімічними властивостями середовища, в якому він протікає, так і зовнішніми умовами, в яких це середовище знаходиться. Головною характеристикою середовища є її температура.

Створення кристалічних зародків призводить до зменшення енергії системи на величину $\Delta g = g_{am} - g_{cr}$, де g_{am} і g_{cr} – енергії кристалічної та аморфної фаз, відповідно, у розрахунку на одиницю об'єму. Цьому зменшенню об'ємної енергії протистоїть збільшення поверхневої енергії зростаючих зародків. Поява зародків з радіусом r і питомої поверхневої енергією σ^* призводить до загальної зміни вільної енергії системи на

величину яка немонотонно залежить від розміру (радіусу) зародків, як це показано на рис. 1.3.

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma^* - \left(\frac{4\pi r^3}{3} \right) \Delta g. \quad (1.1)$$

Створення поверхні зародків вимагає здійснення над системою роботи, в той час як формування кристалічного обсягу зародків вивільняє енергію в системі. Зміна вільної енергії має максимум для кластера з критичним радіусом

$$r_{cr} = 2\sigma^* / \Delta g. \quad (1.2)$$

Зародження кристалічних кластерів з радіусом менше і більше критичного вимагає меншої зміни вільної енергії, ніж для кластера критичного розміру, і система в таких умовах виявляється нестабільною. Утворені внаслідок теплових і структурних флуктуацій кластери з відмінними від критичного радіусами тут же розпадаються. Між тим завжди існує деяка динамічна рівноважна кількість таких кластерів.

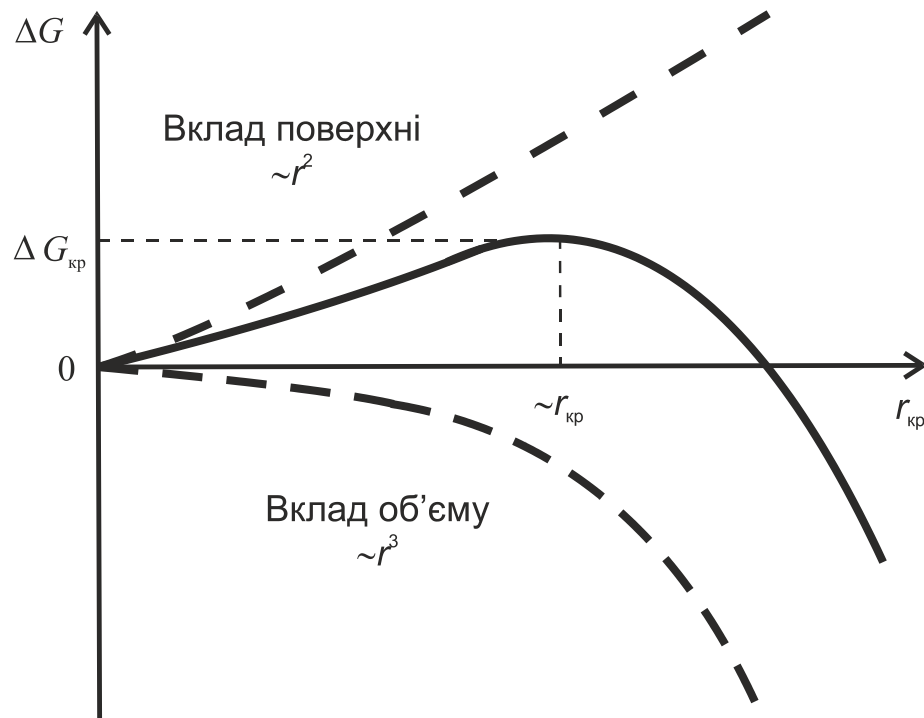


Рис. 1.3. Зміна вільної енергії кристалічного зародка як функція його радіуса. Пунктиром показані вклади від зміни об'єму і поверхні зародка [18]

Зародки з критичним розміром мають сприятливі енергетичні умови для подальшого зростання. Швидкість утворення кристалітів v_n пропорційна концентрації зародків з критичним розміром і швидкості їх зростання:

$$v_n \sim \exp(-\Delta G_{cr} / k_B T) \exp(-E_a / k_B T), \quad (1.3)$$

де ΔG_{cr} – зміна вільної енергії при утворенні критичного зародка, k_B – постійна Больцмана, T – абсолютна температура.

Член $\exp(-E_a/k_B T)$ враховує внесок дифузії атомів в створення зародків і їх подальше зростання. Він характеризується енергією активації E_a . Оскільки величина ΔG_{cr} зворотно пропорційна T^2 , то швидкість утворення кристалітів залежить від температури як $\exp(-1/T^3)$. Очевидно, що зародження кожної визначеної кристалічної фази відбувається у вузькому температурному інтервалі, нижче якого нічого не відбувається, а вище процеси утворення і розпаду зародків протікають настільки швидко, що не залишають можливості для зростання навіть зародкам з критичними розмірами.

Спонтанна кристалізація широко застосовується для створення структур з квантовими точками без використання літографічних методів. З її допомогою формують нанокристаліти як в неорганічних, так і в органічних матеріалах.

Методи нанотехнології, вживані у біотехнології, дозволяють сподіватися на появу у самому ближчому майбутньому діагностики нового покоління, заснованих на напівпровідникових флуоресцентних нанокристалах і забезпечуючих рекордні чутливості і швидкість паралельного аналізу багатьох біологічних параметрів завдяки появі принципово нового класу оптичних міток. Напівпровідникові нанокристали виявилися навіть менш шкідливими і передбачуваними у живих організмах, ніж органічні барвники. Використання нанокристалів

може стати основою нових неруйнуючих методів візуалізації рецепторних молекул і маркерів захворювань. Оперативне спостереження розподілу великої кількості маркерів пухлини, що проводяться паралельно за багатоканальною схемою в одному клінічному тесті, дозволяє суттєво змінити організацію медицини, а поява технології точної оптичної локалізації у тканинах ліків разом зі своїми мішенями дозволить полегшити розробку ліків нових поколінь [21-26].

У зв'язку з можливістю промислової реалізації таких наноприладів виникла задача вирощування упорядкованих масивів нанокристалів із мінімальним розкидом розмірів. Пошуки проводяться в трьох напрямках: використання упорядкованих масивів з близьких за розмірами нанокластерів каталізатору, вирощування нанокристалів у нановікнах маски та використання дифузійного обмеження у масопереносі до зони росту.

Темплатні підходи організації поверхневих структур нанокристалів можуть мати перспективу в області побудови упорядкованих систем для використання у пристроях оптоелектроніки та сенсорики. Тому використання методик електростатичних темплатів для виготовлення систем нанокристалів є перспективною та новою задачею. Серед широкого спектру нанокристалічних сполук нанокристали CdS та CdSe, безумовно, мають перспективи у оптоелектроніці, сенсоріці, медичній діагностиці, нетрадиційній енергетиці. Водночас вирощення таких нанокристалів є відносно малодослідженим, а використання регулярних масивів нанокристалів вивчено досить слабо.

Використання темплатних методів у порівнянні із літографічними ґрунтується безпосередньо на стимуляції селективних процесів фазоутворення. У випадку електростатичних темплатів фазоутворення відбувається на особливих місцях нанорельєфу та у сильних, регулярно організованих електричних полях. Тому найближчими задачами є дослідження процесів просторово-селективного фазоутворення на

поверхні електростатичного темплату, використання темплатів для створення просторово-регулярної системи “зародків-каталізаторів”, одержання нанокристалів та використання їх у сенсорах біологічно-активних речовин.

1.4. П'єзоелектричний темплат як основа отримання організованих квантових об'єктів

Індуковані полярні стани у неполярних п'єзоелектриках, які пов'язані з наявністю у них мікроскопічних локальних деформацій, дозволяють сформувати на них п'єзоелектричний темплат [19,20]. Останній являє собою комбіновану систему, яка містить термопружний баласт та тонкий шар з неполярного п'єзоелектрика, в якому формуються дипольні моменти високої щільності. Реалізація за допомогою такої структури диполь–дипольної взаємодії призводить до більш ефективного формування нанорозмірних структур.

Самоорганізований зріст когерентних напівпровідникових острівців, що не містять дефектів невідповідності ґраток, активно використовується для отримання квантових об'єктів [21]. Актуальність отримання таких структур визначається перспективами їхнього практичного використання в оптоелектроніці і пов'язана з можливістю високої локалізації носіїв заряду поблизу квантової точки [22]. Існують три основних механізми, що описують природу зародкоутворення [23]. Перспективними є методи прямого одержання нанооб'єктів з використанням ефектів спонтанного утворення наноструктур. Ці ефекти відносяться до широкого класу фундаментальних явищ самоорганізації в конденсованих середовищах. Отримання квантових структур спирається на методи молекулярно-променевої епітаксії та газофазної епітаксії з металоорганічних сполук. Розрізняють наступні режими росту гетероепітаксимальних структур – (рис.1.4). Режим Франка-ван дер Мерве

(Frank-van der Merve, FM). При цьому реалізується пошаровий (двовимірний) ріст матеріалу В на підкладці з матеріалу А. Матеріали А та В погоджені за постійною ґратки. Режим Фолмера-Вебера (Volmer-Weber, VW), коли має місце острівцевих (трьохмірних) ріст матеріалу В на підкладці А. Режим Странського-Крастанова (Stranski-Krastanow, SK). У цьому випадку на перших етапах росту реалізується пошаровий ріст матеріалу В на підкладці А з утворенням змочуючого шару, а потім відбувається перехід до росту трьохмірних острівців з матеріалу В на покритій підкладці. Матеріали А та В неузгоджені за постійною ґратки. У гетероепітаксимальних системах, узгоджених за постійною ґратки, режим росту визначається тільки співвідношенням енергій вільних поверхонь матеріалів А – γ_1 , и В – γ_2 , а також енергії границі їх розділу – γ_{12} . Коли поверхнева вільна енергія підкладки γ_1 перевершує суму поверхневої вільної енергії епітаксимального шару γ_2 та енергії границі розділу γ_{12} тобто $\gamma_2 + \gamma_{12} < \gamma_1$, то осаджуваний матеріал В змочує поверхні підкладки А и виникає режим Франка-ван дер Мерве.

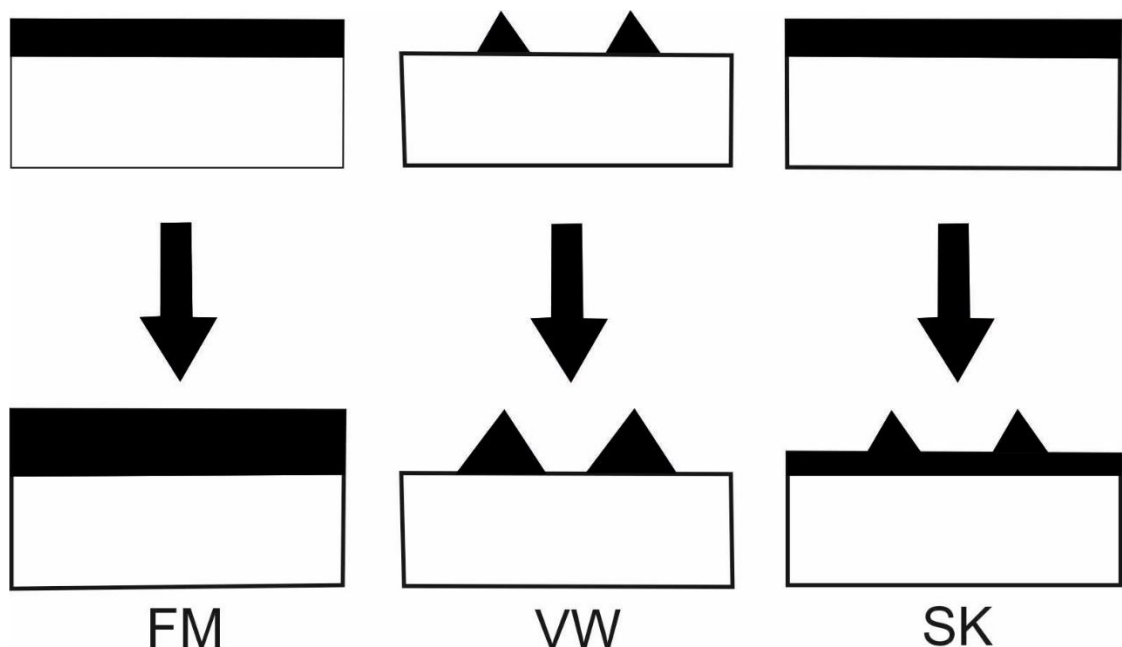


Рис.1.4. Схематичне зображення трьох режимів росту для гетероепітаксимальних систем: Франка-ван дер Мерве (FM). Фолмера-Вебера (VW) та Странського-Крастанова (SK) [19]

Зміна величини $\gamma_1 + \gamma_{12}$ відносно γ_1 призводить до переходу від режиму Франка-ван дер Мерве до режиму Фолмера-Вебера. У цьому випадку матеріал В не змочує матеріал підкладки А. У гетероепітаксильній системі при наявності неузгодженості за постійною ґратки між осадженим матеріалом В та підкладкою А, на перших етапах ріст може відбуватися пошарово. Однак більш товстий шар осадженого матеріалу має більш пружну енергію. Тоді виникає тенденція зменшення пружної енергії шляхом утворення ізольованих острівців. В цих островках відбувається релаксація пружних напружень та відповідне зменшення пружної енергії. Так виникає режим росту Странського-Крастанова. У кінцевому підсумку на підкладці утворюються островки, проміжки між якими заповнені тонким змочуваним шаром. Фазова діаграма (рис.1.5) показує, що можна виділити деякі області параметрів (Q та ϵ_0), які відповідають наведеним вище режимам росту шарів. Перевагою цих наноструктур є те, що структури з'являються без застосування спеціальних заходів технології мікроелектроніки та, зокрема, без застосування літографії.

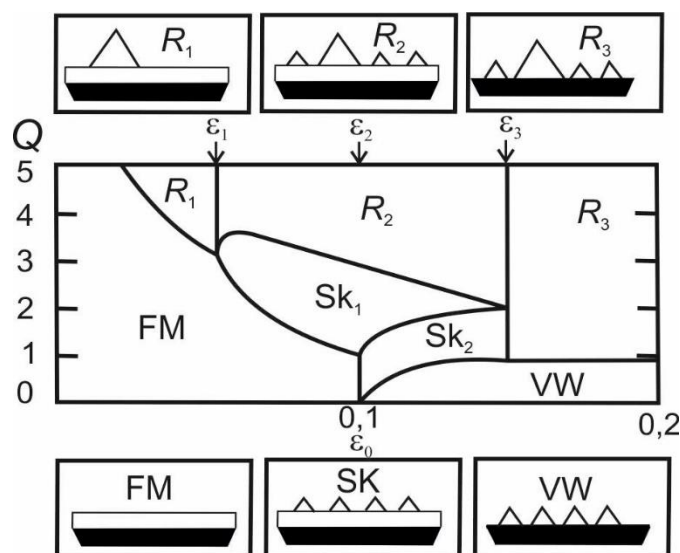


Рис.1.5. Рівноважна фазова діаграма гетероепітаксильної системи з неузгодженістю ґраток у вісях [19]: Q – кількість осадженого матеріалу; ϵ_0 – неузгодженість ґраток

З ціллю посилення ефективності процесів зародкоутворення за будь-якою із схем використовували сили диполь–дипольної взаємодії між підкладками та адсорбованими на її поверхні елементами структури. Для реалізації такої взаємодії у якості підкладки пропонується використовувати тонкі шари кристалічних структур, які відносяться до класу неполярних п'єзоелектриків. Це пов'язано з тим, що в якості матеріалів для підкладки використовують кварц, арсенід галію та селенід цинку. Ці матеріали не відносяться до піроелектричних класів, однак це не є перешкодою для їх використання в якості піроелементів. У нерівноважних умовах, зв'язаних, наприклад з їх неоднорідним нагріванням, яке характеризується неоднорідним в об'ємі кристалу температурним градієнтом, всі неполярні п'єзоелектрики стають піроактивними. Ця властивість індукується в них у процесі впливу на кристал та пов'язано з виникненням в них термопружних напружень, які крізь п'єзоелектричний ефект визивають поляризацію кристалу. Цей механізм виникнення поляризації відомий як третинний піроелектричний ефект (ТПЕ) [24,25]. Безпосередньо із механізму цього ефекту витікає, що він має місце у всіх п'єзоелектричних класах при умові просторової неоднорідної взаємодії на кристал.

Далі на підкладці формується мала, але макроскопічна область, у якій діють термопружні напруження, пов'язані з її локальним нагріванням гранично вузьким лазерним променем. При цьому в області існування цих напружень завдяки ТПЕ формується полярний стан. Характеристики цього стану можуть варіюватись в широкому інтервалі в залежності від типу кристалографічного зрізу матеріалу підкладки та способу локального нагріву. Це дозволяє керувати характеристиками стану, формуючи диполі в часті кристалу з орієнтацією, яка необхідна для створення диполь–дипольної взаємодії. Така взаємодія після релаксації дипольних моментів адсорбованих елементів структури призводить до їх притягання до областей, які містять макроскопічну поляризацію, і підвищення їх

концентрації в області індукованих дипольних моментів. Все це створює сприятливі умови для ефективного формування квантових структур.

До наведеного вище слід також додати, що наномасштабні об'єкти, яким притаманні квантові властивості, формуються і в одновісних магнітних плівках із сильною магнітною анізотропією, утворених на основі темплатів Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 . При цьому особливості морфології поверхні даних об'єктів, впливають на фізичні характеристики плівок. Так зокрема, розмір та густина пор темплату позначаються на значеннях магнітної анізотропії та коерцитивної сили [26], конкуренція між якими, визначає ймовірність здійснення ефекту квантового депінінгу доменної стінки та її субструктури [27-29]. Квантові осциляції наномасштабних утворень в таких плівках розглянуто в роботі [30,31].

1.5. Методи теоретичного опису плазмонних збуджень у частинках та періодичних структурах

Найпростішим підходом до опису збудження в окремих частинках є електростатичне наближення, якщо розмір частинки значно менший від довжини хвилі. Електричне поле поляризує наночастинку, викликаючи зміну електронної густини поблизу поверхні (рис. 1.6).

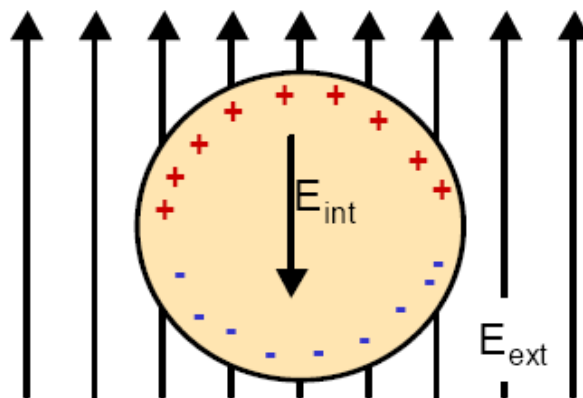


Рис.1.6. Схема збудження коливань електронної густини в наночастинці електромагнітною хвилею (в електростатичному наближенні для маленьких частинок, якщо розмір частинки значно менший за довжину хвилі) [32]

В електростатичному наближенні не взаємодіючих наночастинок поляризованість середовища α можна описати рівнянням Клаузіуса-Масотті [33]:

$$\alpha = \varepsilon_0 3V \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_0 + 2}.$$

Перерізи розсіяння та поглинання світла відповідно:

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} \left| \left(\frac{\alpha}{\varepsilon_0} \right) \right|^2 = \frac{k^4}{6\pi} (3V)^2 \frac{(\varepsilon_r' - 1)^2 + \varepsilon_r''^2}{(2 + \varepsilon_r')^2 + \varepsilon_r''^2} \quad (1.4)$$

$$C_{abs} = k \Im \left(\frac{\alpha}{\varepsilon_0} \right)^2 = k 3V \frac{3\varepsilon_r''}{(2 + \varepsilon_r')^2 + \varepsilon_r''^2}$$

Умови резонансу

$$\Re(\varepsilon_r) = \varepsilon_r' = -2. \quad (1.5)$$

На рис. 1.7, як приклад, наведено дійсну частину діелектричної проникності золота, визначену експериментально для масивного матеріалу [32].

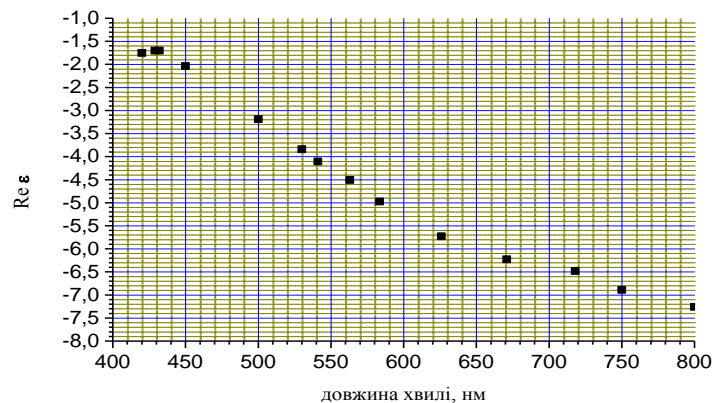


Рис. 1.7. Дійсна частина діелектричної проникності золота, визначена експериментально для масивного матеріалу [34]

Для середовища з діелектричною проникністю 2 ($n=1,44$) резонанс буде спостерігатися при 530 нм.

Теорія Мі дає можливість для більш точного розв'язання рівнянь електродинаміки і дозволяє врахувати співмірність довжини електромагнітної хвилі із розмірами частинок рис.1.8, але не враховує взаємодію частинок ближніми полями та неоднорідність полів поблизу поверхні частинок.

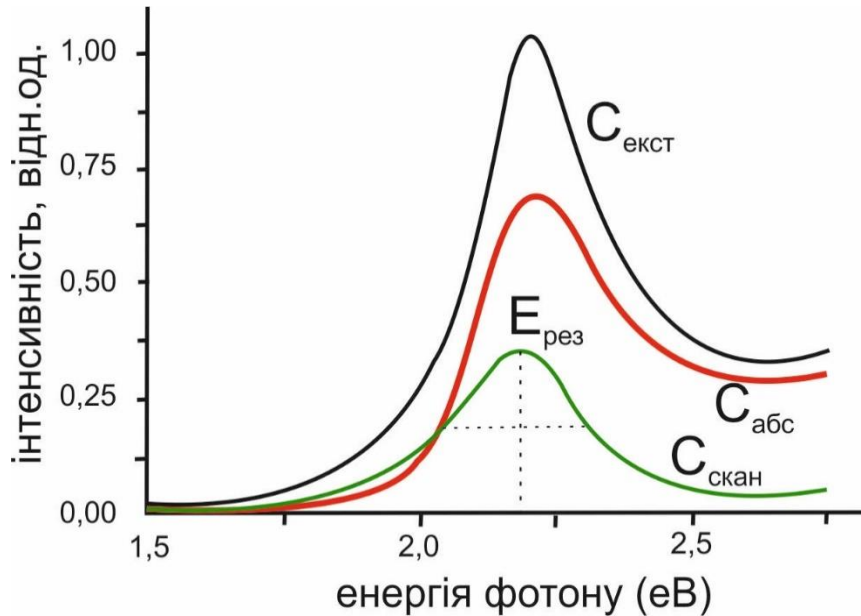


Рис.1.8. Перерізи розсіяння, поглинання та екстинкції для золотої сфери діаметром 60 нм в матриці із $n=1,5$ згідно теорії Мі [32]

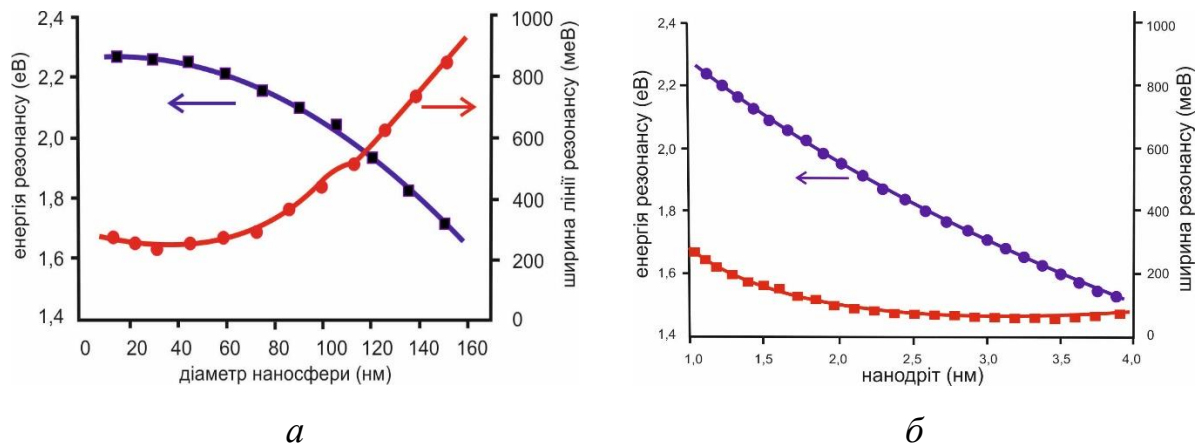


Рис.1.9. Вплив розміру та форми золотих наночастинок на резонансну частоту згідно теорії Мі [32]

Форма і розміри наночастинок суттєво впливають на резонансну частоту, як показано на рис.1.9. Як і в електростатичній теорії

діелектрична проникність оточуючого середовища призводить до діелектричного зсуву резонансу (рис.1.10).

Затухання плазмонних коливань може відбуватися радіаційним шляхом, як випромінювання окремих частинок, та нерадіаційним [33,35]. Нерадіаційний розпад плазмонів можна розглядати як дефазування коливань електронної густини в окремих частинках при розсіянні на фонах, іонах ґратки, електронах внутрішніх орбіталей, границях плівки, домішках і структурних дефектах. В термінах квазічастинок згідно принципу Паулі переходи можуть відбуватися у вільні стани зони провідності. Такі переходи можуть бути межзонними (за участю d зони благородних металів) або внутрішньозонними з участю дірок (збуджених станів).

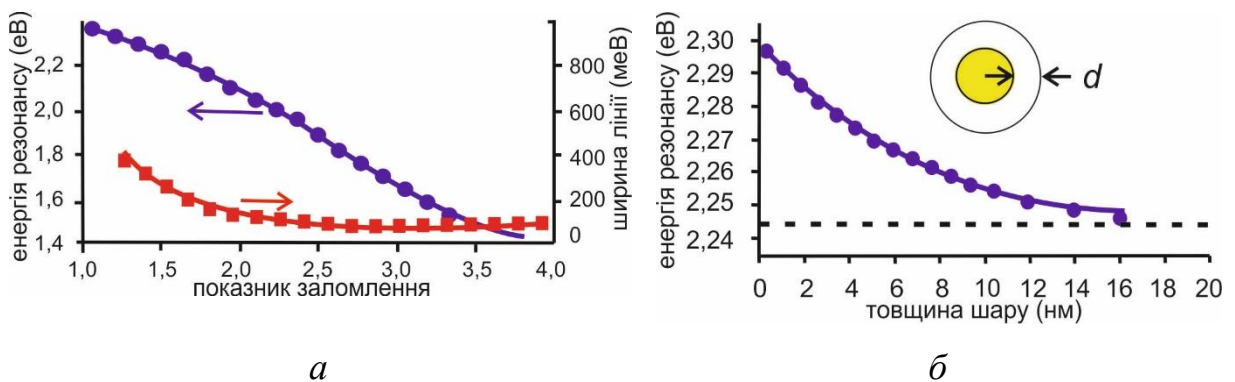


Рис.1.10. Вплив показника заломлення матриці на резонансну частоту – a та діаметра оболонки - b золотих наночастинок із $n=1,5$ на резонансну частоту згідно теорії Мі [32]

Радіаційний квантовий вихід для розпаду плазмонів на металевих частинках визначається як

$$\eta = \frac{\tau_{rad}}{\tau_{tot}} = \frac{Q_{sca}}{Q_{ext}} \Big|_{\omega=\omega_{res}} .$$

Експериментально визначені значення η для золотих частинок в залежності від їх діаметру [32] наведені на рис.1.11. Частинки із діаметром у чверть довжини хвилі можуть досить ефективно випромінювати,

перетворюючи енергію плазмону-поляритону у електромагнітну хвилю. Більш ефективними можуть бути системи із декількох частинок [35].

Більш складними об'єктами є періодичні структури метал-діелектрик або плазмонні кристали. На відміну від фотонних кристалів, створених за рахунок періодичного чергування діелектриків, у найпростішому плазмонному кристалі заборонена зона формується внаслідок Бреггівських резонансів електромагнітних полів на періодичних структурах із діелектрика та металу. Товщина металу в цих структурах повинна бути меншою за товщину скін-шару для забезпечення достатньої взаємодії вільних електронів з електричним полем.

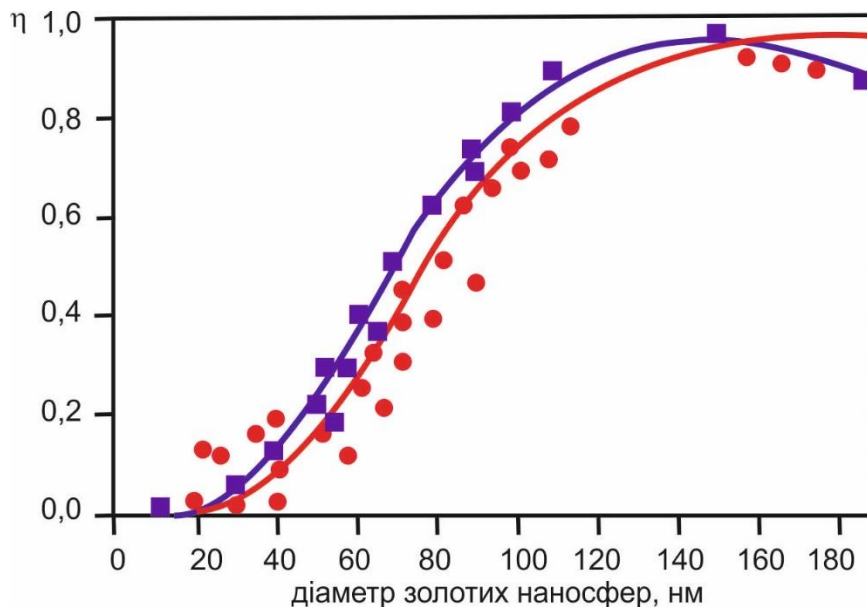


Рис 1.11. Радіаційний квантовий вихід для золотих частинок, визначений експериментально [32]

У якості прикладів плазмонних кристалів можна вважати одновимірні структури у вигляді дифракційної ґратки із металевих нанодротів та двовимірні структури металевих частинок на діелектричній підкладці. В таких системах можна спостерігати поверхневі плазмонно-поляритонні збудження, плазмонні збудження вздовж окремого нанодроту, хвилеводні моди ТЕ та ТМ типу, локальні збудження в окремих наночастинках. При певних кутах падіння латеральна складова хвилевого

вектора дифрагованої хвилі виявляється рівною хвилевому вектору плазмонів і виникає резонансна взаємодія плазмонних збуджень із електромагнітною хвилею, відомі як резонанси Вуда. При таких кутах падіння падаюча електромагнітна хвиля резонансно збуджує плазмони, передаючи їм частину своєї енергії. Це явище можна спостерігати як провал у кутовій залежності інтенсивності відбитого ґраткою променю.

Для моделювання таких структур використовують ряд методів, які базуються на розв'язанні рівнянь Максвелла:

- 1) метод розкладу електромагнітного поля по пласким хвилям [36-38];
- 2) метод кінцевих різниць в просторово-часовій області FDTD [39];
- 3) методи матриць переносу і розсіювання [40,41];
- 4) метод розкладу локалізованих мод електромагнітного поля по функціях Ван'є [42];
- 5) метод кінцевих елементів [43];
- 6) метод, що базується на пошуку огинаючої функції [44].

Метод кінцевих різниць у часовій області (FDTD) [45] використовує чисельні методи кінцевих різниць для опису періодичних структур і також використовується для розрахунку фотонних кристалів. Метод матриці розсіювання [46,47] не використовує параметри підгонки, а в якості діелектричних констант середовищ обирає експериментально визначені для масивного матеріалу дисперсійні залежності. Суттєвою перевагою останнього є можливість розрахунку ближніх полів.

Проблемними питаннями при застосуванні рівнянь Максвелла до нанооб'єктів є опис взаємодії частинки із суттєво неоднорідним зовнішнім полем, та опис взаємодії наноструктурованої частинки із зовнішнім однорідним полем, характерним для ближньопольових взаємодій. Останнім часом розвиваються підходи, що базуються на обчисленні ефективної поляризованості середовища. Особливістю цих підходів є можливість використання рівняння класичної або квантової

електродинаміки в залежності від масштабу структурованості середовища. Самодія враховується за допомогою рівняння Ліпмана-Швінгера, де область інтегрування враховує структуру середовища [48-52].

1.6. Збудження плазмонів електромагнітною хвилею

Найпростішою практично важливою задачею є збудження плазмонів на гладкій поверхні металу вільною електромагнітною хвилею. Плазмонні збудження є поздовжно-поляризаційні на відміну від збуджуючої електромагнітної хвилі. Отже, можлива взаємодія тільки латеральних компонентів.

Латеральна складова електричного поля взаємодіє із вільними електронами металу. Плазмони, як і фотони, є колективними збудженнями, які можна описувати у термінах квазічастинок. Для фотонів та плазмонів виконуються закони збереження енергії та квазіімпульсу [33,35]. Для латеральної складової квазіімпульсу

$$k_{\text{фотон } \parallel} = k_{\parallel} + Nq, \quad (1.6)$$

де $k_{\text{фотон } \parallel}$ – латеральна складова квазіімпульсу фотону, k_{\parallel} – латеральна складова квазіімпульсу, q – латеральний Брегівський вектор, N – ціле число. Основним результатом, одержаним для гладкої поверхні метал-діелектрик, є співвідношення між латеральною складовою квазіімпульсу та частотою – так званий закон дисперсії:

$$k_{\parallel}^2 = k_{\text{фотон}}^2 \frac{\epsilon_r}{\epsilon_r + 1}, \quad (1.7)$$

де $\epsilon_r = \frac{\epsilon_{\text{метал}}}{\epsilon_{\text{діелектрик}}}$, $k_{\text{фотон}}^2 = \omega / c$.

Діелектрична проникність металу в цій моделі виступає як феноменологічний матеріальний параметр середовища, який визначають експериментально оптичними методами. Діелектрична проникність оточуючого середовища суттєво впливає на частоту резонансу. Із збільшенням діелектричної проникності оточуючого середовища відбувається зсув резонансу у червону область.

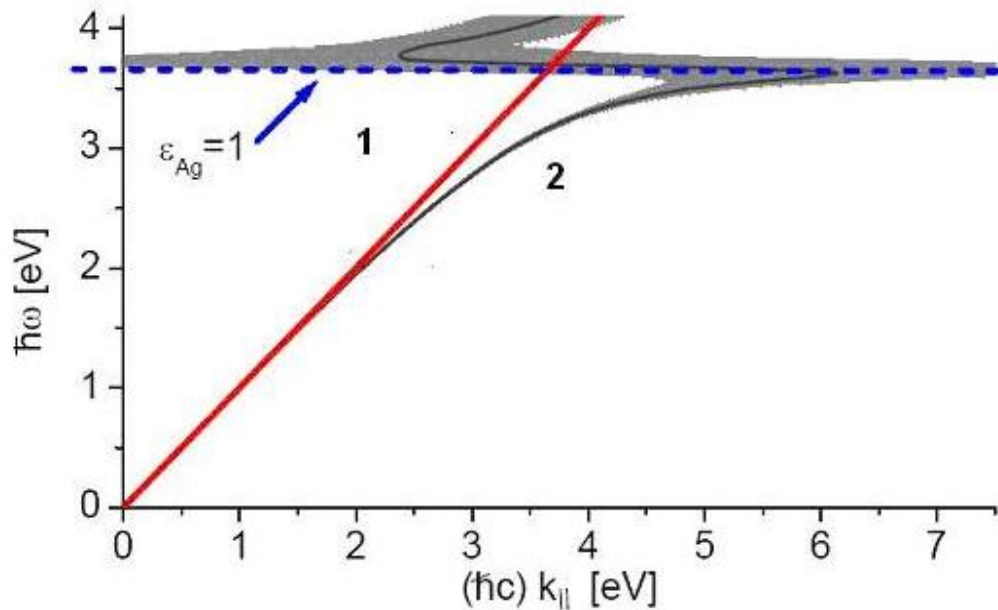


Рис.1.12. Дисперсія плазмонів на гладкій поверхні повітря – срібло [32]: 1 – плоска хвиля, 2 – поверхневий плазмон

На рис. 1.12 ширина лінії представляє невизначеність квазіімпульсу завдяки обмеженій тривалості життя. Низько енергетичні моди є зовнішніми плазмонами, високоенергетичні моди поширюються в об'ємі. Такі високоенергетичні моди не розглядаються, тому що срібло не є металом на цих частотах. Пунктирна лінія представляє стаціонарну межу нерозповсюдження зовнішнього плазмону. Велика ширина лінії означає сильне затухання [32]. У тонкий плівці металу на діелектричній підкладці будуть спостерігатися два плаزمони на границях метал-підкладка та метал-оточуюче середовище.

1.7. Реєстрація оптичної інформації на аморфних молекулярних напівпровідниках

Відкриття голографії та розробка на її основі методів реєстрації та обробки оптичної інформації стимулювали дослідження в області створення запам'ятовуючих середовищ, які здатні забезпечити реєстрацію та проявлення голограм у реальному масштабі часу, тобто синхронно зі змінами об'єкту спостереження. В даний час одно із актуальних напрямлень – розробка запам'ятовуючих середовищ для фототермопластичного способу реєстрації інформації [53]. По цьому способу реєстрація голограм відбувається на тонких плівках, які володіють фотопровідними та термопластичними властивостями. Механізм реєстрації складається із декількох послідовних стадій. Спочатку поверхню плівки рівномірно заряджають у коронному розряді. Далі при реєстрації голограм внаслідок фотопровідності плівки, відбувається модуляція поверхневої густини заряду та утворюється приховане електростатичне зображення. Проявлення прихованого зображення у видиме відбувається при нагріванні плівки до температури розм'якшення за рахунок тепла, що виділяється провідним підшаром зразка при проходженні імпульсу струму. Під час цього процесу електростатичні сили прихованого зображення деформують плівку та приховане зображення перетворюється у геометричний рельєф поверхні [54]. Для того, щоб закріпити зображення голограми, достатньо після закінчення імпульсу струму проявлення дати плівці природно охолотитись до кімнатної температури. Стерти проявлене зображення доволі просто: для цього треба всього лише пропустити крізь провідний підшарок зразка імпульс струму більшої тривалості, ніж тривалість струму проявлення. Після стирання зображення та охолодження плівки її знов можна використовувати для реєстрації нової голограми.

Середовища, які реєструються для фотопластичного способу реєстрації повинні задовольняти вимогам, що суперечать один одному:

високий опір як у твердому, так і у рідкому стані для того, щоб накопичити під час зарядки великий електричний заряд для наступного формування прихованого зображення (робоче значення напруженості електричного поля у плівки $\sim 10^6 \text{В} \cdot \text{см}^{-1}$) и не дати релаксувати електричним силам при переході плівки у рідкий стан при проявленні прихованого зображення; значна фотопровідність у видимій та ближній ІЧ-областях спектру для забезпечення задовільної світлочутливості при утворенні прихованого зображення; реєструючи середовища повинні бути термопластичними та мати невисокі значення в'язкості *при температурах* проявлення прихованого зображення для зменшення механічного опору процесу деформування плівок при перетворенні прихованого зображення у геометричний рельєф поверхні.

Такий сукупності вимог не відповідають відомі напівпровідникові матеріали. Тому для реалізації фотопластичного методу реєстрації, що забезпечує сухе, швидке проявлення голограм та багаторазове використання реєструючого середовища, необхідний був пошук нових матеріалів для створення експериментальних зразків. У якості модельних матеріалів для здійснення фотопластичного способу реєстрації використовують карбазолвмісткі полімери (КП), які містять зв'язані π – електронні системи – карбазолні ядра, та сенсibilізовані, близькими їм по будові, π – електронної системи, акцепторами електронів (АЕ), які утворюють з карбазольними ядрами КП комплекс із переносом заряду (КПЗ),

Карбазольні ядра КП володіють великим потенціалом іонізації (J_g) у зв'язку з чим оптичне поглинання, внутрішній фотоефект та фотопровідність плівок КП спостерігається в УФ області спектру. При введенні в КП акцепторів електронів к частинам молекул до АЕ приєднуються карбазольні ядра – комплекси з переносом заряду із специфічним ковалентним зв'язком. Це призводить до появи у плівках КП

нової полоси поглинання та внутрішнього фотоефекту у видимій, ближній та ІК-областях спектру. Сутність цього явища полягає в тому, що дві валентно насичені молекули з повністю укомплектованими орбітами, які зайняті електронними парами, утворюють слабкий, міжмолекулярний зв'язок ковалентного типу.

1.8. Фотопровідні матеріали для темплатів

В роботах [55-60] досліджені залежності квантового виходу фотогенерації носіїв струму в аморфних молекулярних напівпровідниках. В експериментах для вимірювань спектральної чутливості використовуються зразки з тонких шарів карбазолмістких матеріалів, отриманих за допомогою поливу толуольних розчинів. Встановлено зменшення величини квантового виходу фотогенерації при збільшенні довжини світлової хвилі. Запропонована феноменологічна модель процесу термалізації, що пояснює цю закономірність, яка заснована на припущенні ньютонівського характеру залежності швидкості енергетичних втрат нерівноважним електроном. В рамках моделі встановлено залежності довжини і часу термалізації від частоти збуджуючого світла, температури АМН та параметра, що визначає швидкість втрати надлишкової енергії нерівноважним носієм електричного заряду.

Аморфні молекулярні напівпровідники (АМН) на основі сенсibilізованих фотопровідних полімерів мають фотопровідні властивості у видимому та близькому до інфрачервоного хвильових діапазонах [55,61]. Причиною цього є те, що молекули сенсibilізатора діють не лише як центри поглинання світла, але також як центри (або їх складові) фотогенерації носіїв заряду. Ці властивості АМН дають можливість використовувати їх в розвитку мікроелектронних і інформаційних систем [55,38-64]. Добре вивченими і широко

використовуваними АМН є АМН на основі полі-*N*-вінілкарбазола (ПВК), полі-*N*-епоксипропілкарбазола (ПЕПК), (рис.1.13-1.14).

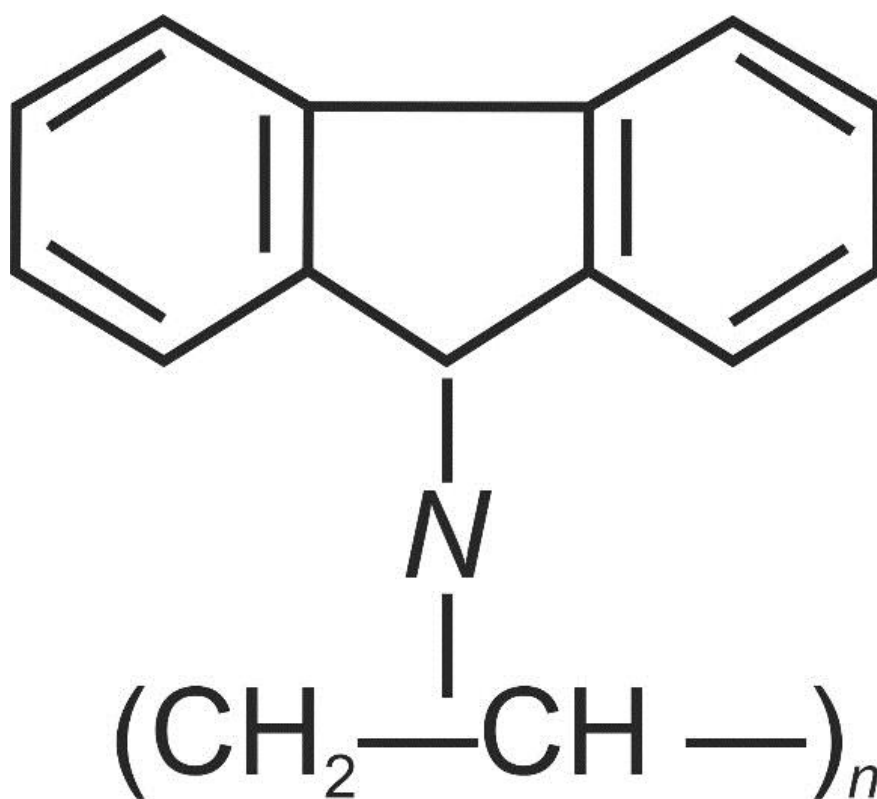


Рис. 1.13 Структурна формула ПВК [55]

Фоточутливість цих АМН обумовлена наявністю в них карбазольних ядер, що мають велику замкнену спряжену π – електронну систему, регулярністю їх структури і густиною пакування. Відомо [61,65-67], що у ряді структур ПВК (ПЕПК) реалізується поступове збільшення відстані між карбазольними ядрами за рахунок збільшення кількості атомів в ланках основного полімерного ланцюга, якими з'єднуються сусідні мономерні ланки. Збільшення відстані між карбазольними ядрами в полімерному ланцюзі приводить до зростання його гнучкості і одночасно до покращання умов щодо утворення комплексів із переносом заряду (КПЗ).

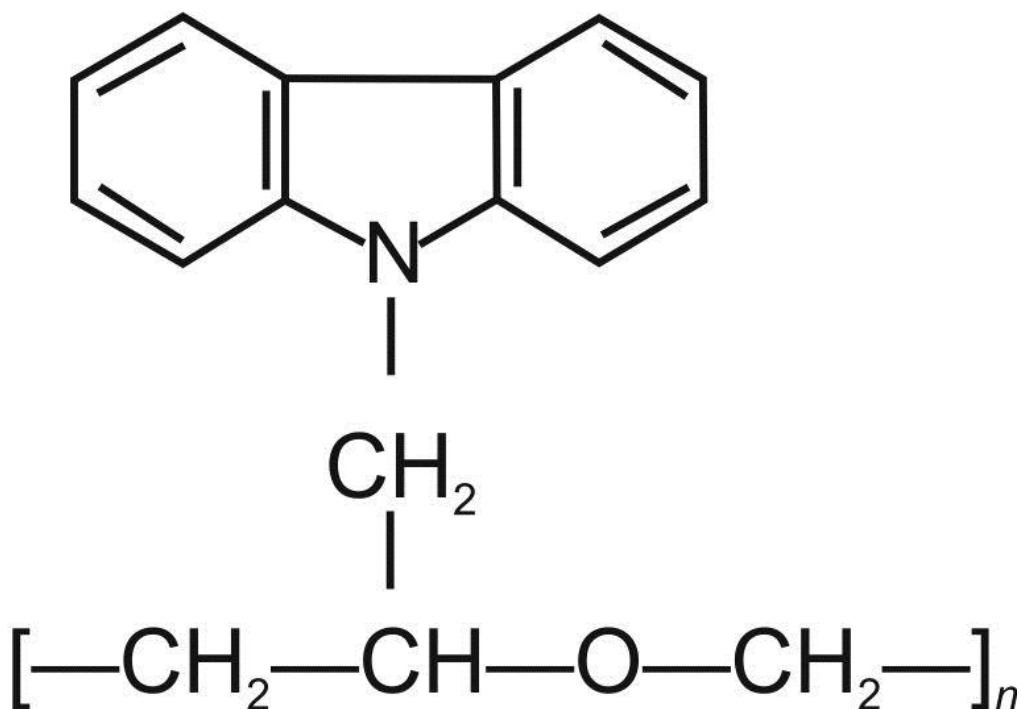


Рис. 1.14 Структурна формула ПЕПК [55]

В якості сенсibilізаторів звичайно використовуються сполуки 2,4,7 – тринітрофлуоренон (ТНФ) (рис. 1.15, *a*), 2,4,5,7 – тетранітрофлуоренону (ТЕНФ) (рис. 1.15, *б*), фулерени C_{60} і C_{70} . Використання перерахованих АМН дозволяє синтезувати світлочутливі матеріали, область спектральної чутливості яких охоплює практично весь видимий діапазон.

Відомо [61,65,67], що для цього типу АМН процес фотогенерації складається з декількох етапів, із яких можна виділити два головних. Перший триває близько 10^{-11} – 10^{-12} с. На протязі цього етапу після поглинання кванта світла формується нейтральний екситоноподібний стан, який завдяки автоіонізації переходить в іон, тобто у «гарячу» пару носіїв заряду. Утворена гаряча пара втрачає надлишкову енергію завдяки непружній взаємодії із сусідніми атомами і протягом часу термалізації t_τ розділяється на довжину термалізації r_τ .

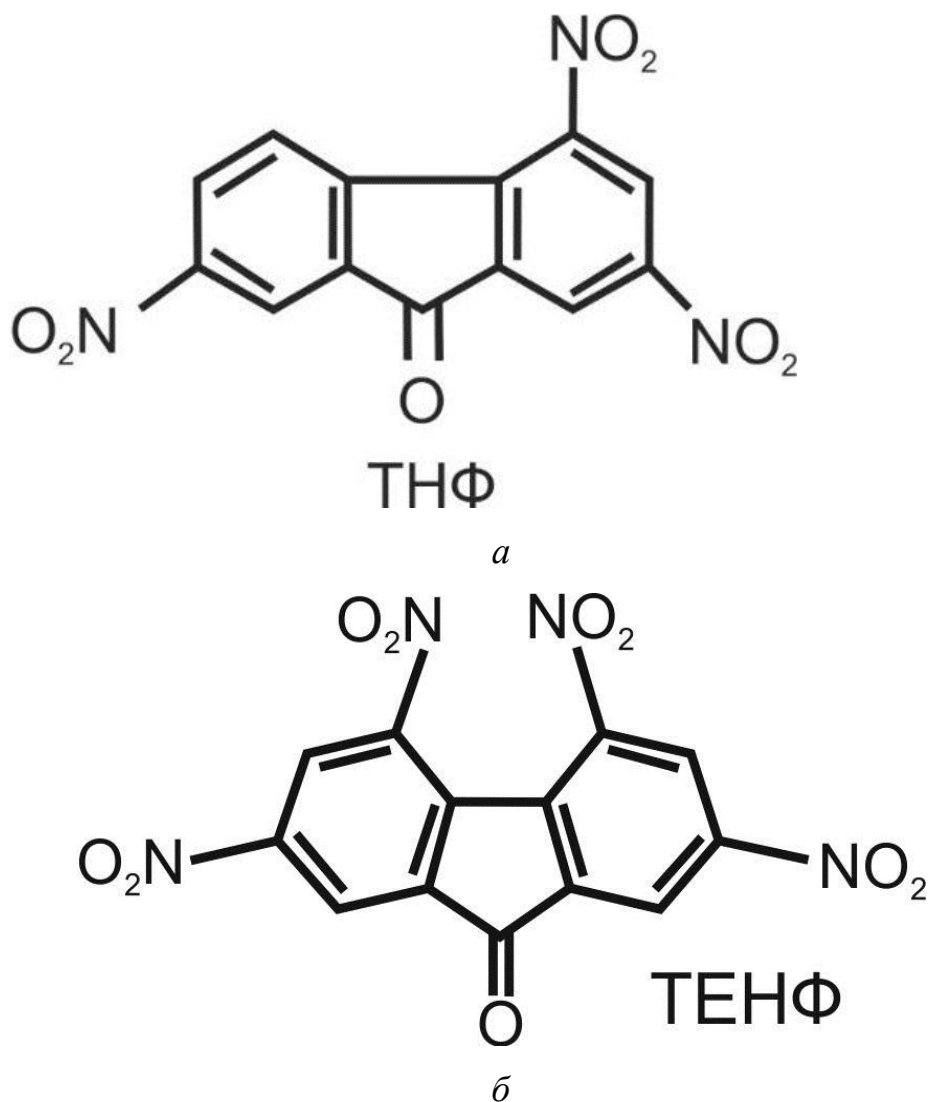


Рис. 1.15 Структурні формули: *a* – ТНФ, *б* – ТЕНФ [55]

Процес термалізації можна вважати завершеним [57,58,67], коли надлишкова енергія нерівноважної пари носіїв заряду зменшується до такого значення ΔW , що взаємодія із оточенням стає пружною. Термалізація призводить до переходу рухомого носія заряду від фотогенеруючого центру до молекули карбазолу АМН, що у свою чергу призводить до формування пари електрон-дірка, яка перебуває в тепловій рівновазі із навколишнім середовищем.

Потім розпочинається другий етап. На протязі цього етапу дисоціація пари електрон-дірка відбувається в процесі дифузійно-дрейфового руху носіїв заряду. Цей етап може бути задовільно описаний моделлю Онзагера

(або її узагальненням) [58,59,68,69], яка враховує можливість процесів тунелювання. Однак, модель Онзагера не придатна для опису першого етапу процесу генерації заряду в АМН, оскільки вона не може бути застосована для опису термодинамічно нерівноважних систем. Така багатоступеневість процесу фотогенерації носіїв електричного заряду в АМН створює значні труднощі при його експериментальному дослідженні, оскільки виміряти можливо тільки результат реалізації всіх етапів (наприклад, квантовий вихід фотогенерації або люмінесценції). При теоретичному дослідженні можливо аналізувати кожний етап окремо.

В роботі [60] проведено дослідження залежності довжини термалізації у карбазолмістких АМН від довжини хвилі збуджуючого світла і розробка адекватної моделі процесу термалізації носіїв заряду.

Вільні носії електричного заряду в АМН утворюються після проходження ланцюга окремих елементарних процесів, кожний з яких впливає на закономірності процесу фотогенерації. Експериментально реєструється результат проходження всіх цих окремих елементарних процесів, кожний з яких визначається своїми параметрами (що обумовлюються характеристиками АМН) і тому по різному залежать від експериментальних умов.

В [60] вивчений процес фотогенерації носіїв електричного заряду в АМН, який залежить від квантового виходу фотогенерації та від довжини хвилі збуджуючого світла. Це пояснюється тим, що ця залежність в основному задається термалізацією, а не всією сукупністю процесів, що визначають процес фотогенерації.

Залежність квантового виходу фотогенерації η в антрацені і пентацені, а також в сполуках карбазолмістких сполуках досліджувалась в роботах [60,70]. В них було показано, що квантовий вихід фотогенерації носіїв заряду зростає при збільшенні частоти поглинаючого світла. Із одержаних експериментальних даних по вивченні фотопроесів в пентацені і при використанні моделі Онзагера для опису механізму дисоціації електронно-

діркової пари було зроблено висновок про зростання довжини термалізації носіїв заряду при збільшенні частоти збуджуючого світла. Такий висновок ілюструє рис.1.16, на якому представлено експериментальну криву одержану при використанні даних роботи [61].

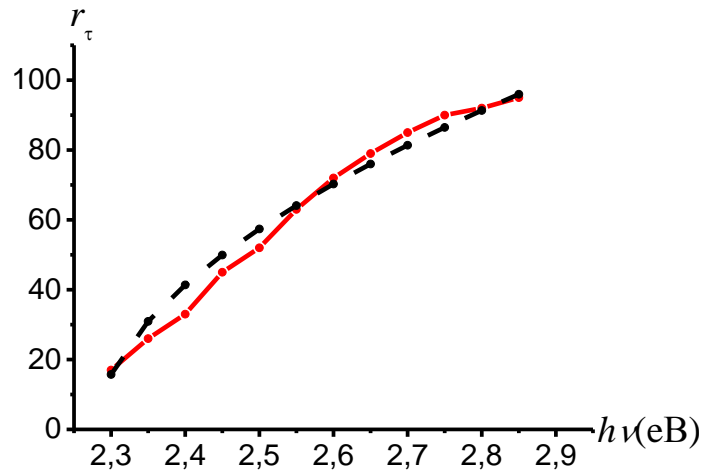


Рис. 1.16. Експериментальна (суцільна) та теоретична (розривна) криві залежності довжини термалізації в пентацені від енергії кванту збудження. Експериментальні дані взяті з роботи [61], а теоретичні одержані при використанні формули (1.16)

В роботі [61] показано, що в полімерних напівпровідниках в околі границі власного поглинання світла спектральна залежність квантового виходу фотогенерації носіїв заряду може бути описана наближеним співвідношенням

$$\eta(\hbar\omega) \approx C(\hbar\omega - E_G^{ad})^n, n \approx \frac{2}{5}, \quad (1.8)$$

де величина C – деяка функція температури і напруженості електричного поля, E_G^{ad} – ширина адіабатичної енергетичної щілини.

Відмітимо, що задовільної моделі яка б обґрунтовувала представлення (1.8) не існувало. В роботі [63] проведені додаткові дослідження

залежності квантового виходу фотогенерації носіїв $\eta(\lambda)$ для більш широкого числа АМН. В цих дослідженнях використовувалися зразки товщиною 1,4-1,5 мкм, одержані на скляній основі із електропровідним підшаром SnO_2 за допомогою поливу із толуольного розчину стандартним методом [63].

Поверхня зразка в коронному розряді була заряджена позитивними іонами. Поверхневий потенціал вимірювали динамічним зондовим методом. Спектральну чутливість S_λ визначали по 20% - ному спаду потенціалу вільної поверхні АМН під дією випромінювання інтенсивністю $0,1 \text{ мВт/см}^2$. Виміри проводили після зарядки вільної поверхні АМН до потенціалу 190 В. Спектри поглинання зразків визначали за допомогою спектрофотометра С-26. Результати експериментів ілюструють дані, приведені у табл. 1.1 В ній приведені дані по дослідженню спектральних залежностей S_λ по рівню спаду 0,2 потенціали ($Sdv/v=0.2$), коефіцієнт поглинання зразка $k(\lambda)$, квантового виходу фотогенерації носіїв $\eta(\lambda)$ та енергії спорідненості до електрону. Згідно наведеним у табл. 1.1 результатам, залежність квантового виходу фотогенерації від λ (або енергії кванту світла W_ϕ) посилюється при зменшенні енергії спорідненості до електрону сенсibilізатора. Такий характер залежності $\eta(\lambda)$ можна якісно зрозуміти, враховуючи, що початкову енергію гарячого електрону W_e (при нехтуванні вкладом поляризаційних ефектів) можна оцінити як $W_\phi - I_d + E_A + U$. (Тут U – потенціальна енергія гарячого електрону.) У цьому випадку відносна зміна $\Delta W_e / W_e$ при зміні W_ϕ визначається відношенням $\Delta W_\phi / (W_\phi - I_d + E_A + U)$, величина якого зростає при зменшенні E_A . Відмітимо, що якщо такий спрощений аналіз є справедливим то при використанні у якості акцептора фулерену C_{60} , для якого є характерне значення $E_A = 2,65 \text{ еВ}$, маємо одержати композит квантовий вихід фотогенерації носіїв зарядів у якому в області поглинання майже не залежить від довжини хвилі світла.

Дослідження процесу термалізації фотозбуджених носіїв електричних зарядів в АМН проводиться на протязі довгого часу [70-72]. Незважаючи на суттєві результати досягнуті в цьому напрямку (визначення порядку величин часу та довжини термалізації, співвідношень між загальними властивостями фононних спектрів та t_τ і r_τ , зв'язок між t_τ та коефіцієнтом дифузії носіїв заряду тощо), закономірності процесу термалізації не є з'ясованими. Насамперед таке положення пояснюється тим, що процес є нерівноважним. Це приводить, наприклад, до того, що носій заряду під час термалізації не можливо характеризувати такими рівноважними параметрами як коефіцієнт дифузії чи рухливість. При створенні моделей термалізації з використанням кваномеханічних характеристик стикаємося з труднощами дослідження відповідних гамільтоніанів та неповнотою інформації про значення перерізів взаємодії.

Запропонована феноменологічна модель процесу термалізації гарячих носіїв заряду [60], яка дозволяє описати залежність характеристик цього процесу від довжини хвилі збуджуючого світла та температури середовища. Модель заснована на припущенні, що надлишок енергії "гарячого" нерівноважного носія заряду зменшується завдяки її переходу до сусідніх молекул із швидкістю переходу, що залежить від різниці температур гарячих електронів і оточення. Передбачається [61], що процес термалізації припиняється, коли енергія гарячих носіїв заряду зменшується до величини, коли стає неможливими процеси непружної взаємодії із оточенням. Це стає, можливо, коли температура гарячих носіїв на малу величину ΔT перевищує температуру навколишнього середовища T_0 . Допускається, що потенціальна енергія взаємодії гарячої частинки із оточенням в процесі термалізації не змінюється, а зовнішні поля або відсутні або малі і тому не впливають на процес термалізації.

При такому розгляді надлишкова енергія нерівноважного носія заряду визначається його кінетичною енергією або температурою. Це положення дозволяє визначити швидкість переміщення нерівноважного електрона $v(t)$:

$$v(t) = \sqrt{\frac{3k_b T(t)}{m}}, \quad (1.9)$$

де k_b – стала Больцмана; m – маса нерівноважного носія заряду.

Використовуючи припущення, що рух носія заряду прямолінійний під час термалізації, довжина термалізації може бути визначена за допомогою співвідношення [60]:

$$r_\tau = \int_0^{t_\tau} v(t) dt = \sqrt{\frac{3k_b}{m}} \cdot \int_0^{t_\tau} \sqrt{T(t)} dt. \quad (1.10)$$

Процес втрати надлишкової енергії нерівноважним електроном визначається його взаємодією із фононами. Фононний спектр задається структурою АМН і досліджений недостатньо. В таких випадках може бути виправданим використання феноменологічних моделей, що дозволяють як пояснити залежності, що спостерігаються на експерименті, так і отримати інформацію про мікропроцеси, що протікають в АМН. Припускаючи, що процес теплового переходу – ньютонівський, тобто коефіцієнт теплового переходу пропорційний різниці температур $(T(\tilde{t}) - T_0)$. Тоді температурна кінетика нерівноважного носія заряду описується наступним рівнянням:

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{2\chi}{3k_b} (T(t) - T_0), \quad (1.11)$$

де χ – параметр, що визначає швидкість втрати надлишкової енергії нерівноважним гарячим електроном. Величина χ , звичайно, повинна залежати як від форми фононного спектру, так і від особливостей взаємодії нерівноважного електрона із молекулами зразка. Однак при подальшому аналізі виберемо її константою.

В якості початкової умови допускається, що $T(0)$ визначається енергією $\hbar\omega$ поглиненого кванта світла та роботою A необхідною, для створення збудженого стану. Параметр A має залежати від значень I_d , E_A та енергій поляризаційних перебудов

$$T(0) = \frac{2}{3k_b}(\hbar\omega - A). \quad (1.12)$$

Звернемо увагу на те, що співвідношення (1.11) є частинним випадком більш загального виразу

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\alpha(T(t) - T(0))^n, \quad (1.11 a)$$

де параметр n визначається структурою фононного спектру, а розмірний коефіцієнт α – визначає величину теплового потоку.

Розв'язок рівняння (1.11) при умові (1.12) має вигляд

$$T(t) = T_0(1 - \exp(-\frac{2\chi}{3k_b}t)) + \frac{2}{3k_b}(\hbar\omega - A)\exp(-\frac{2\chi}{3k_b}t). \quad (1.13)$$

Використовуючи рівняння (1.13) і наступну умову (1.14):

$$T(t_\tau) = T_0 + \Delta T, \quad (1.14)$$

отримаємо вираз для часу термалізації t_τ в наступному вигляді

$$t_\tau = \frac{3k_b}{2\chi} \ln \left[\frac{1}{\Delta T} \left(\frac{2(\hbar\omega - A)}{3k_b} - T_0 \right) \right]. \quad (1.15)$$

Із рівнянь (1.10) і (1.15) витікає, що радіус термалізації дорівнює:

$$r_\tau = \sqrt{\frac{2}{m}(\hbar\omega - A)} \frac{3k_b}{\chi} \cdot \left[1 - \sqrt{\frac{\Delta T}{\frac{2}{3k_b}(\hbar\omega - A) - T_0}} \right]. \quad (1.16)$$

Вирази (1.15) і (1.17) дозволяють знайти співвідношення між t_τ і r_τ , незалежно від невідомого параметра χ :

$$r_\tau = \frac{2\sqrt{\frac{2}{m}(\hbar\omega - A)}}{\ln\left(\frac{1}{\Delta T}\left(\frac{2(\hbar\omega - A)}{3k_b} - T_0\right)\right)} \left[1 - \sqrt{\frac{\Delta T}{\frac{2}{3k_b}(\hbar\omega - A) - T_0}} \right] t_\tau. \quad (1.17)$$

При обговоренні результатів (формули (1.15-1.17) необхідно врахувати, що довжина термалізації не є безпосередньо вимірюваною на експерименті величиною. Значення r_τ можна встановити, використовуючи інформацію

про величину квантового виходу фотогенерації η при використанні моделі, що описує процес дисоціації пари дірка – електрон. Так, при застосуванні традиційної моделі Онзагера [68] інформацію про r_τ можна отримати із даних [57,58,69] за допомогою наступного співвідношення:

$$\eta(h\omega) = \frac{\Phi_0}{2\gamma\langle r_\tau \rangle} \exp\left[-\frac{r_c}{\langle r_\tau \rangle}\right] \times \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(r_c/\langle r_\tau \rangle)^m}{m!} \sum_{n=0}^{\infty} \left[1 - \exp(-2\gamma\langle r_\tau \rangle)\right] \sum_{k=0}^{m+n} \frac{(2\gamma\langle r_\tau \rangle)^k}{k!}, \quad (1.18)$$

де Φ_0 – квантовий вихід первинного процесу автоіонізації, а r_c і γ відповідно рівні:

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_b T}, \quad \gamma = \frac{eE}{2k_b T}, \quad (1.19)$$

де ϵ – діелектрична проникність середовища, а ϵ_0 – електрична стала, E – напруженість зовнішнього електричного поля.

Аналітичний аналіз залежності r_τ як функції $\eta(\hbar\omega)$, що впливає із співвідношення (1.18), складний [61]. Чисельний аналіз показує, що за всіх інших рівних умов (температурі, напруженості електричного поля) більшому значенню квантового виходу відповідає більше значення початкової відстані між зарядами, що входять до складу пари зарядів. Це означає, що експериментальне збільшення квантового виходу фотогенерації при збільшенні частоти поглинаючого світла вказує на збільшення довжини термалізації носія електричного заряду.

Із формули (1.16) випливає, що r_τ зростає із збільшенням $\hbar\omega$ (або зменшенням λ); це добре узгоджується із одержаними даними, зведеними в таблиці 1.1 [56,62]. Співставлення виразу (1.16) із експериментальними даними, одержаними [61] при дослідженні пентацену наведено на рис.1.16. Добре узгоджена поведінка теоретичних і експериментальних кривих свідчить про адекватність запропонованої моделі процесу термалізації. Відзначимо, що залежність $r_\tau(\lambda)$ узгоджується також із результатами моделі, що припускає втрату надлишкової енергії нерівноважного носія

заряду завдяки зіткненню із навколишніми молекулами. Із виразу (1.20) також витікає, що довжина термалізації зростає при зменшенні температури навколишнього середовища, що спостерігається експериментально.

Таблиця. 1.1.

Спектральна чутливість, коефіцієнт поглинання і квантовий вихід фотогенерації носіїв електричного заряду в АМН при двох довжинах хвиль випромінювання. Величина I_d – потенціал іонізації АМН, E_a – енергія спорідненості до електрона сенсibilізатора [60]

ФП	Сенсibilізатор	К-сть сенсibilізатора	$Sdv/v = 0.2$ м ² /Дж		$k(\lambda)$, %		Зміна η при зменшенні λ від 700 до 550 нм	E_a
			ваг. %	$\lambda = 700$ нм	$\lambda = 550$ нм	$\lambda = 700$ нм		
ПВК $I_d=7,6$ еВ	ТНФ	3.0	0.16	3.0	20	60	➤ 6 разів	2.05
	ТЕНФ	5.0	1.2	8.0	40	75	➤ 3,4 рази	2.35
	ТНФДЦМ	3.0	3.0	6.0	60	85	➤ 1,5 рази	2.60
ПЕПК $I_d=7,6$ еВ	ТНФ	3.0	0.15	5.0	10	70	5.2 рази	2.05
	ТЕНФ	5.0	1.3	7.0	46	78	3.4 рази	2.35
	Ud-ДДФК	4.0	3.0	8.0	55	70	2.1 рази	2.45
	ТЕНФДЦМ	3.0	3.5	7.0	60	80	1.6 раз	2.6
	ТЦХДН	1.0	1.0	1.2	65	85	1 разів	2.7
ПАГЕ $I_d=7,4$ еВ	ТНФ	4.3	0.4	5.0	10	75	2 рази	2.05
	ТЕНФ	4	1.0	5.2	60	80	4 рази	2.35
	ТНФДЦМ	3.6	2.0	2.0	70	75	1 разів	2.60
	ТЦХДН	1.0	0.8	0.8	50	70	0.9 раз	2.70
ПГК $I_d=7,1$ еВ	ТНФ	4.0	1.1	2.3	27	31	2 рази	2.05

Виходячи з аналізу літературних даних можна зробити висновок, що при дослідженні квантового виходу фотогенерації носіїв електричного заряду в ПВК, ПЕПК, сенсібілізованих акцепторами електронів (ТНФ, ТЕНФ) довели істотну залежність квантового виходу фотогенерації від довжини хвилі збуджуючого світла. В роботі [60] запропонована феноменологічна модель процесу термалізації носіїв заряду в аморфних молекулярних напівпровідниках. Параметром моделі є показник степені, який задає залежність швидкості "теплого потоку гарячого носія заряду" від різниці температур гарячого носія заряду і оточення, а також коефіцієнт пропорційності, який по степені різниці температур визначає тепловий потік. Основними положеннями моделі є допущення, що:

- процес термалізації є завершеним, коли надлишкова енергія нерівноважної пари носіїв заряду зменшується до такого значення, що взаємодія із оточенням стає пружною.
- швидкість втрати надлишкової енергії гарячими носіями заряду пропорційна різниці температур нерівноважних носіїв заряду і навколишнього середовища.

Показано, що модель термалізації дає можливість при використуванні моделі Онзагера [68] (або її модифікацій) якісно пояснити спектральну і температурну залежність квантового виходу фотогенерації носія заряду.

1.9. Вуглець та властивості його плівок

Необхідність створення нових оптичних матеріалів для вирішення практичних завдань, що виникають при розробці компонентної бази квантової електроніки та оптоелектронних пристроїв, а також розвитку оптичних телекомунікаційних систем спонукає шукати нові підходи до вивчення резонансних та фотоіндукованих властивостей вуглецевих матеріалів. До таких матеріалів відносяться аморфні вуглецеві плівки з

показником заломлення близьким алмазу, що поєднують в собі прозорість в ІЧ області спектра з механічною міцністю і хімічну стійкість. Унікальне поєднання властивостей відкриває великі можливості для застосування алмазоподібних вуглецевих плівок в оптичних елементах лазерів, інфрачервоної техніки і інших оптичних приладах, наприклад, в якості захисних і просвітлюють покриттів оптичних елементів.

Дослідження фізико-технологічних і фізико-хімічних принципів створення тонких плівок аморфного, нано-, мікрокристалічного вуглецю є актуальним. Це відкриває шлях до розробки нових способів і технологій осадження цих плівок із заданими властивостями. Слід зазначити, що властивості цих плівок знаходяться в сильній залежності від складу і мікроструктури, тому можуть змінюватися в широких межах.

Вуглець – унікальна речовина, здатна утворювати матеріали з різним типом хімічного зв'язку і широким спектром електрофізичних властивостей. Так, наприклад, алмаз, що має sp^3 -гібридизацію атомів вуглецю, володіє винятково високою твердістю (100 ГПа) і теплопровідністю (до 2000 Вт/м*К), хімічною стійкістю, оптичною прозорістю в діапазоні від ІЧ (інфрачервоного) до УФ (ультрафіолетового) випромінювання, широкою забороненою зоною (5,49 еВ) [73], низькою швидкістю стирання і низьким коефіцієнтом тертя [74]. Завдяки своїм властивостям цей матеріал перспективний для створення зносостійких і антикорозійних покриттів, ріжучих механічних інструментів, захисних та антивідбивних покриттів, елементів інфрачервоної та видимої, детекторів випромінювання та ін.

З іншого боку, графіт, що має sp^2 -тип гібридизації, є м'яким, має високу питому електропровідність і низький коефіцієнт тертя, але високу швидкість стирання. Графіт широко використовується як твердотільний мастильний матеріал [75].

Залежно від співвідношення часток атомів вуглецю з sp^3 і sp^2 – типом гібридизації можуть формуватися плівки з нано- та мікрокристалічною аморфноподібною структурою графіту.

1.10 Характеристика мікро- та наноструктури аморфних плівок вуглецю

Останнім часом великий інтерес викликають тонкі плівки аморфного вуглецю [76]. Висока твердість і теплопровідність, хімічна інертність і зносостійкість, прозорість у видимому і інфрачервоному діапазоні дозволяють використовувати ці матеріали в якості покриттів для медико-біологічних цілей [77], в машинобудуванні, а також для створення приладів мікро-, опто- і наноелектроніки [75,78].

Плівки а-С:Н мають метастабільну структуру, утворену зв'язками sp^3 і sp^2 гібридизації – зв'язаними атомами вуглецю і містять значну кількість водню. Фізико-хімічні властивості даних плівок, що визначаються співвідношенням концентрації зв'язаного в плівці вуглецю sp^3/sp^2 типами гібридизації, можуть змінюватися в широких межах залежно від методу і технологічних умов отримання [79-81]. Крім того, аморфна структура цих плівок усуває вимоги до структурних параметрів підкладки і дозволяє використовувати низькі температури для їх осадження. Тому отримання плівок а-С:Н є більш простим у порівнянні з осадженням алмазу або графіту, що дозволяє отримувати ці шари на поверхнях легкоплавких матеріалів.

Аморфні плівки вуглецю можна умовно розділити на кілька типів [75]:

1. а-С:Н плівки з високим вмістом водню (40-60%) і атомів вуглецю з sp^2 -типом гібридизації (вище 80%). Такі плівки володіють низькою твердістю (<10 ГПа), великим значенням оптичної ширини забороненої

зони (2-4 eВ) і великим опором. Ці матеріали отримали назву полімерподібні плівки вуглецю, або a-C:H soft;

2. плівки з концентрацією водню менше 30% і з концентрацією C–C зв'язків з sp^3 –типом гібридизації менше 65% називають алмазоподібні, або a-CH-hard плівками. Алмазоподібний вуглець має заборонену зону 1-2 eВ і характеризується високим опором (> 10 Ом·см), високою твердістю (порядку 20-40 ГПа), низьким тертям і високою хімічною стійкістю;

3. плівки з високою часткою атомів вуглецю з sp^3 -типом гібридизації (порядку 70%) і вмістом водню 20-30% називають плівками аморфного водородизованого тетраедрального вуглецю (ta-C:H). Даний матеріал володіє високими значеннями твердості і модуля Юнга (вище 300 ГПа). Оптична ширина забороненої зони даних покриттів близько 2,5 eВ;

4. плівки з низьким вмістом водню ($<20\%$) і переважним sp^2 -типом гібридизації вуглецевих орбіталей відносять до графітоподібних. Ці плівки володіють низьким опором, низьким внутрішнім напруженням і маленькими значеннями ширини забороненої зони (менше 1 eВ).

1.11. Графен та графеноподібні матеріали

Графен та графеноподібні матеріали розглядаються як двовимірні молекулярні напівпровідникові матеріали, використання яких дозволить електроніці зробити крок до приладів нанометрової мініатюризації та оптичного діапазону частот. Але використання цих матеріалів вимагає розробки нових методів керування оптико-електронними властивостями поверхневих структур [17].

Темплат є інструментом для поверхневої організації, який використовує процеси самоорганізації молекулярних систем в електричному полі на поверхні темплату.

Розробка технології виготовлення приладів на основі графену та графеноподібних приладів вимагає вирішення двох питань:

1. виготовлення шарів графену та переносу їх на поверхню темплату;
2. формування темплату із заданим рельєфом та розташуванням молекулярних сполук на поверхні.

Формування темплату із використанням електро-фотографічних процесів [17] базується на створенні просторово розподіленого поля електростатичних сил та створенні умов для транспорту і самоорганізації молекулярних сполук на поверхні темплату із заданою топологією у процесах “знизу-вгору”. Електростатичне поле створює потенціальний рельєф із просторовою модуляцією потенціалу близько 10 В для іонізованих молекул та наночастинок, яке і є вирішальною силою процесів самоорганізації. Проблема розробки технології електростатичного темплату вимагає розв’язання наступних завдань.

1. Розробка технології отримання плівок високоефективних фотопровідних матеріалів для оптичного та ближнього ультрафіолетового діапазону (ПВК, CdSe, Au, AMH).
2. Розробка апаратури та методики застосування цих плівок для формування потенціального рельєфу електричного заряду із заданою топологією.
3. Дослідження впливу значних електростатичних полів поблизу поверхні темплату на процеси формування конденсованої фази, зокрема зародкоутворення.
4. Дослідження транспорту речовини на поверхні темплату.

Експериментальному дослідженню процесів формування молекулярних топологічно-організованих структур та фаз нанокомпозитів на поверхні в процесах співконденсації з газової фази приділяється помітна увага, оскільки тонкоплівкові нанокомпозити метал-полімер мають також практичне значення для сенсорики, каталізу, фотоніки та оптоелектроніки, а газофазна технологія, у порівнянні з загальнодоступними колоїдними методами одержання нанокомпозитів із розчинів, дозволяє використовувати суттєво відмінні процеси і, відповідно, фактори технологічного впливу для керування структуруванням речовини. Зокрема, газофазна технологія

пропонує ефективні рішення для задач щодо створення чітких меж розділу між шарами нанокompatитів та організації нанокластерів в упорядкованій структурі.

Формування відмінностей у кластерній структурі композиту золото-полімер в областях сильного та відносно слабкого локального поля відбувається в процесах самоорганізації під дією електричного поля із штучно сформованою топологією. Електричне поле темплату не тільки знижує бар'єр зародкоутворення, а також здатне впливати на процеси транспорту в адсорбованому шарі, де енергія взаємодії атомів золота і нанокластерів із поверхнею АМН перевищує 0,1 еВ. Тобто, поле може суттєво впливати на процеси транспорту в адсорбованому шарі, де і можуть відбуватися структурування полем нанокластерної структури плівки [52]. Ці взаємодії в адсорбованому шарі вивчені недостатньо. Отже, актуальною є задача розробки експериментальної методики вимірювання дифузійної довжини та часу життя в адсорбованому шарі, оцінки енергій взаємодій в адсорбованому шарі молекулярного поверхневого транспорту атомів золота – як дифузійного, так і кінетичного.

1.12. Обґрунтування вибору напрямку досліджень

Розширення знань про механізми та фізико-хімічні властивості темплатів, вплив їх характеристик на процеси формування наноструктурованих систем дасть можливість розробити технології щодо отримання нових матеріалів. Темплатні інструменти молекулярної та інтегральної електроніки направляють процеси самоорганізації речовини, викликають її структурування для формування об'єктів з певною молекулярною організацією і топологією шару. Для направлення процесів самоорганізації речовини використовують польові взаємодії поблизу поверхні темплату.

Ідея роботи полягає у дослідженні структури та електронних явищ перенесення заряду в тонких плівках АМН, мідь, золото, мідь-вуглець-фталоціанін та розробці на їх основі технології створення багатофункціональних шарів з резонансними властивостями взаємодіючих наночастинок. Це дозволить побудувати направлений синтез нанорозмірних структур та розробити практичні рекомендації по створенню технології надчутливої спектроскопії оптичного діапазону. Особливу роль у розробці нанотехнологій відіграють тонкі плівки металів з острівцевою структурою, властивості яких визначає фактор поверхні.

Запропоновано технологія виготовлення керованих темплатів на основі вакуумного напилення багат шарових структур та створення структурованого об'ємного заряду у діелектричному шарі. Керована технологія дозволяє отримувати композити із заданою топологією, впливати на їх оптичні та електрофізичні властивості. Вона полягає у вакуумному термічному напиленні плівок композиту під управлінням ПК, із використанням лазерного опромінення. Технологія дозволяє отримати бездомішкові нанорозмірні активні структури, у складі шарів вуглецевих, металевих та АМН. На основі електронної мікроскопії, зондових, дифракційних методів встановлено закономірності формування їх резонансно-плазмонних властивостей. За допомогою електростатичних темплатів з об'ємним зарядом запропоновано методику виявлення залишкових напружень на поверхні досліджуваних об'єктів.

Економічна значимість наукових результатів полягає у можливості створення, нових сенсорів у плазмониці, приладів молекулярної електроніки та у структурному забарвленні, зменшення часу досліджень, економії коштів та матеріалів. Це може бути досягнуто за рахунок більш чіткого уявлення про процеси самоорганізації матеріалів різної природи, про технологію їх отримання та фізичні явища, що в них відбуваються. Їх практичне застосування являє особливий інтерес для опто-, мікро- і наноелектроніки, тощо. Важливість таких досліджень обумовлена

зростанням інтересу до оптимізованих структур, які знаходять своє практичне застосування у різноманітних приладах і пристроях для наноелектроніки, наномеханіки, обчислювальної техніки, квантової інформатики тощо.

Таким чином у роботі вирішена проблема створення керованих резонансних структур з високою роздільною здатністю від 10 нм – 10 мкм на основі аморфних молекулярних напівпровідників (АМН) з металізованим шаром (електретний темплат) та композитів на основі плівок металів і аморфного вуглецю.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Технології отримання тонких плівок та нанокompозитів, термічний та електродуговий метод осадження

У роботі був використаний вакуумний універсального пост (ВУП-5М). За його допомогою отримані тонкі плівки міді, аморфного вуглецю та фталоціаніну (рис. 2.1). Окремо було здійснено осадження золота на поверхню та у об'єм аморфного молекулярного напівпровідника (АМН). Його універсальність дозволяє отримати бездомішкові плівки металів, вуглецю та аморфних молекулярних напівпровідників з регулюванням швидкості наплення, з контрольованою структурою і властивостями. Забезпечує можливість розпилення декількох матеріалів без розгерметизації об'єму з невеликим тепловим впливом на оброблювану структуру. Контроль процесів синтезу, вирощування плівок відбувався під управлінням двох комп'ютеризованих систем керування. Одна система використовувалась при отриманні нанокompозитів на основі органічних напівпровідників. Друга система використовувалась при отриманні структур на основі плівок міді та аморфного вуглецю. Карбазолілімісткі полімери були синтезовані в Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненко НАН України, м. Донецьк, Україна, у якості вихідних матеріалів використовувалось банківське золото з 999,9, мідь М00 високої чистоти, вуглець японського виробництва для вакуумної техніки.

Плівки нанокompозитів на основі АМН були отримані шляхом спільним напленням компонентів у вакуумі з декількох джерел [82]. Компоненти плівок полівінілкарбозола (ПВК) осаджували шляхом

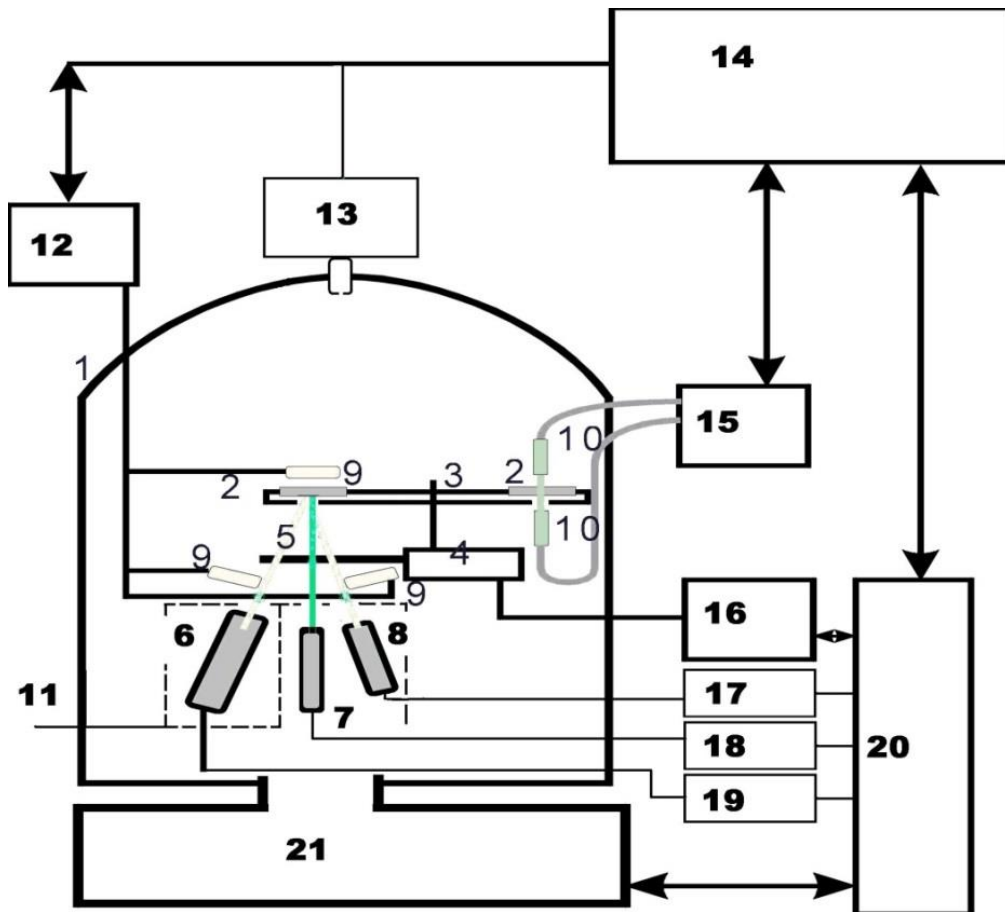


Рис. 2.1. Схема технологічної установки для виготовлення тонких плівок нанокompозитів та тонкоплівкових гетероструктур одночасним осадженням у вакуумі [84]: 1 – вакуумна камера; 2 – зразки; 3 – система транспортування підкладок; 4 – двигун системи транспортування; 5 – заслінка; 6 – випаровувач неорганічного напівпровідника; 7 – випаровувач органічних молекулярних сполук; 8 – випаровувач металу; 9 – кварцові датчики контролю молекулярних пучків та маси плівки; 10 – світловоди; 11 – система охолодження екранів; 12 – контролер кварцових резонаторів; 13 – датчик тиску із контролером; 14 – АЦП, ЦАП; плата сполучення; 15 – оптичний спектрометр; 16 – контролер системи транспортування підкладинок; 17, 18, 19 – джерело живлення випаровувача; 20 – аналогово-цифрові та цифро-аналогові перетворювачі та маніпулятори; 21 – вакуумна установка ВУП-5М

часткового термічного розкладання у вакуумі порошку полімеру ПВК (мол. маса 10 000), переносу продуктів у молекулярному пучку на відстань 15 см з конденсацією на підкладці. В окремих експериментах додаткове осадження плівок супроводжувалось впливом на пари електронного пучка енергією 0,7-1 keV з густиною струму 1-3 mA/cm². Акцептори CdSe, фулерен C₆₀ та тринітрофлуоренон (ТНФ) сублімували [83] з вольфрамового випарника безпосереднього розжарюванням у вакуумі. Тиск залишкових газів становив $3 \cdot 10^{-2}$ Па.

Випаровування більшості полярних органічних молекулярних сполук супроводжується поляризацією органічного напівпровідника. У локальних електричних полях, що виникають у результаті поляризації, робота виходу полярних молекул може змінюватися у досить широких межах. Це призводить до нестабільного молекулярного пучку при постійній температурі субліматора, що створює проблеми для одержання багатокомпонентних композитів заданого складу [82]. Для контролю відтворюваності плівок із заданим розподілом компонентів по товщині плівки була розроблена система автоматичного регулювання процесу вирощування плівок. Сигнали резонаторних кварцових датчиків-свідків маси, що випаровувались, кожного з компонентів плівки використовувались для керування їх молекулярними потоками в реальному масштабі часу. Чутливість кварцових датчиків становила $6 \cdot 10^{-8}$ кг/м², програмно контрольований дрейф частоти не перевищував 10 Гц/год. Для переміщення підкладок у камері, в процесі вирощування використовувався програмно-керований маніпулятор планетарного типу. Експозиція підкладок у пучках сублімованих молекул та вільних радикалів здійснювалася за допомогою керованих заслінок.

Спектрофотометр на основі фотодіодної лінійки та дифракційної ґратки дозволяє реєструвати спектри поглинання плівок безпосередньо в 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. Програмування комплексу виконане мовою LabVIEW. Функціональна схема керування технологічним процесом осадження з кількох джерел наведена на рис. 2.2. В якості функціоналізуючого матеріалу для формування темплату шляхом нанесення на поверхню нами було обране золото, з огляду на високу поляризованість його атомів в електричному полі, стабільність в звичайних умовах, нескладність вакуумного наплення та простоту дослідження його найтонших осадів доступними методами. Наплення золота проводили термічним методом при тиску залишкових газів $\sim 10^{-2}$ Па випаровуванням із танталового човника.

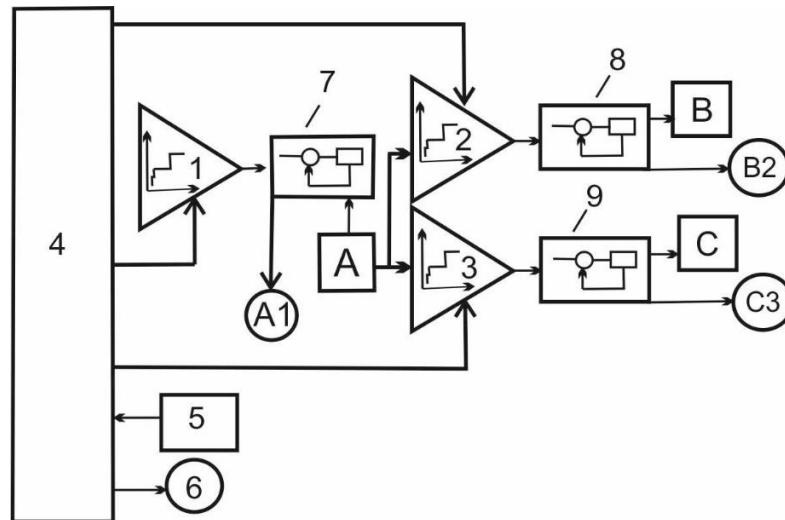


Рис. 2.2. Функціональна схема апаратно-програмних засобів для регулювання складу багатоконпонентних наноконпонентних плівок з органічним і неорганічним компонентами спільним осадженням з газової фази [83]: А, В, С – резонаторні кварцові датчики контролю маси відповідних компонентів плівки; 1 – програмний модуль задання кінетики росту компоненти А; 2, 3 – програмні модулі задання розподілу концентрації відповідно компонентів В і С по товщині плівки; А1, В2, С3 – випаровувачі відповідно компонентів А, В, С, 4 – модуль контролю, 5 – спектрофотометр, 6 – рухомі екрани, 7, 8, 9 – програмні пропорційно-інтегруючі-диференціюючі регулятори

Отримання композитів на основі міді та аморфного вуглецю на скляних підкладках також використовувався модифікований прилад ВУП-5М. Для отримання плівок аморфного вуглецю використовувався вакуумно-дуговий метод. У цьому методі створюється вакуумна дуга постійного струму, розряду якої у парах катода (метал, графіт), генерує потік плазми з енергією іонів в ~ 10 eV. Плазма імітується катодною плямою катода мікро-метрових розмірів. У ній створюється температура, при якій відбувається випаровування тугоплавких металів. Іонний потік дуги при контакті з підкладкою утворює шар катодного матеріалу. Товщина шару пропорційна щільності іонного потоку на підкладку і часу експозиції. Процес напилення покриттів супроводжується інтенсивним випаровуванням катода, а в іонному потоці присутні його мікрочастинки. Тому для очищення іонного потоку, необхідно використовувати фільтри різної конструкції [85].

У роботі цей метод був модифікований. Була використана дуга змінного струму між симетричними електродами, з живленням від джерела струму (100 А) з великим вихідним опором (0,1 Ом). У якості фільтру використовувалася металева губка з оптичною щільністю $d = 1$, товщиною $5 \cdot 10^{-2}$ м, який перебував над випарником на відстані $12 \cdot 10^{-2}$ м. Це забезпечило зміну розташування катодної плями, стабільне горіння дуги при зміні зазору між електродами при їх випаровуванні і отримання вуглецевих покриттів без значних дефектів. У якості матеріалу для напилення використовували виготовлені в Японії вуглецеві стрижні однакового діаметра з заточеними кінцями. Скляна підкладка зразка знаходилася над випарником на відстані $h=10^{-1}$ м, що сприяло рівномірному осадженню вуглецю. Вакуумна камера дозволяє використання двох випарників (вуглецю та міді) в одному циклі, з одночасним забезпеченням термічного відпалу без розгерметизації камери.

При напиленні міді була застосована друга система керування напиленням з виводом даних (товщина, температура, поглинання,

електропровідність) на частотомір і на екран монітора персонального комп'ютера (ПК) за допомогою 4-канального АЦП з платою спряження (див.додаток 2). Для видалення мікро частинок міді з потоку пари також використовували газодинамічний фільтр. Відстань від анода випарника до підкладки становила 10^{-1} м. Зразки у вигляді тонких шарів ($10\div 100$ нм) міді на підкладці зі скла при кімнатній температурі отримували методом електронного випаровування у вакуумі, напруженість поля становила $E=60\div 80$ В/см. Отримані плівки мали опір $7\div 3.5 \cdot 10^6$ Ом. Після закінчення наплення мідні плівки витримувалися у вакуумі протягом 30 хв. Даний спосіб характеризується особливою ефективністю і певною керованістю.

У якості підкладок зразків використовували силікатне скло (cat.no.7102, CHINA) товщиною 10^{-3} м, розміром $(2.54\times 4)\cdot 10^{-2}$ м, з показником заломлення $n_0=1,51$, прозорі у спектральному діапазоні $300\div 1000$ нм. При очищенні вони піддавалися обробці у киплячій мильній воді, з подальшою промивкою у дистильованій воді, 30% перекису водню і сушінням. Мідні контакти ($R=1$ Ом) шириною $5\cdot 10^{-3}$ м були заздалегідь нанесені шляхом термічного наплення на розігріті до 300°C підкладки. Вони використовувалися для вимірювання електропровідності поверхневих шарів у процесі їх наплення. Тиск залишкових газів у камері не перевищувало ($10^{-2}\div 10^{-3}$ Па).

2.2. Спектроскопічні методи досліджень

2.2.1 ІЧ, КР спектроскопічні методи

ІЧ-спектроскопія є методом дослідження хімічних і структурних особливостей органічних і неорганічних сполук, який заснований на здатності речовини випромінювати або поглинати електромагнітні хвилі в інфрачервоній області спектра. Спектри дозволяють не тільки визначати особливості хімічної будови нових сполук, але і механізми хімічних реакцій, конформаційний склад високомолекулярних зразків, регулярність

приєднання ланок в макромолекулі, а також відкриває можливість вивчати орієнтацію і впорядкованість макромолекул в блоці полімерів [86-89]. Відомо [90], що інфрачервоний спектр поглинання певного матеріалу є неповторним, не існує двох речовин з різними структурами, але однаковими спектрами. Смуга поглинання є характерним для окремих груп атомів і зведені у кореляційні діаграми групових частот, корисні для ідентифікації структурних груп речовини. Метод дозволяє проводити якісний та кількісний аналіз зразків у будь-якому агрегатному стані, розшифровувати невідому структуру та ідентифікувати речовину. ІЧ-спектроскопію використовують для вивчення складних багатокомпонентних систем, ступені регулярності та упорядкованості, а також конформаційного складу високомолекулярних зразків [89]. Під час проходження ІЧ випромінювання крізь речовину відбувається його поглинання на частотах, що відповідають деяким власним частотам коливань молекул чи кристалічної ґратки. В ІЧ спектрах поглинання спостерігають лише на тих частотах, на яких у процесі коливань відбувається зміна дипольного моменту молекули.

У роботі була проведена ідентифікація форм карбазолу за інфрачервоними спектрами. Метод ІЧ-поглинання адсорбованих молекул (SEIRA – surface enhanced infrared absorption) було реалізовано на базі серійного фур'є-спектрометра Bruker IFS-66 (Німеччина) в області 400-4000 cm^{-1} у геометрії на відбивання і пропускання. Його принципову оптичну схему зображено на рис. 2.3.

З метою дослідження особливостей будови одержаних осадженням із газової фази плівок були виміряні ІЧ спектри плівок, що містять карбазол та порошок полі-*N*-вінілкарбазол та моно-*N*-вінілкарбазол [84]. Речовини наносилися на підкладки із кремнію марки КДБ, покриті плівкою золота товщиною близько 20 нм, термічно напиленого у вакуумі. Плівки ПВК товщиною близько 300 нм отримували з газової фази шляхом часткового термічного розкладення у вакуумі порошку полімера ПВК (сер. мол. маса

10000), переносу продуктів в молекулярному пучку в камері і конденсації на підкладці (позначені ТПВК).

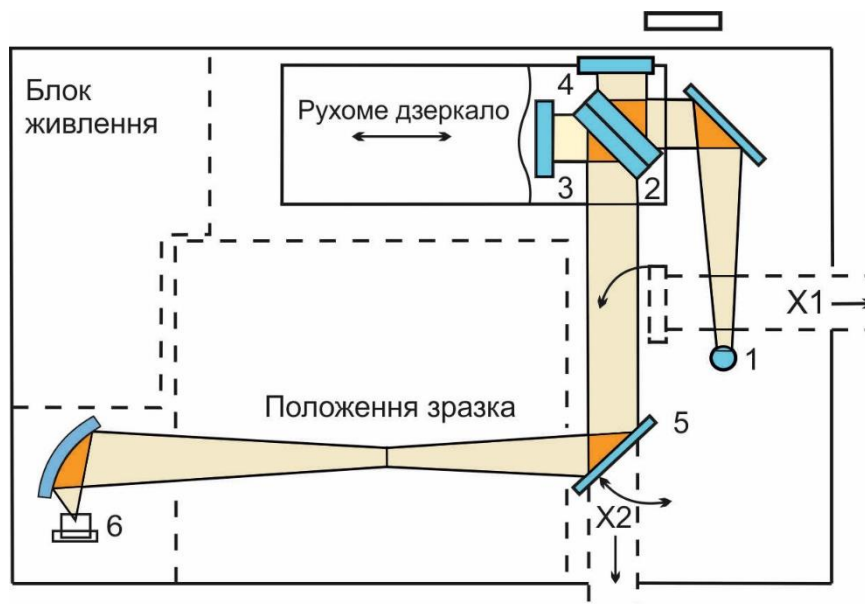


Рис. 2.3. Принципова оптична схема фур'є-спектрометра Bruker IFS-66 та хід променів у кюветній камері приладу [91]: 1 – джерело ІЧ-світла; 2 – світлорозподільна пластинка; 3 – рухоме дзеркало; 4 – нерухоме дзеркало; 5 – фокусуюче дзеркало; 6 – детектор (кристал дейтерованого тригліцинсульфату (ДТГС))

Додатково було виготовлено плівки ПВК, процес осадження яких супроводжувався додатковим впливом на пари електронним пучком (позначені ІПВК). Отримані з газової фази у вакуумі плівки, що містять карбазол порівнювали з осадами із вихідного ПВК і моно-*N*-вінілкарбазол (позначені МПВК), нанесеними у вигляді тонкорозмеленого порошку на ті ж підкладки у звичайних умовах.

ІЧ спектри матеріалів вимірювали при кімнатній температурі на спектрометрі в області $4000\text{-}550\text{ см}^{-1}$ з використанням приставки відбиття з невизначеністю приладу $\pm 1\text{-}2\text{ см}^{-1}$. Отриману інформацію про якісний склад зразків та взаємодію між компонентами матеріалу надає аналіз положення та інтенсивностей максимумів у спектрах.

Комбінаційне розсіювання (КР) світла є одним з основних методів молекулярної спектроскопії. У спектроскопії комбінаційного розсіювання зразок опромінюють монохроматичним випромінюванням і аналізують розсіяний світло. Спектральні смуги, що спостерігаються у спектрах КР, відповідають оберतालним і коливальними переходами у молекулі. Поряд з інфрачервоним (ІЧ) поглинанням, КР світла використовується для отримання інформації про структуру та властивості молекул.

Явища КР світла полягає у появі в спектрі розсіяного світла нових спектральних ліній, число та положення яких тісно пов'язані з молекулярною будовою речовини. Процес КР світла складається з двох зв'язаних між собою актів: поглинання первинного фотону з енергією $\hbar\omega_0$ та випромінення фотону з енергією $\hbar\omega'$ ($\omega' = \omega_0 + \Omega$), яке відбувається у результаті взаємодії електронів молекули з полем падаючої світлової хвилі [90]. При КР світла внутрішньомолекулярні коливання атомів з характерною частотою Ω модулюють дипольний момент, який наводиться з електронної підсистеми молекули чи речовини електромагнітною хвилею випромінення.

2.2.2. Спектроскопія поверхневого підсилення

Підсилене поверхнею комбінаційне розсіювання (ППКР) сучасний метод коливальної спектроскопії, заснований на явищі підсилення сигналу комбінаційного розсіювання світла молекулами, адсорбованими на шорсткуватих поверхнях або наночастинках. Завдяки, значним коефіцієнтами посилення оптичного сигналу, метод ППКР дозволяє аналізувати різні об'єкти при дуже низьких концентраціях аж до виявлення поодиноких молекул. Такий метод є ефективним для підсилення оптичних переходів біоорганічних макромолекул металевою поверхнею, якому належить підсилення поверхнею комбінаційного розсіяння (англ.

SERS–Surface Enhanced Raman Scattering) (SERS) [92,93], підсилена поверхнею ІЧ поглинання (англ. SEIRA–Surface Enhanced InfraRed Absorption) [94-98], одно- і двофотонна люмінесценція [99-101]. До другої групи входять процеси, які не залежать від наявності адсорбованої молекули на металі, наприклад, підсилення процесу генерації другої гармоніки.

Спектроскопія (ППКР) застосовується для дослідження властивостей процесів, які протікають на міжфазній границі. ППКР світла виникає при адсорбції різноманітних молекул на металах і складається у видимому зростанні інтенсивності сигналу комбінаційного розсіювання молекули на 4-15 порядків.

Механізми виникнення ефекту ППКР. Вважається, що посилення інтенсивності КР при адсорбції молекули на металі викликано поєднанням двох чинників: електромагнітного [102] і хімічного [103]. Електромагнітний фактор посилення КР пов'язаний з ростом електромагнітного поля на або поблизу поверхні у результаті взаємодії світлової хвилі з металом у присутності молекули, яка поляризована. В даному випадку важливу роль відіграють будова поверхні металу, розмір, форма і діелектрична проникність. Хімічний фактор посилення КР полягає у посиленні інтенсивності за рахунок виникнення адсорбційно-хімічних взаємодій молекули з поверхнею. Даний ефект виникає тільки у тому випадку, якщо відстань між молекулою і поверхнею металу є величиною атомного масштабу, тобто на декількох перших моношарах. Суть хімічної складової механізму підсилення описується як динамічний, перенесенням заряду між металом і адсорбованою молекулою, який відбувається у 4 стадії: 1 – поглинання фотона і збудження електрона –електронний стан; 2 – перехід електрона на нижчу вакантну молекулярну орбіталь; 3 – перехід електрона з нижчої вакантної молекулярної орбіталі (з зміненими нормальними координатами деяких внутрішніх молекулярних коливань)

назад до металу; 4 – повернення електрона у його початковий стан і випромінювання стоксового фотону. Шорсткість поверхні має важливу роль при хімічному механізмі посилення, створюючи канал для переносу збудженого електрона до молекули [104]. Крім того, на хімічний механізм підсилення впливають спосіб взаємодії молекули і металу, орієнтація і розмір адсорбованої молекули, природа металу і потенціал, прикладений до поверхні [105].

Спектри поглинання скляної підкладки, тонких плівок міді, аморфного вуглецю та фталоціаніну були отримані на спектрометрі Shimadzu UV-2401PC. Спектри КР зразків знімалися за допомогою спектрометра Renishaw InVia Raman Microscope, при двох значеннях довжини хвилі збудження 633 і 785 нм з аналізом частотного критерію розсіювання випромінювання (рис. 2.4).

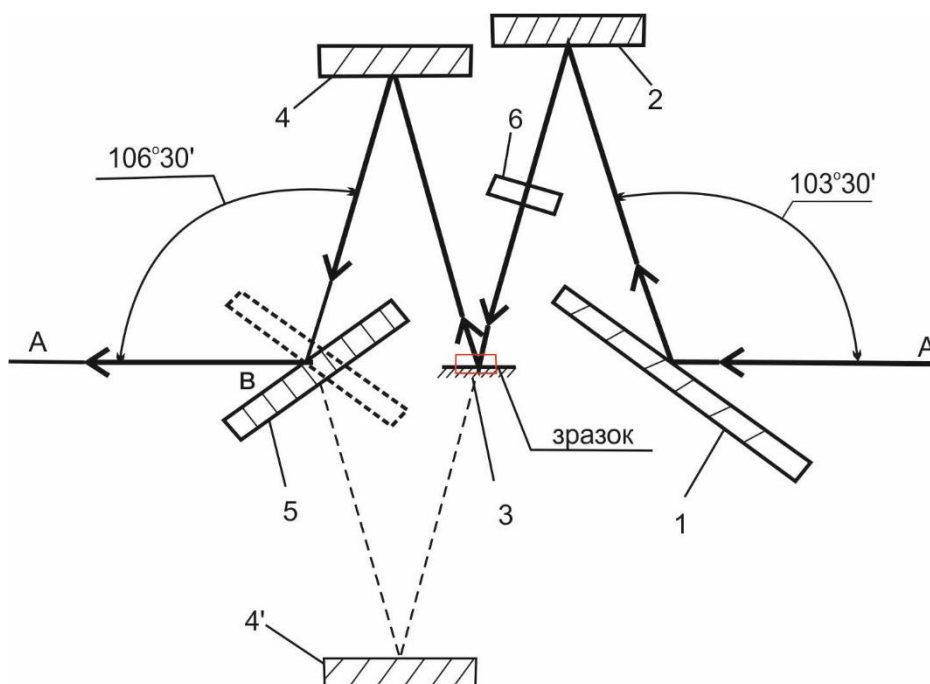


Рис. 2.4. Оптична схема у геометрії на відбивання променів у ІЧ приставці [91]

Передбачувана похибка у визначенні положень спектральних піків становила $\pm 1 \text{ см}^{-1}$. Для реалізації методу SEIRA в геометрії на відбивання у

кюветну камеру приладу встановлювали приставку на відбивання. При цьому ІЧ-випромінювання падає на зразок під кутом $16,5^\circ$. Для реалізації методу SEIRA у геометрії на пропускання у кюветну камеру спектрометра встановлювали приставку на пропускання.

Фотонні кристали та плазмонно-поляритонні структури можна розглядати як інструменти для організації резонансної електромагнітної взаємодії між кількома внутрішніми резонансними підсистемами із різною фізико-хімічною природою, які є складовими штучно виготовленого об'єкта. Плазмонні структури є не радіаційними, але здатні накопичувати енергію і створювати локальні електричні поля надзвичайно великої напруженості. Періодичні діелектричні структури, як об'ємні, так і поверхневі, дозволяють формувати просторово організовані радіаційні моди та пригнічувати радіаційні переходи в окремих молекулах або наночастинках. Маніпуляція типом симетрії періодичних структур, граничними умовами для резонуючих хвиль та матеріальними параметрами середовищ дозволяє синтезувати широкий клас ефектів:

- підсилення випромінювання на ~ 10 порядків, що дає можливість спостерігати окремі молекули та наночастинки, а не їх статистичні ансамблі. Довжина хвилі плазмонів, які генеруються оптичним збудженням при певному узгодженні хвилеводних структур, може знаходитися в рентгенівському діапазоні і дозволяє проводити ближньопольову візуалізацію із роздільною здатністю порядку нанометрів;
- підвищення густини енергії в умовах резонансу в областях із значною напруженістю локального електричного поля суттєво знижує пороги спостереження нелінійних явищ;
- можливість створювати та детектувати оптичними засобами ближньо-польове збудження окремих нанооб'єктів;
- можливість утримувати наночастинки у неоднорідних полях і безконтактно маніпулювати таким чином нанооб'єктами;

- створення метаматеріалів із аномальним розповсюдженням електромагнітних полів всупереч звичним законам класичної оптики.

Реалізація цих проектів може суттєво вплинути на сучасний стан техніки, просунути оптичні методи дослідження у нанометровий діапазон та створити якісно нові підходи для розвитку інформаційних технологій, якісно нових медичних приладів та сенсорів. Характерні розміри періодичних структур, необхідні для реалізації цих явищ у видимому діапазоні, належать діапазону від десятків до кількох сот нанометрів. Для інфрачервоної та терагерцової областей розміри періодичних структур збільшуються пропорційно довжині хвилі і знаходяться в мікрометровому діапазоні.

Однією із проблем на шляху до реалізації цих проектів є створення доступної технології виготовлення періодичних та квазіперіодичних одно-, двох- та трьох- вимірних структур метал- діелектрик, органічні або неорганічні наночастинки-діелектрик, метал- напівпровідник. Ця задача може бути ефективно вирішена темплатними методами. Розробку технології виготовлення наноструктурованих метал-діелектричних підкладок для оптичних сенсорів, що використовують суттєве збільшення сигналу в дослідженнях видимого і інфрачервоного лінійного та нелінійного поглинання, комбінаційного розсіювання, одержаного для адсорбованого на поверхні наноструктур аналіту, можна розглядати як один із найбільш перспективних напрямків застосування технології темплатів.

2.3. Метод поляризаційно-модуляційної спектроскопії (ПМС)

Поляризаційно-модуляційна спектроскопія є ефективним способом спостереження плазмонного поверхневого резонансу. Метод дозволяє безпосередньо реєструвати різницю коефіцієнтів відбиття для s та p компонентів падаючої електромагнітної хвилі. Для цього використовується

поляризаційний модулятор падаючого випромінювання РЕМ, рис.2.4 та схема синхронного детектування сигналу. Безпосередня реєстрація величини $\Delta\rho$

$$\Delta\rho = R_s^2 - R_p^2 \quad (2.1)$$

дозволяє ще на декілька порядків підняти чутливість методу. Довжина хвилі та напівширина резонансу суттєво залежить від спектра дисперсії матеріалу плівки та від дисипаційних процесів.

Концентрація електронів провідності впливає на плазмонну резонансну частоту ω_p . В моделі вільних електронів

$$\omega = \sqrt{ne^2 / \varepsilon m^*}, \quad (2.2)$$

де n – концентрація, m^* – ефективна маса носіїв заряду, ε – діелектрична стала середовища.

Вимірювання поляризаційних характеристик внутрішнього відбивання світла (коефіцієнтів відбивання R_s^2 та R_p^2 s - та p -поляризованого випромінювання, відповідно, та поляризаційної різниці ρ) було виконано на установці, оптична схема якої наведена на рис. 2.5. У якості джерела лінійно поляризованого випромінювання був використаний He-Ne-лазер LGN-113 з фіксованими довжинами хвиль 0,63 та 1,15 мк та монохроматор MDR-4 з галогенною лампою 150 W на вході та поляризатором на виході. Суть техніки ПМС полягає в тому, що азимут електричного поля вихідної хвилі змінюється періодично ($\omega=3.14 \cdot 10^5$ Hz) від паралельного до перпендикулярного відносно площини падіння. Для цього був використаний модулятор поляризації РЕМ, діючий на фотопружному ефекті [106].

У подальшому світловий потік відбивається від внутрішньої поверхні напівциліндру, на плоскій поверхні якого розташована досліджувана плівка. Фотодетектор (кремнієвий чи германієвий фотодіод

PD), перетворює відбите випромінювання у електричний сигнал, у якому змінна на частоті модуляції компонента пропорціональна параметру ρ .

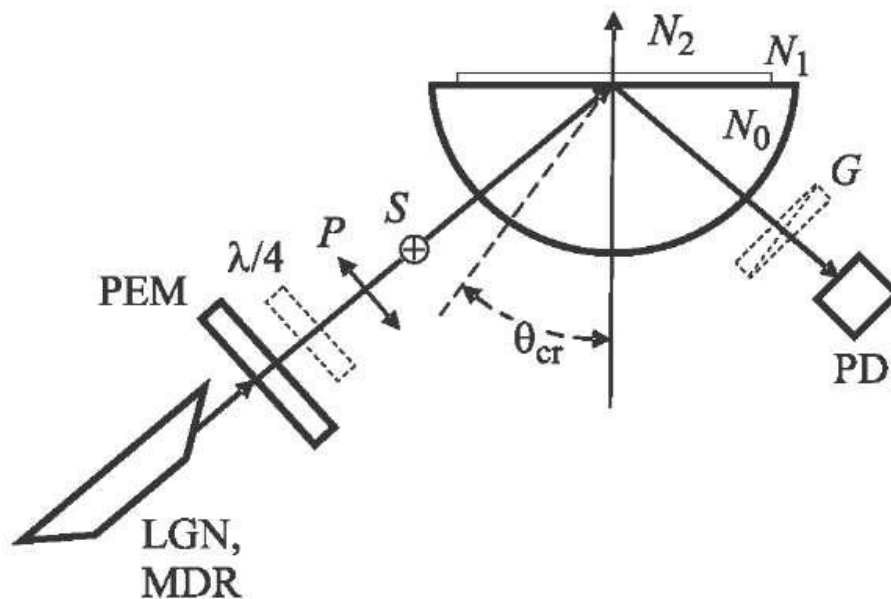


Рис. 2.5. Оптична схема експериментальної установки для вимірювання характеристик [107]: $R_s^2(\theta, \lambda)$ та $R_p^2(\theta, \lambda)$ та $\rho(\theta, \lambda)$: LGN, MDR – He-Ne лазер чи монохроматор; $\lambda/4$ – чвертьхвильова фазова пластинка; PEM – фотопружний модулятор поляризації; p -, s -лінійні поляризації із азимутами, паралельним та перпендикулярним площині падіння, відповідно; PD – фотодетектор; G – призма Глана; θ_{cr} – критичний кут повного внутрішнього відбивання; N_0 , N_1 , N_2 – заломлені індекси скла, метала та повітря, відповідно

Тим самим відбувається віднімання коефіцієнтів R_s^2 та R_p^2 на фізичному рівні, що позбавляє результат від похибок, які пов'язані із неминучим розкидом експериментальних даних. Але важливим є те, що в параметрі ρ за рахунок процедури віднімання зникають загальні компоненти функцій R_s^2 та R_p^2 які, як правило, маскують досліджуваний ефект (ізотропне розсіювання плівки, підкладки та оптичного каналу, наявність нерезонансних компонент). Початкову фазу опорного сигналу

для селективного підсилювача з синхронно-фазовим детектором обираємо так, що параметр $\rho > 0$ при звичайній умові $R_s^2 > R_p^2$ приймає позитивний знак [107].

Зразки представляли собою кварцові пластинки з досліджуваною плівкою, які вільною поверхнею з'єднуються імерсійною рідиною (гліцерин) із кварцовим сегментом, утворювали напівциліндр діаметром 4 см. У цьому випадку майже повністю виключалася інтерференція на інтерфейсі у гліцерині, завдяки близьким заломлюючим індексам, і зберігалось кутове положення напівциліндру при багаторазових змінах зразків.

Досліджено оптико-поляризаційні характеристики повного внутрішнього відбивання, порушеного збудженням різних електромагнітних мод у плівках наноккомпозитів золото-органіка в залежності від поляризації, частоти та хвильового вектора у стандартній конфігурації збудження Кречмана на поверхні скляного напівциліндру. Показано, що кутові та спектральні характеристики коефіцієнтів відбивання лінійно поляризованого випромінювання, азимуту поля якого паралельні та перпендикулярні площині падіння та параметру $\rho(\theta, \lambda)$, містять особливості, пов'язані виключно із кластерною структурою наноккомпозитних плівок. Збудження поверхневих локальних плазмонів відбувається лінійно поляризованим випромінюванням обох типів поляризації; поверхневі плазмон-поляритони збуджуються переважно s -поляризованим; характеристика $\rho(\theta)$ в області $\rho(\theta, \lambda)$ негативного знаку містить лінійну ділянку, величина та знак нахилу якого визначають поляризацію, домінуючу в резонансному збудженні електромагнітних мод. Характеристика параметра $\rho = R_s^2(\lambda) - R_p^2(\lambda)$, представлена у просторі $\rho(\theta, \lambda)$, ілюструє просторовий топологічний ефект, який полягає у залежності від ступеню збудження поверхневих плазмонів від азимуту лінійно поляризованого випромінювання, форми та орієнтації кластерів у

координатному просторі. Незалежним аргументом, який сприяє достовірній інтерпретації отриманих характеристик, є результати дослідження морфології плівок, отримані електронною мікроскопією на просвіт.

Отриману методом ПМС інформацію про кластерну структуру нанокompatитних плівок сформульовано у типових спектроскопічних категоріях – резонансах та затуханнях, віднесених до конкретних видів електромагнітних взаємодій з урахуванням падаючої хвилі, просторово організованих нанокластерів та підкладки, геометричної конфігурації системи. Перейти від цієї інформації до просторового розподілу та розмірів золотих нанокластерів, типових для ТЕМ, можна, використавши результати моделювання взаємодій у подібній системі. Однак для визначення топології нанокластерів необхідним є урахування ближньопольових електромагнітних взаємодій, наприклад методом функцій Гріна [108-110]

2.4. Метод термостимульованої деполяризації (МТСД) АМН

АМН, які визначають властивості темплату, при відсутності світлової дії є діелектриками і відносяться до термоелектретам. Для їх дослідження використовують методи термоактиваційної спектроскопії. Ці методи відносяться до релаксаційних методів дослідження, заснованих на вимірі перехідних характеристик діелектрика у процесі його релаксації. Релаксаційний процес – це встановлення рівноважного стану у системі множині частинок, що знаходяться у тепловому русі [111]. При переході з нерівноважного стану в рівноважний діелектрик долає активаційний бар'єр. Зовнішній вплив на систему (температура, світло, електричне поле, механічне навантаження і т.д.) [112,113] сприяють подоланню цього бар'єру. Зазвичай при вимірі релаксаційних характеристик діелектрика використовують один вид зовнішнього впливу, інші не враховуються.

Метод ТСД полягає у попередній поляризації зразка у постійному електричному полі при температурі, вище температури склування. У результаті збільшення рухливості дипольних структур і вільних носіїв заряду відбувається формування електретного заряду у зразку. Такий заряд формується у результаті дії різних механізмів, таких як орієнтація постійних диполів, захоплення заряду глибокими пастками, структурними дефектами, домішковими центрами, шляхом накопичення зарядів поблизу межі різних фаз речовини плівки. Після охолодження зразка у зовнішньому електричному полі, електретний заряд фіксується. Починається процес розрядки електретів. Основною причиною цього є відновлення електро-нейтральності електрета. Явище релаксації заряду в електретах відбувається за рахунок внутрішніх і зовнішніх процесів. До зовнішніх процесів можна віднести осадження на поверхню електретів іонів зовнішнього середовища внаслідок дії зовнішнього електричного поля, до внутрішніх – через наявність електронної або іонної провідності електрету, захоплення і рекомбінації носіїв заряду, інжекції з поверхневих рівнів [114,115]. При кімнатній температурі релаксація заряду займає тривалий час, (рухливість носіїв не значна). Тому застосовують додатковий вплив на досліджувану систему, наприклад, шляхом нагрівання зразка. У результаті фонони передають носіям заряду зразка додаткову енергію, що призводить до зміни просторового положення носіїв заряду. У зовнішньому ланцюгу протікає струм деполяризації, який обумовлений витіканням звільнених надлишкових носіїв заряду з діелектрика в електроди і (або) зміною індукованого заряду на електродах [116]. Графік залежності термостимульованого струму має максимуми. Форма і положення піків дають інформацію про механізм електричної релаксації та параметрів пасток в об'єкті [111,113]. Щільність струму в зарядженому діелектрику (в одновимірному випадку) визначається рівнянням повного струму [111]:

$$j(t) = \lambda(t)E(x,t) + q\mu n(x,t)E(x,t) - qD \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} + \varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial P(x,t)}{\partial t}$$

де λ – об'ємна рівноважна провідність діелектрика; q , μ , D , n – заряд, рухливість, коефіцієнт дифузії та концентрація вільних носіїв стороннього заряду, ε – діелектрична проникність діелектрика без урахування впливу орієнтації полярних молекул; ε_0 – електрична стала; $E(x,t)$ – напруженість внутрішнього електричного поля (на відстані від першого електрода в момент часу); P – поляризація діелектрика, обумовлена поляризацією диполів.

У цій формулі перший член описує струм, обумовлений рівноважною об'ємною провідністю діелектрика; другий член – струм провідності, обумовлений дрейфом у внутрішньому полі нерівноважних носіїв заряду, що виникають у процесі розрядки діелектрика; третій член – струм провідності, обумовлений дифузією нерівноважних носіїв заряду; четвертий член – струм зміщення, обумовлений зміною внутрішнього електричного поля (без урахування впливу орієнтації диполів); п'ятий член – струм зміщення, обумовлений зміною орієнтацією диполів (ток деполяризації). Вираз для термостимулювання струму короткого замикання, обумовленого орієнтацією диполів, має вигляд:

$$j = \frac{dP}{dt} = \beta \frac{dP}{dt} = -\omega_d P_0 \exp \left[-\frac{W_d}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{\omega_d}{\beta} \exp \left(-\frac{W_d}{kT'} \right) dT' \right].$$

де ω_d – частотний фактор орієнтації диполів (частота спроб покинути потенційну яму); W_d – енергія активації орієнтації диполів (потенційний бар'єр, який розділяє потенційні ями), β – швидкість лінійного нагріву діелектрика ($T = T_0 + \beta t$, где T_0 – початкова температура зразка [111,113]).

Якщо досліджуваний діелектрик є нерегульованим, струми короткого замикання складаються з процесів, які характеризуються розподілом за енергією активації. Температурна залежність термостимульованого струму описується наступним виразом [117,118]:

$$j(T) = \int_0^{\infty} G(W) \exp \left[-\frac{W}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{\omega_0}{\beta} \exp \left(-\frac{W}{kT'} \right) dT' \right] dW,$$

У експерименті, коли реєструється залежність кінетики термічної релаксації поверхневого потенціалу поляризованого зразка, вона може бути виражена [115,119]:

$$\varphi(T) \sim \omega \int_0^{E_m} G(W) \exp \left[-\frac{\omega_e}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{W}{kT'} \right) dT' \right] dW$$

де $G(W)$ – функція розподілу за енергією активації, ω – частотний фактор енергетичного розподілу електрично активних дефектів, β – швидкість нагрівання зразка, T та T_0 – поточна і початкова температури зразка.

Метою досліджень є визначення функції $G(W, \omega)$ за експериментальними залежностями або $j(T)$, або $\varphi(T)$, що є не простою процедурою. Теоретичний аналіз термічної релаксації поверхневого потенціалу поляризованого діелектрика виділяє три можливі випадки (рис.2.6).

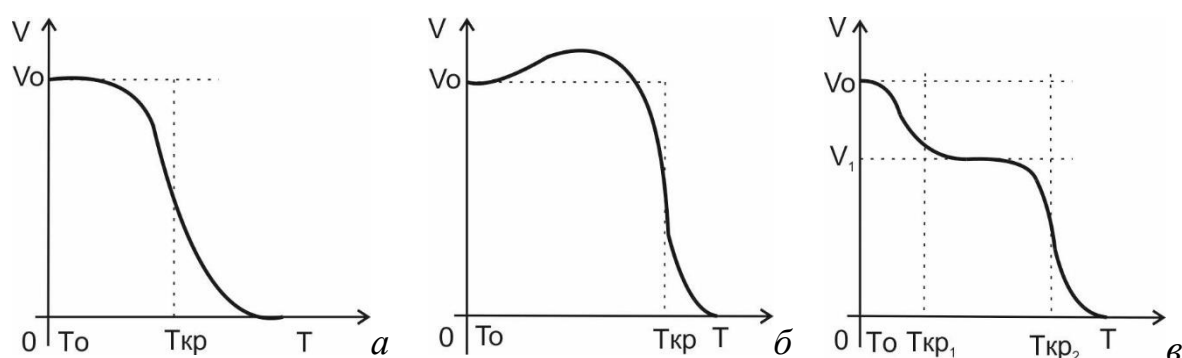


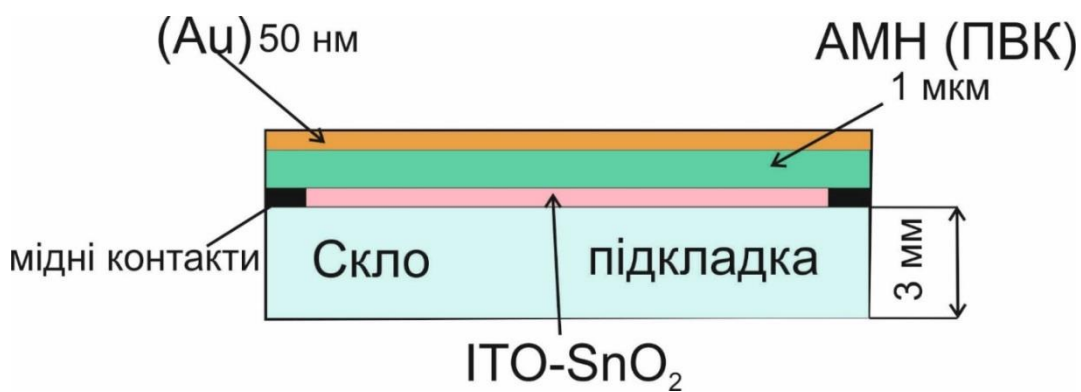
Рис. 2.6. Теоретичні залежності термостимульованої релаксації поверхневого потенціалу (V): a – релаксація потенціалу обумовлена нейтралізацією електричного поля стороннього заряду рівноважною провідністю діелектрика ($C \sim \text{const}$); $б$ – початкова ділянка зростання потенціалу поверхні у результаті зменшення ємності зразка під дією структурних змін при його нагріванні ($C \neq \text{const}$); $в$ – низькотемпературна ділянка спаду потенціалу обумовлена орієнтацією диполів діелектрика у внутрішньому полі стороннього заряду [118]

а Якщо у досліджуваному АМН відсутні полярні групи, а заряд з пасток практично не звільняється, то релаксація заряду відбувається за рахунок рівноважної об'ємної провідності. Кінетика релаксації поверхневого потенціалу діелектрика визначаються параметрами рівноважної провідності (рис. 2.6, *а*).

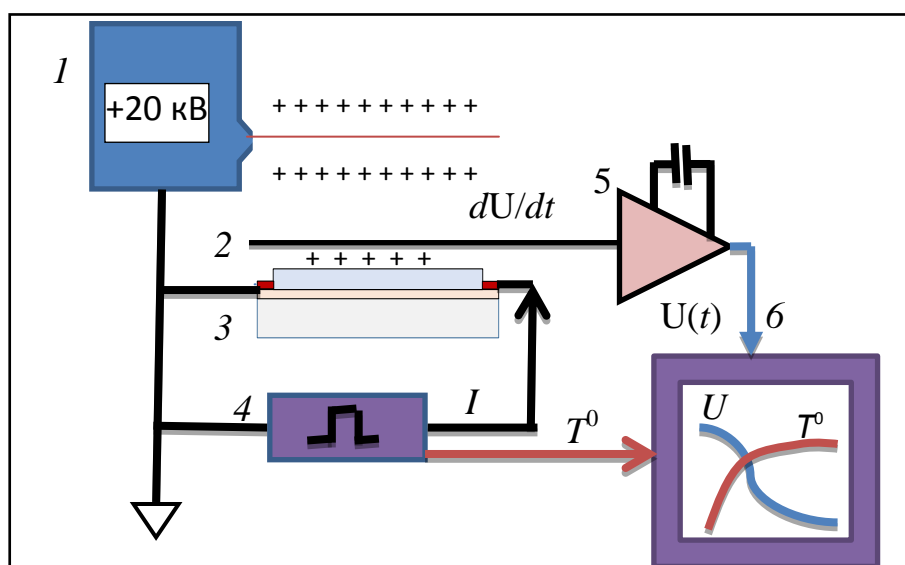
б Якщо на початковій ділянці нагрівання діелектрика, у ньому відбуваються структурні зміни, то це може призводити до зміни ємності зразка і, відповідно, до зміни потенціалу поверхні досліджуваного зразка (рис. 2.6, *б*).

в Якщо у полімерному діелектрику є носії заряду, захоплені на глибокі пастки, не спустошені у розглянутому діапазоні температур і сталася дипольна поляризація, то можливі два випадки: 1 – якщо концентрація дипольних моментів буде перевищувати заряд, захоплений пастками, то поле орієнтованих диполів може повністю екранувати внутрішнім полем стороннього заряду. Кінетика релаксації поверхневого потенціалу буде мати вигляд, представлений на рис. 2.6, *а*; 2 – в іншому випадку кінетика релаксації поверхневого потенціалу має двоступінчастий характер. При температурі зразка $T_{кр1}$ відбувається різкий спад потенціалу поверхні, обумовлений додатковою орієнтацією диполів у внутрішньому полі стороннього заряду в результаті збільшення рухливості диполів. При температурі зразка $T_{кр1} < T < T_{кр2}$ релаксація потенціалу поверхні діелектрика відбувається у результаті до орієнтації диполів та рівноважної провідності. При температурі зразка $\geq T_{кр2}$ відбувається релаксація заряду поверхні діелектрика за рахунок рівноважної об'ємної провідності і дезорієнтації диполів (рис. 2.6, *в*).

Схема експериментального дослідження кінетики термостимульованої релаксації потенціалу поверхні темплату на основі аморфних молекулярних напівпровідників (АМН) наведена на рис 2.7, *а,б*.



а



б

Рис. 2.7 Структура темплату та пристрій для формування заряду в об'ємі АМН: а – структура темплата, б – 1 – коронатор, $U_k=20$ кВ, час зарядки $t_3=3$ сек, $d_{\text{електроду}}=30$ мкм, 2 – зонд для вимірювання потенціалу вільної поверхні АМН, 3 – структура темплата (знизу-вгору) підкладка з скла, електропровідний шар (ІТО, $R=10$ Ом/квадрат) з мідними контактами, шар АМН, 4 – блок вимірювання температури та нагріву АМН імпульсом струму, $t_{\text{імпульса}} \leq 100$ мсек., у якості датчика температури АМН використовується опір шару ІТО, 5 – інтегратор на операційному посилювачі, стала інтегрування $t=10$ сек, 6 – персональний комп'ютер з приладами ввід-вивід аналого-цифрових сигналів

На рис. 2.8 наведені результати експериментального дослідження термічної релаксації потенціалу поверхні АМН, на яку за допомогою позитивного коронного розряду (анод під високим потенціалом, $\varnothing=30$ мкм) у темряві був нанесений електричний заряд. Коронний розряд супроводжується фіолетовим світінням (короною). У такій короні первинні електрони вивільняються на зовнішній границі іонізуючої зони в результаті фотоіонізації газу фотонами, що утворюються усередині корони.

Прискорюючись у поле анода, ці електрони ударно збуджують атоми та йони газу і в актах ударної іонізації породжують електронні лавини. У зовнішній зоні розряду носіями струму є позитивні іони. Утворений ними позитивний просторовий заряд рухається у бік АМН, осідаючи на його поверхні. Напруженість поля поверхневого заряду досягала 120 В/мкм. Характер кривої термічної релаксації потенціалу поверхні АМН при нагріванні до 109 С° протягом 100 мс відповідає кривої рис. 2.6., в.

На початковому етапі нагріванні АМН (до температури $T = 65$ С°) видно невелике збільшення потенціалу поверхні. При температурі 65 С° ($T_{кр1}$) відбувається різкий спад потенціалу поверхні АМН, який закінчується при температурі $T \sim 92$ С° ($T_{кр2}$). Шар АМН володіє поглинанням у видимому діапазоні спектра. Тому було проведено дослідження термічної релаксації потенціалу поверхні попередньо поляризованої плівки АМН. Для цього на поверхню плівки АМН в коронному розряді у темряві при температурі 20 С° наносили електричний заряд і нагрівали АМН до температури 65 С° протягом 20 мс (рис. 2.8, крива 2), плівка охолоджувалася до 20 С°, потім висвітлювали плівку АМН світлом 5 Вт/см² з довжиною хвилі 470 нм протягом 20 сек. Під дією світла відбувалася релаксація стороннього заряду АМН. Потім плівку АМН нагрівали до температури $T = 109$ С° протягом 100 мсек (рис. 2.8, крива 3).

Збільшення значення потенціалу поверхні АМН при її нагріві (рис. 2.8, крива 3) свідчить про релаксацію негативного заряду, який утворився в

об'ємі АМН у результаті дипольної поляризації АМН у процесі первинного нагріву. Пік релаксації потенціалу негативного заряду в об'ємі АМН відповідає температурі 82 С°. Наближена оцінка енергії активації центрів захоплення об'ємного заряду за формулою $W = AkT$ дає величину $W \sim 0,03$ еВ ($A = 1$).

Таким чином, термічна релаксація електричного потенціалу поверхні плівки АМН, на основі карбозол вмістних полімерів свідчить, що у діапазоні температур 65 С° відбувається зміна структури плівки протягом ~ 15 мсек, у діапазоні температур 65 С° ($T_{кр1}$) < T < 92 С° ($T_{кр2}$) протягом ~ 10 мсек відбувається утворення негативного заряду на пастках в об'ємі АМН.

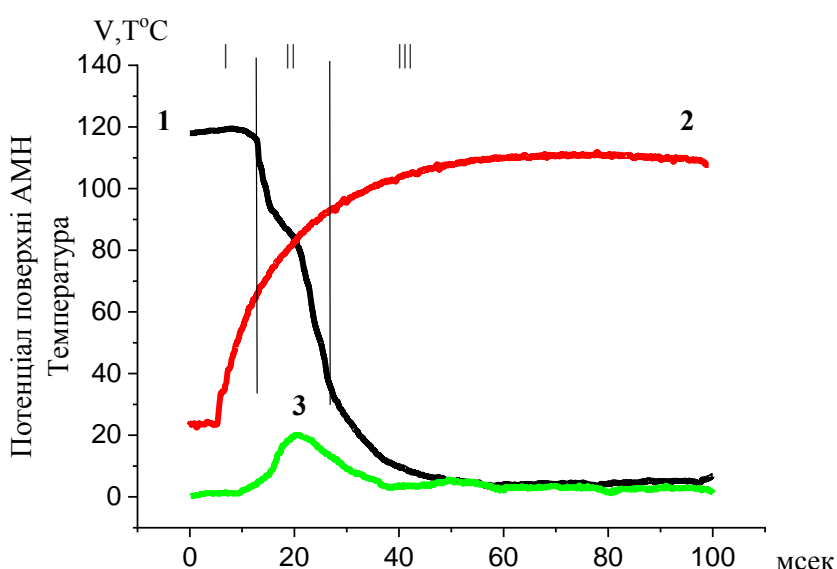


Рис. 2.8. Кінетика релаксації потенціалу поверхні АМН після зарядки шару АМН у коронному розряді 1 (рис. 2, коронатор): 1 – термічна релаксація потенціалу поверхні АМН, 2 – кінетика температури шару АМН, 3 – термічна релаксація поверхневого потенціалу поляризованого шару АМН

Пік релаксації потенціалу негативного заряду в об'ємі АМН відповідає температурі 82 С°. Створений темплат можна багаторазово використовувати при температурах нижче 65 С°, без ароматичних

розчинників протягом декілька років, за умови зберігання у герметичному контейнері.

2.5. Атомна силова мікроскопія

Морфометрію поверхні проводили на скануючому атомно-силовому мікроскопі (АСМ) NanoScope IIIa, Digital Instrument, із застосуванням серійного вістря з нітриду кремнію радіусом заокруглення 10 нм в режимі періодичного контакту при частоті сканування 1 Гц. Система NanoScope від Digital Instruments є сучасним технологічним лідером у галузі скануючої зондової мікроскопії [120]. Такий мікроскоп забезпечує повний комп'ютерний контроль, починаючи від маніпуляцій системами мікроскопу у режимі реального часу, до перегляду, аналізу та модифікації даних вимірювань незалежно від основного обладнання.

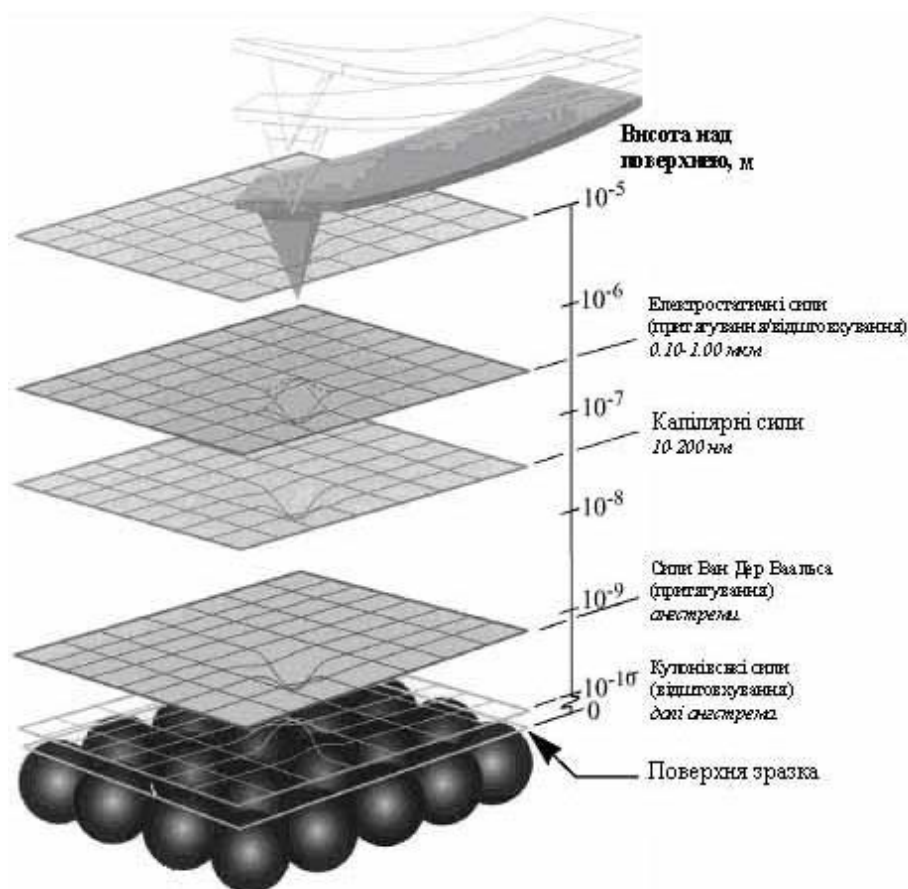


Рис. 2.9. Рівні зонд-поверхня, та природа сил взаємодії [120]

Вибір режиму вимірювання та вибір зонду визначається фізико-механічними властивостями вимірюваної поверхні [121]. Якщо у макросвіті притягування або відштовхування між предметами майже не спостерігається, то на нанорівні ці процеси відіграють вирішальну роль. Зонд АСМ при підведенні до поверхні може бути “схоплений” або “відштовхнутий” цією поверхнею. Щоб провести вимірювання з найвищою точністю, потрібно правильно скомпенсувати рівнодійну сил з боку поверхні силою прикладеною до зонду з боку сканера АСМ. На рис.2.9 схематично зображено сили, які діють на зонд при його підведенні до досліджуваної поверхні. Дослідження зразків проводили за схемою на просвіт на оптичному мікроскопі Біолам при збільшенні 800. Зображення реєструвались за допомогою цифрового фотоапарата Olympus.

2.6. Електрофотографічний метод

Формування локалізованого заряду в плівці нанокompозиту здійснювали електрофотографічним методом [122,123] при експозиції зразка голограмою за трипроменевою схемою. Реєстрація голограм на плівці нанокompозиту включає три основні стадії.

Зразок із плівкою нанокompозиту розміщували поблизу аноду коронуючого пристрою в повітряній атмосфері. В результаті осадження іонів на поверхні плівки в темряві формували однорідно розподілений позитивний поверхневий заряд. Потенціал поверхні плівки при цьому становив 120 В.

Розподіл інтенсивності у експонуючому світловому полі формує топологію темплату. Формування найпростішого світлового поля у вигляді двовимірної ґратки здійснюють за допомогою двох інтерферуючих лазерних променів. Кут між променями визначає фазовий зсув i , отже, просторову частоту ґратки. 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. В наших експериментах для експозиції темплату використовували три лазерних променя, спрямованих на підкладку вздовж бічної поверхні правильного конуса із кутом при вершині 25° .

При експозиції світлом плівки нанокompозиту в електричному полі плаского конденсатора, утвореного електропровідною підкладкою та поверхневим зарядом, відбувається фотогенерація носіїв струму і виникає фотопровідність [122,124-127]. Густина струму фотопровідності виявляється модульованою інтенсивністю світлового поля, яким експонують поверхню плівки. В результаті протікання фотострумів відповідно зменшується потенціал поверхні плівки. Після завершення експозиції на поверхні формується неоднорідний розподіл поверхневого заряду. Густина поверхневого заряду промодульована експонуючим світловим полем. Модульоване у просторі поле поверхневих зарядів здатне деформувати поверхню плівки при її розм'якшенні.

Час формування рельєфу поверхні складав <0.1 секунд. Відтворюваність характеристик забезпечувалась автоматизацією процесу реєстрації голограми за допомогою керуючого модуля [14]. При протіканні фотострумів через плівку може відбуватися також захоплення носіїв заряду на глибокі пастки і формування об'ємного локалізованого заряду, промодульованого експонуючим світловим полем. Ймовірність захоплення носія визначається густиною та енергетичними характеристиками глибоких пасток, які в наших експериментах формувалися, видимо, при осадженні нанокompозиту співконденсацією у вакуумі. Отже в місцях опромінення плівки можливе формування не тільки рельєфу (рельєфного темплату), а й захопленого заряду (електретного темплату). Густина локалізованого електричного заряду виявляється модульованою пропорційно інтенсивності світлового поля у експонуючій голограмі і, отже, має ту саму топологію.

Висновки до розділу 2

Наведені основні методи дослідження темплатів: методи газофазного осадження у вакуумі, електрографічні методи, метод оптичної спектроскопії поглинання, КР, атомно-силова та електронна мікроскопія.

РОЗДІЛ 3

ЕЛЕКТРЕТНИЙ ТЕМПЛАТ ЯК ІНСТРУМЕНТ ГРУПОВОЇ НАНОТЕХНОЛОГІЇ

3.1. Адаптивна система реєстрації оптичних параметрів темплатів у реальному часі

Вона призначена для розробки керованих темплатів, для неруйнівного контролю різних процесів та об'єктів за допомогою методів голографічної інтерферометрії, з використанням імпульсних та сталих джерел світла у видимій та ближній інфрачервоній області спектру [14,17].

Система забезпечує автоматизацію процесу реєстрації оптичної інформації та дозволяє вивчити: високошвидкісні процеси горіння та вибуху, динаміку розчинів різних речовин низької концентрації, електроліз та електрофорез; дослідити та оцінити концентратори механічних напружень у виробках; здійснювати голографічне мікрофільмування, оптичну обробку зображень (мультиплікація, кореляційний аналіз), та може використовуватись у якості елементів оптичної запам'ятовуваної системи у комп'ютерах.

Таблиця 3.1

Технічні дані апаратури реєстрації оптичних голограм

Область спектральної чутливості, мкм	0,4 ... 0,95
Граничне значення дифракційної ефективності(ДЕ), %	20
Голографічна чутливість, $\lambda=0,63$ и ДЕ=1 % м ² /Дж	500
Смуга просторових частот, лін/мм	300 ... 1000
Кількість циклів запису при ДЕ менше 5%	100
Час прояву голограми, секунда	5 ... 15·10 ⁻³
Площа робочої поверхні АМН, см	3×4
Габаритні розміри ГСР, мм	200×500×100
Габаритні розміри капсули з носієм, мм	160×110×50
Потужність, Вт	50



а



б

Рис.3.1. Загальний вигляд апаратури реєстрації оптичних голограм:
а – коретка із зразком, *б* – блоки керування процесом створення темплату

Реєстрація голограми відбувається на реверсивних носіях на основі плівок полімерних АМН, які забезпечують високу чутливість та роздільну здібність, сухе та швидке проявлення голограм, циклічність запису (рис.3.1).

Обладнання реєстрації оптичних голограм і основні етапи роботи [14]. Автоматична реєстрація голограм на плівках АМН включає в себе три основних стадії (рис.3.2): 1 – підготовка до реєстрації голограм –

рівномірної зарядки поверхні АМН в коронному розряді позитивної полярності, (див. розділ 2, стор.84, рис. 2.7); 2 – експозиція (проекування голограми на поверхню АМН), протягом якої відбувається модуляція поверхневої густини електростатичного заряду та створення електростатичного зображення на поверхні АМН в результаті фотоіндукованої провідності АМН; 3 – прояв голограми. Відбувається контрольований швидкий нагрів АМН результатом якого є ефективно перетворення електростатичного зображення в рельєф поверхні АМН. Швидкий нагрів забезпечує швидке охолодження АМН після закінчення нагрівання. Фіксація рельєфу поверхні АМН відбувається при її охолодженні. При необхідності перезапису голограми, здійснюють зтирання 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 забезпечується за допомогою керуючого модуля, в склад якого входять електронні системи та виконавчі блоки з елементами зворотного зв'язку. Параметри зворотного зв'язку наступні: управління часом та режимом зарядки поверхні АМН у коронному розряді; управління часом експонування плівки; управління часом нагріву АМН у час 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.

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

3.2. Високоєфективні фотопровідні матеріали

Високоєфективними матеріалами для електрофотографії в електричних полях 10^6 - 10^8 В/м є аморфні молекулярні напівпровідники (АМН) на основі карбазолвмісних фотопровідних полімерів. Введення в склад АМН молекул – акцепторів дозволяє суттєво підвищити фотопровідність у видимому діапазоні [55,61]. Причиною цього є те, що молекули сенсibilізатора діють як центри поглинання світла, а також як складові центрів фотогенерації і транспорту носіїв заряду. В електричних полях, менших за приблизно 10^6 В/м, фотопровідність зменшується експоненційно з полем і матеріали проявляють діелектричні властивості, навіть при освітленні.

Сенсibilізовані органічними або неорганічними сполуками АМН використовуються для мікроелектронних і інформаційних систем [55,61-63,66,128].

Широко використовують фотопровідники АМН [61] на основі полі-*N*-вінілкарбазолу (ПВК), полі-*N*-епоксипропілкарбазолу (ПЕПК), поліантрацелінгліциділового ефіру (ПАГЕ), полі-*N*-гліциділкарбазолу (ПГК), карбазолвмісного поліорганосилоксану (КСПО). Фотопровідність цих АМН обумовлена наявністю в них карбазольних ядер, що мають велику замкнену спряжену π – електронну систему, регулярністю їх розташування в просторі і густиною, яка є достатньою для реалізації стрибкового транспорту заряджених носіїв у сильному електричному полі. Відомо, що у структур АМН у складі ПВК-ПЕПК-ПГК-КСПО реалізується поліпшення реологічних властивостей, з збільшенням відстані між карбазольними ядрами. В АМН утворених на основі ПГК і ПАГЕ структура ланцюга залишається практично незмінною, а змінюється лише вигляд донорного включення. Перехід від донорних ядер карбазолу до замінників із більш протяжною системою π електронів зменшує енергію

іонізації донора і, отже, призводить до розширення спектральної чутливості АМН в червону область спектру.

В якості сенсibilізаторів використовуються електронноакцепторні сполуки 2,4,7-тринітро- або 2,4,5,7 – тетранітро флюоренону, кислоти 2,4,7-тринітро-9-дицианометилефлюорен-4-карбоксіліку, тетраціаноквінодиметана, андециліка ефіру кислоти, 2,7 – динітро, фулерени C_{60} і C_{70} . Використання перерахованих АМН дозволяє синтезувати світлочутливі матеріали, область спектральної чутливості яких охоплює видимий діапазон.

Закономірності фотогенерації носіїв якісно описуються стрибковою моделлю фотогенерації, згідно з якою, на першій стадії відбувається стрибок електрону зі збудженої молекули на проміжні стани, які описуються хвильовими функціями воденьподібного атому, а на другій - дрейфове розподілення зв'язане кулонівською силою пари носіїв. Дисоціація зв'язаної пари здійснюється у результаті дрейфового руху носіїв за допомогою стрибків між локалізованими станами перенесення всередині кулонівської ями у зовнішньому електричному полі. Цей етап може бути задовільно описаний моделлю Онзагера [58,59,65,67,68], яка враховує можливість процесів тунелювання. В роботах [72,129] було показано, що квантовий вихід фотогенерації носіїв заряду в антрацені, пентацені, а також в карбазолмістких сполуках зростає при збільшенні енергії кванта світла і з використанням моделі Онзагера для опису механізму дисоціації електронно-діркової пари було зроблено висновок щодо зростання довжини термалізації носіїв заряду при збільшенні частоти збуджуючого світла.

Транспорт фотогенерованих електронів та дірок в АМН відбувається за стрибковим механізмом. Рухливість електронів і дірок залежить від складу АМН і може відрізнятися на кілька порядків. Рекомбінація носіїв в електричному полі 10^6 - 10^8 В/м під час транспорту незначна, оскільки

стрибковий транспорт дірок і електронів відбувається по просторово рознесеним сайтам із різною молекулярною будовою [56,70,71,130].

Розвиток органічної електроніки виявив нові використання для карбазолвмісних сполук. Розроблені високоефективні електролюмінесцентні прилади на структурах із використанням ПВК [131]. Продовжуються пошуки високоефективних гетероструктур органіка-неорганіка на основі наночастинок для високоефективних сонячних батарей, донорним компонентом яких є ПВК [130,132,133].

Уявлення щодо механізмів фотопровідності АМН застосовні в технології електростатичних темплатів. Найбільш ефективним електростатичним темплатом можна вважати електретний, в якому фотогенеровані та захоплені на глибокі пастки носії заряду мають достатньо велику концентрацію та релаксують без зовнішнього поля в темряві протягом кількох діб [134]. На відміну від темплатів, в яких використовується поверхневий заряд, такі інструменти є більш стабільними – їхнє використання менш залежить від вологості і осадження пилу на поверхню плівки. Показано [134-136], що ефективними матеріалами для виготовлення електретних темплатів є плівки нанокомпозитів, виготовлені спільною конденсацією із газової фази в вакуумі [136]. В якості матриці нанокомпозиту ефективним є використання олігомерів N-вінілкарбазолу, 2,4,7 – тринітрофлюоренону, а також селеніду кадмію [134-136].

3.3. Фізичні процеси при формуванні електретного темплату

Формування темплату здійснювали електрофотографічним методом при експозиції зразка голограмою за трипроменевою схемою. Автоматична реєстрація голограм на плівці нанокомпозитного аморфного молекулярного напівпровідника (АМН) включає три основні стадії (рис. 3.2).

В місцях опромінення плівки можливе формування не тільки рельєфу (рельєфного темплату), а й захопленого заряду (електретного темплату). Спосіб формування таких електретних систем та спосіб їх контролю був запропонований в [14]. Схема формування електретного темплату представлена на рис. 3.2.

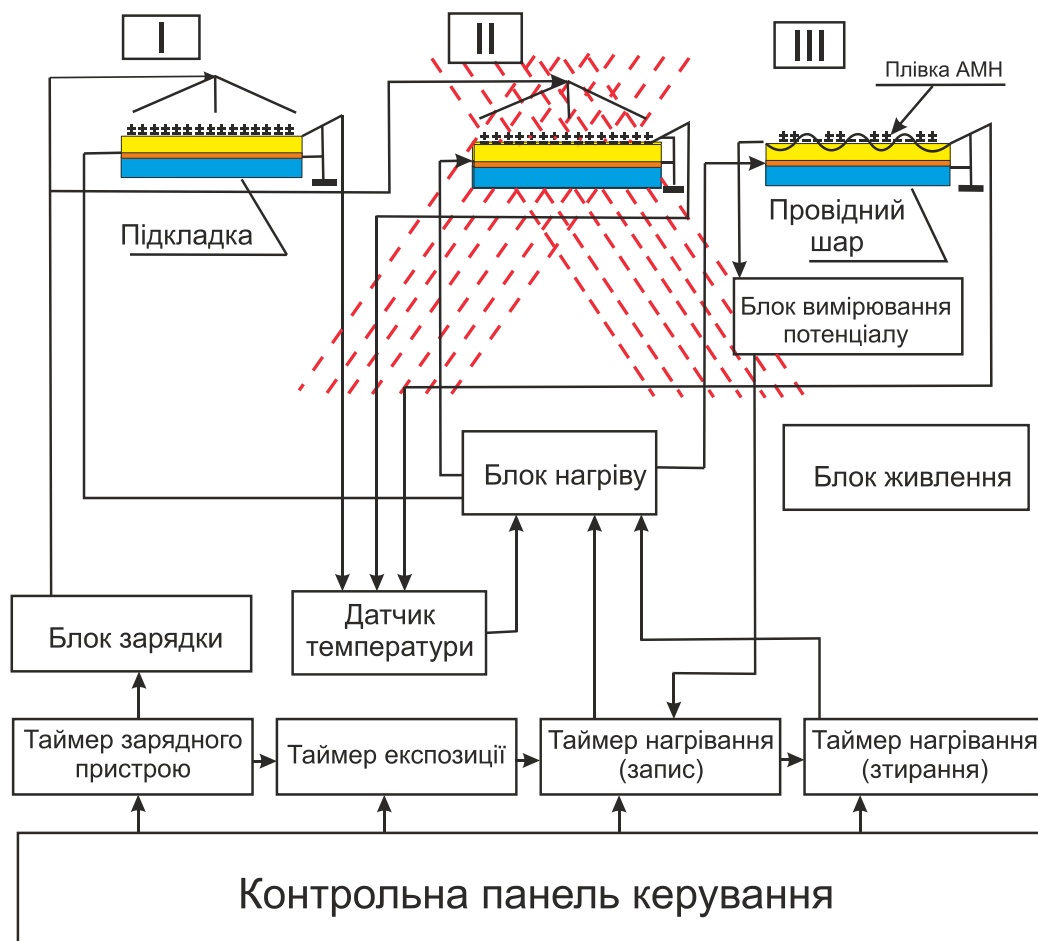


Рис. 3.2. Схема формування темплату [137]: 1 – підготовка до реєстрації голограми – рівномірна зарядка поверхні плівки у коронному розряді; 2 – експозиція голограмою під час якої відбувається модуляція поверхневої густини електростатичного заряду і створення електростатичного зображення на поверхні плівки в результаті фотоіндукованої провідності; 3 – проявлення голограми контрольованим швидким нагріванням плівки. Модульований електростатичний рельєф перетворюється в зображення рельєфу поверхні полімеру

На рис. 3.3 показана зміна потенціалу вільної поверхні плівки аморфного молекулярного напівпровідника, температури, розвиток геометричного рельєфу при її нагріванні після зарядки та експонування світлового поля [138,139]. Наведена релаксація потенціалу вільної поверхні плівки АМН (крива 2) з насамперед створеним від'ємним об'ємним зарядом. На кривій релаксації поверхневого потенціалу можна виділити 3 характерних ділянки [140,141]. На першій відбувається утворення об'ємного заряду без помітної релаксації поверхневого, на другому – відбувається в основному релаксація поверхневого заряду, на третьому – кінцева релаксація 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 (крива 1).

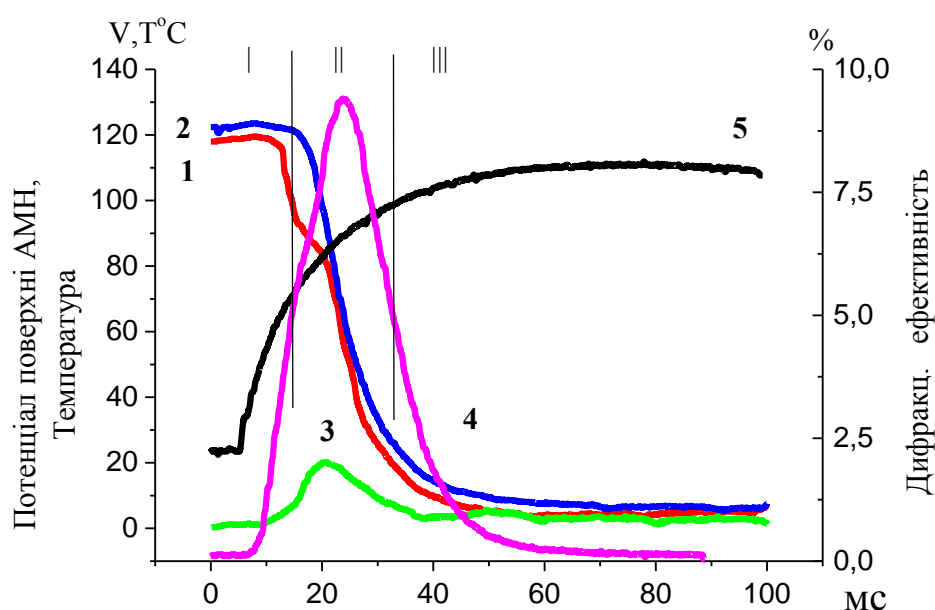


Рис. 3.3. Кінетика формування об'ємного заряду в електрофотографічному фототермопластичному процесі [138]: 1 та 2 – зміна потенціалу поверхні органічного фотопровідника в результаті нагрівання, 2 – із попереднім формуванням об'ємного заряду, 3 – релаксація об'ємного заряду, 4 – розвиток рельєфу на поверхні термопластичного матеріалу, 5 – температура плівки.

Кожна крива була отримана не менше ніж п'ять разів. На рис. 3.3. приведені середні значення кривих.

3.4. Формування електричного та геометричного рельєфу темплату на термопластичній підкладці

Темплат формується на основі фотопровідного шару органічного молекулярного нанокompозиту [53,122,142] з спектральною чутливістю у діапазоні 300-950 нм та стрічкою переданих просторових частот до 1000 лін/мм. У таких середовищах відношення світлової та темної провідності шару складає не менш 10^3 у діапазоні температур 300-410 К. Температура розм'якшення фотопровідних шарів та переходу їх у в'язкоплинний стан визначається молекулярною структурою матеріалу, але не перевищує 410 К. Конструктивно плаский шар фотопровідника наносився на струмопровідне покриття за допомогою напилення з газової фази [84,143,144] на поверхню скла. Формування темплату відбувалось, електрофотографічним та фототермопластичним процесом. Експонування зразка когерентним світлом проводили за допомогою багатопрменевої схеми зведення інтерферуючих променів з заданим значенням кута при вершині конуса. Під впливом просторово неоднорідного освітлення фотопровідного шару на його поверхні формувалася відповідний просторово неоднорідний заряд, вид якого визначався характеристиками освітлення, параметрами шару та температурою середовища. При нагріванні фотопровідника за рахунок пропускання імпульсів струму крізь струмопровідне покриття, він переходить у в'язкоплинний стан. Під впливом електричних сил на поверхні фотопровідника утворюється геометричний рельєф. Створений темплат є узагальненням рельєфофазових голограм [53,84,122,142], так як корисна інформація носить не тільки просторово конфігураційний, але і електростатичний характер.

З опису способу виготовлення темплату витікає, що його характеристики істотно визначаються закономірностями формування електростатичного силового поля усередині термопластичного шару та утворення геометричного рельєфу поверхні під впливом пондеромоторних сил. Задача про знаходження розподілу пондеромоторних деформуєчих термопластичне середовище сил сформульована в [53,122,142]. Включення в аналіз дифузійних процесів робить задачу розрахунку густини розподілу сторонніх електричних зарядів істотно нелінійною. Необхідність детального аналізу електричного поля, яке створюється сторонніми зарядами темплату підкреслює факт [84,143-147] впливу електричних сил на особливості дисипативних процесів та кінетику захвата недеформованою поверхнею діелектричного чи слабопровідного середовища металевих нанокластерів.

3.5. Електричне поле у фотопровідному темплаті

Досліджена природа виникнення розподілу електричного поля у шарі попередньо рівномірно електрично зарядженого плаского фотопровідного шару під дією просторово неоднорідного монохроматичного випромінювання. Інтенсивність світла I , що формується на вільній поверхні шару інтерференційній картині змінюється по гармонічному закону $I=I_0(1+m_0\cos(Kx))$. Завдяки фотопровідності шару заряд, який протікає крізь нього захоплюється на об'ємних пастках носіїв заряду. Захоплені носії заряду формують просторовий модульований об'ємний заряд

$$\rho(x, y) = \rho_0 (1 + m_1 \cos(Kx)) (1 + m_3 \exp(-\frac{(y - y_d)^2}{\Delta_y})) \quad (3.1)$$

На вільній поверхні залишається модульований за гармонічним законом поверхневий заряд.

$$\sigma(x) = \sigma_0(1 - m_2 \cos(Kx)), \quad (3.2)$$

де K – просторова частота модуляції світла та зарядів, $m_1, m_3, (m_2)$ – величина модуляції густини об'ємного (поверхневого) електричного заряду, y_d – ефективна глибина локалізації об'ємного заряду, Δ_y – дисперсія розподілу об'ємного заряду вісь OX розташована на вільній границі шару, вісь OY -перпендикулярна шару.

Для визначення діючих на шар поверхневих та об'ємних пондеромоторних сил, які задаються встановленим розподілом електричних зарядів необхідно знайти поле (потенціали ϕ_1 – усередині, ϕ_2 – зовні шару), що може бути зроблено за допомогою наступної системи рівнянь:

$$\Delta\phi_1 = -\frac{\rho_0}{\epsilon_0\epsilon_1} [1 + m_1 \cos(Kx)] \cdot \left[1 + m_3 \exp\left(-\frac{(y - y_d)^2}{\Delta_z}\right) \right] \quad (3.3)$$

$$\Delta\phi_2 = 0, \quad (3.4)$$

$$\epsilon_0 \left[\epsilon_1 \frac{\partial\phi_1}{\partial y} \Big|_{y=0} - \epsilon_2 \frac{\partial\phi_2}{\partial y} \Big|_{y=0} \right] = \sigma_0 [1 - m_2 \cos(Kx)], \quad (3.5)$$

$$\phi_1 \Big|_{y=0} = \phi_2 \Big|_{y=0}, \quad (3.6)$$

$$\phi_1 \Big|_{y=-d} = 0, \quad (3.7)$$

Рівняння Пуассона (3.3) та Лапласа (3.4) описують залежність ϕ_1 та ϕ_2 від розподілу сторонніх електричних зарядів, які сформовані усередині фотопровідного шару після його експонування просторово модульованим світлом. Гранична умова (3.5) визначає стрибок потенціалу на електрично зарядженій поверхні, а (3.6) відображає безперервність потенціалу при перетині електрично незарядженої границі, вираз (3.6) описує реалізацію заземлення поверхні $y = -d$.

Розв'язок задачі (3.3-3.7) визначить вектори об'ємних F та поверхневих P сил, які прикладені до шару аморфного молекулярного напівпровідника

при його використанні в якості реєструючого середовища за допомогою наступних співвідношень

$$\bar{F}(x, y) = -\rho_0 (1 + m_1 \cos(Kx)) \cdot \left(1 + m_3 \exp\left(-\frac{(y - y_d)^2}{\Delta_y}\right) \right) \bar{\nabla}\varphi_1, \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \bar{P}(x) = & -\frac{1}{2} \sigma_0 (1 - m_2 \cos(Kx)) \cdot \left(\bar{\nabla}\varphi_1 \Big|_{y=0} - \bar{\nabla}\varphi_2 \Big|_{y=0} \right) + \\ & \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\varepsilon_0} \bar{n} \left(\bar{\nabla}\varphi_1 \Big|_{y=0} + \bar{\nabla}\varphi_2 \Big|_{y=0} \right), \end{aligned} \quad (3.9)$$

де $(\bar{F}(x, y))$ – вектора об’ємних та поверхневих $(\bar{P}(x))$ сил, що накладені до термопластичного шару, \bar{n} – вектор нормалі до вільної поверхні термопластичного шару, ε_1 – діелектрична проникність термопластичного шару, ε_2 – діелектрична проникність контактуючого з ним повітряного середовища.

Значення ε_1 залежить від молекулярної структури термопластичного шару, але у всіх практично інтересних випадках [84] звичайно близька до 3.

Наведені співвідношення задають наступні уявлення для нормальних складових поверхневих та об’ємних складових пондеромоторних сил, які прикладені до фотопровідного шару темплату [54]:

$$P_n = P_n^{(0)} + P_n^{(1)} \cdot \cos(Kx) + P_n^{(2)} \cdot \cos(2Kx) \quad (3.10)$$

$$P_n^{(0)} = -\frac{\sigma_0}{2\varepsilon_0\varepsilon_1} \cdot \left[\sigma_0 - \frac{m_2}{2} (S_2(Kd) - S_1(Kd)) \right] - \quad (3.11)$$

$$\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{4\varepsilon_1^2\varepsilon_0} S_1(Kd) [S_1(Kd) - S_2(Kd)]$$

$$P_n^{(1)} = \frac{\sigma_0}{2\varepsilon_0\varepsilon_1} (m_2\sigma_0 + S_2(Kd) - S_1(Kd)) - \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\varepsilon_0\varepsilon_1^2} \sigma_0 S_1(Kd) \quad (3.12)$$

$$P_n^{(2)} = \frac{\sigma_0}{4\varepsilon_0\varepsilon_2} m_2 [S_2(Kd) - S_1(Kd)] - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{4\varepsilon_0\varepsilon_1^2} S_1(Kd) [S_1(Kd) + S_2(Kd)] \quad (3.13)$$

Тут використані наступні позначення:

$$S_1(Ky) = sh(Ky)Z(Kd) - m_1 B_1(Ky) \quad (3.14)$$

$$Z(Kd) = -\varepsilon_1 m_2 \sigma_0 + [\varepsilon_2 B_1(Kd) + \varepsilon_1 B_2(Kd)] \quad (3.15)$$

$$B_1(Ky) = \frac{\rho_0}{2} \exp(Ky) \int_0^y \exp(-Ky) \left[1 + m_3 \exp\left(-\frac{(y-y_d)^2}{\Delta}\right) \right] dy - \quad (3.16)$$

$$-\frac{\rho_0}{2} \exp(-Ky) \int_0^y \exp(Ky) \left[1 + m_3 \exp\left(-\frac{(y-y_d)^2}{\Delta}\right) \right] dy$$

$$B_2(Ky) = \frac{dB_1(Ky)}{dKy} \quad (3.17)$$

$$S_2(Ky) = \frac{dS_1(Ky)}{dKy} \quad (2.18)$$

Представлення (3.10-3.18) у сукупності з виразами (3.1), (3.2) повністю визначають вигляд сторонніх сил, накладених до шару.

3.6. Механізм деформування вільної поверхні нагрітого до в'язкоплинного стану шару темплату

Нагрітий вище температури склування шар темплату розглядається як в'язка [53,122,142] нестиснена ньютонівська рідина. У цьому випадку процес утворення рельєфу на вільній поверхні шару, нанесеного на пласку недеформовану основу описується системою рівнянь Нав'є-Стокса (3.19,3.20) та нестисненої (3.21) [147]

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \cdot \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \cdot \frac{\partial v_x}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\eta}{\rho} \cdot \Delta v_x, \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \cdot \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \cdot \frac{\partial v_y}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\eta}{\rho} \cdot \Delta v_y, \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0, \quad (3.21)$$

$$v_x(x, y, t=0) = v_y(x, y, t=0) = 0, \quad (3.22)$$

$$v_x(x, y=-d, t) = v_y(x, y=-d, t) = 0 \quad (3.23)$$

$$\eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial v_y} \Big|_{y=h(x,t)} + \frac{\partial v_y}{\partial v_x} \Big|_{y=h(x,t)} \right) = P_T(x,t), \quad (3.24)$$

$$P \Big|_{y=h(x,t)} - 2\eta \frac{\partial v_y}{\partial y} \Big|_{y=h(x,t)} + T_M \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{h(x,t)}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial(h(x,t))}{\partial x} \right)^2}} \right) = P_n(x,t) \quad (3.25)$$

Початкові умови (3.22) відповідають статичному стану деформованого середовища темплату до моменту накладення до нього пондеромоторних сил, умови "прилипання" (3.23) описують нерухомість шарів деформованого середовища, яке знаходиться безпосередньо на жорсткій основі темплату, вираз (3.24), (3.25) є формою запису 3-го закону Ньютона для вільної границі ньютонівської рідини. Тут $v_x(x,y,t)$, $v_y(x,y,t)$ – компоненти поля вектора швидкості рідини, P – гідродинамічний тиск, η – динамічна в'язкість, ρ – густина, T_M – коефіцієнт поверхневого напруження, h – величина утворюваного на поверхні рідини рельєфу, вісь OY направлена за нормаллю до вільної поверхні деформуючого середовища товщини d . Можна показати [147], що у випадку малих та пологих деформацій $h \ll \frac{2\pi}{k}$ вкладом нелінійних членів у системі рівнянь (3.19-3.25) можна знехтувати, а лінеаризовану задачу представити у наступному вигляді :

$$\frac{\partial v_x(x,y,t)}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p(x,y,t)}{\partial x} + \frac{\eta}{\rho} \cdot \Delta v_x(x,y,t) \quad (3.26)$$

$$\frac{\partial v_y(x,y,t)}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p(x,y,t)}{\partial y} + \frac{\eta}{\rho} \cdot \Delta v_y(x,y,t) \quad (3.27)$$

$$\frac{\partial v_x(x,y,t)}{\partial x} + \frac{\partial v_y(x,y,t)}{\partial y} = 0 \quad (3.28)$$

$$v_x(x,y,t=0) = v_y(x,y,t=0) = 0 \quad (3.29)$$

$$\eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial v_y} \Big|_{y=h(x,t)} + \frac{\partial v_y}{\partial v_x} \Big|_{y=h(x,t)} \right) = 0 \quad (3.30)$$

$$P(x, y, t) /_{y=h(x,t)} - 2\eta \frac{\partial v_y(x, y, t)}{\partial y} /_{y=h(x,t)} + T_M \frac{\partial^2 h(x, t)}{\partial x^2} = P_n(x, t) \quad (3.31)$$

$$h(x, t) = \int_0^t v(x, y=0, t) dt \quad (3.32)$$

При використанні лінеаризованої постановки задачі величина рельєфу, який утворюється на поверхні деформуючої середовища представлена у вигляді суми двох доданків, кожне з яких залежить від тангенційних чи нормальних компонент зовнішніх сил. У даному наближенні будемо враховувати тільки нормальні поверхневі сили.

При виконанні умов лінеаризації гармоніки $v(x, y, t)$ з різною просторовою довжиною хвилі можна рахувати не взаємодіючими один з одним. У цьому випадку $P_n^{(0)}$ можна не враховувати – вона призведе до перевизначенню тиску та не викликає утворення рельєфу. Припускаючи нерозривний характер часової залежності зовнішньої сили, рівність її нулю у безкінечно віддаленій та початковий момент часу (що узгоджується з умовою (3.29)), наявність одного максимуму, параметризацію $P_n(x, t)$ може бути вибрана у наступному вигляді [54]:

$$P_n(x, t) = P_n^{(1)} \cos(kx) \left\{ A [\exp(-\zeta_1 t) - \exp(-\zeta_2 t)] + \exp(-\zeta_2 t) - \exp(-\zeta_3 t) \right\} \quad (3.33)$$

де $P_n^{(1)}$, ζ_i ($i=1, 2, 3$) – параметри, що визначають амплітуду та кінетику зовнішньої сили,

$$A = \frac{\xi_3 \exp(-\zeta_3 t_1) - \xi_2 \exp(-\zeta_2 t_1)}{\xi_1 \exp(-\zeta_1 t_1) - \xi_3 \exp(-\zeta_3 t_1)}, \quad (3.34)$$

де t_1 – момент часу, у який сила досягає свого найбільшого значення.

Сформульована задача вирішується за допомогою відомого методу, який використовує розбиття вектора поля швидкості рідини на потенційну та обертальну частини. При цьому використовується наступна параметризація [147]:

$$P(x, y, t) = -\rho \frac{\partial \varphi(x, y, t)}{\partial t}, \quad (3.35)$$

$$v_x(x, y, t) = \frac{\partial \varphi(x, y, t)}{\partial x} + \frac{\partial \psi(x, y, t)}{\partial y}, \quad (3.36)$$

$$v_y(x, y, t) = \frac{\partial \varphi(x, y, t)}{\partial y} - \frac{\partial \psi(x, y, t)}{\partial x} \quad (3.37)$$

Похідні функції $\varphi(x, y, t)$ и $\psi(x, y, t)$ повинні задовольняти рівнянням

$$\Delta \varphi(x, y, t) = 0 \text{ и } \frac{\partial \psi(x, y, t)}{\partial t} = \nu \Delta \psi(x, y, t), \quad (3.38)$$

де $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ – кінематична в'язкість деформованого середовища. У цьому

випадку рівняння (3.26-3.32) задовольняються автоматично. Рішення рівнянь (3.38) допускають представлення [147]:

$$\varphi(x, y, t) = \cos(kx) \sum_i \left\{ A^{(i)}_1 \operatorname{ch}[k(y+d)] + A^{(i)}_2 \operatorname{sh}[k(y+d)] \right\} \quad (3.39)$$

$$\exp(\zeta_i t) + \sin(kx) \sum_i \left\{ A^{(i)}_3 \operatorname{ch}[k(y+d)] + A^{(i)}_4 \operatorname{sh}[k(y+d)] \right\} \exp(\zeta_i t)$$

$$\psi(x, y, t) = \cos(kx) \sum_i \left\{ C^{(i)}_1 \operatorname{ch}[\beta_i k(y+d)] + C^{(i)}_2 \operatorname{sh}[\beta_i k(y+d)] \right\} \quad (3.40)$$

$$\exp(\zeta_i t) + \sin(kx) \sum_i \left\{ C^{(i)}_3 \operatorname{ch}[\beta_i k(y+d)] + C^{(i)}_4 \operatorname{sh}[\beta_i k(y+d)] \right\} \exp(\zeta_i t)$$

Тут підгінні параметри $A^{(i)}_j$, $C^{(i)}_j$ ($j=1,2,3,4$) – деякі не залежать від x , y , t величини, конкретний вид яких визначається граничними та начальними

умовами задачі, $\beta_i = \sqrt{1 + \frac{\zeta_i}{\nu k^2}}$.

Використавши наведені формули (3.36,3.37), (3.39,3.40), отримаємо наступні представлення для поля тиску та швидкостей [147,148]:

$$P(x, y, t) = -\rho \cos(kx) \sum_i \zeta_i A_2^{(i)} \exp(\zeta_i t) [sh[k(y+d)] \frac{(\beta_i^2 + 1)ch(k\beta_i d) - 2ch(kd)}{(\beta_i + \beta_i^{-1})sh(k\beta_i d) - 2sh(kd)} \cdot ch[k(d+y)]]; \quad (3.41)$$

$$v_x(x, y, t) = \sin(kx) k \sum_i A_2^{(i)} \exp(\zeta_i t) [-sh[k \cdot (d+y)] + \beta_i sh[k\beta_i(y+d)]] - \sin(kx) k \sum_i A_2^{(i)} [ch[k\beta_i(y+d)] - ch[k(y+d)]] \exp(\zeta_i t) \frac{(\beta_i^2 + 1)ch(k\beta_i d) - 2ch(kd)}{(\beta_i + \beta_i^{-1})sh(k\beta_i d) - 2sh(kd)}; \quad (3.42)$$

$$v_y(x, y, t) = \cos(kx) k \sum_i A_2^{(i)} \exp(\zeta_i t) [ch[k(d+y)] - \beta_i ch[k\beta_i(y+d)]] - \cos(kx) k \sum_i A_2^{(i)} [sh[k(y+d)] - \beta_i^{-1} sh[k\beta_i(y+d)]] \exp(\zeta_i t) \frac{(\beta_i^2 + 1)ch(k\beta_i d) - 2ch(kd)}{(\beta_i + \beta_i^{-1})sh(k\beta_i d) - 2sh(kd)}; \quad (3.43)$$

Подальший аналіз проводиться при допущенні

$$\frac{\zeta_i}{\nu k^2} \ll 1, \frac{\zeta_i d}{\nu k} \ll 1 \quad (3.44)$$

тобто при припущенні, що деформоване середовище є вельми в'язкою рідиною. У цьому випадку справедливо наближене співвідношення

$$\beta_i \approx 1 + \frac{\zeta_i}{2\nu k^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{\zeta_i}{2\nu k^2} \right)^2 + \dots \quad (3.45)$$

Використання (3.41-3.45), (3.27), (3.30, 3.31) дозволяє отримувати дисперсійне рівняння, яке визначає зв'язок між просторовою частотою k та характерними часами руху рідини $\tau_{\text{жс}} = \zeta_{\text{жс}}$:

$$\begin{aligned}
& -\frac{\zeta_{жс}^2}{2\nu k^2} [kd \cdot ch(kd) + (kd)^2 \cdot sh(kd) - sh(kd) - \frac{kd \cdot sh(kd) + ch(kd)}{k \cdot dch(kd)} \cdot [(kd)^2 ch(kd) - k \cdot dsh(kd)]] \\
& + \zeta_{жс} [-kd \cdot ch(kd) + [kd \cdot ch(kd) - ch(kd)] \cdot \frac{kd \cdot sh(kd) + ch(kd)}{k \cdot dch(kd)} - \\
& \frac{T_M k}{8\rho \nu^2 k} [(kd)^2 \cdot ch(kd) - kd \cdot sh(kd) - \frac{kd \cdot sh(kd) + ch(kd)}{k \cdot dch(kd)} [3sh(kd) - 3kd \cdot ch(kd) \\
& + (kd)^2 sh(kd)]] - \frac{T_M k}{8\nu\rho} \cdot [kd \cdot sh(kd) - \frac{kd \cdot sh(kd) + ch(kd)}{kd \cdot ch(kd)} [kd \cdot ch(kd) - sh(kd)]] = 0
\end{aligned} \tag{3.46}$$

Рішенням рівняння (3.46) є

$$\zeta_{жс} = \frac{T_M k}{2\eta} \frac{sh(kd)ch(kd) - kd}{ch^2(kd) + (kd)^2}, \tag{3.47}$$

і

$$\zeta'_{жс} = 2\nu k^2 \frac{ch^2(kd) + (kd)^2}{(kd)^2 \cdot sh^2(kd)}. \tag{3.48}$$

Фізично інтересні допущення отримані при нехтуванні вкладом членів, які залежать від $\zeta'_{жс}$ у виразі, що визначає величину утвореного на поверхні деформованого середовища рельєфу. Цей висновок витікає з того, що для всіх термопластичних середовищ, що використовують у фотопластичних процесах виконується

$$\zeta'_{жс} \gg \zeta_{жс} \tag{3.49}$$

Встановив малі величини (3.44) (при $i = 1, 2, 3$) та маючи на увазі у їх використання при рішенні задачі (3.26-3.32) за допомогою теорії збурень, визначимо який порядок малості, визначених (3.44), необхідно враховувати та з'ясуємо роль кожного доданка. Необхідність такого дослідження викликана тим, що відносний вклад доданків різного порядку малості у виразі для амплітуди утвореного на поверхні деформуючого середовища рельєфу залежить від часу. Існує область часів, де доданки, пропорційні більш високим степеням $\frac{\rho \zeta_i}{2\eta k^2}$ дають вклад у рельєф (компоненту вектора швидкості) більший, ніж доданки більш низького

порядку малості. Для ілюстрації цієї проблеми та її рішення приведемо вираз для $v_y(x, y, t)$ з урахуванням другого порядку малості та порівняємо його з відповідним виразом, що враховує члени тільки першого порядку.

$$\begin{aligned}
v_y(x, y, t) = & -\frac{\cos(kx)}{2\eta k} \cdot \frac{kd \cdot ch(kd)}{ch^2(kd) + (kd)} \cdot \frac{P_n^{(1)}}{\zeta_1 - \zeta_{\text{жс}}} \cdot [k(y+d) \cdot sh[k(y+d)] - \\
& - \frac{kd \cdot sh(kd) + ch(kd) + \zeta_1 \rho (2\eta k^2)^{-1} [(kd)^2 \cdot ch(kd) + kd \cdot ch(kd)]}{kd \cdot ch(kd) + \zeta_1 \rho (2\eta k^2)^{-1} [(kd)^2 \cdot sh(kd) - sh(kd) - kd \cdot ch(kd)]} \\
& \cdot [k(y+d) \cdot ch[k(y+d)] - sh[k(y+d)]] \zeta_1 (\exp(-\zeta_1 t) - \exp(-\zeta_{\text{жс}} t)) + \\
& + \frac{\cos(kx)}{2\eta k} \cdot \frac{kd \cdot ch(kd)}{ch^2(kd) + (kd)} \cdot \frac{P_n^{(1)}}{\zeta_2 - \zeta_{\text{жс}}} [k \cdot (y+d) \cdot sh[k(y+d)] - \\
& - \frac{kd \cdot sh(kd) + ch(kd) + \zeta_2 \rho (2\eta k^2)^{-1} [(kd)^2 \cdot ch(kd) + kd \cdot ch(kd)]}{kd \cdot ch(kd) + \zeta_2 \rho (2\eta k^2)^{-1} [(kd)^2 \cdot sh(kd) - sh(kd) - kd \cdot ch(kd)]} \\
& \cdot [k(y+d) \cdot ch[k(y+d)] - sh[k(y+d)]] \zeta_2 (\exp(-\zeta_2 t) - \exp(-\zeta_{\text{жс}} t)) - \quad (3.50) \\
& - \frac{\cos(kx)}{2\eta k} \cdot \frac{kd \cdot ch(kd)}{ch^2(kd) + (kd)} \cdot \frac{P_n^{(1)}}{\zeta_3 - \zeta_{\text{жс}}} \cdot [k(y+d) \cdot sh[k(y+d)] - \\
& - \frac{kd \cdot sh(kd) + ch(kd) + \zeta_3 \rho (2\eta k^2)^{-1} [(kd)^2 \cdot ch(kd) + kd \cdot ch(kd)]}{kd \cdot ch(kd) + \zeta_3 \rho (2\eta k^2)^{-1} [(kd)^2 \cdot sh(kd) - sh(kd) - kd \cdot ch(kd)]} \\
& \cdot [k(y+d) \cdot ch[k(y+d)] - sh[k(y+d)]] \zeta_3 (\exp(-\zeta_3 t) - \exp(-\zeta_{\text{жс}} t)).
\end{aligned}$$

Розкладаючи (3.50) у ряд по степеням $\frac{\zeta_i \rho}{\eta k^2}$ (використавши вираз для суми геометричної прогресії), враховуючи тільки перший порядок малості та порівнюючи отриманий результат з вихідною формулою (3.50) при різних часах, отримаємо критерій можливості використання членів тільки першого порядку малості при рішенні задачі (3.26-3.30). Результат такого дослідження ілюструє рис. 3.4-3.7, на яких наведена частотна залежність $h(k)$, яка визначається при часах $t=10^{-9}$ с, 10^{-8} с, 10^{-7} с, 10^{-6} с відповідно при урахуванні першого та другого порядків малості. Графіки показують, що при $t > 10^{-7}$ с роль членів другого порядку малості у розподілу швидкостей

(див. вираз для амплітуди рельєфу) знехтуємо (менш 4%) несуттєво та отже, при теоретичному опису процесу утворення рельєфу на поверхні деформуючого середовища можуть враховуватись члени тільки першого порядку малості (тобто $\frac{\zeta_i \rho}{\eta k^2}$).

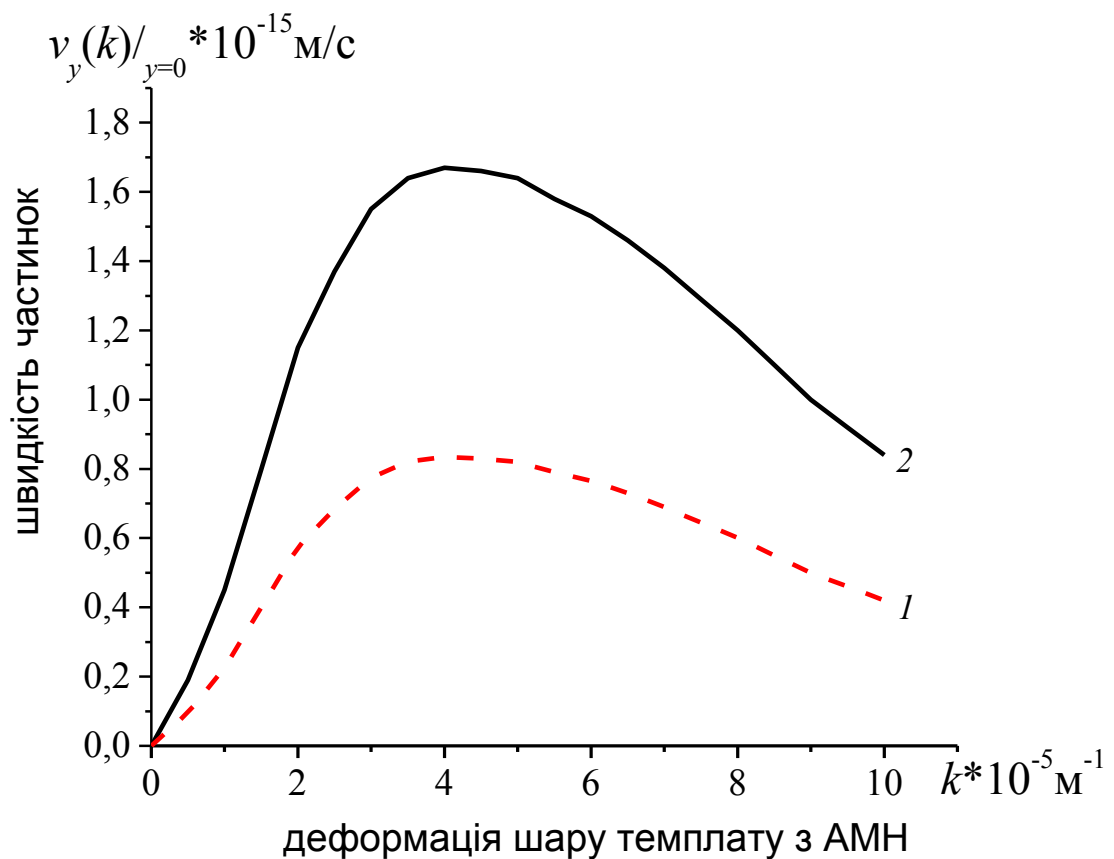


Рис.3.4. Залежність нормальної компоненти швидкості частинок вільної поверхні деформованого шару темплату при [54]: $t=10^{-9}$ с, $\rho=10 \text{ кг/м}^3$, $T=2 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$ при рахуванні першого – $O(\alpha_i/\nu \cdot k^2)$ (крива 1) та другого $O(\alpha_i/\nu \cdot k^2)^2$ (крива 2) порядку малості

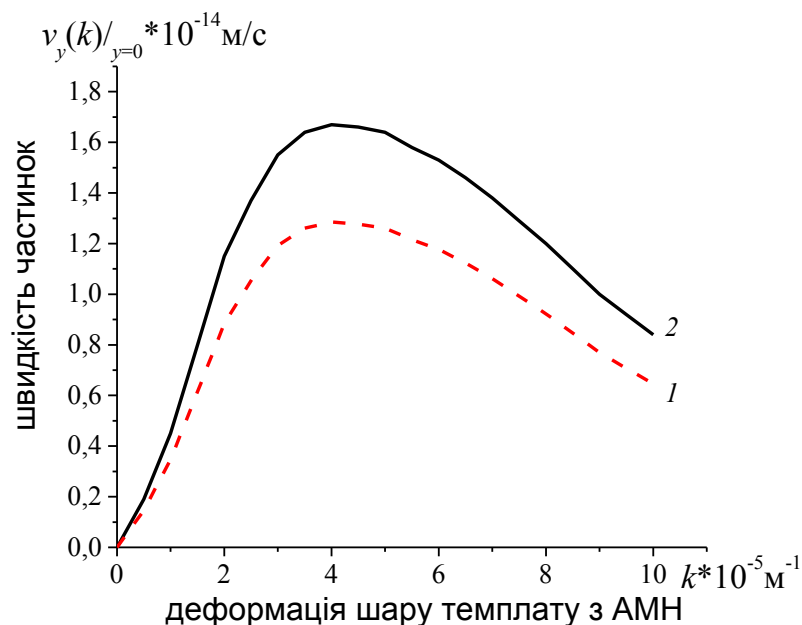


Рис. 3.5. Залежність нормальної компоненти швидкості частинок вільної поверхні деформованого шару темплату при [54]: $t=10^{-8}$ с, $\rho=10$ кг/м³, $T=2 \cdot 10^{-2}$ Н/м при рахуванні першого – $O(\alpha_i/\nu \cdot k^2)$ (крива 1) та другого $O(\alpha_i/\nu \cdot k^2)^2$ (крива 2) порядку малості

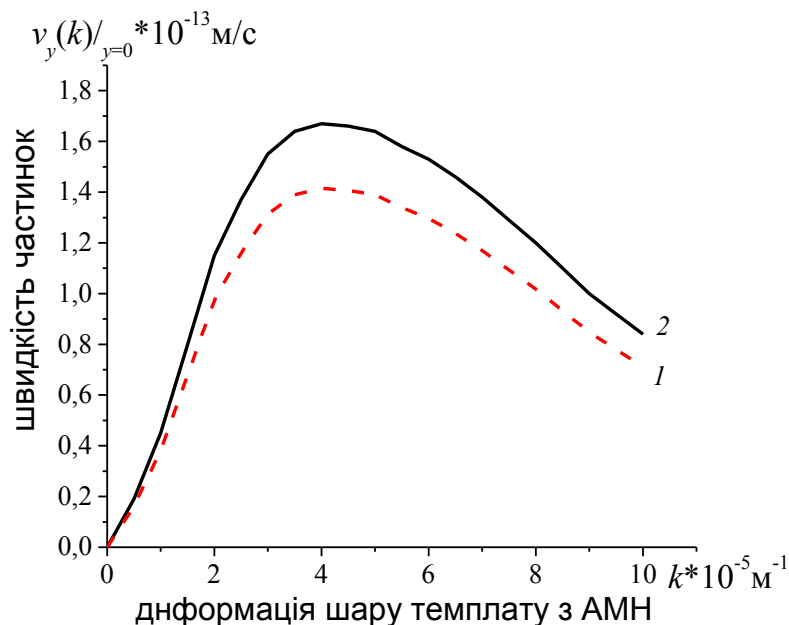


Рис. 3.6. Залежність нормальної компоненти швидкості частинок вільної поверхні деформованого шару темплату при [54]: $t=10^{-7}$ с, $\rho=10$ кг/м³, $T=2 \cdot 10^{-2}$ Н/м при рахуванні першого – $O(\alpha_i/\nu \cdot k^2)$ (крива 1) та другого $O(\alpha_i/\nu \cdot k^2)^2$ (крива 2) порядку малості

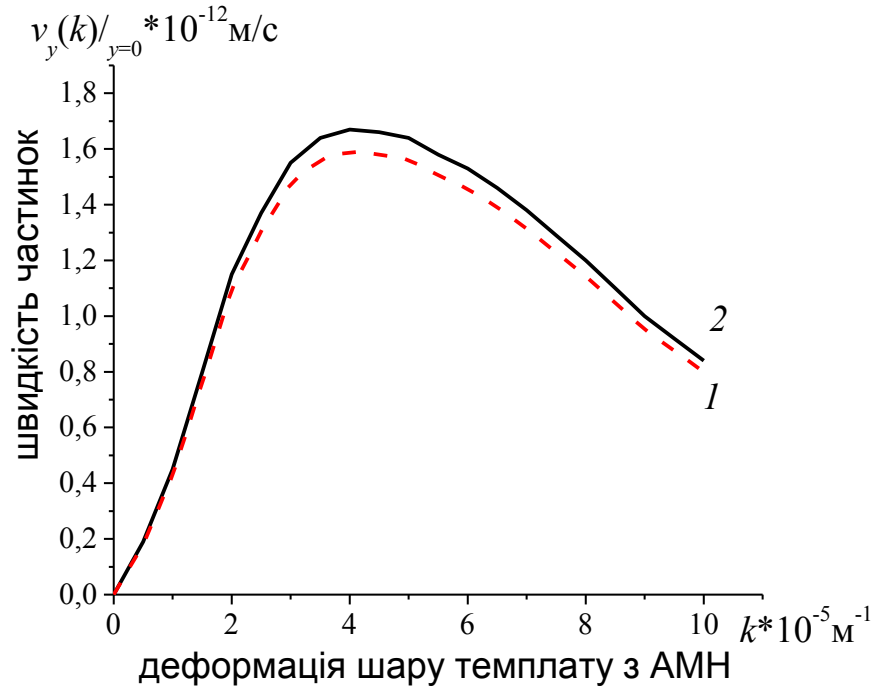


Рис. 3.7. Залежність нормальної компоненти швидкості частинок вільної поверхні деформованого шару темплату при [54]: $t=10^{-6}$ с, $\rho=10$ кг/м³, $T=2 \cdot 10^{-2}$ Н/м при рахуванні першого – $O(\alpha_i/\nu \cdot k^2)$ (крива 1) та другого $O(\alpha_i/\nu \cdot k^2)^2$ (крива 2) порядку малості

У цьому наближенні задача (3.26-3.30) має наступне рішення [54,146]

$$v_x(x, y, t) = \frac{\sin(kx) \cdot P_H^{(1)}}{2\eta k [ch^2(kd) + (kd)^2]} \cdot [sh[k(y+d)] - k(y+d) \cdot ch[k(y+d)] - \frac{ch(kd) + k \cdot dsh(kd)}{kd \cdot ch(kd)} \cdot k(y+d) \cdot sh[k(y+d)]] \cdot R(t) \quad (3.51)$$

$$v_y(x, y, t) = \frac{\cos(kx) P_H^{(1)}}{2\eta k [ch^2(kd) + (kd)^2]} \cdot (-k(y+d) \cdot sh[k(y+d)] + \frac{ch(kd) + k \cdot dsh(kd)}{kd \cdot ch(kd)} \cdot [k(y+d) \cdot ch[k(y+d)] - sh[k(y+d)]] \cdot R(t) \quad (3.52)$$

$$p(x, y, t) = \frac{\cos(kx) P_H^{(1)}}{[ch^2(kd) + (kd)^2]} \cdot (-sh[k(y + d)]) + \frac{ch(kd) + k \cdot dsh(kd)}{kd \cdot ch(k \cdot d)} \cdot ch[k(y + d)] \cdot R(t), \quad (3.53)$$

$$R(t) = \zeta_1 [\exp(-\zeta_1 t) - \exp(-\zeta_{жс} t)] \cdot \frac{kd \cdot ch(kd)}{\zeta_1 - \zeta_{жс}} - 2\zeta_2 [\exp(-\zeta_2 t) - \exp(-\zeta_{жс} t)] \cdot \frac{kd \cdot ch(kd)}{\zeta_2 - \zeta_{жс}} + \zeta_3 [\exp(-\zeta_3 t) - \exp(-\zeta_{жс} t)] \cdot \frac{kd \cdot ch(kd)}{\zeta_3 - \zeta_{жс}} \quad (3.54)$$

повністю визначаючи кінетику поля швидкостей рідини і тим самим передаточну (частотну) характеристику такого шару. Проаналізуємо властивості передаточної характеристики та пов'язаної з нею нормальної компоненти швидкості $V_{y/y=0}(t)$, яке витікає із наведення (3.52). Видно, що амплітуда геометричного рельєфу збільшується по мірі росту зовнішньої поверхні сили. Після досягнення функцією $P_n(t)$ максимуму та наступного її зменшення узгоджено з нею зменшується і $V_{y/y=0}$. При досягненні $P_n(t)$ деякого значення, величина $V_{y/y=0}$ змінює свій знак - починається процес "заліковування" геометричного рельєфу під дією сил поверхневого напруження. Відмітимо, що при $t \ll \tau_i$ величини $V_{y/y=0}(t)$, $h(t)$, як витікає з (3.52) не залежать від величини поверхневого напруження, а амплітуда рельєфу визначається наступним співвідношенням:

$$h(k, t) \sim \frac{t^2}{4\eta k} \cdot \frac{\exp(-4kd) + 4kd \exp(-2kd)}{1 - \exp(-4kd) + 2 \exp(-2kd) + 4kd \exp(-kd)} \cdot f(\tau_i) \quad (3.55)$$

де $f(\tau_i)$ – деяка функція тільки параметрів τ_i .

Аналіз наведених кривих підтверджує висновок про слабку залежність v_y , h от T_m в області малих часів. В області більших часів дії сил прихованого зображення ($t \geq t_1, \tau_{жс}$) передаточна характеристика деформованого шару істотно залежить від T_m . При більших часів прояву скритого зображення $k_{опт}$ зміщується в область більш низьких просторових

частот. Цей процес зміщення відбувається тим швидше, ніж більше величина T_m .

Практичний інтерес представляє також залежність амплітуди утвореного на поверхні деформованої рідини геометричного рельєфу від в'язкості середовища. Проведений числовий аналіз (3.52,3.53) дозволяє зробити висновок про залежність точки максимуму передаточної характеристики від значення в'язкості середовища. З цього витікає, що в області малих часів проявлення прихованого зображення деформаційні властивості шару сильно залежать від його в'язкості середовища (що говорить про сильну залежність від температури) деформованого шару. В області більших часів проявлення прихованого зображення значення K_{opt} від величини в'язкості майже не залежить і тому роздільна здатність деформованого шару темплату практично не залежить від цього параметру. Необхідно відмітити сильну залежність $K_{opt}(t)$ від значення густини поверхневого електричного заряду, яка проявляється при більших (перевищує характерні часі деформування нагрітого шару) часів прояву прихованого зображення.

Представляє інтерес з'ясувати природу фізичних процесів, які визначають таку поведінку амплітуди просторового рельєфу, який утворюється на вільній поверхні деформованого шару. З такою метою дослідимо кінетику ліній струму рідини, переміщення у процесі деформації вільної поверхні та проаналізуємо рішення (3.51,3.52) з використанням рівняння балансу енергії, яке відображає закон зберігання енергії при деформуванні плівки нормальними силами.

$$W_{полн} = \frac{1}{\lambda} \int_0^{\lambda} P_H^{(1)} \cos^2(kx) h(k,t) dt = W_{\tau} + W_k + W_h, \quad (3.56)$$

де $\lambda = \frac{2\pi}{k}$, W_{τ} – густина дисипації енергії, обумовлена внутрішнім тертям шарів рідини при її течії за час деформування сторонніми силами вільної

поверхні шару темплату та яка визначається за допомогою співвідношення:

$$W_{\tau} = \frac{\eta}{\lambda} \int_0^{\lambda} dx \int_{-d}^0 dy \int_0^t dt \left[4 \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} \right)^2 + 4 \left(\frac{\partial v_y}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right)^2 \right]. \quad (3.57)$$

Величина W_k – густина кінетичної енергії, яка визначається з виразу:

$$W_k = \frac{\rho}{2\lambda} \int_0^{\lambda} dx \int_{-d}^0 dy [v_x^2 + v_y^2] \quad (3.58)$$

Зміна густини вільної енергії поверхні деформуючого середовища W_h обумовлено зміною площини вільної поверхні шару при утворенні на ній просторового рельєфу

$$W_h \approx \frac{T_M k^2 h^2}{4} \quad (3.59)$$

Використання параметризації виду (3.51,3.52) та представлень (3.57-3.59) дозволяє встановити, що в залежності від часу дії сил прихованого зображення, у правій частині рівняння (3.56) відносний вклад доданків змінюється. Так при $t=10^{-4} \text{ c} \ll \tau_{ж}$ виконується

$$\frac{W_{полн}(k)}{W_{полн}(k_{онт})} \approx \frac{W_{\tau}(k)}{W_{\tau}(k_{онт})}, W_{\tau}(k) \gg W_h(k), W_k(k), \text{ а у випадку } t=10^{-3} \text{ c} \approx \tau_{ж}$$

знехтувати у правій частині (3.42) можна вже тільки вкладом W_k та у цьому

випадку виконується співвідношення
$$\frac{W_{полн}(k)}{W_{полн}(k_{онт})} \approx \frac{W_{\tau}(k) + W_h(k)}{W_{\tau}(k_{онт}) + W_h(k_{онт})}.$$

Відмітимо, що частотна залежність нормованої амплітуди рельєфу повторює залежність $W_{полн}(k)$. На підставі проведеного аналізу з використанням (3.51), (3.52) та представлень (3.57-3.59) можна зробити

висновок, що чим більше довжина хвилі поверх нової деформації тим більше час її релаксації.

У області $t \ll \tau_{ж}$ під дією нормальних складових сил рідина перетікає з ділянок, де змінна, складова більше нуля, у ділянки, де вона менше нуля (рис. 3.4-3.7). Робота при утворенні рельєфу на поверхні рідини дорівнює дисипації енергії відносні залежності $h(k,t)$ и $W_r(k,t)$ співпадають.

Основні особливості течії реалізуються у межах просторового періоду λ в області $d \geq 0,63\lambda$, де величина d не оказує впливу на розподіл швидкостей. Рідина переміщується у двох напівциліндрах, вісі яких лежать на поверхні у точках, де змінна складова зовнішньої сили дорівнює нулю. Швидкість шарів рідини, як функція відстані від вісі напівциліндру розподілена по квазігармонічному закону та сягає максимального значення на видаленні $\lambda/4$ від вісі.

При збільшенні просторової частоти зменшується товщина шару, в якому відбувається переміщення рідини, що приймає участь у формуванні рельєфу цим пояснюється спад $h(k)$ при збільшенні k (рис. 3.5).

При фіксованому k зменшення d (в області $d < 0,63\lambda$) призводить до зменшення h внаслідок того, що шар рідини з максимальним значенням швидкості зміщується док вільної поверхні шару. При цьому відбувається зменшення характерного розміру руху рідини, товщина якого визначає градієнти швидкостей та силу тертя.

У області $t \sim \tau_{ж}$ основні особливості гідродинамічного течії зазначені раніш зберігаються. Зміщення $k_{\text{опт}}$ у область більш низьких просторових частот, більш швидкий спад $h(k)$ при збільшенні k у області $k \geq k_{\text{опт}}$ визначається впливом сил поверхневого напруження та релаксацією зовнішньої сили $P_H^{(1)}$.

Таким чином в області $t \ll \tau_{ж}$:

- основні особливості гідродинамічного течії нагрітого вище температури силування АМН реалізуються у межах просторового періоду сторонніх

поверхневих сил прихованого зображення. Рух деформованого середовища відбувається внаслідок захоплення поверхневими шарами її низьколежачих шарів;

- у межах періоду потоки шару рідини рухаються назустріч один одному та при їх зіткненні результуючий рух відбувається як у бік вільної поверхні, так і у бік недеформованої основи. Це призводить до утворення вихрового руху у тих випадках, коли товщина шару задовольняє умові

$$\frac{1,2}{k} < d < \frac{4}{k};$$

- у області $d > \frac{4}{k}$ розвивається тільки вихровий рух; значення $d = \frac{4}{k}$ є межею дрібного басейну;

В області часів $0,1\tau_{ж} < t \leq \tau_{ж}$ основними закономірностями, що визначають деформування нагрітого вище температури силування шару темплату є:

- основні особливості гідродинамічної течії ньютонівської рідини, моделюючого шару термопластичного темплату зберігаються та зміна особливостей течії обумовлено зростанням впливу сил поверхневого натягу та релаксацією P_n ;

- по мірі спаду P_n , визначним стає рух, який залежить від капілярних сил, що призводить до поступового зникнення вихрового руху у області $d > \frac{1,2}{k}$;

- значення просторової частоти при якій передаточна характеристика сягає максимуму зменшується;

3.7. Електретний темплат для метал-діелектричних поверхневих структур

Сильні просторово-неоднорідні поблизу поверхні темплату електричні поля можуть бути сформовані електрофотографічним методом.

Тоді програмування топології поля можна здійснювати інтенсивністю світлового поля. В електростатичних темплатах джерелом неоднорідного електричного поля може бути рельєф поверхні (при однорідній поверхневій густині заряду), або модульована поверхнева густина заряду, або модульований об'ємний заряд. Останній тип темплату є електретним. Такі темплати довше зберігають свої властивості та можуть використовуватися багатократно [149].

Отже, тонкі плівки фотопровідних матеріалів можна розглядати як середовище, а електрофотографічний процес – як інструмент для формування темплатів. Рельєфна та польова топології поверхні темплату формуються в електрофотографічному процесі за допомогою експозиції світловим полем [53,150]. Розмір темплату становить кілька квадратних сантиметрів. Характерна просторова протяжність сформованих таким чином структур лежить в субмікронному діапазоні. Напруженість електричного поля на поверхні темплату порядку 100 МВ/м. Локальні поля поверхні плівки компенсуються шляхом нанесення методами [151] органічних молекулярних сполук, наночастинок, композитів органіка-неорганіка та біологічних об'єктів. Топологічний мотив темплату викликає просторову організацію наноб'єктів на його поверхні, яка контролюється сучасними оптичними методами [152,153].

Розглянемо методики виготовлення та використання темплатів в електрофотографічному процесі на основі фоточутливих наноконпозиційних органічних молекулярних матеріалів [15].

Карбазолвмісткі органічні молекулярні наноконпозити є ефективними фотопровідниками в електричних полях 30-100 МВ/м, тоді як із зниженням напруженості електричного поля їх фото- та електропровідність зменшується експоненційно [61,154] і матеріали набувають діелектричних властивостей. В наших експериментах висока фотопровідність тонкоплівкового матеріалу необхідна для формування просторового розподілу фотоструму у відповідності із інтенсивністю

експонуючого світлового поля, яке задає топологію та розміри темплату [155]. Разом із цим важливим параметром є і 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 2,4,7-тринітрофлуоренону, одержаних випаровуванням та продуктів випаровування мономеру *N*-вінілкарбазолу, додатково збуджених електронним променем енергією 400 еВ струмом 0,7 мА/см² з використанням методик [82,156,157,158]. В якості підкладок використовували скло із шаром електропровідного оксиду олова опором 20 Ом/кв. Склад нанокompозитів оцінювали методом кварцового резонатора шляхом порівняння зміни резонансної частоти датчиків, розміщених у молекулярних пучках трьох компонентів. Наведені дані в [15] одержані на композиті, який містить 1,5 % (мас.) CdSe та 0,3 % (мас.) 2,4,7- тринітрофлуоренону. 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 локалізованого заряду в плівці нанокompозиту здійснювали електрофотографічним методом [122,123] при експозиції зразка голограмою за трипроменевою схемою. Реєстрація голограм на плівці нанокompозиту включає три основні стадії.

Зразок із плівкою нанокompозиту розміщували поблизу аноду коронууючого пристрою у повітряній атмосфері. В результаті осадження іонів на поверхні плівки у темряві формували однорідно розподілений позитивний поверхневий заряд. Потенціал поверхні плівки при цьому становив 120 В.

Розподіл інтенсивності у експонуючому світловому полі формує топологію темплату. Формування найпростішого світлового поля у вигляді двовимірної ґратки здійснюють за допомогою двох інтерферуючих лазерних променів. Кут між променями визначає фазовий зсув i , отже, просторову частоту ґратки. 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. В наших експериментах для експозиції темплату використовували три лазерних променя, спрямованих на підкладку вздовж бічної поверхні правильного конуса із кутом при вершині 25° .

При експозиції світлом плівки нанокompозиту в електричному полі плаского конденсатора, утвореного електропровідною підкладкою та поверхневим зарядом, відбувається фотогенерація носіїв струму і виникає фотопровідність [122]. Густина струму фотопровідності виявляється модульованою інтенсивністю світлового поля, яким експонують поверхню плівки. В результаті протікання фотострумів відповідно зменшується потенціал поверхні плівки. Після завершення експозиції на поверхні формується неоднорідний розподіл поверхневого заряду. Густина поверхневого заряду промодульована експонуючим світловим полем. Модульоване у просторі поле поверхневих зарядів здатне деформувати поверхню плівки АМН при її контрольованом нагріванні.

Час формування рельєфу поверхні складав $< 0,1$ секунд. Відтворюваність характеристик забезпечувалась автоматизацією процесу реєстрації голограми за допомогою керуючого модуля [14].

При протіканні фотострумів через плівку, які пропорційні інтенсивності світла, відбувається захоплення носіїв заряду на глибокі пастки і формування об'ємного локалізованого заряду, промодульованого експонуючим світловим полем. Це викликано тим, що рухливість дірок у плівки АМН більше чим на 2 порядки рухливості електронів, а зони їх

транспорту не збігаються. У результаті, при фотогенерації носіїв і їх дрейфі в електричному полі, стає можливим глибоке захоплення електронів навіть в області електричних полів більш 10 В/мкм. Пастками електронів у цьому процесі служать молекули з більшою енергією спорідненості до електрону, ніж у молекул зони транспорту електронів. Пастки набувають дипольний момент, який посилюється у результаті орієнтаційної поляризації плівки АМН при її нагріванні у зовнішньому полі поверхневого заряду.

Отже, в місцях опромінення плівки можливе формування не тільки рельєфу (рельєфного темплату), а й захопленого заряду (електретного темплату) за схемою рис. 3.8. Густина локалізованого електричного заряду виявляється модульованою пропорційно інтенсивності світлового поля у експонуючій інтерференційній картині і має ту саму топологію. В якості функціоналізуючого матеріалу для формування темплату шляхом нанесення на поверхню нами 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 операціями формуванням електретного стану та конденсацією золота у вакуумі становив 3 доби.

Дослідження зразків проводили за схемою на провіт на оптичному мікроскопі Біолам при збільшенні 800. Морфометрію поверхні проводили на скануючому атомно-силовому мікроскопі (АСМ) NanoScope IIIa в періодичному контакті кремнієвим зондом із номінальним радіусом заокруглення вістря 10 нм.

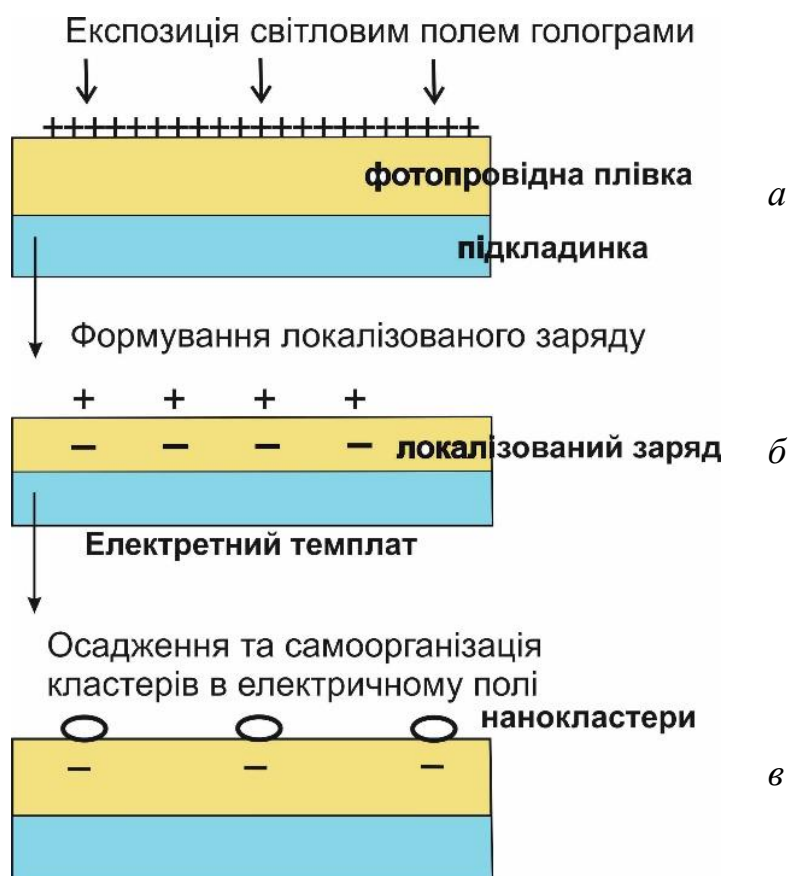


Рис. 3.8. Схема формування на поверхні темплату системи впорядковано розташованих золотих кластерів [138]: *a* – експозиція світлом зарядженої плівки фотопровідника, *б* – утворення захоплених зарядів при експозиції, *в* – адсорбція золота в пучностях електричного поля при напиленні золота у вакуумі та утворення золотих кластерів

Зображення поверхні темплату в оптичному мікроскопі наведено на рис. 3.9. Двовимірною просторово періодичною структурою сформованою модульованим рельєфом поверхні плівки рис. 3.9 *a* визначається топологію експонуючої інтерференційної картини.

В результаті вакуумного термічного напилення золота на поверхню темплату формується структура рис. 3.9, *б*, яка є системою просторово впорядкованих золотих острівців. Звертає увагу той факт, що золото конденсується у певних чітко локалізованих областях, а не рівномірно розподіляється поверхнею. Слід було чекати, що при напиленні золота на

рельєфну поверхню, золото також буде конденсуватися на дні лунок, але це не відбулося. Порівняння рис. 3.9, *a* та *б* дозволяє зробити висновок, що розташування та симетрія нанесених напиленням нанокластерів золота задаються топологією світлового поля (голограми), яке було використане для формування темплату [159].

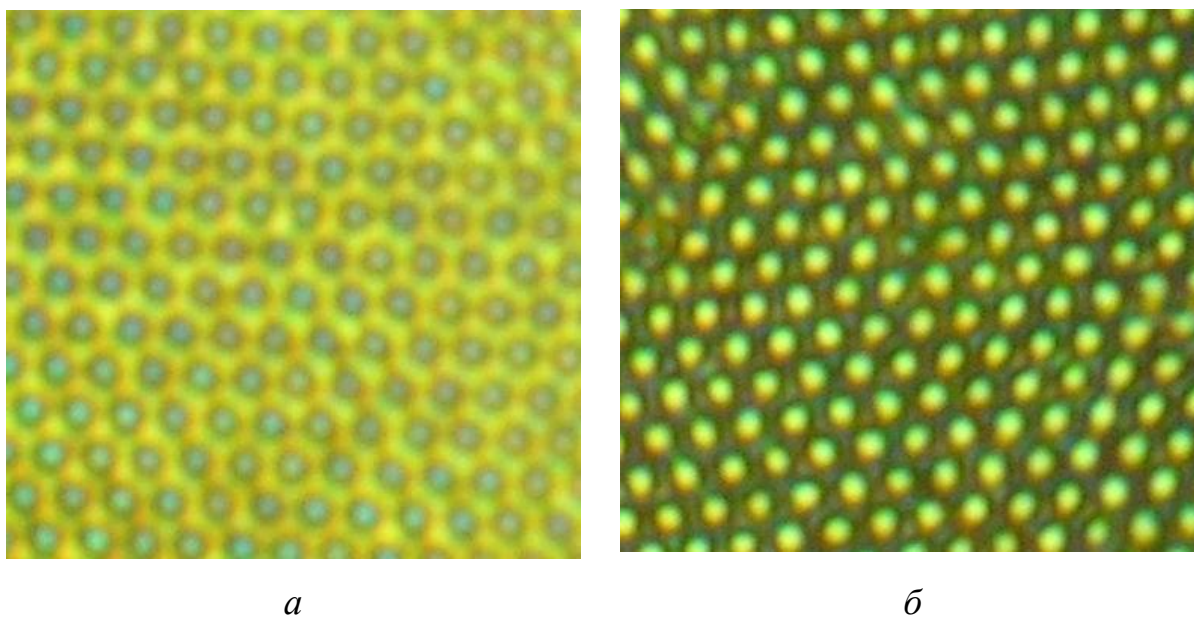


Рис. 3.9. Зображення зразків плівок у оптичному мікроскопі [138]: *a* – рельєф поверхні плівки АМН, отриманий в результаті її нагрівання після зарядки в коронному розряді і освітленні інтерференційною картиною, *б* – плівка (*a*) АМН після термічного напилення золота (темні області це золоті частинки сорбовані на поверхні). Період структури близько 2 мкм

Поверхня полімерного темплату має періодичний рельєф висотою біля 350 нм рис. 3.10-3.11, тоді як темплату із шаром золота 500 нм. Таким чином, можна приблизно визначити середні розміри золотих острівців: діаметр становить 400-600 нм, висота-150 нм.

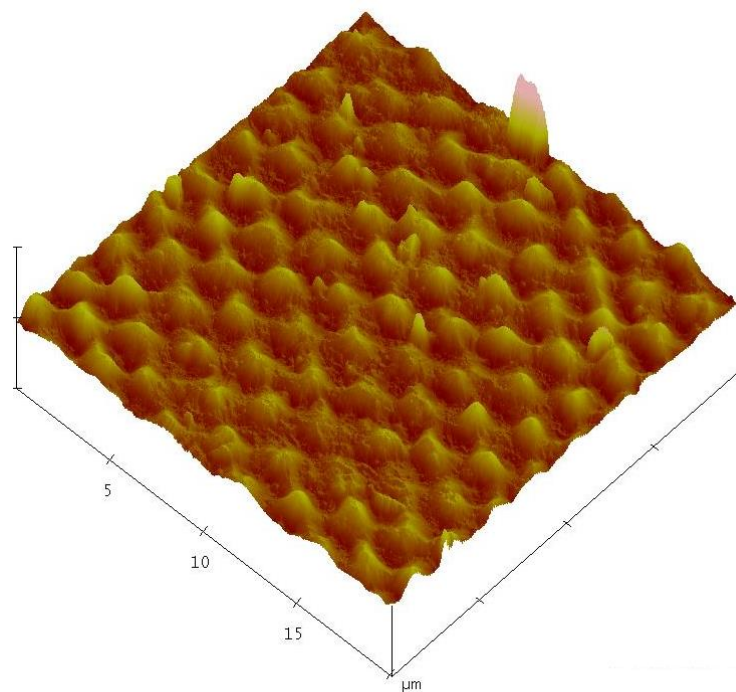
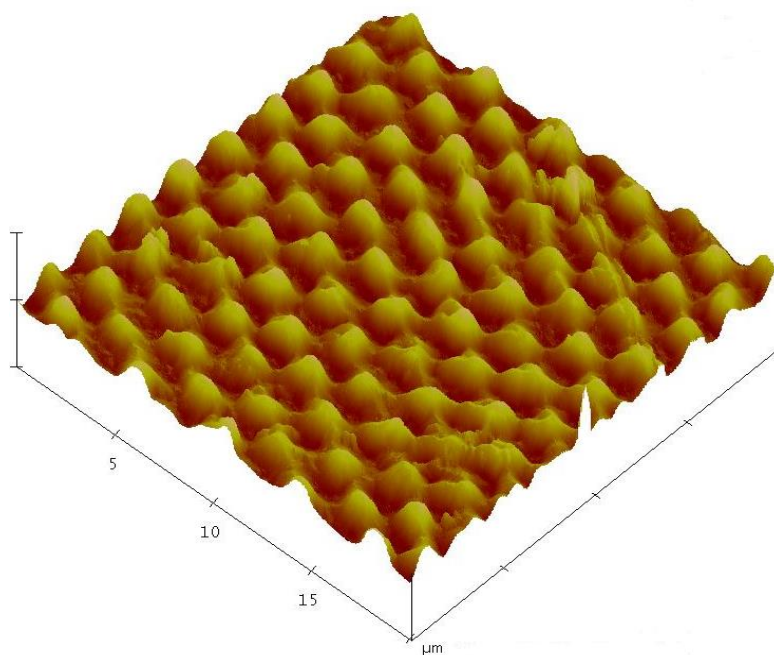
*a**б*

Рис. 3.10. Тривимірне зображення рельєфу поверхні плівки (показаної на рис 3.9), одержане методом АСМ [138]: *a* – рельєф полімерної плівки після запису інтерференційної картини, *б* – рельєф поверхні після напилення золота на полімерну плівку *a*. Масштаб горизонтальний 5 мкм/поділку, вертикальний – 1000 нм/поділку/

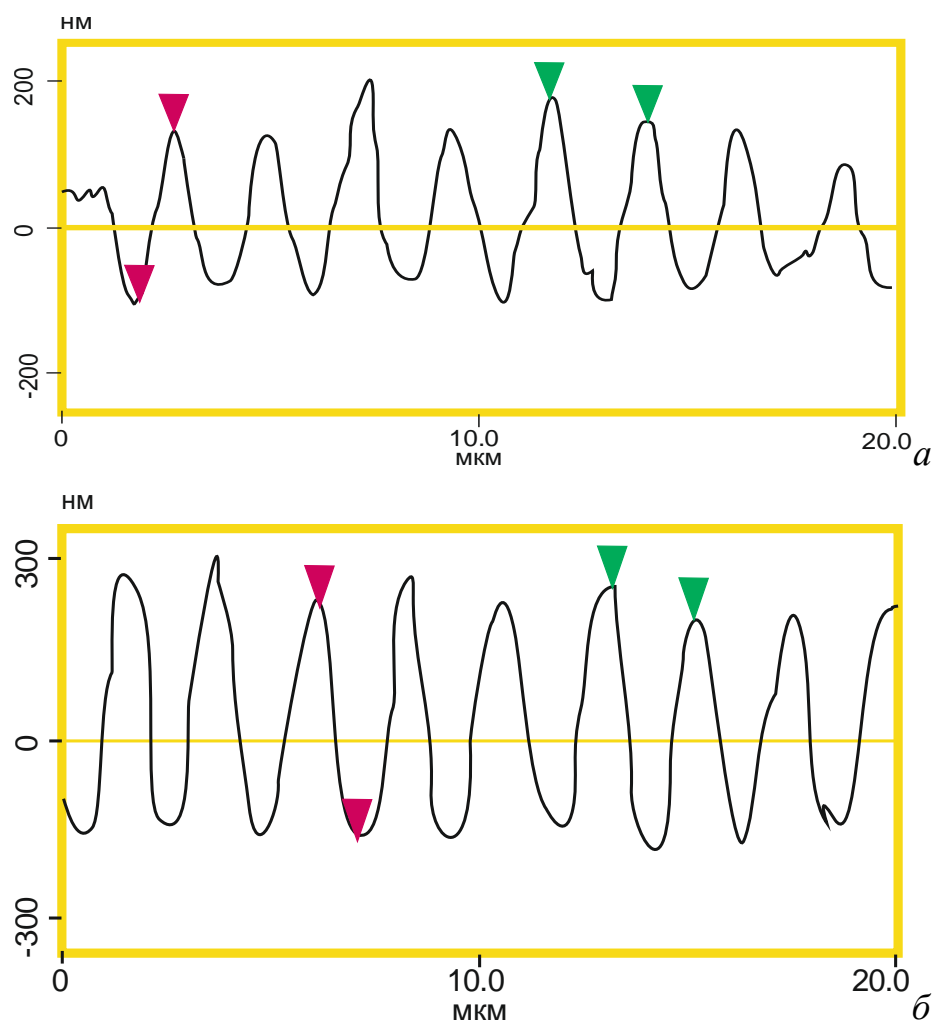


Рис. 3.11. Рельєф поверхні зразків полімерної плівки (рис 3.9), одержаний методом АСМ [138]: *а* – рельєф плівки АМН після запису інтерферейнційної картини, *б* – рельєф плівки після нанесення золота

Із співставлення топології експонуючого світлового поля, яка в нашому експерименті візуалізується у вигляді профілю рельєфу поверхні рис. 3.10, *а* та рис. 3.11, *а*, з топологією золотого осаду рис. 3.10, *б* та рис. 3.11, *б*, можна зробити висновок, що золоті островці 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 в області розташування електричного заряду, захопленого у фотопровідній плівці під час

експозиції світловим полем. В області лунок, де інтенсивність експонуючого світлового поля мала мінімум і захоплений заряд не утворився, золоті кластери не осаджуються (див. рис. 3.10, б та рис. 3.11, б) [160].

Напруженість електричного поля в цих областях оцінювалась із додаткових експериментів за методикою [150] шляхом співставлення дифракційних ефективностей синусоїдальних рельєфів, сформованих у полі поверхневого та локалізованого об'ємного зарядів. Таким чином було одержано оцінку середньоарифметичного потенціалу поверхні плівки в електретному стані 6 В. Отже максимальний потенціал на поверхні плівки в припущенні синусоїдального розподілу оцінюється у 12 В при товщині плівки 820 нм і періоді сформованої структури 2,1 мкм. Діелектрична проникність нанокompозиту може бути оцінена як квадрат показника заломлення, типове значення якого для карбазолвмістких полімерів становить 1,4 [61]. Таким чином, напруженість електричного поля, локалізованого в товщині плівки, можна оцінити у 150 МВ/м, а поблизу її поверхні у 120 МВ/м. Використані для оцінки макроскопічні електростатичні уявлення не враховують атомарну будову центрів локалізації заряду, тому наведені дані є в певному розумінні усередненими і можуть розглядатися як оцінка напруженості електричного поля знизу. Не дивлячись на це, зазначені електричні поля співставленні із внутрішньо-молекулярними і, безумовно, можуть викликати значні поляризаційні ефекти у атомів, молекул та нанокластерів широкого класу сполук. Густина енергії електростатичного поля описаного електрету становить біля $1 \cdot 10^5$ Дж/м³ або 10^4 еВ на комірку поверхневої ґратки, що суттєво більше kT . Отже, реалізований процес має значний енергетичний потенціал.

Можна припустити такі механізми самовпорядкування золота під час термічного напилення в вакуумі на поверхню темплату: транспорт заряджених або поляризованих наноб'єктів та фазоутворення на поверхні

в неоднорідному електричному полі. Транспорт атомів та кластерів молекулярного пучка золота в локальному електричному полі поблизу поверхні створює електрокінетичний ефект [161]. Виникнення у атомів золота дипольних моментів та відповідних сил, які втягують атоми та наночастинки в області градієнту електричного поля темплату під час напилення може призводити до транспорту атомів золота до областей поверхні де локалізовано заряд, в яких і відбуваються явища формування твердої фази із пари.

Слід зазначити, що електрокінетичні явища спостерігаються як в вакуумі, так і в газах, рідинах, колоїдних розчинах та розтопах. В цих явищах можуть приймати участь як заряджені частинки (іони, кластери органічних сполук), електронейтральні частинки із статичним дипольним моментом (наприклад молекули органічних барвників, нейтральні кластери асиметричної будови), так і електронейтральні поляризовані зовнішнім електричним полем частинки (атоми металів, молекули органічних та неорганічних сполук, фулерени, нанотрубки). Транспорт зарядженої або поляризованої частинки буде відбуватися у напрямку градієнту електричного поля за відсутності умов подолання частинкою електричної потенціальної ями локалізованого заряду, за рахунок розсіяння у молекулярному пучку, дифузії, теплових флуктуацій і т.п. явищ. Тобто функціоналізацію темплату можна проводити дуже широким рядом неорганічних та органічних сполук у вакуумі, газовій або рідкій фазі.

В наведеному технологічному 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. Цей факт свідчить про суттєву селективність фазоутворення на поверхні темплату, оскільки при товщині золотого осаду кілька десятків нанометрів неоднорідне електричне поле екранується і транспорт стає просторово однорідним.

Найменший період сформованої голографічним методом структури становить чверть довжини хвилі при зустрічному розповсюдженні лазерних променів. Отже, у випадку використання лазерів, що випромінюють у короткохвильовій видимій та ближній ультрафіолетовій області, можливо отримати на поверхні темплату структури із періодом ~ 100 нм. Напруженість електричного поля зростатиме пропорційно, що може викликати необхідність проводити процес осадження функціоналізуючої речовини виключно у вакуумі. Суттєва просторова нелінійність явищ формування локалізованого заряду та електрокінетичного транспорту може дозволити ще на порядок зменшити характерний розмір функціоналізованих областей на поверхні темплату при умові достатнього розвитку методик виготовлення.

Таким чином запропоновано новий підхід до формування електретних темплатів у електрофотографічному процесі та сформовано такий темплат площею 1 см^2 , періодом біля 2 мкм електрофотографічним методом при експозиції плівки нанокompозитного фотопровідника голографією.

Показано, що розташування та симетрія осаджених на поверхню електретного темплату нанокластерів золота, одержаних напиленням у вакуумі, задаються топологією світлового поля голограми, яке використане для формування темплату. Напруженість електричного поля в областях осадження на поверхні темплату складала 120 МВ/м . На поверхню темплату можливе осадження широкого кола органічних та неорганічних сполук у вакуумі, із газової та рідкої фаз.

3.8. Колективні збудження у періодичних наноструктурах метал-діелектрик

Плазмонними називають електромагнітні резонансні явища, пов'язані із колективним збудженням електронів провідності в різних

середовищах. На поверхні масивного металу або в невеликих металевих частинках, розташованих в діелектричному середовищі, електричне поле викликає поляризацію електронів провідності у вигляді зміни густини заряду, що в свою чергу призводить до виникнення внутрішніх електричних полів. Резонансні коливання електричного поля і густини електронів провідності виникають, коли існує зсув по фазі, близький до π . В благородних металах резонанси знаходяться в оптичній області, викликані колективним рухом електронів провідності і часто називаються плазмон-поляритонами. В напівпровідниках виникають екситон-поляритони.

Резонансні явища в метал-діелектричних структурах суттєво залежать від граничних умов. Резонансна взаємодія дифрагованих електромагнітних хвиль із локальними електричними полями колективних коливань електронів провідності може привести до таких явищ як відкриття каналів дифракції в підкладку та повітря або плазмонно-хвилеводних мод.

Опис плазмонних збуджень [33] є досить складною задачею з огляду на декілька факторів. Для опису плазмонів звичайно використовують рівняння електродинаміки та кінетичні рівняння, які описують процеси затухання плазмонних збуджень. Об'єктна прив'язка відбувається при формулюванні граничних умов та описі поляризованості середовища. Важливим моментом є спосіб опису самодії електричного поля: електричне поле поляризує частинки (або середовище), що призводить до виникнення нових електричних полів. Структура частинок може бути суттєво неоднорідною і викликати поля, неоднорідні в масштабі задачі, які важко описувати. В таких умовах поляризованість системи із двох частинок не є сумою поляризованостей. Тобто задача не є адитивною, якщо ми хочемо коректно врахувати взаємодію частинок. Для опису систем частинок часто використовують ефективну сприйнятливість середовища [33].

3.9. Формування періодичних наноструктур на поверхні електростатичного темплату

Фотонні кристали та плазмон-поляритонні структури притягують увагу своїми можливостями організувати резонансну електромагнітну взаємодію між кількома внутрішніми резонансними електронними підсистемами із різною фізико-хімічною природою, які є складовими штучно виготовленого об'єкта. Плазмонні структури є нерадіаційними, але здатні накопичувати енергію і створювати локальні електричні поля надзвичайно великої напруженості. Періодичні діелектричні структури дозволяють формувати просторово організовані радіаційні моди та пригнічувати радіаційні переходи в окремих молекулах або наночастинках. Маніпуляція типом симетрії періодичних структур, граничними умовами для резонуючих хвиль та матеріальними параметрами середовищ дозволяє синтезувати широкий клас ефектів [33,35].

Найбільш істотним є наступні:

- Підсилення випромінювання на десять і більше порядків, що дає можливість спостерігати окремі молекули та наночастинки, а не їх статистичні ансамблі [35].
- Довжина хвилі плазмонів, які генеруються оптичним збудженням, в певних умовах може відповідати вільним електромагнітним хвилям рентгенівського діапазону і дозволяє проводити ближньопольову візуалізацію із роздільною здатністю порядку нанометрів [35].
- Підвищення густини енергії в умовах резонансу в областях із значною напруженістю локального електричного поля суттєво знижує пороги спостереження нелінійних явищ [162,163].

- Створення метаматеріалів із аномальним розповсюдженням електромагнітних полів всупереч звичним законам класичної оптики [164-166].

Реалізація цих проектів може суттєво вплинути на сучасний стан техніки, просунути оптичні методи дослідження у нанометровий діапазон та створити якісно нові підходи для розвитку інформаційних технологій, якісно нових медичних приладів та сенсорів. Однією із проблем на шляху до реалізації цих проектів є створення доступної технології виготовлення періодичних та квазіперіодичних одно-, двох- та трьох-вимірних структур метал-діелектрик, наночастинки-діелектрик, метал-напівпровідник.

Наноструктуровані поверхневі шари, організовані за допомогою темплатів, є двовимірними періодичними структурами у вигляді острівцевих структур з металів, напівпровідників, нанокластерів різноманітної природи на діелектричній поверхні із періодичним рельєфом [167]. Симетрія та період структур задаються топологією оптичного поля, яким експонують темплат [15]. Двовимірне оптичне поле може ефективно формуватися голографічними методами та переноситися на структуру темплату електрофотографічними методами [53,122,123,150,136,168,169] і формувати топологію наноструктур.

Методи виготовлення та дослідження наноструктур. Періодичні структури одержували шляхом напилення шару золота на поверхню електретного темплату методами [15,53,82,136,150,151,156,168,169,170] на основі фотопровідного нанокompозиту полівінілкарбазолу, CdSe та фулерену C₆₀ із показником заломлення 1,5 на довжині хвилі He-Ne лазера. Світлове поле, яким експонують фотопровідник, перетворюється в поверхневий рельєф електрофотографічним методом [15,53,150,166]. Сканування поверхні такої плівки дає розподіл інтенсивності експонуючого світлового поля (рис. 3.12).

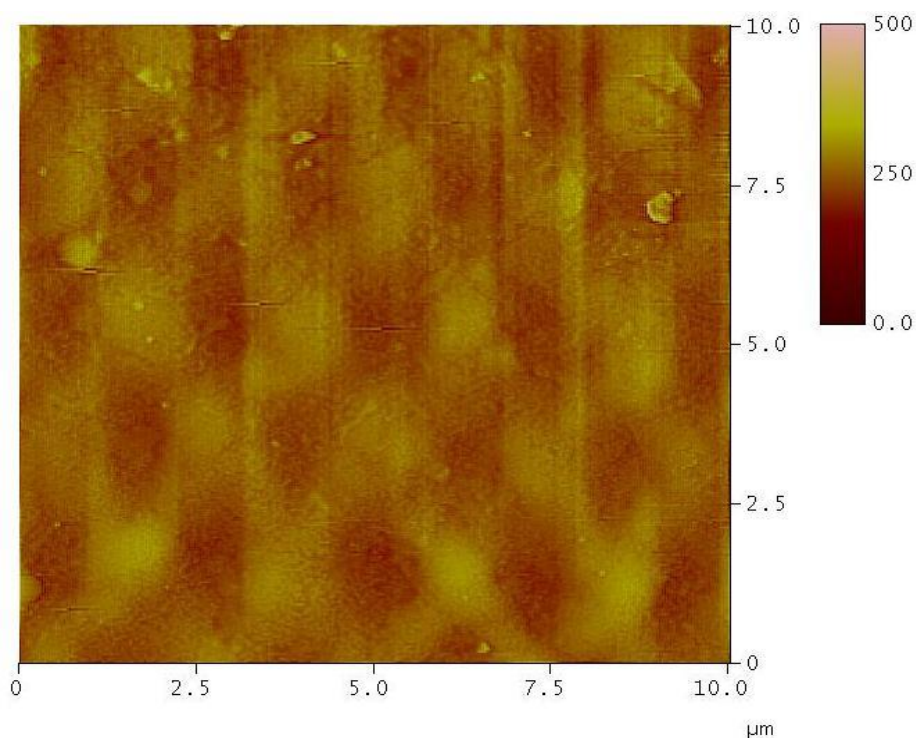


Рис. 3.12. Сканування поверхні плівки, топологія світлового поля, що експонує фотопровідник (скануюча атомно-силова мікроскопія поверхні фотопровідного полімеру) [84]

Резонансні явища досліджували в структурі золотий острівцевий шар товщиною до 150 нм - полімерний шар товщиною 850 нм із двовимірною структурованою поверхнею у вигляді ґратки 500 nm^{-1} - провідний прозорий шар SnO_2 – скляна підкладка.

Дослідження зразків проводили за схемою на просвіт на оптичному мікроскопі Біолам при збільшенні 800. Морфометрію поверхні проводили на скануючому атомно-силовому мікроскопі (АСМ) NanoScope IIIa в періодичному контакті кремнієвим зондом із номінальним радіусом заокруглення вістря 10 нм.

Дослідження кутової залежності коефіцієнтів відбиття s та p поляризованого світла в конфігурації Кречмана виконували методами модуляційно-поляризаційної спектроскопії. Випромінювання He-Ne лазера, пропущене через систему поляризаційних фільтрів та модулятор

поляризації, за допомогою циліндричної призми спрямовували на зразок плівки із боку підкладки під певним кутом [107]. Дзеркально відбите випромінювання реєстрували фотоприймачем за допомогою синхронно-фазового детектора на частоті модуляції. Порухення повного внутрішнього відбиття в таких умовах спостереження інтерпретується як резонансне поверхнєве збудження [107].

Результати дослідження морфології поверхні одержаних острівцевих поверхневих структур наведені на рис. 3.13.

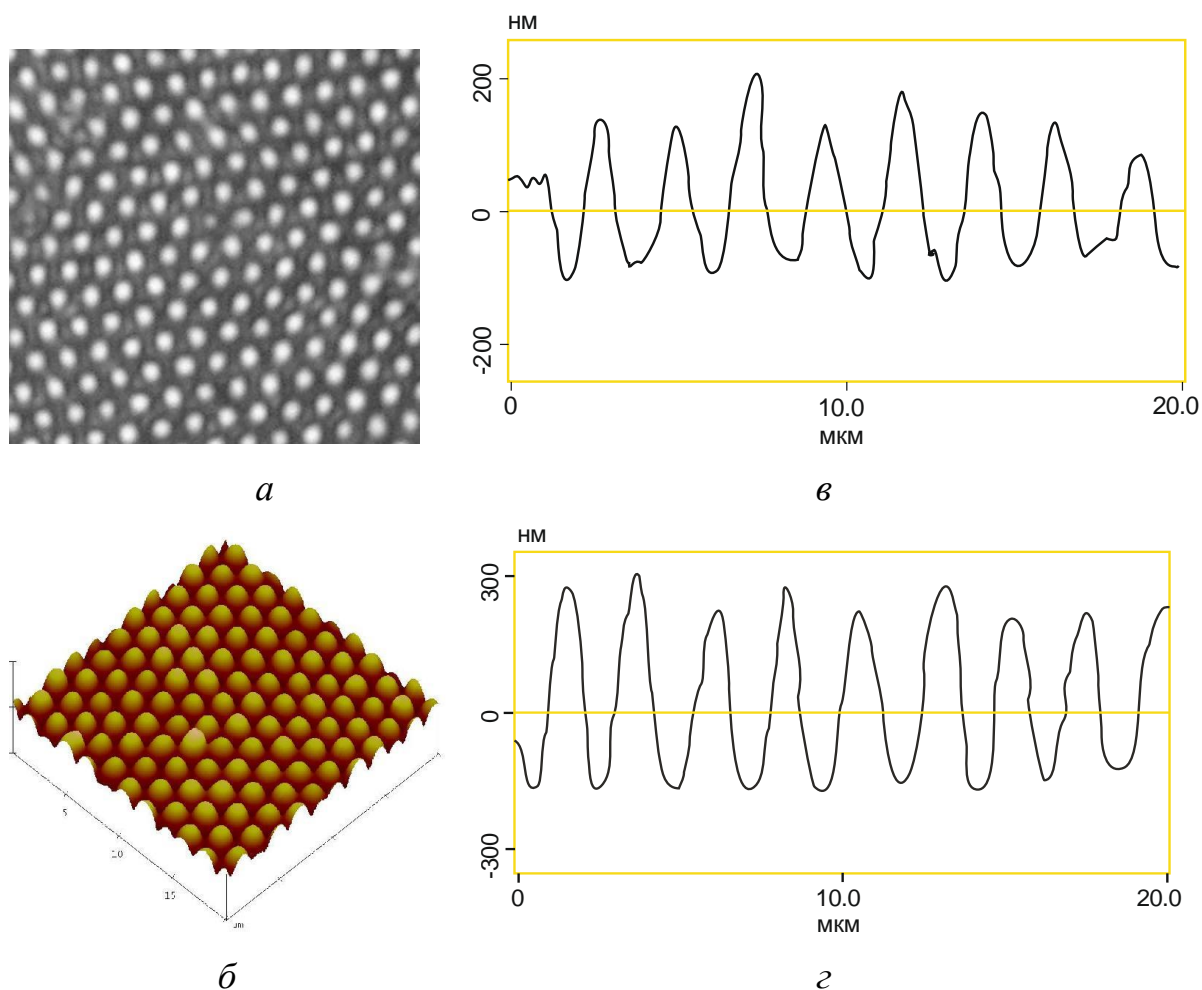


Рис. 3.13. Селективна конденсація золота на поверхні електретного темплата [84]: *a* – двовимірна періодична структура золотих острівців (оптична мікроскопія на просвічування, період близько 2 мкм), *б* – атомно-силова морфометрія метал-діелектричної структури, *в* – профілограма початкової поверхні темплата, *г* – профілограма поверхні після селективної конденсації золота

Поверхня темплату являє собою двовимірну періодичну структуру із гексагональною ґраткою і вигляді рельєфу висотою біля 200 нм, рис. 3.13, *в*. Конденсація золота на полімерну плівку висотою до 150 нм відбувається селективно на гребнях рельєфу темплату. В результаті формується двовимірний гексагональний періодичний метал-діелектричний структура рис. 3.13, *а, б, г* із складною морфологією. Проявлення хвилеводних та плазмонних резонансів спостерігаються при збудженні в умовах повного внутрішнього відбиття, наприклад за конфігурацією Кречмана.

Дослідження спектрально - кутових залежностей порушення повного внутрішнього відбиття у виготовлених темплатним методом періодичних 2D структурах виявило ряд резонансів і дозволяє оцінити дисперсійні залежності поверхневих збуджень (рис. 3.14). Результати рис. 3.14, *б* можна інтерпретувати як спостереження заборонених зон для розповсюдження електромагнітної хвилі в двовимірній періодичній діелектричній структурі. При зміні кута падіння світла на зразок змінюється проекція хвильового вектора 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 нашому експерименті можуть існувати численні резонанси, що відповідають розповсюдженню збуджень в різних напрямках.

Інтерпретація резонансів (рис. 3.14) проводилась на основі співставлення результатів моделювання структур із топологією рис. 3.13 та оцінок дисперсійних залежностей рис. 3.14. Такий підхід показав відмінну відповідність для одновимірних метал-діелектричних структур, змодельованих методом матриці розсіяння [45,46,171] дозволив виявити плазмонно-хвилеводні моди. Моделювання структур із морфологією рис.

3.12 методами [46,171] ускладнюється використанням процедури розділення змінних, оскільки підхід розроблений для планарних структур. Можливо перехід до криволінійних координат дозволить аналітично вирішити цю проблему.

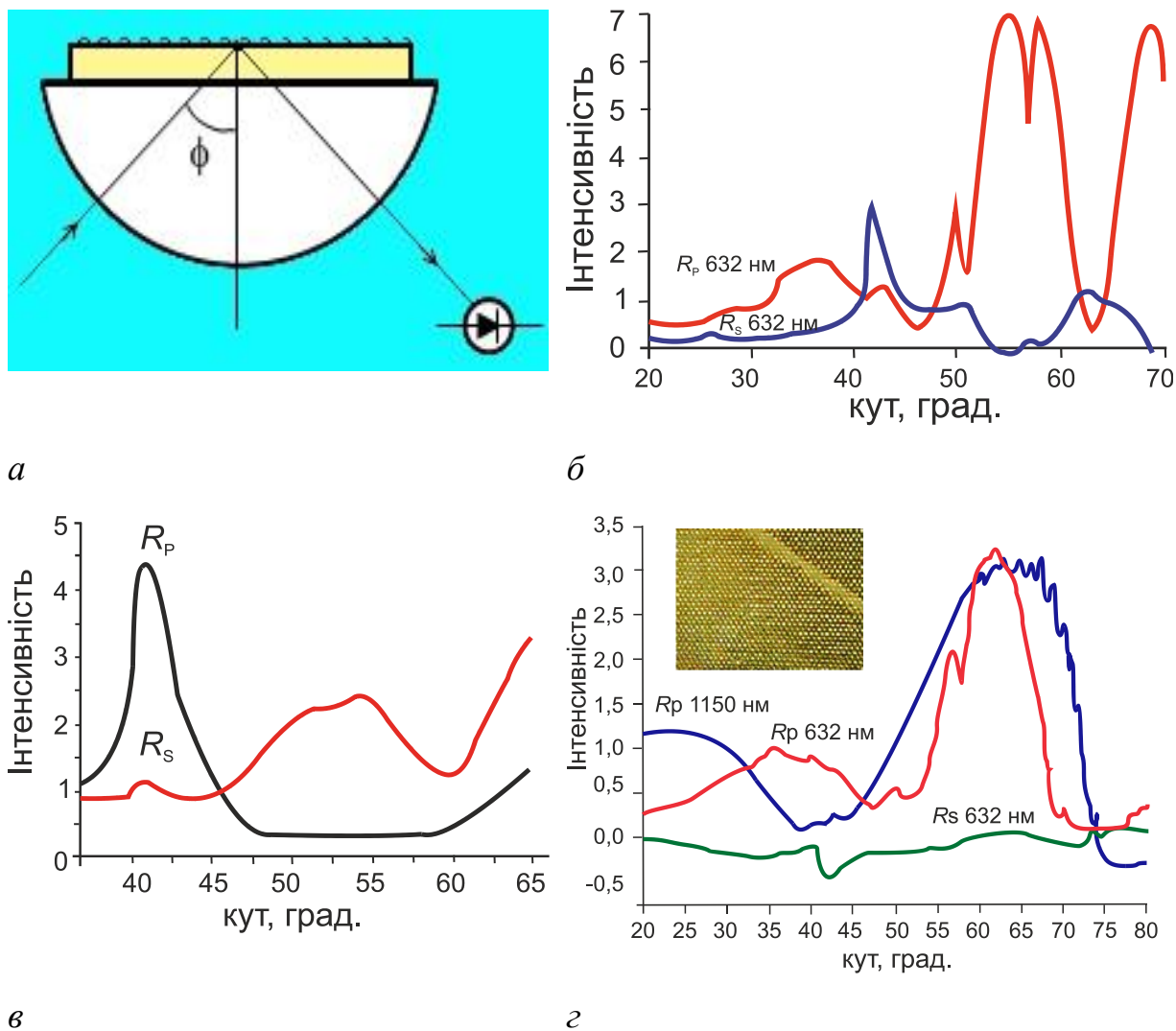


Рис. 3.14. Кутові залежності інтенсивності відбитого світла, виміряні за конфігурацією Кречмана при збудженні випромінюванням He-Ne лазера [84]: *a* – схема вимірювання, *б* – відбиття для періодичної діелектричної структури (рис. 2.6), *в* – для метал-діелектричної періодичної острівцевої структури (рис. 2.6, *г*), *г* – в метал-діелектричній двовимірній структурі із штучним дефектом (смуга у правому верхньому куті зображення поверхні)

Збудження широкого спектру плазмонних та хвилеводних мод спостерігається на впорядкованих золотих острівцевих періодичних структурах (рис. 3.14, *в*). Типова ширина плазмонного резонансу на поверхні гладкої плівки золота становить 2-5° при спостереженні на довжині хвилі 632 нм [107]. Наведені на рис. 3.14, *в* кутові залежності інтенсивності відбитого світла свідчать про існування численних резонансів, що перекриваються між собою, утворюючи широку смугу поверхневих збуджень в діапазоні 47-65°. Пов'язати це можна із полегшенням умов узгодження хвилевих векторів електромагнітної хвилі та плазмонів на періодично структурованій поверхні за рахунок Бреґівського відбиття. Для поверхневих складових квазіімпульса фотона та плазмону виконується закон збереження квазіімпульсу у вигляді [33,35]:

$$k_{\text{фотон}} \parallel = k_{\parallel} + Nq,$$

де $k_{\text{фотон}} \parallel$ – поверхнева складова квазіімпульсу фотону, k_{\parallel} – поверхнева складова квазіімпульсу плазмону, 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 хвилевими векторами, але умови резонансу для системи в цілому зберігаються в широкому діапазоні хвилевих векторів, на відміну від резонансу в тонкій гладкій плівці золота [45,107]. Виготовлений об'єкт являє собою двовимірну плазмон-поляритонну структуру із гексагональною ґраткою. Дефекти подібних структур обмежують розповсюдження резонансних мод для певних хвилевих векторів. За відповідних умов збудження широка полоса резонансів рис. 3.14, *в* не буде спостерігатися через розсіяння деяких збуджень на дефекті.

Для двовимірної поверхневої структури золотих острівців із лінійним дефектом (рис. 3.14, *г*) спостерігаються дві структуровані смуги збуджень в області кутів 45-53° та 67-78° для p -поляризованого світла на довжині

хвилі 632 нм (рис. 3.14, з), тоді як на бездефектній ділянці область резонансу становить $47-65^\circ$ (рис. 3.14, в). Як і у випадку бездефектної структури, резонанс для *s*-поляризованого світла не виявляється. Аналогічний характер збудження тієї ж структури спостерігається для випромінювання 1150 нм. Дефект у вигляді механічно нанесеної риски шириною 3 періоди ґратки у правому верхньому куті зображення поверхні на рис. 3.14, з не обмежує розповсюдження хвиль, паралельних до його вісі, тоді як збудження із іншими напрямками розсіюються на такому великому дефекті упорядкованої структури. Таким чином продемонстровано суттєвий вплив порушення періодичності у вигляді штучного дефекту на резонансне поглинання у виготовлених темплатним методом періодичних метал-діелектричних структурах.

Висновки до розділу 3

Вперше запропоновано новий підхід до формування електретних темплатів у електрофотографічному процесі та сформовано такий темплат площею $\sim 1 \text{ см}^2$ із періодом біля 2 мкм електрофотографічним методом при експозиції плівки нанокмпозитного фотопровідника голограмою.

Експериментально показано, що розташування та симетрія осаджених на поверхню електретного темплату нанокластерів золота, одержаних напиленням у вакуумі, задаються топологією світлового поля голограми, яке було використане для формування темплату.

Запропонований механізм самовпорядкування під час термічного напилення в вакуумі на поверхню темплату, що полягає у русі адсорбованих на поверхні атомів або кластерів в локальному електричному полі поблизу поверхні та їх конденсації на поверхні плівки із утворенням твердої фази. Напруженість електричного поля в областях осадження на поверхні темплату оцінено у 120 МВ/м.

На поверхню описаного електретного темплату можливе осадження надзвичайно 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.

Просторовий період структур, які виготовляються таким темплатним методом обмежується просторовим розподілом інтенсивності в світловому полі, а розміри і структура окремих елементів визначаються процесами самоорганізації.

Темплатним методом експериментально виготовлені поверхневі діелектричні та метал-діелектричні періодичні структури із характерним періодом біля 2 мкм. Продемонстровано, що спектри їх поглинання, виміряні методом модуляційної спектрополяриметрії, мають ознаки, характерні для фотонних кристалів.

Експериментально продемонстровано, що високоефективні нанокондитні середовища на основі сполук карбазолу для електретного темплату можуть бути виготовлені методом спільної конденсації у вакуумі. Розроблені методи їх автоматизованого контролю при виготовленні.

Двовимірні періодичні діелектричні та плазмон-поляритонні структури при збудженні випромінюванням 632 нм в умовах повного внутрішнього відбиття виявляють резонанси, характерні для фотонно-кристалічних та плазмон-поляритонних 2D структур.

Порушення в періодичності метал-діелектричних структур шляхом створення штучних лінійних дефектів суттєво впливає на резонансне поглинання в певних напрямках розповсюдження електромагнітних хвиль.

РОЗДІЛ 4

ЕФЕКТИ ПРОСТОРОВО-СЕЛЕКТИВНОГО ФАЗОУТВОРЕННЯ ПІД ЧАС КОНДЕНСАЦІЇ ЗОЛОТА НА ВІЛЬНІЙ ПОВЕРХНІ ЕЛЕКТРЕТНОГО ТЕМПЛАТУ

4.1. Виготовлення фотопровідних нанокompозитів та поверхневих наноструктур спільною конденсацією у вакуумі

Розвиток фотоніки, оптоелектроніки та сенсорики вимагають створення нових матеріалів та методів організації їх структури та взаємодій в нанометровому масштабі. Процеси самоорганізації молекулярних сполук під час формування молекулярно координованих комплексів мають вирішальне значення для синтезу фотопровідних, електрофотографічних матеріалів, сонячних перетворювачів [61,172,173] та моделювання живих систем.

Темплати є одним із видів технологічних інструментів для цілеспрямованого керування процесами самоорганізації. Як було зазначено вище, темплатом є функціонально організований у просторі мікроінструмент для спрямування у просторі та часі фізико-хімічних процесів самоорганізації нанооб'єктів на його поверхні за рахунок ближньопольової взаємодії [15,16]. Сильне, просторово організоване електростатичне поле темплату впливає на процеси кінетичного та дифузійного транспорту речовини, сорбції, зародкоутворення, фазоутворення, хімічні реакції, транспорт заряджених носіїв заряду та симетрію процесів [174].

Ефективним та технологічно привабливим способом виготовлення електростатичних темплатів є електрофотографічний метод [84,146] а середовищем для формування полів заданої топології є плівки на основі

полівінікарбазолу (ПВК), доповані акцепторними органічними та неорганічними напівпровідниковими сполуками та золотом що виготовлені осадженням з газової фази.

ПВК є високоефективним фотопровідним полімером, що широко використовується в електрофотографії, зокрема в технології сучасних лазерних принтерів. Переважна більшість даних щодо чутливих до структурно-хімічної будови властивостей молекулярних фотопровідних напівпровідників одержано на плівках, виготовлених синтезом із розчинів [61,128,175]. Газофазні методи виготовлення тонкопліткових електрофотографічних реєструючих середовищ у порівнянні з рідинними дозволяють використати інші чинники для молекулярної організації таких нанокompatитів та інші технологічні фактори впливу на властивості таких матеріалів [175,176]. Газофазне осадження надає технологічний інструмент для формування чітких меж в гетероструктурах та для створення об'ємних гетеропереходів із вбудованим локальним полем, які можуть бути використані, наприклад, для синтезу сонячних перетворювачів [177] та в сенсоріці [156]. Комбінація провідних властивостей ПВК з іншими матеріалами робить їх привабливими багатофункціональними системами з великими можливостями [57-59,61,62,65,67,68,72,82,178,179], що можуть бути використані для електрофотографії у якості сенсорів та в темплатних технологіях [84].

В роботі досліджуються плівки, виготовлені на основі полівінікарбазолу (ПВК), допованого акцепторними органічними та неорганічними напівпровідниковими сполуками та золотом в газофазних процесах. Передбачається, що доповнення ПВК донорно- акцепторними сполуками, зокрема CdSe, призводить до збільшення значень фотоіндукованого заряду.

Методика газофазного синтезу композитів ПВК. Плівки нанокompatитів були отримані шляхом переведення в газову фазу у вакуумі з декількох

джерел і спільного осадження компонентів. Компоненти плівок ПВК осаджували шляхом часткового термічного розкладання у вакуумі порошку полімеру ПВК (сер.мол. маса 10 000), переносу продуктів у молекулярному пучку на відстань 15 см та конденсації на підкладці. В окремих експериментах додаткове осадження плівок супроводжувалось впливом на пари електронного пучка енергією 0,7-1 KeV густиною струму 1-3 мА/см².

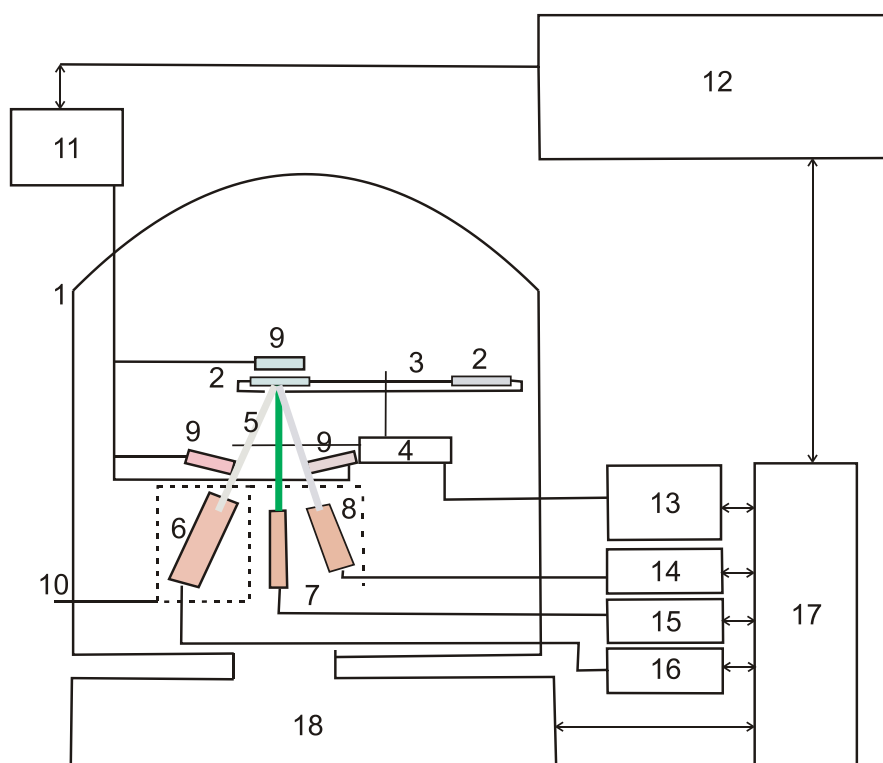


Рис. 4.1. Схема установки на базі ВУП-5М для нанесення багатокomпонентних плівок, нанокomпозитів та гетероструктур осадженням із газової фази [84]: 1 – вакуумна камера, 2 – підкладка, 3 – система транспортування підкладки із приводом 4, 5 – рухомі екрани, 6, 7, 8 - випаровувачі, 9 – резонаторні кварцові датчики, 10 – світловоди, 11 – теплові екрани випаровувачів, 12 – контролер кварцових датчиків, 13– датчик тиску іонізаційного типу, 14 – АЦП, ЦАП, 15 – дифракційний мініспектрометр, 16- контролер системи транспортування, 17,18,19– контролери випаровувачів, 20 – керуючий комп'ютер, 21 – система відкачки установки ВУП-5М

Акцептори CdSe та тринітрофлуоренон (ТНФ) сублімували з вольфрамового випарника безпосереднього розжарювання у вакуумі. Тиск залишкових газів становив $3 \cdot 10^{-2}$ Па. Випаровування більшості полярних органічних молекулярних сполук супроводжується поляризацією органічного напівпровідника. У локальних електричних полях, що виникають в результаті поляризації, робота виходу полярних молекул може змінюватися в досить широких межах. Це призводить до нестабільного молекулярного пучку при постійній температурі субліматора, що створює проблеми для одержання багатокомпонентних композитів заданого складу [158]. Тому для відтворюваності плівок із заданим розподілом компонентів по товщині плівки та гетероструктур була використана система автоматичного регулювання процесу вирощування плівок.

Контроль процесів синтезу. Вирощування плівок проводили за допомогою модифікованої вакуумної установки ВУП-5М (Україна) під управлінням оригінальної комп'ютеризованої системи керування [83]. На рис. 4.1 наведена схема установки для нанесення багатокомпонентних плівок, нанокompозитів та гетероструктур осадженням із газової фази. Функціональна схема керування технологічним процесом осадження з кількох джерел наведена на рис. 2.2 (Розділ II, додаток II).

Необхідний профіль концентрації компонентів по товщині плівки композиту та кінетика росту задавалися як цільові функції. Програмування комплексу виконане мовою LabVIEW.

Використання резонаторних кварцових датчиків-свідків маси для точного керування інтенсивністю молекулярних пучків потребує врахування коефіцієнтів прилипання молекул кожного з компонентів та їхньої температурної залежності [180,181], які при необхідності визначаються в окремих технологічних експериментах.

Ідентифікація форм карбазолу за інфрачервоними спектрами. З метою дослідження особливостей будови одержаних осадженням із газової фази

плівок були виміряні ІЧ спектри плівок (рис. 4.2), що містять карбазол та порошок полі-N-вінілкарбазол (ПВК) та моно-N-вінілкарбазол (МВК) [136]. Речовини наносилися на підкладки із кремнію марки КДБ, покриті плівкою золота товщиною близько 20 нм, термічно напиленого у вакуумі. Плівки ПВК товщиною близько 300 нм отримували з газової фази шляхом часткового термічного розкладення у вакуумі порошку полімера ПВК (сер. мол. маса 10 000), переносу продуктів в молекулярному пучку в камері і конденсації на підкладці (позначені ТПВК). Додатково було виготовлено плівки ПВК, процес осадження яких супроводжувався додатковим впливом на пари електронним пучком (позначені ІПВК). Отримані з газової фази у вакуумі плівки, що містять карбазол порівнювали з осадами із вихідного ПВК і МВК, нанесеними у вигляді тонкорозмеленого порошку на ті ж підкладки у звичайних умовах.

Вимірювання спектрів поглинання робили у відбитому від підкладок з об'єктом пучка у проточній кюветі в атмосфері осушеного азоту. Спектри реєструвалися в діапазоні $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ із часом накопичення 30-60 с.

Спектри поглинання в діапазонах $2700\text{-}3600\text{ см}^{-1}$ і $1700\text{-}500\text{ см}^{-1}$ представлені на рис. 4.2-4.3.

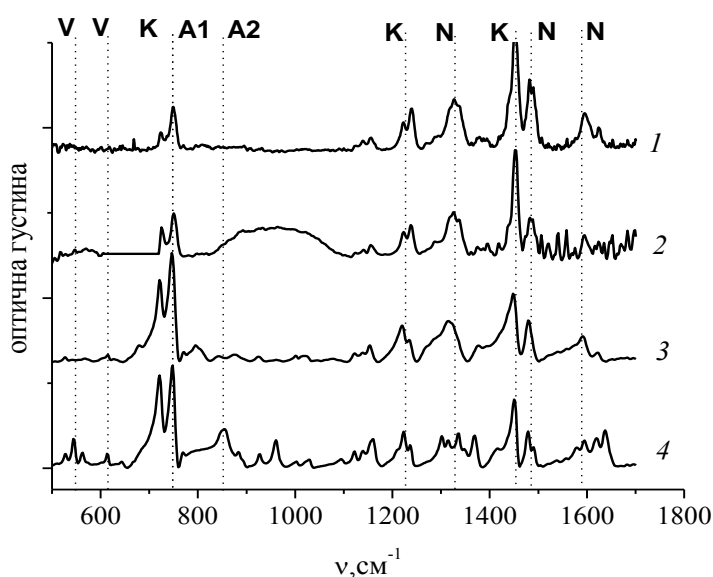


Рис. 4.2. Спектри ІЧ поглинання в діапазоні $1700\text{-}500\text{ см}^{-1}$ [84]: 1 – ТПВК, 2 – ІПВК, 3 – ПВК, 4 – МВК

У спектрах всіх об'єктів можна виділити [63,182,183] характеристичну для карбазолу область 650-1650 cm^{-1} (рис. 4.3) з інтенсивними коливаннями (коливання К) 722 cm^{-1} (деформаційні коливання ароматичного кільця), 1220 cm^{-1} (плоскі коливання груп СН ароматичного кільця), 1230 cm^{-1} (СN коливання), 1450 cm^{-1} (несиметричні коливання карбазолу).

У спектрах також є смуги середньої інтенсивності 744, 700-750, 2900-3000 cm^{-1} (група А1), які можна віднести до коливань СН груп вуглеводнів алканового ряду, 530-640 cm^{-1} (коливання V (коливання олефінових і вінілових груп)) і 3390-3180 cm^{-1} , 1480-1580 cm^{-1} , 1300-1350 cm^{-1} (коливання N (коливання NH груп у різному валентному оточенні)).

Коливання в плівках ТПВК і ППВК 530-640 cm^{-1} відсутні, тоді як вони яскраво проявляються в зразку МВК і слабше в ПВК, що свідчить про наявність вінілових груп. Смуги 850-1074 cm^{-1} (коливання А2) 3-3' (коливання олефінових груп) слабо проявляються в ТРVСа і мають відносно високу інтенсивність для МВК. Інтенсивність коливань N мінімальна в РVСа. В області несиметричних коливань ароматичних груп (850-950 cm^{-1} , 1095 cm^{-1} , 1369 cm^{-1} , 1599-1700 cm^{-1}) є відмінності в спектрах МВК і ПВК, що свідчать про значно більше демпфіювання таких коливань, так само і в плівках ТПВК і ППВК.

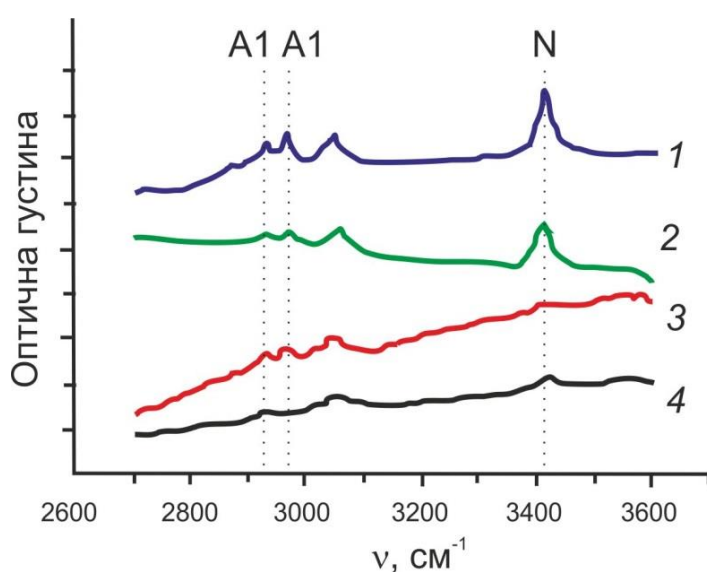


Рис. 4.3. Спектри ІЧ поглинання в діапазоні 2700-3600 cm^{-1} [136]: 1 – ТПВК, 2 – ППВК, 3 – ПВК, 4 – МВК

Відносна інтенсивність смуг, нормованих на інтенсивність смуг групи К, наведена в табл. 4.1, дозволяє співставити молярну долю різних структурно-хімічних фрагментів по відношенню до карбазолу. Таким чином:

- вінілові групи присутні як в МВК так і в невеликій концентрації у ПВК, і відсутні в продуктах газофазного осадження;
- несиметричні коливання карбазольних ядер у більшому ступені проявляються в МВК, що свідчить про більшу взаємодію карбазольних груп в твердотільних ПВК і плівках ТПВК, ІПВК що призводить до демпфювання;
- відносна інтенсивність коливань полімерного каркасу на основі алканів свідчить про дещо меншу олігомерність продукту газофазного осадження ТРВК порівняно з ІПВК і ПВК;
- у вихідному ПВК концентрація груп NH та NH₂ незначна і помітно більша в продуктах ТПВК, ІПВК.

Таблиця 4.1.

Відносна інтенсивність смуг, нормованих на інтенсивність смуг групи карбазолів (К) для кожної плівки

Група коливань	ПВК	МВК	ТПВК	ІПВК
К(карбазоли)	1	1	1	1
V(вініли)	0,044	0,375	0	0
A1+A2(алкіли)	1,06	1,362	1,37	1,56
N (NH та NH ₂ групи)	0,746	0,48	3,6	2,75

Отже, в результаті газофазного осадження олігомерність продуктів карбазолу зменшується, а в твердотільних осадах накопичуються продукти часткового розкладу карбазолу, що містять групи NH та NH₂. Ці процеси більш яскраво проявляються в результаті опромінення електронним променем з енергією 0,7-1 KeV густиною струму 1-3 мА/см².

Молекулярні розчини та композити ПВК із сильними акцепторами.

Одержані плівки нанокompозитів із сильними акцепторами тринітрофлуореноном. В спектрах поглинання нанокompозитів рис. 4.4 присутні смуги поглинання, які можуть бути віднесені до комплексів із переносом заряду. Формування КПЗ у композитах ПВК також спостерігалось нами у [184] як результат неадитивності спектрів люмінесценції окремих компонентів. Більша ширина смуг КПЗ в композитах рис. 4.4 у порівнянні із плівками, одержаними з розчинів [61,84,128,175] може бути пов'язана з більшою розупорядкованістю плівок та відповідно більшим розкидом значень енергії кулонівської взаємодії поляризованих станів молекулярного композиту з екрануючим оточенням.

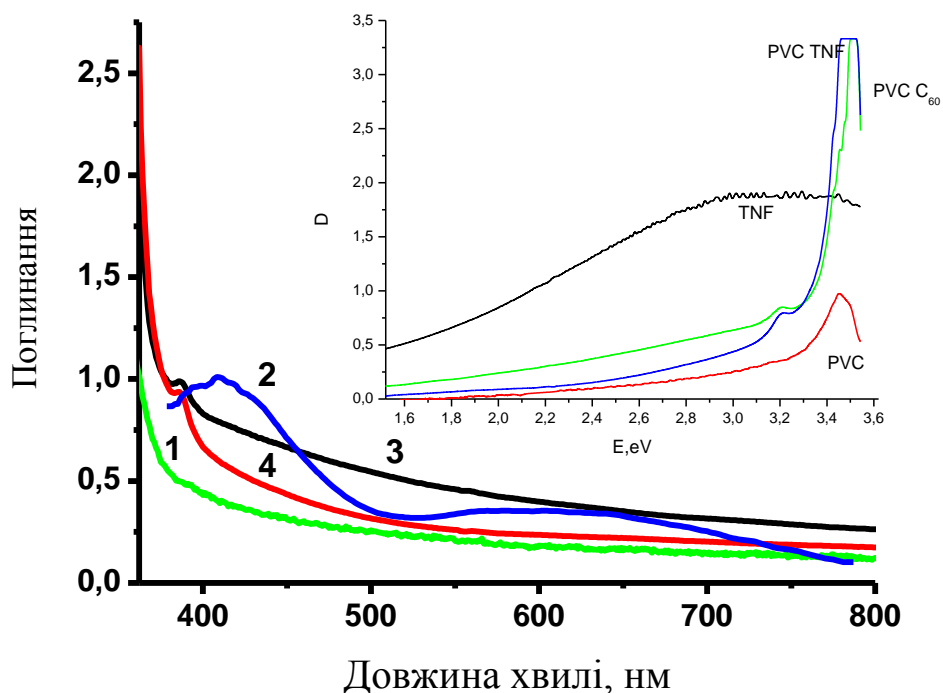


Рис. 4.4. Спектри поглинання нанокompозитів ПВК з акцепторами [83]: 1 – ПВК, 2 – композит ПВК-CdSe 15% мас., 3 – композит ПВК 11 мас.%, 4 – композит ПВК-ТНФ 15% мас

Виготовлення гетероструктури на основі ПВК. Плівки гетероструктури CdSe-ПВК одержували одночасним осадженням у вакуумі, шляхом

термічного випаровування, з двох джерел методом пошарового нашарування на підкладках, що рухалися обернено. При напиленні використовувались різні типи підкладок: скляні, ІТО, Si, KBr та скляні із шаром золота.

Схема гетероструктури CdSe-ПВК і структура плівки нанокompозиту CdSe-ПВК приведена на рис 4.6. Гетероструктура CdSe-ПВК складається з декількох шарів. Часова залежність процесу вирощування нанокompозиту CdSe-ПВК контролювалася програмно. Спочатку вирощували шар ПВК, потім відбувалося одночасне осадження CdSe і ПВК. При $t = 770$ с швидкість випаровування CdSe була збільшена для того, щоб створити градієнтну структуру CdSe-ПВК. Потім випаровування ПВК було припинено і структура була закрита зверху тонким шаром CdSe. Таким чином виготовлено об'ємний гетероперехід CdSe-ПВК (рис. 4.5).

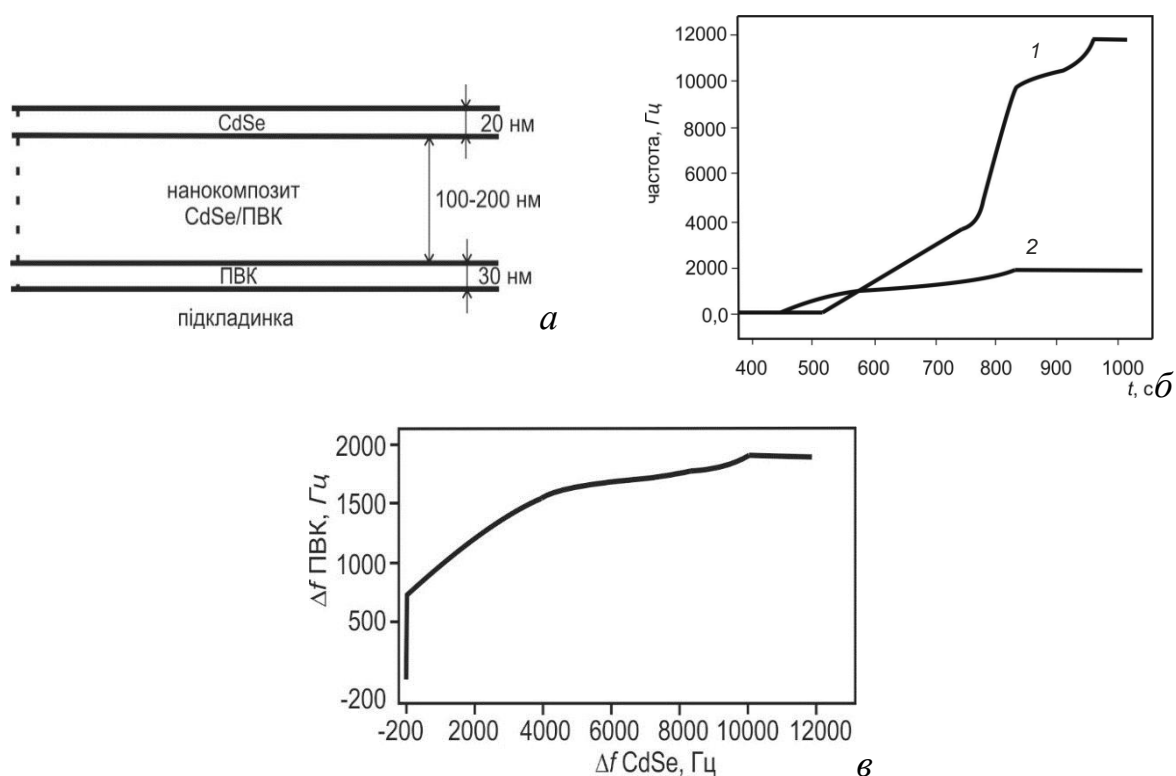


Рис. 4.5. Схема гетероструктури плівки на основі нанокompозиту (а) – CdSe-ПВК, б – зміна частоти кварцових датчиків маси в процесі вирощування гетероструктури CdSe-ПВК: 1 – CdSe; 2 – ПВК; в – параметрична залежність частоти резонаторних кварцових датчиків, пропорційної масі двох компонентів у процесі вирощування гетероструктури CdSe/ПВК

Композити ПВК із золотом. Плівки нанокompозитів золото-ПВК виготовляли одночасною конденсацією з газової фази. Золото випаровували терморезистивним методом з танталового човника. Підготовку зразків для дослідження методом просвічуючої електронної мікроскопії проводили шляхом конденсації нанокompозиту на свідки з кристалів KBr із наступним відшаруванням вільної плівки у водному розчині за стандартною методикою [185]. Нанокластерна структура композитної плівки золото-ПВК 24% мас. металу, товщиною біля 40 нм, досліджена методом просвічуючої електронної мікроскопії за допомогою мікроскопу JEM-1230 (фірма JEOL, Японія) з роздільною здатністю 0,5 нм., наведена на рис. 4.6, *a*.

Нанокластери мають форму, близьку до сферичної із розміром середньостатистичного нанокластера золота біля 5 нм. Розподіл золотих нанокластерів за розмірами рис. 4.6, *б*, топологію просторового розташування агрегатів із золотих нанокластерів (рис. 4.6, *в*) та функцію розподілу відстаней в цих агрегатах (рис. 4.6, *г*) визначали за допомогою чисельного Фур'є- та кореляційного- аналізу фрагментів вихідного зображення [151,184,186]. Розподіл золотих нанокластерів за розмірами має поріг біля 2 нм, що добре відповідає розміру критичного зародка золота, що утворюється в полімерній матриці за механізмом пара-рідина-кристал [187]. Аналіз розподілу оптичної густини на ТЕМ- зображеннях свідчить про те, що агрегація золотих нанокластерів є суттєвою особливістю композитної плівки Au/PVCA. Відстань між нанокластерами в агрегатах лежить в інтервалі 2-5 нм з найімовірнішим значенням 4 нм, тобто менше розміру середньостатистичного нанокластеру.

Відстані більше радіуса кореляції, що складає 10 нм, слід віднести до міжагрегатних. Агрегати суттєво анізотропні, мають еліпсоподібну форму із більшою напіввіссю в напрямі росту плівки (висота агрегатів досягає 40 нм, тоді як латеральні розміри характеризуються радіусом кореляції 10 нм), як це видно з рис. 4.6, *в*. Нанокластери мають форму,

близьку до сферичної із розміром середньостатистичного нанокластера золота біля 5 нм. Розподіл золотих нанокластерів за розмірами рис. 4.6, б, топологію просторового розташування агрегатів із золотих нанокластерів (рис. 4.6, в) та функцію розподілу відстаней в цих агрегатах (рис. 4.6, з) визначали за допомогою чисельного Фур'є- та кореляційного- аналізу фрагментів вихідного зображення [151,184,186].

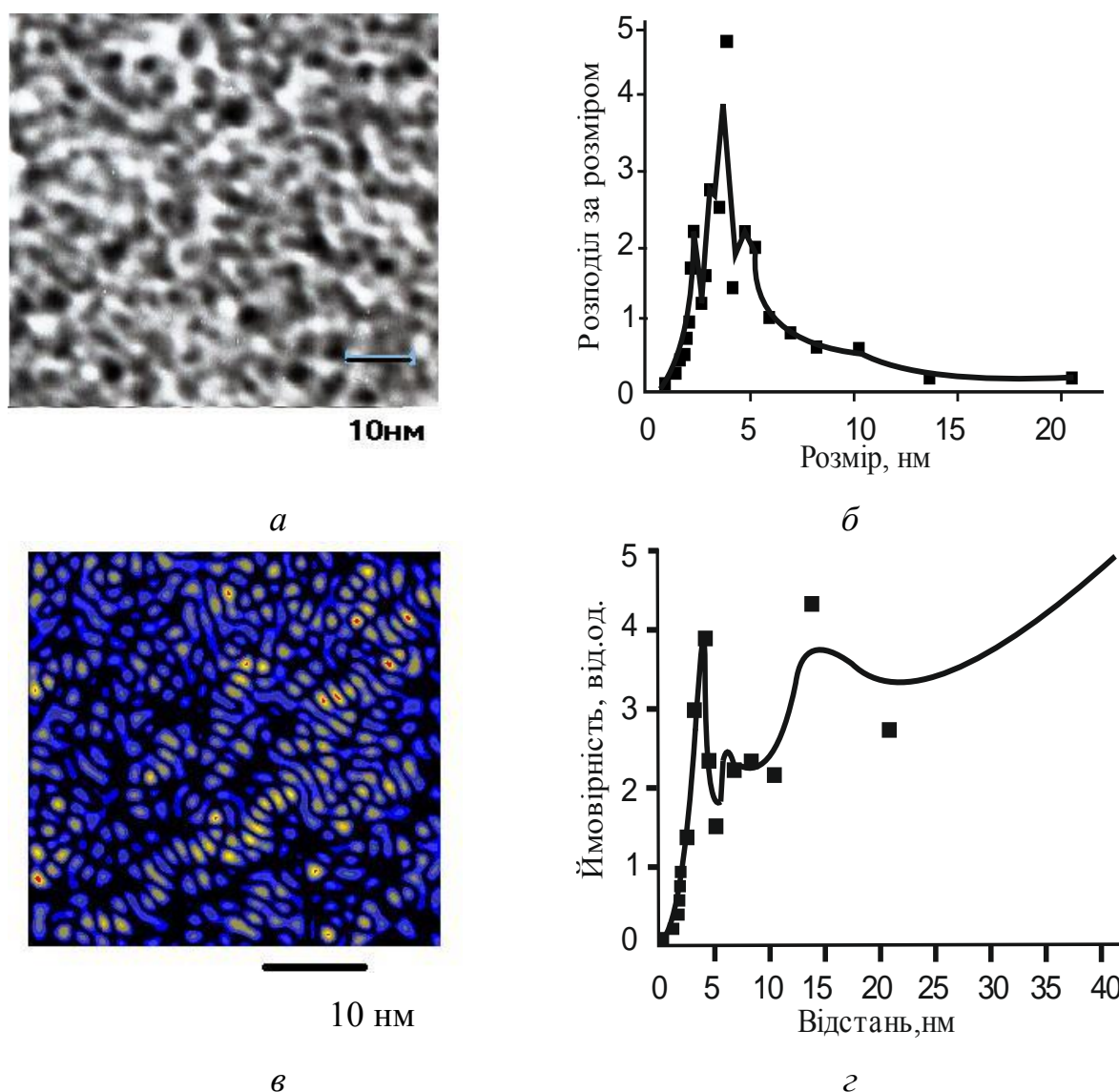


Рис. 4.6. Нанокластерна структура композитної плівки золото-ПВК 24% мас. металу: *а* – просвічуюча електронна мікроскопія, *б* – розподіл золотих нанокластерів за розмірами, *в* – топологія просторового розташування агрегатів із золотих нанокластерів (у кольоровому варіанті – колір передає кількість нанокластерів в агрегаті), *з* – функція розподілу відстаней в цих агрегатах

Розподіл золотих нанокластерів за розмірами має поріг біля 2 нм, що добре відповідає розміру критичного зародка золота, що утворюється в полімерній матриці за механізмом пар-рідина-кристал [187]. Аналіз розподілу оптичної густини на ТЕМ- зображеннях 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, тобто менше розміру середньостатистичного нанокластеру. Відстані більше радіуса кореляції, що складає 10 нм, слід віднести до міжагрегатних. Агрегати суттєво анізотропні, мають еліпсоподібну форму із більшою напіввіссю в напрямі росту плівки (висота агрегатів досягає 40 нм, тоді як латеральні розміри характеризуються радіусом кореляції 10 нм), як це видно з рис. 4.6, в.

Агрегація нанокластерів золота проявляється в оптичних спектрах поглинання, одержаних безпосередньо в процесі росу плівок. Еволюція спектра поглинання в області плазмонного резонансу під час росту композитної плівки золото-ПВК представлена на рис. 4.7.

Для золотих нанокластерних плівок в діелектричній матриці характерно проявлення анізотропних коливань локальних плазмонів, положення яких визначається формою кластерів, поляризованістю матриці та міжкластерною взаємодією [151,188]. Для латерально орієнтованих нанокластерів характерний зсув у синю область по відношенню до плазмонних коливань золотого сфероїда. Нормально орієнтовані локальні плазмони проявляються у червоному зсуві. Слабка взаємодія між нанокластерами призводить до уширення спектру [188]. З рис. 4.7 видно, що в плівках нанокластерного композиту із товщиною 10-15 нм переважають латерально орієнтовані кластери, тоді як із збільшенням товщини відносна доля нормально орієнтованих кластерів швидко збільшується. Співставляючи нанокластерну топологію, одержану з даних ТЕМ, з еволюцією спектрів рис. 4.7, можна зробити висновок, що коливання

окремих нанокластерів в агрегатах є зв'язаними і в оптичних спектрах присутні частоти, характерні саме для агрегатів.

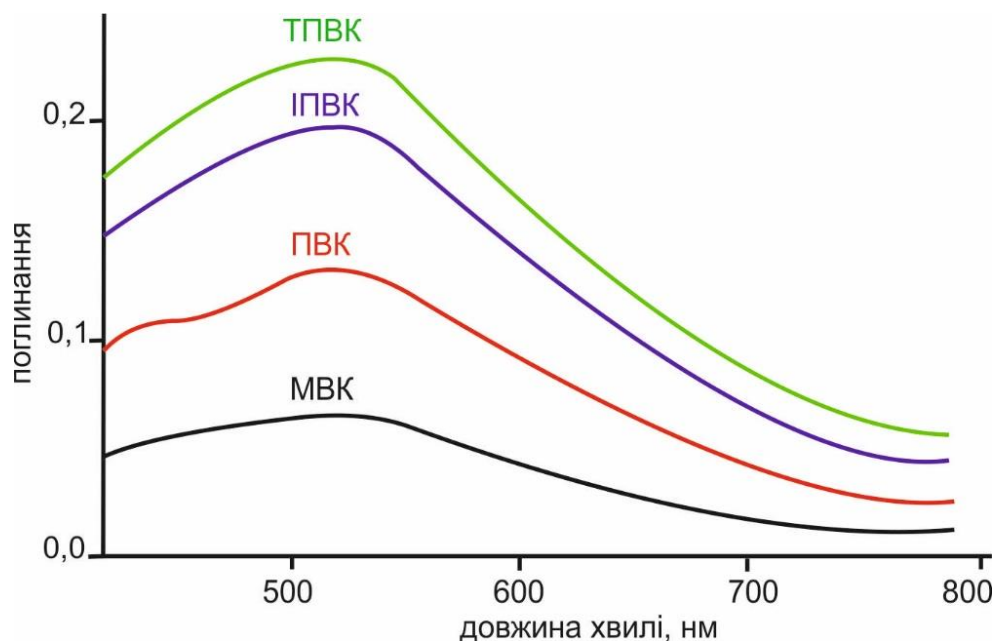


Рис. 4.7. Зміни спектрів поглинання плівки нанокompозиту золото-ПВК, одержані в процесі росту плівки нанокompозиту в процесі спільної конденсації із газової фази [135]

Процес агрегації нанокластерів золота під час росту композитної плівки з газової фази може бути пояснений корельованим рухом надкритичних металевих кластерів у склоподібній розм'якшеній матриці в результаті ближньопольової взаємодії з зарядженими центрами [189]. Ефективний радіус точкового кулонівського центру у поляризованому органічному напівпровіднику становить біля 10 нм, що чудово відповідає радіусу кореляції агрегатів золотих нанокластерів (рис. 4.6, в) у досліджуваному нанокompозиті золото-ПВК. Механізми утворення заряджених центрів в результаті фотоелектронної та термоелектронної емісії з металевих наночастинок та його залежність від розмірів нанокластерів обговорювалася раніше [190].

Таким чином тонкі однорідні шари фотопровідників на основі ПВК у вигляді двох- трьох компонентних нанокompозитів органіка-неорганіка

можна ефективно виготовляти осадженням з газової фази. Газофазне осадження продуктів карбазолу супроводжується частковою деполімерізацією та збагаченням продуктами розкладу карбазольного ядра, зокрема азотовмісними, що викликає необхідність контролю низькомолекулярної фази. Не зважаючи на це, одержані в результаті газофазного осадження плівки є ефективними фотопровідниками внаслідок фотоіндукованого переносу заряду [191,192]. Утворення комплексів переносу заряду ПВК при газофазному допуванні підтверджується високою електрофотографічною чутливістю плівок у видимій області [84], неадитивністю спектрів люмінесценції окремих компонентів [62] та нелінійною залежністю поглинання комплексу карбазолу з фулереном від інтенсивності освітлення [193].

Осадженням з газової фази отримані наноккомпозити золото-ПВК і оцінені їх оптичні властивості. Важливою особливістю наноккомпозитів золото-ПВК є агрегація золотих нанокластерів. В межах суттєво анізотропного агрегату, де середня відстань між нанокластерами золота менше за їх середній діаметр, створюються умови для колективного плазмонного резонансу та керування його резонансними характеристиками за рахунок топології матеріального середовища. В подібних композитах слід очікувати яскравих проявів внутрішньої фотоемісії.

На основі газофазного ПВК виготовлено ефективні електретні темплати, в яких фотогенеровані та захоплені на глибокі пастки носії заряду мають достатньо велику концентрацію для впливу на процеси самоорганізації на поверхні та мають час релаксації порядку діб [84]. Темплати використані для формування наноструктур в процесах керованої самоорганізації [15,16].

4.2. Тиражування наноструктур

Сучасні нанотехнології надають розробникам безліч нових методів зміни візуально сприятливого забарвлення (кольору) предметів та

різноманітних поверхонь. Для цього все більше використовують «розумний» текстиль і одяг з новими ефектами, які мають принципово нові властивості та можливості у порівнянні з традиційними тканинами. «Розумні» тканини здатні фіксувати дані про стан людського організму, про навколишнє середовище, змінювати колір, світитися, трансформувати рисунок. У деяких варіантах зміни кольору окремі ділянки «розумного» текстилю можуть змінювати свою структуру подібно до того, як це відбувається при русі крил метеликів та інших комах. Наприклад, мікроструктура крил метеликів роду *Morpho* забезпечує блискучу блакитну, переливчасте забарвлення, а також гідрофобність і самоочищення поверхні. Встановлено, що лусочки крил мають структуру інвертованого опала, тобто місце сфер займають клітини з повітрям, між якими знаходяться хитинові перегородки (рис. 4.8) (поздовжніми ребрами на лусочках). Яскраве забарвлення крил метеликів, що переливаються пояснюється «змішанням» ефектів дифракції та інтерференції світла на багат шарових субмікронних структурах їх крил. Колір, утворений таким способом, залежить не від хімічних властивостей молекул, а від структури поверхонь і напрямку падіння світла від джерела.

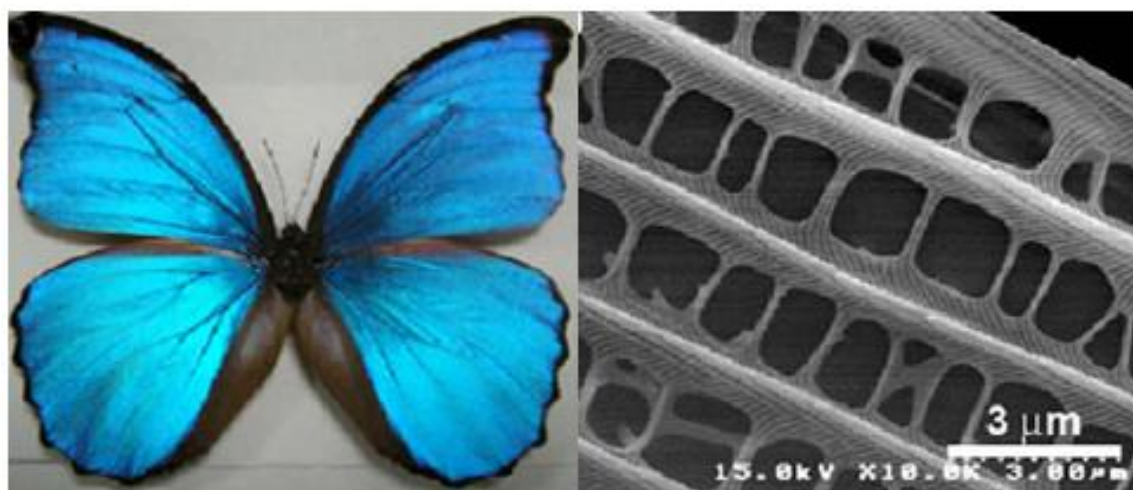


Рис. 4.8. Оптична фотографія метелика *Morpho* и SEM зображення мікроструктури крил [194]

Інша назва структурного способу формування кольору – іридесценція (іризація). У всіх випадках основою іридесценції служать наноструктури у формі ребр, волокон, пластинок, організованих у регулярно розташовані ряди або ґратки (фотонні кристали). Важливо, що лінійні розміри чергових елементів, ґратки та просторів між ними близькі до довжин хвиль світлового спектру. Фотонні кристали створюють специфічні оптичні ефекти, такі як дифракція та інтерференція. Для виникнення ефекту інтерференції необхідно, щоб світлові хвилі, багаторазово відбиті від елементів ґратки, виявлялися в однаковій фазі. Амплітуди хвиль, для яких ця умова дотримується, підсумовуються, а довжини цих хвиль визначають основний візуально сприятливий колірний фон. Відтінки і яскравість структурно визначального кольору можуть змінюватися при зміні кута, під яким глядач знаходиться до об'єкту. Іридесценція, крім розфарбовування об'єкта в різні кольори, може також створювати ефекти блиску або дзеркальності. Такий «активний» камуфляж може застосовуватися у бойовому обмундируванні особового складу, а також при маскуванні бойових і транспортних машин. В альтернативі можуть стати у нагоді світло-поглинальні матеріали, які використовуються у відомій технології «стелс», коли маскувальні поверхні покривають шаром речовини, яка поглинає електромагнітне випромінювання різного діапазону. Крім звичайного поглинання видимого світла маскувальні тканинні покриття можуть одночасно створювати в інших діапазонах спектру (наприклад, в інфрачервоному) деякі «відбиті патерни», які можуть служити «штрих кодами», виконувати ідентифікацію виробів. У бойовій обстановці вони можуть служити кодами, що дозволяють відрізнити супротивника, тобто ідентифікувати учасників «битви» за принципом «свій/чужий».

Фізичний аналіз показує, що модифікація характеристик електромагнітного випромінювання відбувається за рахунок взаємодії випроміненої електромагнітної хвилі з оточенням. При цьому джерело

випромінювання взаємодіє з власними модами системи, поблизу якої він розташований. У якості власних мод можуть виступати поверхневі плазмони, що виникають на границі металевого і діелектричного шарів, об'ємні плазмонні коливання, що виникають у частинках з кінцевим об'ємом, моди шепотіння галереї у діелектричних структурах та ін.

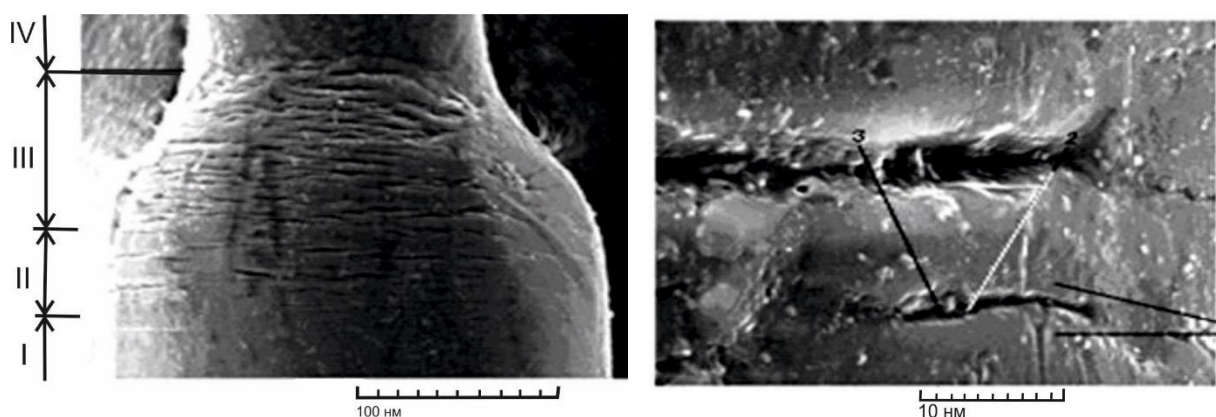


Рис. 4.9. Крейзи у поліетилентерефтолаті (ПЕТФ) – волокна, розтягнуті в етиловому спирті. Ділянки напруженого стану поліефірного волокна [195]: I – зародження крейзів, II – ріст, III – поширення крейзів, IV – формування фібрилярної структури волокна; стінки тріщини, тріщина, тяжі

Розроблені керовані темплати на основі АМН дозволяють вирішувати завдання практичного управління електромагнітним випромінюванням за допомогою нанотехнологій у текстильній промисловості з використанням процесу колірування (фарбування і друкування волокнистих матеріалів), наприклад, у процесі крейзоутворення. Терміном крейзоутворення позначають явище утворення мікропорожнечі та нанопор у полімерній матриці в процесі деформування полімеру в адсорбційно-активних рідких середовищах. Під час деформування волокна виникає система мікротріщин та нанопор, яка безперервно заповнюється навколишнім рідким середовищем, забезпечуючи тим самим можливість введення у структуру полімеру будь-

яких несумісних з ним низькомолекулярних сполук і їх рівномірний розподіл у полімерній матриці (рис. 4.9). Фіксація модифікованої добавки здійснюється шляхом механічного захоплення низькомолекулярного компонента завдяки сумірності його молекулярних розмірів з розмірами пор у структурі волокна. Поверхня полімеру може бути структурована за допомогою темплату.

Уявляється можливим використовувати технологію наноімпринт-літографії. У ній використовується полімер, який при певних температурі і тиску (тобто в тих умовах, коли полімер переходить у в'язко-плинний стан) «заганяли» в упорядковані тріщини матриці, потім охолоджувався (рис. 4.10).

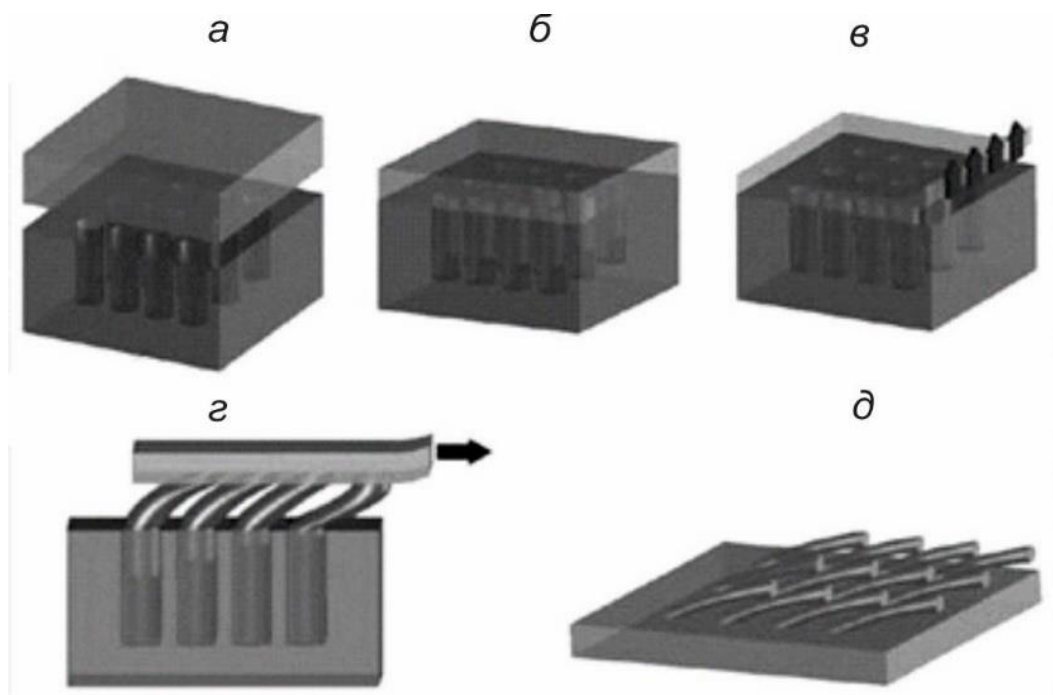


Рис. 4.10. Технологія наноімпринт-літографії. Відтворення мікроструктури крила [195]: а – накладення полімерної плівки на підкладку з нанорозмірними тріщинами, б – розм'якшення матеріалу і вдавнення його у пори, в – охолодження з відділенням полімерної плівки від матриці, г, д – накладання горизонтальної сили для остаточного формування структури

Утворена полімерна плівка, яка відокремлюється від матриці за рахунок накладання одночасно вертикальної та латеральної (спрямованої у бік) сили. У результаті отримана структура, оптичні властивості якої виявилися близькі до природного аналогу. Матриця може бути створена у результаті тиражування темплату.

Вироби з нанорельєфом можуть знайти численні масові застосування в оптоелектроніці, приладобудуванні інфрачервоних і мікромеханічних пристроїв, сенсориці, оптичній і інфрачервоній спектроскопії, сонячній енергетиці і у нанотехнології текстильного виробництва [33,161]. Для масово тиражованих нанооб'єктів істотною характеристикою є вартість при забезпеченні необхідних функціональних характеристик. Процес створення структури на поверхні текстилю під тиском є одним з ефективних способів масового тиражування. Він з успіхом також використовується у виробництві оптичних дисків, захисних голограм, цінних паперів. Вартість об'єктів, що тиражують, визначаються вартістю форми для лиття і обсягом тиражу.

При тиражуванні нанооб'єктів істотним стає урахування ряду чинників [196,197], впливом яких при виготовленні рядових деталей машинобудування [198-201] часто нехтують або враховують спрощено.

Для копіювання нанорельєфу форми литвом необхідно подолати тиск під викривленою поверхнею розплавленого полімеру з радіусом кривизни, що знаходиться в нанометровому діапазоні, і забезпечити перетікання в'язкого полімеру у вузьких каналах форми. Для цього доводиться використовувати тиск близько 10^8 Н/м². У процесі литва під тиском відбувається об'ємна усадка полімеру в результаті ущільнення топології молекулярних ланцюгів, протікання хімічних реакцій і теплового розширення, як пластмаси так і формоутворюючої поверхні. Для контролю цих чинників необхідно будувати тривимірні моделі течії, розширення і усадки полімеру, які дозволять проектувати формоутворюючу поверхню форми для литва.

Ефективним методом виготовлення формуючих поверхонь є копіювання оригіналу методом гальванопластики. Метод застосовний тільки до оригіналів із геометрією поверхні, що забезпечує роз'єм деталей після нарощування металу. Ця принципова особливість враховується при конструюванні форми у вигляді особливого розташування поверхонь роз'єму. Проте точність копіювання поверхні методом гальванопластики лімітується, ймовірно, процесами дефектоутворення на міжкристалітних границях межі провідна формуюча поверхня-електроліт і може мати порядок одиниць нанометрів. Для точності копіювання важливий спосіб виготовлення електропровідного шару на поверхні оригіналу. Істотне і механічне внутрішнє напруження в нарощуваному металі, що приводить до деформації як оригіналу, так і формуючої поверхні при нарощуванні шару металу.

Навіть простий перелік проблем забезпечення точності при тиражуванні нанооб'єктів литвом полімерів під тиском показує складність і багатогранність технології.

В Україні розроблена [198,199] і багато десятиліть успішно експлуатується в точному промисловому виробництві технологія виготовлення формуючих і пресформ методом гальванопластики нікелем і сплавом нікель-кобальт. Також в експлуатації є сучасні літєві машини із зусиллям зімкнення більше 200 Т. Ця технологія існує і після невеликої модифікації здатна забезпечити масове тиражування нанооб'єктів.

Проста оцінка точності і рівня складності проблем, що виникають при використанні цієї технології для тиражування нанооб'єктів може бути проведена шляхом виготовлення і безпосереднього тестування простих одновимірних періодичних структур. Певний інтерес викликають оцінка оптичних властивостей і морфології поверхні простих нанооб'єктів – 1D наноструктур золото-полімер, отриманих методом лиття пластмаси під

тиском з темплатних оригіналів із наступним термічним напиленням золота у вакуумі [202].

Оригінали ґраток площею близько 5 см^2 з періодом біля 700 нм виготовлені безпосереднім формуванням методом електростатичного темплату при голографічній експозиції в зустрічних пучках. Для металізації поверхні використовували термічне випаровування золота у вакуумі. Формоутворюючі поверхні литтєвих форм виготовлені методом гальванопластики з сульфаматних електролітів. Твердий поверхневий шар формоутворюючої деталі форми товщиною 150 мкм вирощували із сплаву Ni-Co, потім нарощування деталі нікелем продовжували в іншій ванні до товщини 2 мм .

Ґратки тиражували литвом прозорого полікарбонату на літтєвій машині DEMAG-430 (Німеччина) при зусиллі зімкнення 100 Т . Для отримання метал-діелектричних структур використовували термічне випаровування і конденсацію золота у вакуумі. Для конденсації золота на бічних гранях рельєфу напилення проводили під кутом 6° градусів до поверхні полімерної ґратки.

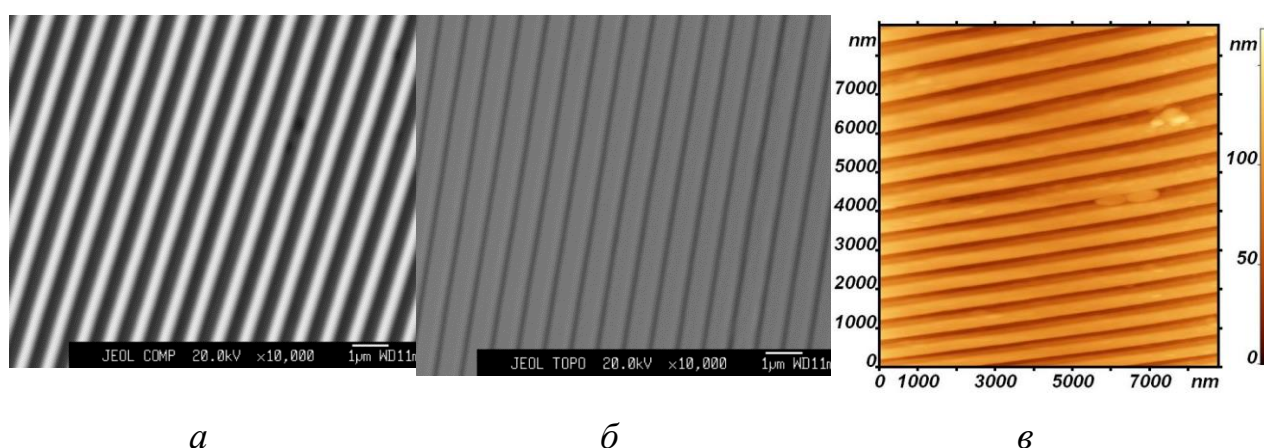


Рис. 4.11 Морфологія формоутворюючої поверхні: *a* – структура поверхні темплату, *б* – металева копія темплату, *в* – результат тиснення

Морфологію поверхні досліджували методом скануючої атомно-силової мікроскопії за допомогою кремнієвого зонда з радіусом закруглення 10 нм в режимі періодичного контакту з поверхнею на приладі

FemtoScan. Спектри пропускання виготовлених ґраток реєстрували на спектрофотометрі Unico. Морфологія поверхні і рівень дефектності формуючої поверхні (після тиражування) можуть бути оцінені із загального плану, наведеного на рис. 4.11. Площа дефектів складає менше 1% поверхні.

Рельєфи формуючої поверхні полімерних тиражованих деталей і поверхні після напилення золота наведено на рис. 4.12. Для зручності порівняння профіль формуючої поверхні форми відображений в інвертованому вигляді. Зареєстровані незначні відмінності формуючої і полімерної копії можна віднести до одиничних дефектів і забруднень. Методика цілком надійно і адекватно технології дозволяє виміряти товщину і особливості розташування золота у зразках, що відповідають кривим 3 і 4, рис. 4.9. В межах точності вимірювань при використанні зонда з радіусом закруглення 10 нм відмінності між формуючою і полімерними копіями зареєструвати не вдалося.

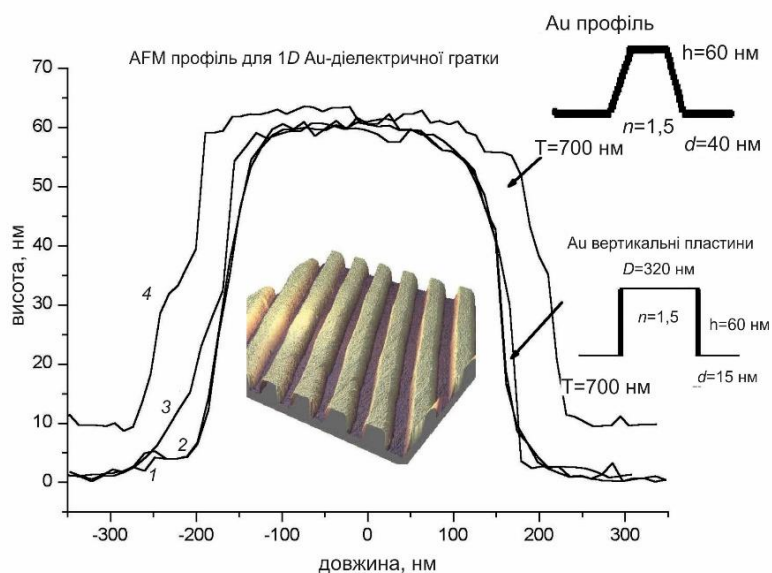


Рис. 4.12. Профілі поверхні наноб'єктів [195]: 1 – формуючої (інвертований), 2 – полімерної копії, 3 і 4 – полімерних копій після напилення шару золота: 3 – товщиною біля 15 нм на бічні поверхні рельєфу і 4 – після рівномірного покриття всіх поверхонь шаром завтовшки близько 40 нм

Слід зазначити, що діелектричний профіль структури 3, рис. 4.9 може бути використаний для виготовлення метал-діелектричних структур з подвоєною просторовою частотою (в нашому випадку період біля 350 нм) за рахунок нанесення металевого шару переважно на похилі бокові поверхні профілю.

Спектри пропускання виготовлених наноструктур, що наведено на рис. 4.13-4.14, якісно відповідають існуючим уявленням [45,46,170] про дифракцію світла на одновимірних метал-діелектричних структурах. Край поглинання полікарбонату становить 345 нм. Екстремуми пропускання при 510 нм можна віднести до локальних плазмонів в наночастках острівцевого золота. Екстремуми 800 нм і 700 нм відповідають поверхневим плазмонам-поляритонам, локалізованим переважно на межі золото-полімер. Екстремуми в області 600 нм можуть бути віднесені до збуджень, локалізованих переважно на межі золото-повітря.

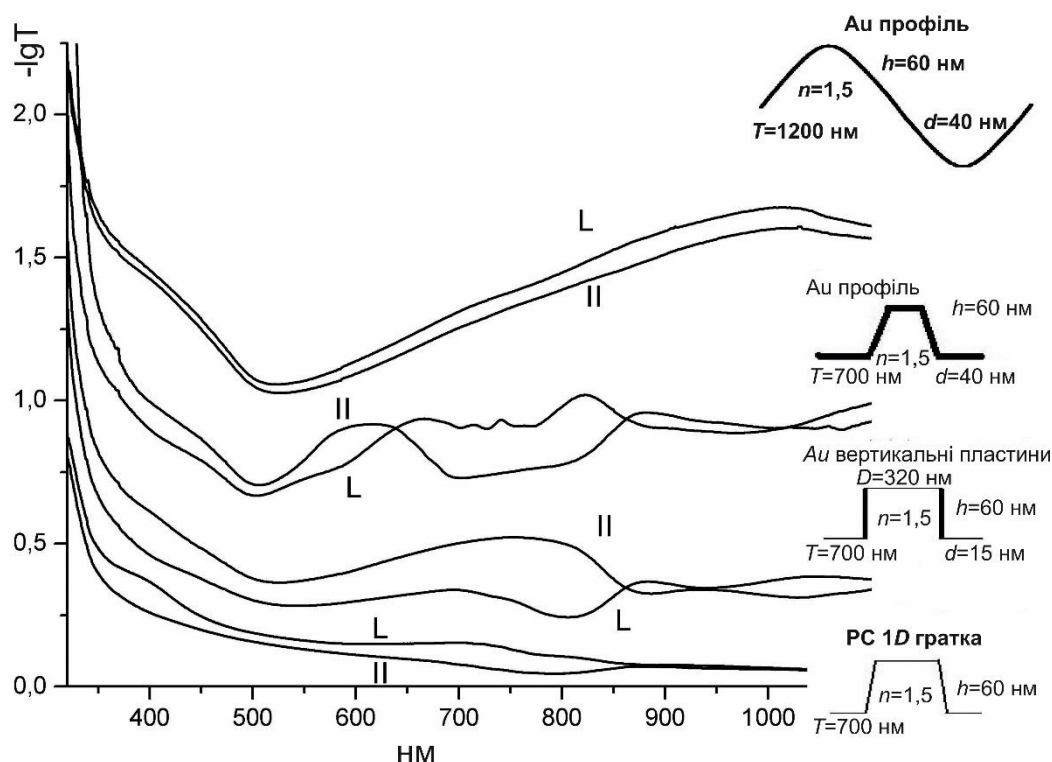


Рис. 4.13. Спектри екстинкції 1D наноструктур [195]: II- вектор напруженості електричного поля паралельний створюючим ґраткам, L- перпендикулярний

Порівнюючи спектри екстинкції трапецевидних профілів із періодом 700 нм та синусоподібної ґратки періодом 1200 нм, бачимо, що в останній моді 350-380 нм відсутні. Слід зазначити, що в спектрах екстинкції структур з трапецеподібним профілем присутні також і більш високі просторові частоти, що відповідають за екстремуми при 350-380 нм. Їх можна зв'язати із плазмонами на бокових стінках трапецевидного профілю.

Залежності спектрів екстинкції від кута падіння більш складні. В них проявляється ще одна мода із максимумом 640-680 нм, що залежить від кута падіння, яка при нормальному падінні є антисиметричною в центрі зони Брілюена і не збуджується [158].

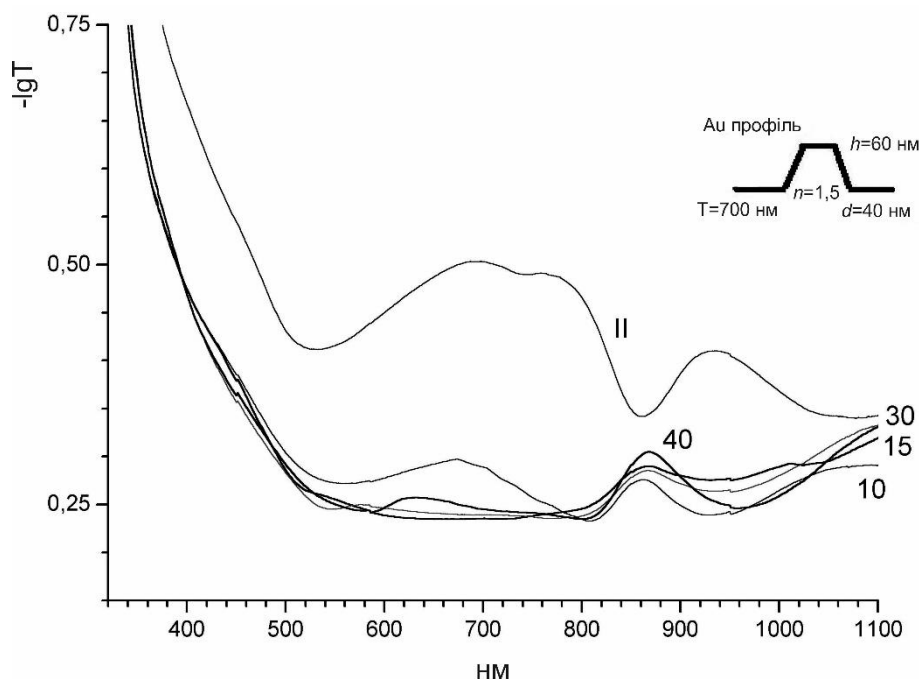


Рис. 4.14. Спектри екстинкції $2D$ наноструктур трапецевидного профілю, що вкриті шаром золота товщиною 40 нм, в залежності від кута падіння. Кут падіння в градусах наведений біля відповідних спектрів [195]

Слід зазначити, що в роботах [83,158] наведені результати моделювання планарних метал-діелектричних структур. Одержані нами метал-діелектричні структури, що наведено, зокрема, на рис. 4.14, лише в першому наближенні можуть розглядатися як планарні. Моделювання

таких структур методами функцій Гріна [203], можливо, виявиться більш продуктивним.

4.3. Селективне фазоутворення золота та органічних барвників на поверхні електретного темплату

Для виготовлення темплатів можна виділити чотири основні схеми створення в електрофотографічному процесі заданої упорядкованої топології електричного поля: створення модульованого за густиною поверхневого заряду на поверхні фотопровідника, формування просторовомодульованого зв'язаного в об'ємі плівки електричного заряду (електретного темплату), виготовлення діелектричного рельєфного об'єкту із наступним нанесенням електричного заряду з однорідною поверхневою густиною, та використовуючи структури із просторово-модульованою діелектричною сприйнятливістю. Конденсація полярних або легкополяризованих сполук на поверхні електростатичного темплату показала, що на поверхні утворюється неоднорідний осад, а його топологія обумовлена топологією темплату.

Для оцінки можливостей використання селективної конденсації на темплаті слід одержати відповіді на наступні запитання.

1. Чи співпадає топологія осаду на поверхні темплату з топологією електричного поля?
2. В яких саме областях поверхні відбувається осадження речовини?

Електретний темплат утворюється в результаті захоплення фотогенерованих носіїв на глибокі пастки високоомного фотопровідника. Неоднорідний об'ємний локалізований заряд, який створюється при протіканні фотострумів через плівку, може виникати в результаті захоплення носіїв заряду на глибокі пастки. Оскільки густина фотоструму визначається інтенсивністю світлового поля, то відбудеться формування об'ємного локалізованого заряду, промодульованого експонуючим світловим полем. Ймовірність захоплення носія визначається густиною та

енергетичними характеристиками глибоких пасток, які в наших експериментах формувалися, зазвичай, при осадженні нанокompозиту співконденсацією у вакуумі. Отже в місцях опромінення плівки можливе формування не тільки рельєфу (рельєфного темплату), а й захопленого заряду (електретного темплату) за схемою (Розділ 3, рис. 3.1). Густина локалізованого електричного заряду виявляється модульованою пропорційно інтенсивності світлового поля у експонуючій голограмі і, отже, має ту саму топологію. Час релаксації захопленого заряду, що визначається густиною та енергетичними характеристиками глибоких пасток, виявився прийнятним для практичного використання – біля 5 діб. Неоднорідний розподіл захопленого заряду створює електричне поле, яке візуалізується у вигляді доменної структури при розм'якшенні плівки. Термопластичний полімер темплату здатний в'язко текти під дією електростатичних сил. В результаті проявляється доменна структура (рис. 4.15). Факт існування доменної структури свідчить про існування регулярно розташованого локалізованого заряду.

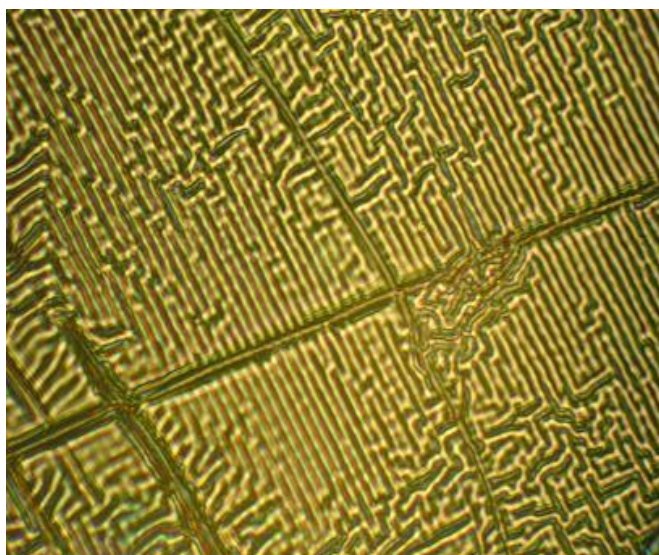


Рис. 4.15. Візуалізація доменної структури на поверхні темплату [84], яка виникає в результаті деформації початкового рельєфу на поверхні в полі модульованого захопленого заряду у вигляді дифракційної ґратки. Зображення в оптичному мікроскопі при спостереженні на пропускання. Період ґратки близько 2 мкм

Зразки фотоелектретних темплатів із періодом близько 2 мкм досліджували методом люмінесцентної мікроскопії. Топологія острівцевого осаду золота на поверхні темплату наведена на (рис. 4.16, *a*) відповідає топології експонуючого світлового поля.

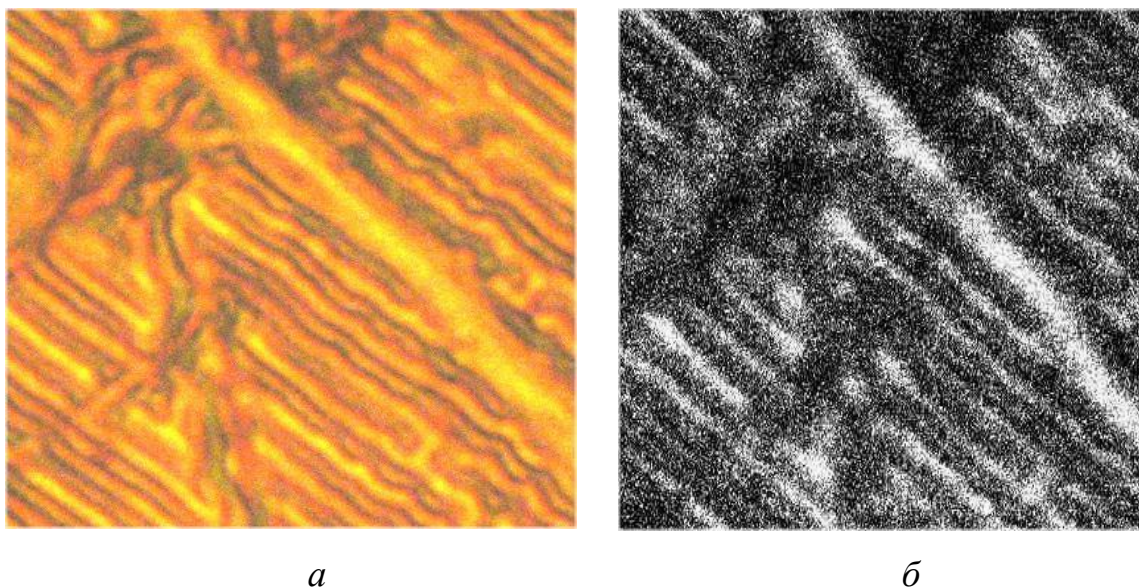


Рис. 4.16. Порівняння зображень фрагмента поверхні темплату із шаром острівцевого золота, одержаних методом просвічуючої мікроскопії (*a*) та люмінесцентної мікроскопії (*б*) [84]. Використовували електретний темплат сформований із періодом ґратки 2,2 мкм

Але аналіз тільки цього зображення не дає відповіді щодо взаємного розташування осаду золота та рельєфу. З'ясувати це питання можна, застосувавши метод люмінесцентної мікроскопії. ПВК люмінесцує в червоній [122] області спектру при збудженні в області 370-400 нм. Золотий острівцевий осад не люмінесцує. Співставлення зображень тієї самої області поверхні темплату, одержаних у звичайному оптичному мікроскопі на просвіт (рис. 4.16, *a*), та у люмінесцентному мікроскопі (рис. 4.16, *б*) дозволяють з'ясувати це питання. Зображення містить перетин двох подряпин. Світла подряпина в правому куті зображень була зроблена після напилення золота і є відкритою поверхнею полімеру ПВК.

Темна подряпина в лівому куті існувала до напилення золота на поверхню темплату. На зображенні (рис. 4.16, б) області полімеру, що люмінесцують, відображені білим кольором. Острівцевий осад золота зображений темними областями. Можна бачити, що плівка золота конденсується селективно на гребнях рельєфу.

Дефекти на поверхні дозволяють здійснити прив'язку розташування золота по відношенню до рельєфу на зображеннях поверхні. Плівка золота конденсується селективно на гребнях рельєфу.

Детальне дослідження топографії поверхні темплату в області краю маски, яка обмежувала зону конденсації золота при напиленні, дозволяє порівняти рельєфи поверхні із осадом (біля 200 нм) та невеликий рельєф вихідної поверхні (біля 7 нм). Топографування (рис. 4.17) було здійснено в області незначного вихідного рельєфу (лівий нижній кут зображення) та в області осаду на паралельних трасах. Фази цих близьких до періодичних поверхонь співпадають якісно. Отже, конденсація золота відбувається на гребнях рельєфу.

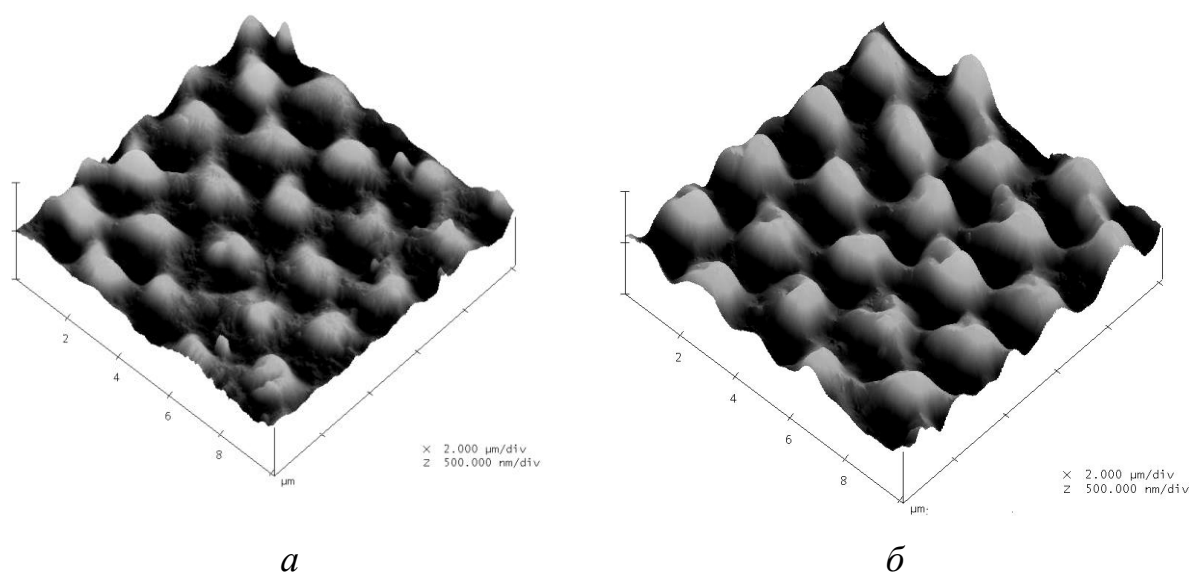


Рис. 4.17. Порівняння топології світлового поля, що експонує фотопровідник (а), і топографії поверхні острівцевої плівки золота (б), нанесеної на задалегідь структуровану поверхню темплату [84]. Скануюча атомно-силова мікроскопія

Неоднорідне електричне поле виникає при зарядці поверхні рельєфної діелектричної плівки. При нанесенні металу на заздалегідь текстуровану та рівномірно заряджену поверхню осадження острівцевої плівки відбувається на виступах рельєфу, як свідчать дані (рис. 4.17). В результаті вакуумним напиленням золота були сформовані острівці металу висотою біля 150 нм з топологією рельєфу.

Таке неоднорідне поле здатне при розм'якшенні плівки перетворитися в рельєф. Якщо рельєф на поверхні плівки хаотичний, то спостерігають морозні деформації [122], представлені на рис. 4.18.

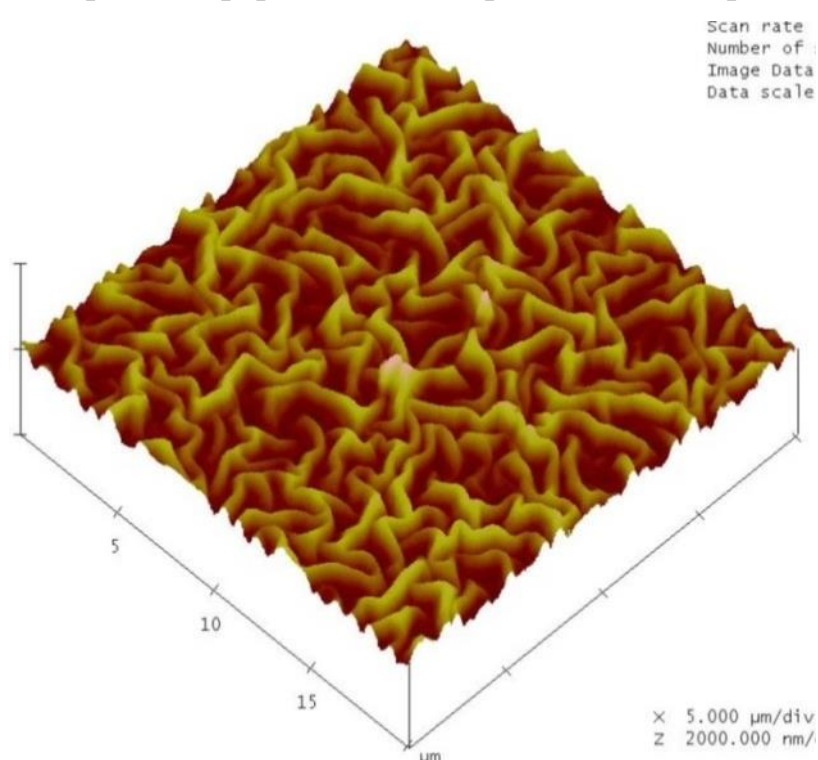


Рис. 4.18. АСМ топографія морозних деформацій зарядженої плівки із природнім початковим хаотичним рельєфом поверхні [84]

Селективна конденсація полярної органічної молекулярної сполуки при вакуумному напиленні на поверхню електретного темплату із початковим рельєфом поверхні, меншим за 5 нм, продемонстрована на оптичному зображенні (рис. 4.19). Темплат був виготовлений у вигляді одновимірної ґратки із просторовою частотою 160 мм^{-1} .

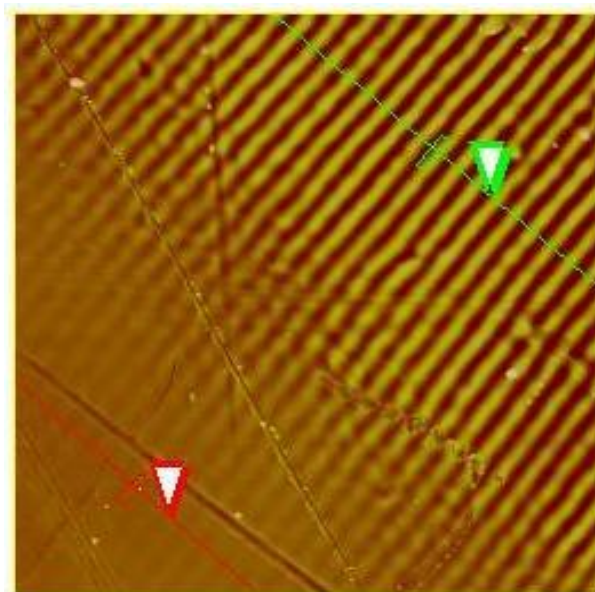
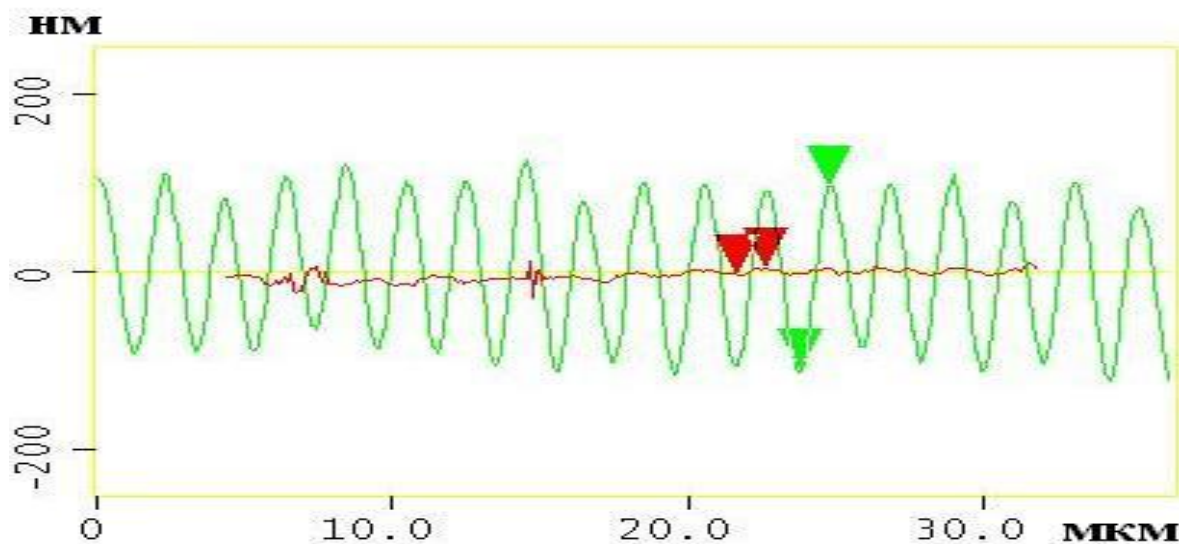
*a**б*

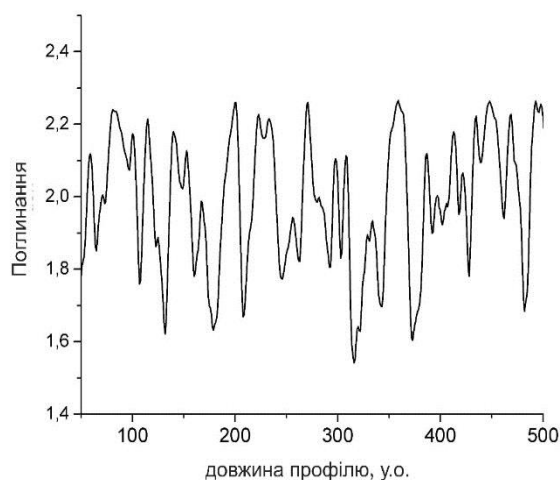
Рис. 4.19. Топографія поверхні електретного темплату в області краю маски, яка обмежує зону конденсації золота (*a*) та органічного барвника (*б*)

Область поглинання полярної органічної молекулярної сполуки, яка була напилена на поверхню темплату, лежить у синьо-зеленій області спектру (рис. 4.20). Зображення спостерігали через червоний світлофільтр. На зображенні поверхні в оптичному мікроскопі на пропускання спостерігається регулярна система смуг із періодом, що відповідає

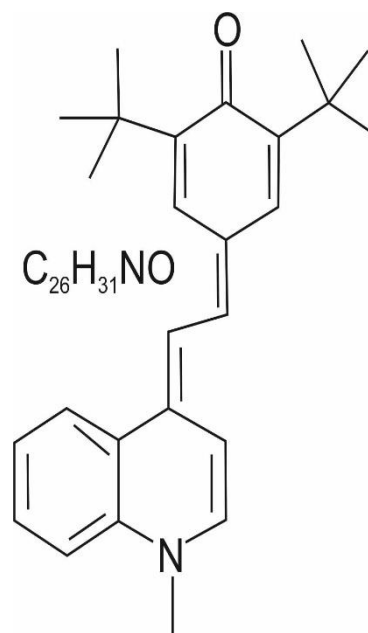
просторовій частоті експонуючого темплат світлового поля. Отже, безпосередньо зафіксовано селективну конденсацію полярної сполуки на поверхні електретного темплату, що повинна супроводжуватися орієнтацією на поверхні.



a



б



в

2,6-Ди(трет-бутил)-4-[2-(1-метил-1H-хінолін-4-ілден)-етиліден]-циклогекса-2,5-дієнон

Рис. 4.20. Профіль рельєфу (*a*) та оптичного поглинання осаду органічного барвника з класу із класу мероцианинів [84], одержаний в результаті селективної конденсації на поверхні темплату з розподілом локалізованого електричного заряду у вигляді одновимірної ґратки 160 nm^{-1} , *б* – відповідає рис. 4.19 (*б*), *в* – барвник з класу мероцианинів $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{NO}$

Таким чином, на поверхні електростатичних темплатів відбувається селективна конденсація легкополярних та полярних молекулярних сполук. Ефект продемонстровано при вакуумній конденсації золота та полярного органічного барвника (рис. 4.20) із класу мероцианинів. Топологія осаду визначається топологією експонуючого темплат світлового поля, яка співпадає із топологією електричного поля в області поверхні. Для фотоелектретних темплатів із захопленням на глибокі пастки зарядом темплатів із попередньо структурованою поверхнею та темплатів із модульованою густиною поверхневого заряду конденсація золота відбувається на гребнях рельєфу.

4.4. Екранування поля металевими нанокластерами на поверхні темплату

Після експозиції фотопровідника у неоднорідному світловому полі відбувається захоплення фотогенерованих електронів на глибокі пастки і утворюється об'ємний локалізований заряд 2, (рис. 4.21). Його поява доведена в експериментах з дослідження фотоелектретних властивостей термопластичних матеріалів [53,150] а кінетика зміни електричного потенціалу фотопровідних структур під час експозиції та розвитку рельєфу термопластика під час проявлення детально досліджена [168]. Кінетика формування об'ємного заряду в плівці органічного нанокompatитного фотопровідника в електрофотографічному процесі наведена на рис. 3.2 (розділ 3, § 3.3). Неоднорідно розташовані в просторі заряди 2 та екрануючі його заряди 3 у електропровідній підкладці 1 утворюють неоднорідне зовнішнє електричне поле в дальній зоні 5. Під час напилення металу, його атоми або нанокластери транспортуються в цьому неоднорідному електричному полі, сорбуються на поверхні і продовжують транспорт в адсорбованому стані. В результаті на поверхні утворюються неоднорідно розташовані кластери металу 4, як було показано

експериментально [134,204,205]. Виникає питання: яка мінімальна кількість металу може екранувати електричне поле у дальній зоні поля при конденсації в таких умовах? Електричне поле в ближній зоні в умовах екранування заряду металевими нанокластерами буде ще досить істотним, але специфічний транспорт в неоднорідному полі в дальній зоні 5 не буде відбуватися.

Задача може бути розв'язана строго шляхом аналізу рівняння Пуассона. Але проста оцінка маси нанокластерів 4 може бути зроблена наступним чином.

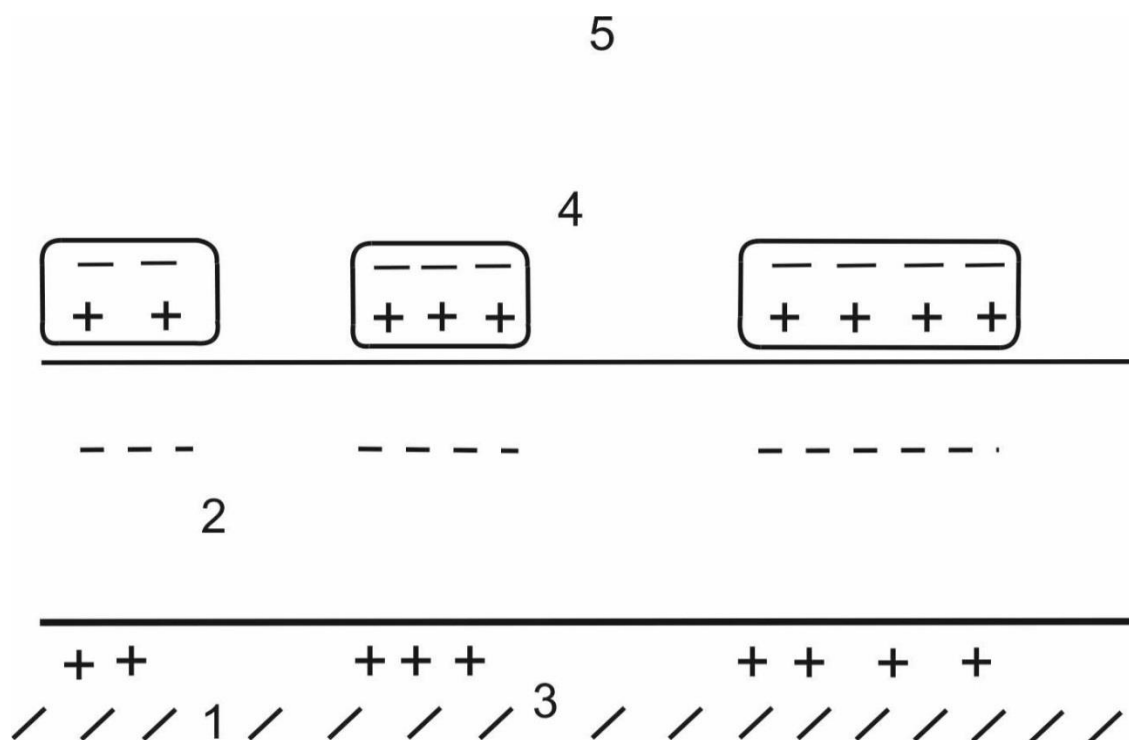


Рис. 4.21. Схема розташування зарядів електростатичного темплату: 1 – електропровідна підкладка, 2 – просторово неоднорідний заряд захоплених на глибокі пастки електронів, що програмує топологію темплату, 3 – екрануючий заряд в підкладці, 4 – металевий кластерний осад, поляризований електричним полем, 5 – дальня зона електричного поля

Металевий кластер 4 має вільні електрони, які поляризуються полем зарядів 2 та екрануючого його заряду 3, що також має поляризаційну природу. В результаті в кластері металу 4 виникає

електричний подвійний шар, тоді як електронейтральність не порушується. Заряди подвійного шару з одного боку екранують поле зарядів 2 з разом з частково екрануючими їх наведеними в електропровідній підкладці зарядами 1, а з другого компенсують один одного в дальній зоні. В дальній зоні 5 сума електричних полів наведеного диполя 4, заряду 2 та заряду 3 дорівнює нулю. Але кількість вільних електронів в нанокластері металу обмежена кількістю атомів. Враховуючи, що кожен атом металу постачає n вільних електронів, для мінімальної маси кластера m можна записати

$$2enN_a m/M = CU, \quad (4.1)$$

де e – заряд електрону, n – кількість вільних електронів в металевому кластері на один атом, N_a – число Авогадро, M – молекулярна маса металу, C – електрична ємність системи, U – потенціал на поверхні, який треба скомпенсувати.

З формули (4.1) легко отримати вираз для мінімальної маси кластеру

$$m = MCU/2enN_a. \quad (4.2)$$

В експерименті визначені оптимальні умови для формування об'ємного заряду – температура до 70 °С та час 15-20 мс. Результати експерименту [134] наведені на (рис. 3.2 (Розділ 3, § 3.3). З експерименту [134] можна одержати необхідні дані: $C=100$ пФ/см², а U становить 10-30 В для різних матеріалів і умов електризації. Для оцінки візьмемо $U=10$ В. Для золота згідно (4.1) матимемо оцінку $m=10^{-12}$ г/см², що при лінійних субмікронних розмірах острівців близько до маси критичного зародку золота $6 \cdot 10^{-19}$ г.

Отже, селективне осадження металевих нанокластерів в неоднорідному електричному полі на поверхні електростатичного темплату є ефективним для тонких нанокластерних металевих плівок. Після селективного зародкоутворення та подальшої кристалізації до утворення екрануючих в дальній зоні поле нанокластерів розміром біля

20 нм, електричне поле в дальній зоні стає однорідним і селективний транспорт до осаджених нанокластерів припиняється.

При цьому електричне поле в ближній зоні залишається значним. Подальший ріст металевого осаду може відбуватися в результаті однорідного масопереносу до поверхні та за рахунок анізотропної поверхневої дифузії в неоднорідному електричному полі, селективної кристалізації пари на поверхні утворених металевих нанокластерів як зародків нової фази, тоді як конденсація на поверхні полімеру при невеликих перенасиченнях може бути енергетично не вигідною. Таким може бути механізмом селективної конденсації досить товстих (порядку 150 нм в наших експериментах [134,204,205]) металевих осадів.

Маніпулювання електричним полем в дальній та ближній областях за рахунок ефекту екранування електростатичного темплату може бути використано для виготовлення впорядкованих масивів наночастинок, що характеризуються вузькою функцією розподілу за розміром.

4.5. Нанокластерна організація нанокомпозиту золото-ПВК

Процеси селективної організації [134,204,205] фаз на поверхні темплату відносяться до індивідуальних речовин-металів і органічних молекулярних сполук. Основними факторами, що визначають селективну конденсацію є неоднорідна густина масопереносу в неоднорідному електричному полі, неоднорідна поверхнева густина адсорбатів в результаті залежності поверхневої енергії на межі фаз від електричного поля та просторово неоднорідне зародкоутворення внаслідок залежності поверхневої та об'ємної складових енергії критичного зародку від поляризації середовищ.

Об'єктами цих процесів в роботах [134,204,205] є метали з вільними електронами та органічні барвники із розгалуженою системою легкополяризованих π -електронів. Певний інтерес викликають дослідження

процесів зародкоутворення в нанокompозитах золото-ПВК, вирощених на поверхні електростатичного темплату, та оптичні властивостей тонких плівок цих нанокompозитів у зв'язку з їх атомною та електронною будовою.

Методика дослідження. Темплат виготовляли осадженням з газової фази на підкладки двокомпонентних нанокompозитів ПВК-CdSe [134,135]. Просторове регулярне електричне поле темплату тригональної симетрії з періодом біля 2 мкм формували експозицією в інтерференційному світловому полі лазерного випромінювання 640 нм за трипроменевою схемою.

Плівки нанокompозитів золото-ПВК товщиною 50-150 нм отримували одночасним осадженням із газової фази по методиках [82,205-207,135,151,157].

Плівки вирощували на підкладках монокристалів KBr і на скляних підкладках завтовшки 0,2 мм для оптичних досліджень. Для вивчення організації плівок на поверхні темплату формували проміжний шар KBr завтовшки біля 40 нм сублімацією у вакуумі.

Вміст золота в плівках в процесі вирощування оцінювали шляхом вимірювання потоку маси в молекулярних пучках методом кварцового резонатора. Незалежна оцінка може бути зроблена по спектрах поглинання після калібрувальних вимірювань на плівках ПВК. Спектри пропускання зразків реєстрували на спектрофотометрі Unicо за двопроменевою схемою.

Вплив вмісту золота в нанокompозитах золото-ПВК на спектри поглинання вивчали в плівках, осаджених на поверхню скляних підкладок.

Спектри поглинання тонких плівок нанокompозитів золото-ПВК, представлені на рис. 4.22, суттєво залежать від вмісту золота. Отримані у вакуумі плівки ПВК мають край поглинання 3,1-3,2 еВ. Поглинання в області 1,1-3,1 еВ може бути віднесене до нанокластерів золота, що взаємодіють ближніми полями. Яскраво виражений максимум поглинання 2,05 еВ характерний і для плазмону в тонких металевих плівках і для

нанокластерів золота у вигляді сфероїдів [33,151]. Еволюцію спектрів поглинання (рис. 4.22) можна пояснити збільшенням відстані між нанокластерами золота, ослабленням колективних плазмонних коливань і проявом слабо взаємодіючих локальних плазмонних коливань на нанокластерах золота.

Значна дисперсія визначається шириною функції розподілу нанокластерів за розмірами [151]. Приймаючи як оцінку розмір середнього нанокластера золота в даних нанокompозитах 5-10 нм [151], отримуємо, що якісна зміна плазмонного резонансу виникає, коли середня відстань між нанокластерами золота зменшується і починає дорівнювати їх середньому діаметру.

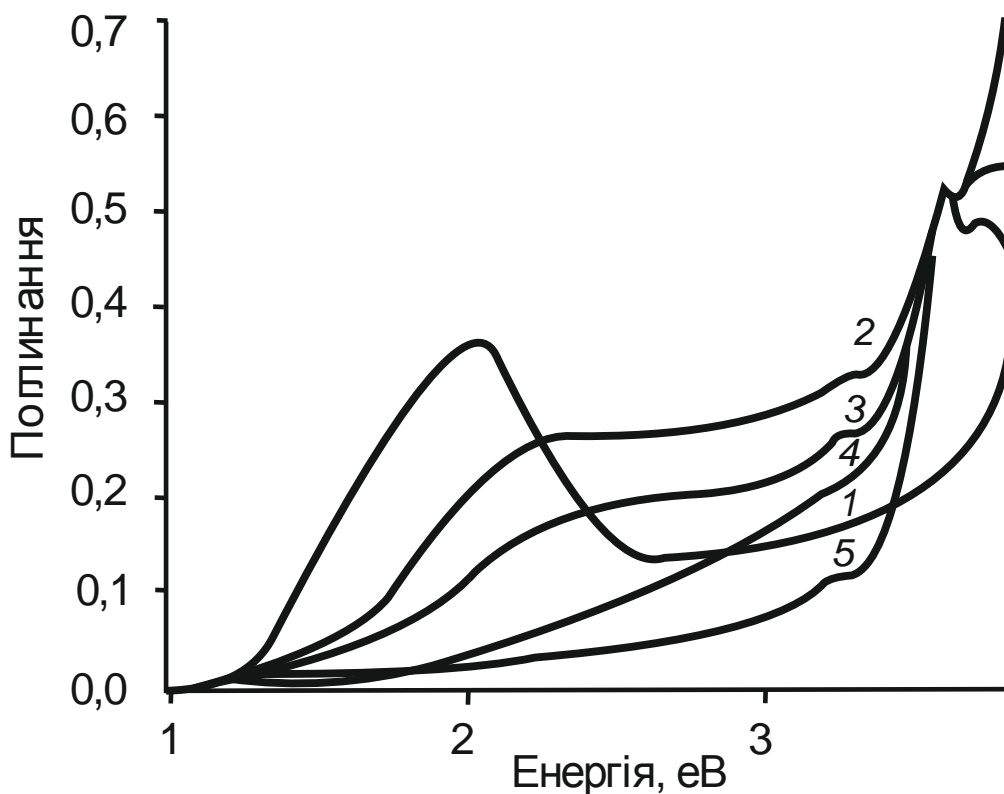


Рис. 4.22. Спектри поглинання тонких плівок нанокompозитів золото-ПВК із вмістом золота (по масі) [84]: 1 – 82%, 2 – 78%, 3 – 74%, 4 – 64%, 5 – 27% нормовані на поглинання карбазолу

У цій же області слід чекати істотної зміни показника заломлення нанокompозитів. Найбільш істотна зміна оптичних спектрів розглянутих

нанокомпозитів спостерігається в області концентрацій близько 70-80 %. Для оцінки впливу темплату на фазоутворення в нанокомпозитах золото-полімер плівку нанокомпозиту золото-ПВК із вмістом золота близько 70 % виростили на поверхні темплату в просторово регулярному електричному полі. На плівці композиту завтовшки 50 нм спостерігали яскраво виражену дифракцію світла (рис. 4.23). Симетрія дифракційної картини відповідає симетрії світлового поля, в якому здійснювали організацію темплату. Дифракцію світла на організованому темплаті зареєструвати не вдалося. Отже, дифракція (рис. 4.23) може бути віднесена до впорядкування нанокомпозиту золото-ПВК.

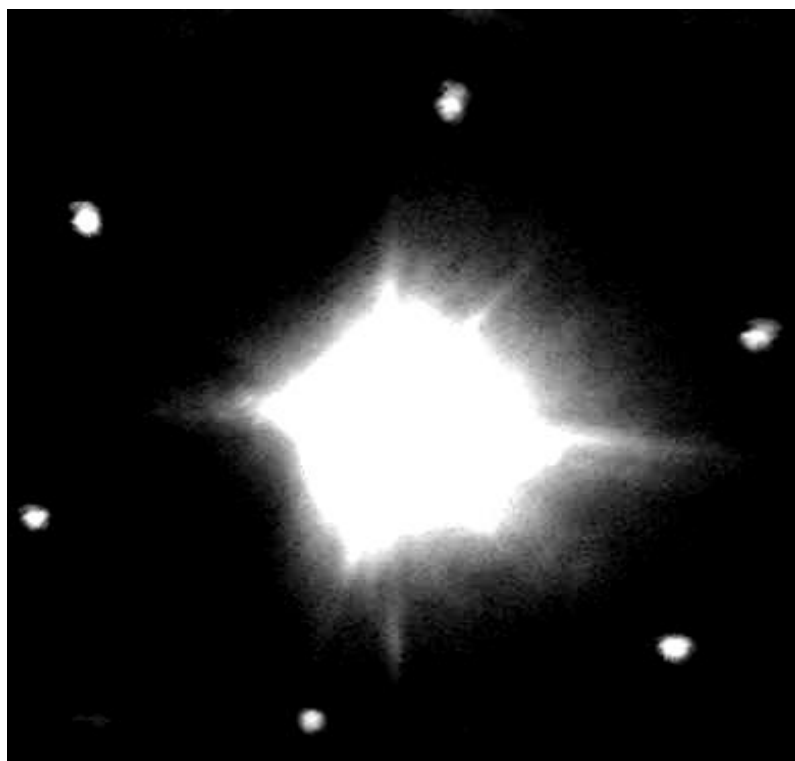


Рис. 4.23. Розподіл інтенсивності лазерного випромінювання 632 нм, дифрагировного на тонкій плівці (50 нм) нанокомпозиту золото-ПВК (70 % Au), вирощеної на поверхні електростатичного темплату (у відсутності рельєфу поверхні), що був організований інтерференційним світловим полем тригональної симетрії з періодом близько 2 мкм [84]

Організація двокомпонентного нанокомпозиту золото-ПВК може відбуватися наступними шляхами: при транспорті компонентів в газовій

фазі в неоднорідному електричному полі темплату поблизу його поверхні (електрокінетичний механізм), в результаті впливу електричного поля на зародкоутворення і на стадії зростання зародків за рахунок перенесення на поверхні і в твердій фазі. Стадія зародкоутворення може бути виділена шляхом аналізу розподілу нанокластерів золота за розмірами і залежністю розмірів критичного зародка золота від величини електричного поля. Перший і останній механізми можуть бути виділені шляхом аналізу росту композита в області просторових неоднорідностей, розташованих поблизу поверхні.

Отже, осадженням з газової фази отримані наноккомпозити золото-ПВК і досліджено їх оптичні властивості. Істотна зміна спектру плазмонного резонансу виникає, коли середня відстань між нанокластерами золота починає перевищувати їх середній діаметр, що може бути пояснене розпадом колективних плазмонних коливань в середовищі на локальні плаزمони. Оптичними дифракційними методами експериментально показано впорядкування наноккомпозиту на поверхні темплату.

Дослідження організації золотих нанокластерів в матриці ПВК методами просвічуючої електронної мікроскопії. Осадження наноккомпозиту 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 в процесі конденсації і може поглинатися тільки матрицею ПВК.

Карбазол переноситься в газовій фазі у вигляді олігомерів–радикалів, які після конденсації здатні дещо нарощувати довжину ланцюга в результаті полімеризації. Нанокластери золота можуть виступати каталізатором цього процесу та, постачаючи надлишок своєї енергії матриці, створювати додаткові умови для рухливості ланцюгів полімеру,

необхідній для полімеризації. Карбазол має розгалужену систему π -електронів та є досить поляризованою сполукою.

Отже, умови утворення критичного зародку золота є досить відмінними у порівнянні із поверхнею, наприклад, скла або іншого полімеру політетрафторетилену [70]. Молекулярна поляризованість останнього значно менша, оскільки в ньому відсутні легкополяризовані π -електрони але присутні полярні атоми фтору, а температура розм'якшення на 150 С вище, ніж у ПВК. Нанокластерна структура та оптичні властивості в області плазмонного резонансу композитів золото-політетрафторетилен були досліджені в [151]. Методики підготовки зразків та ТЕМ досліджень описані в цій же роботі. На рис. 4.24 наведені ПЕМ зображення плівок нанокompозиту золото-ПВК товщиною 60 нм. Відмінність між зображеннями полягає у куті спрямування електронного променя.

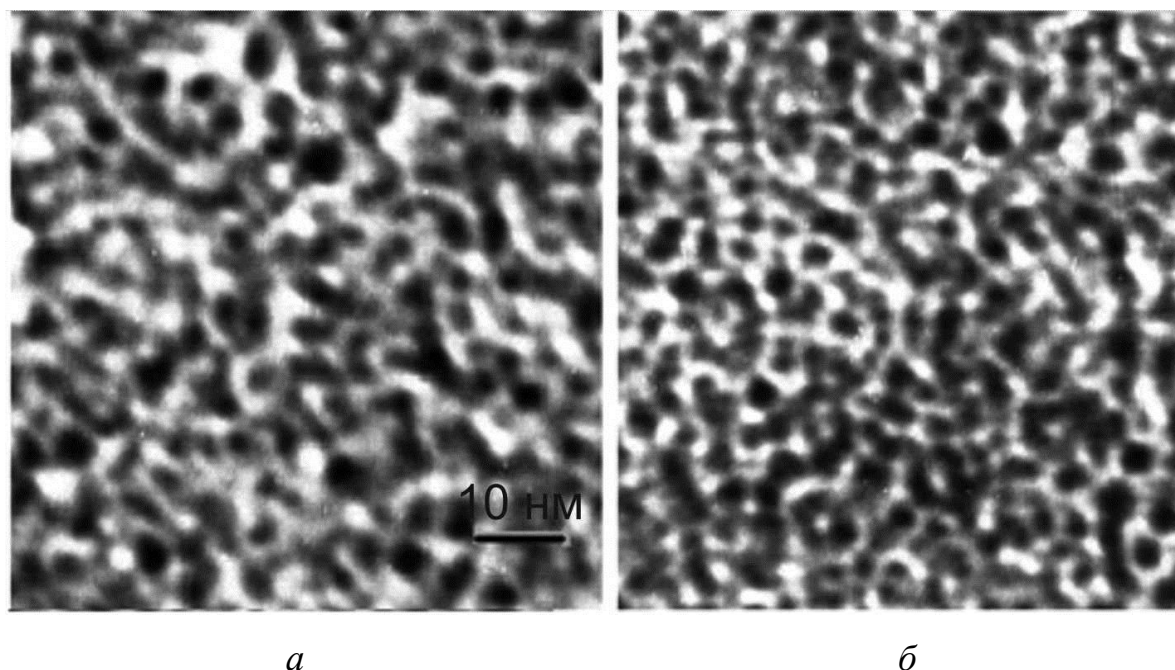


Рис. 4.24. ПЕМ зображення однієї ділянки плівки нанокompозиту золото-ПВК товщиною 60 нм. Кут спрямування електронного променя [84]: *а* – нормально до поверхні, *б* – під кутом 37° до нормалі. Золоті нанокластери зображені темними плямами

До аналізу статистичних характеристик розподілу нанокластерів застосовано методи швидкого перетворення Фур'є та гістограм оптичної густини [208-211]. Розподіл нанокластерів золота за розмірами свідчить, що в площині зображення кластери золота мають еліпсоїдну форму. Анізотропія в площині поверхні незначна. Найбільш ймовірний діаметр нанокластера становить 6-8 нм, а доля нанокластерів із розмірами 4-14 нм становить біля 50%.

Розподіл кластерів за розмірами досить широкий (рис. 4.25). Ймовірність спостереження більших за розмірами кластерів в умовах *б* помітно більша. Це свідчить про анізотропний ріст плівки та ймовірність утворення агрегатів, витягнутих переважно вздовж нормалі.

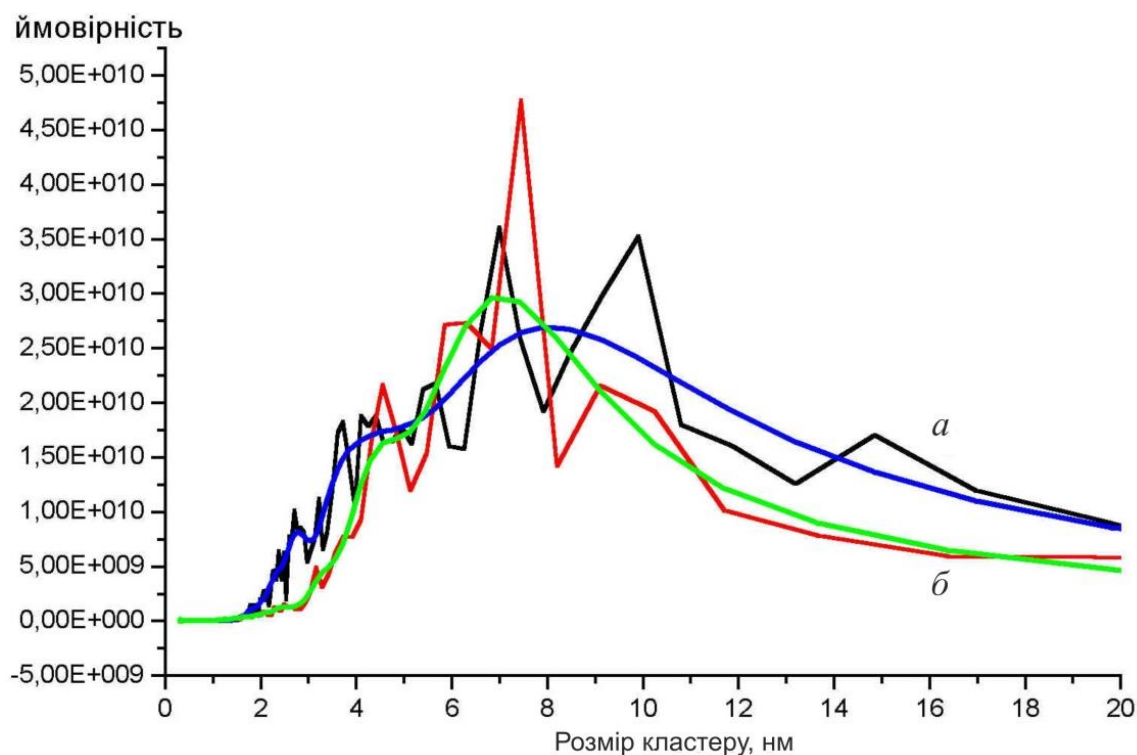


Рис. 4.25. Розподіл кластерів золота за розмірами [84]: *a* і *б* відповідають зображенням *a* та *б* на рис. 4.21

Особливістю розподілу є присутність порогу при 1,6 нм. Кластери меншого розміру в спостережуваному композиті відсутні. Наявність порога може бути віднесена до спостереження в розподілі зародків

критичного розміру. Зародки меншого розміру є нестійкими і ймовірність їхнього спостереження незначна.

В розподілі нанокластерів золота за товщиною плівки, (рис. 4.26), спостерігаються два максимуми. Перший відповідає одиничним нанокластерам. Другий максимум відповідає перекриттю 3-5 нанокластерів. Зображення (рис. 4.26, б) має більшу оптичну густину, а гістограма (рис. 4.26, б) проходить відповідно вище, ніж (рис. 4.26, а), оскільки електронний промінь проходить в композиті більший шлях розповсюджуючись під кутом 37° до нормалі.

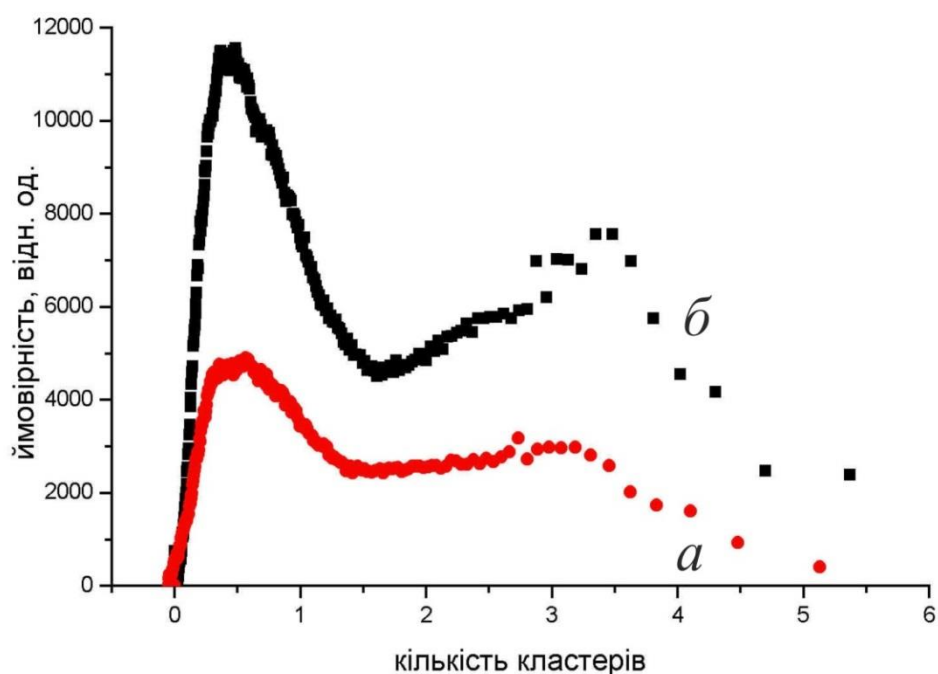


Рис. 4.26. Гістограма розподілу нанокластерів золота за товщиною плівки[84]. Оптична густина нормована на оптичну густину сферичного кластеру діаметром 5 нм. Криві *а* та *б* відповідають зображенням *а* та *б*, рис. 4.25

У одержаних ТЕМ зображеннях суттєвим є не тільки статистичні характеристики розмірів нанокластерів, а й взаємне розташування нанокластерів, оскільки взаємний відносний рух окремих кластерів в процесі росту плівки може бути характерною рисою механізму росту композиту. Слід проаналізувати корельованість у просторовому розташуванні окремих нанокластерів. Деконволюція зображення

нанокластерів із одиничним статистично середнім за розмірами нанокластером дає картину просторового розподілу ймовірності знаходження окремих нанокластерів у площині.

4.6. Аналіз процесів фазоутворення в нанокompозиті золото-пвк

Зробимо оцінки радіусу критичного зародку $R_{j,кр}$ за допомогою термодинамічної теорії зародкоутворення. Величина $R_{j,кр}$ можна оцінити за виразом

$$R_{j,кр} = 2\Omega\gamma / \Delta\mu, \quad (4.3)$$

де γ – енергія поверхневого натягу, $j_{кр} = 32\pi\Omega^2(\gamma / \Delta\mu)^3 / 3$ – кількість атомів у критичному зародку, $\Delta\mu = \Delta H_{субл/пл} M(T_0 - T) / (T_0 N_A)$ – зміна електрохімічного потенціалу (на один атом), $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро.

Для золотих наночастинок матеріальні константи добре відомі:

$\gamma = 132 \cdot 10^{-7}$ Дж/см ²	– енергія поверхневого натягу;
$\Omega = 1,73 \cdot 10^{-23}$ см ³	– молярний об'єм;
$\Delta H_{субл} = 1873$ Дж/г	– питома теплота сублімації;
$\Delta H_{пл} = 64$ Дж/г	– питома теплота плавлення;
$M = 197$ г/моль	– молярна маса золота;
$T_0 = 1400$ К	– температура випаровування.

Значення критичного радіусу, отримане для фазового переходу пар-тверде тіло, є занадто малим. Проте для переходу пар-рідина отримано значення, яке добре відповідає експериментально отриманим значенням розмірів нанокластерів. Цей факт зумовлений тим, що теплота сублімації у тридцять разів перевищує теплоту плавлення. Тому можна зробити висновок, що процес зародкоутворення іде саме за механізмом пар-рідина-кристал, і золотий зародок, що утворився на підкладці, залишається рідким

впродовж досить великого часу, віддаючи енергію оточуючій матриці та підкладці.

В табл. 4.1 наведено розрахунки $R_{j,кр}$ для двох випадків: система пар-тверде тіло та система пар-рідина.

Про деякі властивості нанокластерів можна дізнатися, обрахувавши долю атомів нанокластера, які знаходяться на поверхні:

$$j = \frac{4}{3} \pi \frac{R^3}{\Omega}, \quad (4.4)$$

де $R=d/2$ – радіус нанокластера, Ω – молярний об'єм, $j_s = \frac{4\pi R^2}{4R_{Au}^2}$ – 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.

Таблиця 4.2.

Розмір критичного зародку для різних механізмів зародкоутворення

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

Поверхневі атоми складають суттєву долю від кількості атомів всередині нанокластера. Поверхневі атоми мають некомпенсовані зв'язки, що робить нанокластери хімічно та каталітично активними. Зокрема, вони можуть виступати в якості каталізаторів полімеризації олігомерів карбазолу.

Твердження, що нанокластер золота після конденсації із газової фази знаходиться в рідкому стані, викликає декілька важливих наслідків,

що стосуються механізмів росту, переміщення по поверхні та утворення скупчень нанокластерів (агрегації).

Механізм агрегації нанокластерів золота може полягати у русі рідких нанокластерів під дією електростатичних сил у полі іонів. Процес може відбуватися під дією електростатичного поля додатних іонів, що локалізовані в діелектричну полімерну матрицю. Такі іони присутні в продуктах випаровування компонентів нанокompозиту із катодного електронного випаровувача.

Для кращого розуміння механізмів міграції нанокластерів під дією електростатичного поля оцінимо радіус кулонівської ями – максимальна відстань, на якій поле впливатиме на рух нанокластера.

Радіус кулонівської ями знаходиться з критерію

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} = kT. \quad (4.5)$$

Тоді радіус кулонівської ями дорівнює

$$r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT}, \quad (4.6)$$

де $T=500$ К – температура полімерної матриці, $\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12}$ – діелектрична проникність вакууму, $e=1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл– елементарний заряд, $\epsilon=1,69$ – відносна діелектрична проникність карбазолу, $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К– стала Больцмана.

Підставляючи ці значення, отримаємо $r=19,7$ нм. Отже, можна зробити висновок, що нанокластери починають рухатись під дією поля додатнього іона, коли опиняються на відстані менше 20 нм від нього.

Таким чином нанокластери, легкополяризовані у зовнішньому електричному полі, можуть скупчуватися навколо локалізованих зарядів. Одноійменно заряджені металеві кластери будуть відштовхуватися. Довжина дрейфу металевого нанокластера у матриці полімеру була оцінена у 20 нм, що зіставне із товщиною плівок отриманих композитів.

Оскільки новоутворений нанокластер існує у рідкому стані, він може вільно рухатись по поверхні та в приповерхневому шарі нанокompозиту, що росте в результаті співконденсації з декількох джерел, поки не перейде у тверду фазу. Оскільки температура рідкого нанокластера складає біля 1050 К (температура плавлення золота у вигляді нанокластера), а температура розм'якшення матриці складає біля 390 К, то нанокластер може проплавляти собі шлях вглиб полімерної матриці, поки не віддасть надлишкову енергію. Як видно, температура плавлення нанокластера є більшою, ніж температура плавлення суцільного золота, оскільки додатковий тиск, зумовлений великою кривизною поверхні нанокластера, призводить до збільшення температури плавлення.

Оцінимо шлях, який може пройти в матриці нанокластер до охолодження. Напишемо рівняння теплового балансу для системи золото-полімер:

$$\lambda m_1 + c_1 m_1 \Delta T = c_2 (\rho_2 d \pi r^2) \Delta T. \quad (4.7)$$

Тут враховано, що теплота, яка виділяється при переході нанокластера в рідкий стан та його охолодженні, іде на нагрівання полімерної матриці, що призводить до її розм'якшення.

Якщо враховувати, що нанокластер проплавляє в матриці тунель циліндричної форми, який має діаметр такий самий, як у нанокластера, то довжина цього тунелю дорівнюватиме:

$$d = \frac{\lambda m_1 + c_1 m_1 \Delta T}{c_2 \rho_2 \pi r^2 \Delta T}. \quad (4.8)$$

Проведемо оцінки для нанокластеру 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 в рівняння теплового балансу (4.7) 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 ПВК та $\rho_1=0,67$ г/см³ –
 густина.

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

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 в зразку, яка складає від 6 до 30% (в залежності 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 нанокластеру, що дрейфує, дає висновок, але не є домінуючим. Основним механізмом росту може бути дифузійний дрейф окремих атомів золота по поверхні та їх приєднання до вже існуючих нанокластерів. Механізмом агрегації нанокластерів золота може бути їх дрейф крізь матрицю під дією електростатичних взаємодій.

Таким чином запропоновано механізм формування кластерної структури композиту відповідно якому, зародки утворюються на поверхні полімерної матриці у рідкому стані. При кристалізації наночастинок золота виділяється теплота фазового переходу, яка віддається термопластичній полімерній матриці. Нанокластер, що виріс на поверхні зразка при конденсації, ще деякий час залишається у рідкому стані і може рухатись по полімерній матриці, розм'якшуючи її і рухаючись таким чином на відстань

до 30 нм. Нанокластери золота несуть електричний заряд, час релаксації якого становить кілька діб. Нанокластери золота можуть рухатися, притягаючись до зарядів, які в невеликій кількості існують у діелектричній матриці та агрегувати.

Показано, що селективне осадження металевих нанокластерів у електричному полі темплату відбувається при транспорті компонентів у газовій фазі в електричному полі поблизу поверхні темплату (електрокінетичний механізм), в результаті впливу електричного поля на зародкоутворення і на стадії зростання зародків за рахунок перенесення на поверхні і в твердій фазі. Після селективного зародкоутворення та подальшої кристалізації до утворення нанокластерів розміром більш 10 нм електричне поле в дальній зоні екранується і селективний транспорт до нанокластерів припиняється.

Визначено, що розмір критичного зародку золота в матриці ПВК становить 1,6 нм, а середнього нанокластеру 6-8 нм. В плівці нанокompозиту золото-ПВК товщиною 60 нм кластери золота агреговані і складаються з 3÷5 нанокластерів середньостатистичного розміру. Характерна відстань просторової кореляції в розташуванні агрегатів складає приблизно 20 нм.

Показано, що істотна зміна спектру плазмонного резонансу виникає, коли середня відстань між нанокластерами золота починає перевищувати їх середній діаметр, що може бути пояснене розпадом колективних плазмонних коливань в середовищі на локальні плаزمони. Оптичними дифракційними методами експериментально показано впорядкування нанокompозиту на поверхні темплату. Характерна відстань просторової кореляції у розташуванні агрегатів наночастинок золота складає приблизно 20 нм.

Притягаючись до локалізованих у полімерній матриці зарядів, нанокластери агрегують. Характерна відстань, що визначає цей процес, є кулонівський радіус електрону – величина біля 10 нм для діелектричного

полімерного середовища. Нанокластери золота та їх агрегати, які мають просторову протяжність того ж порядку, суттєво впливають на екранування електростатичного поля локалізованих зарядів та створюють значні ближні локальні поля.

Регулюючи вміст і розташування заряджених домішок, можна контролювати розташування нанокластерів та їх агрегатів в композиті і тим самим виготовляти 3D упорядковані наноккомпозити метал-полімер.

4.7. Зародкоутворення наночастинок золота на поверхні електричного темплату

Експериментальному дослідженню процесів формування фаз наноккомпозитів золото-органічний полімер в процесах співконденсації з газової фази приділяється помітна увага, оскільки тонкоплівкові наноккомпозити метал-полімер мають практичне значення для сенсорики, каталізу, фотоніки та оптоелектроніки.

Газофазна технологія, у порівнянні з загальнодоступними колоїдними методами одержання наноккомпозитів із розчинів, дозволяє використовувати суттєво відмінні процеси і, відповідно, фактори технологічного впливу для керування структуруванням речовини. Зокрема, газофазна технологія пропонує ефективні рішення для задач створення чітких границь розділу між шарами наноккомпозитів та організації нанокластерів в упорядковані структури.

У [136,151,212] розроблено методику одночасної газофазної конденсації золота та деяких полімерів, одержані та досліджені наноккомпозитні плівки золото-полі-фторетилен та золото-полі-N-вінілкарбазол (ПВК).

Значні електростатичні поля в приповерхневих шарах тонкоплівкових структур можуть бути одержані електрофотографічними

методами [13] та використані для спрямування процесів самоорганізації наноструктур за допомогою темплатних інструментів [84,158].

Одержані експериментальні результати свідчать, що процеси утворення наноструктур «знизу вгору» можуть бути ефективним інструментом формування нанооб'єктів. Але механізми цих процесів ще не з'ясовані.

Було проведено вивчення зародкоутворення та дифузійного транспорту золота в неоднорідному електричному полі темплату при формуванні нанокомпозиту золото-полі-N-вінілкарбазол конденсацією в вакуумі. Формування відмінностей в кластерній структурі композиту золото-полімер в областях сильного та відносно слабкого локального полів відбувається в процесах самоорганізації під дією електричного поля із штучно сформованою топологією.

Електричне поле темплату не тільки знижує бар'єр зародкоутворення, а також впливає на процеси транспорту в адсорбованому шарі, де енергія взаємодії золотих атомів і нанокластерів із поверхнею полімеру не перевищує десяті долі електронвольта, що приводить до формування модульованої полем нанокластерної структури.

Взаємодії в адсорбованому шарі вивчені недостатньо. Була визначена дифузійна довжина, час життя та оцінка енергій взаємодій в адсорбованому шарі. Механізмів дифузійного і, можливо кінетичного транспорту.

4.8. Методика виготовлення тонких шарів нанокомпозиту золото-ПВК на поверхні електретного темплату

Для виготовлення вільних плівок нанокомпозиту золото-полімер товщиною близько 50 нм, необхідних для дослідження методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ), використовували конденсацію на свіжу плівку КВг. Відшаровування плівки та розміщення її

на стандартному сітчастому мідному тримачі з коміркою 25 мкм проводили в дистильованій воді.

При дослідженні процесів конденсації нанокompatитів на поверхні темплату для приготування об'єктів для ПЕМ використовували роздільний поверхневий шар КВr товщиною близько 30 нм. Шар одержували термічним випаровуванням КВr та конденсацією на поверхні темплату в вакуумі в одному технологічному процесі безпосередньо перед осадженням нанокompatиту. Масу розділового шару КВr, як і плівки нанокompatиту, контролювали методом кварцового резонатора.

Дослідження зразків методом ПЕМ проводили на приладі JEM-1230 (JEOL, Японія) з номінальною роздільною здатністю 0,2 нм при прискорюючій напрузі 100 КВ [211].

Для статистичного аналізу форми нанокластерів, розподілу за розмірами та анізотропії їх розташування використовували метод двовимірного Фур'є-аналізу ПЕМ зображень.

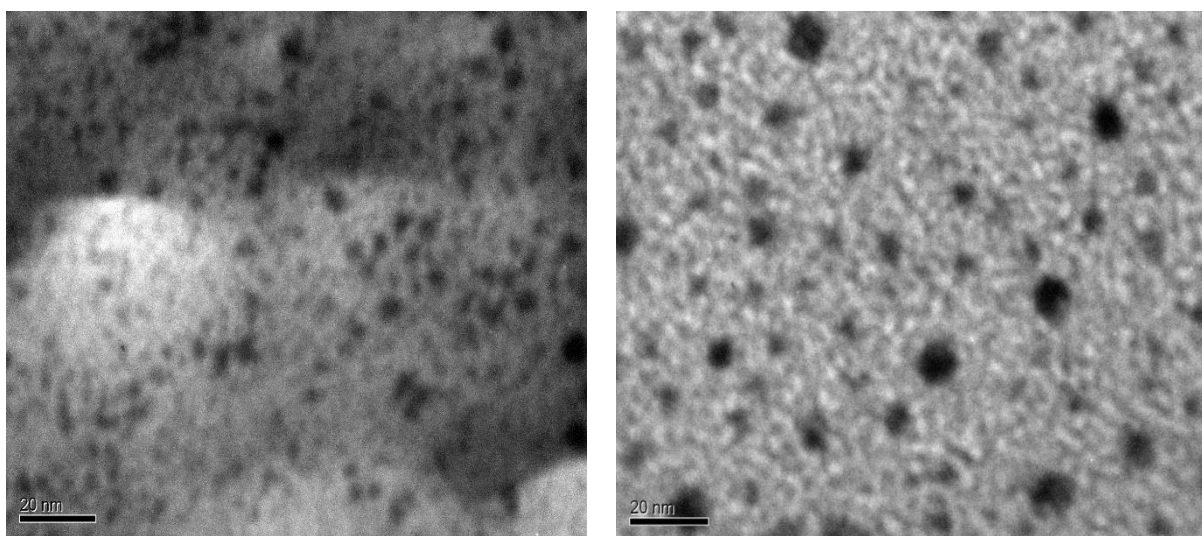
*a**б*

Рис. 4.27. ПЕМ зображення плівок нанокompatиту золото-ПВК [213]: *a* – на поверхні тонкого розділового шару КВr в неоднорідному електричному полі темплату, *б* – на поверхні кристалу КВr у звичайних умовах без електричного поля

Зображення типових зразків плівок нанокompatитів, одержаних методом ПЕМ, представлені на рис. 4.27. На цих зображеннях золоті нанокластери спостерігаються як темні плями. Якісно помітно, що розмір нанокластерів золота в плівці, осадженій на поверхні темплату, менший, а кластери розташовані в просторі зі змінною густиною. Форма нанокластерів близька до сферичної.

Детальніше статистично усереднені особливості нанокластерної структури проаналізовані методами двовимірного Фур'є-аналізу. Густина потужності 2D фур'є-перетворення ТЕМ зображень, пов'язана з розподілом нанокластерів за розмірами, в залежності від діаметра нанокластера наведена на рис. 4.28.

Для точного розрахунку розподілу нанокластерів за розмірами на основі цих даних треба врахувати вклад просторових гармонік. Але поблизу експоненційно спадаючого краю розподілу вкладом гармонік більш високих просторових частот можна знехтувати.

Порівняльний аналіз показує наступні особливості:

- нанокластери золота мають форму, близьку до еліпсоїда з ексцентриситетом не більше 1,2;
- проявляється анізотропія орієнтації нанокластерів в тонких шарах;
- розподіл нанокластерів за розмірами досить широкий з максимумами біля 2 нм, 4,5 нм та сягає до 10-18 нм;
- для обох об'єктів рис. 4.28 характерна присутність чітко виражених порогів в області одиниць нанометрів, тоді як фізична роздільна здатність приладу не більше 0,5 нм.

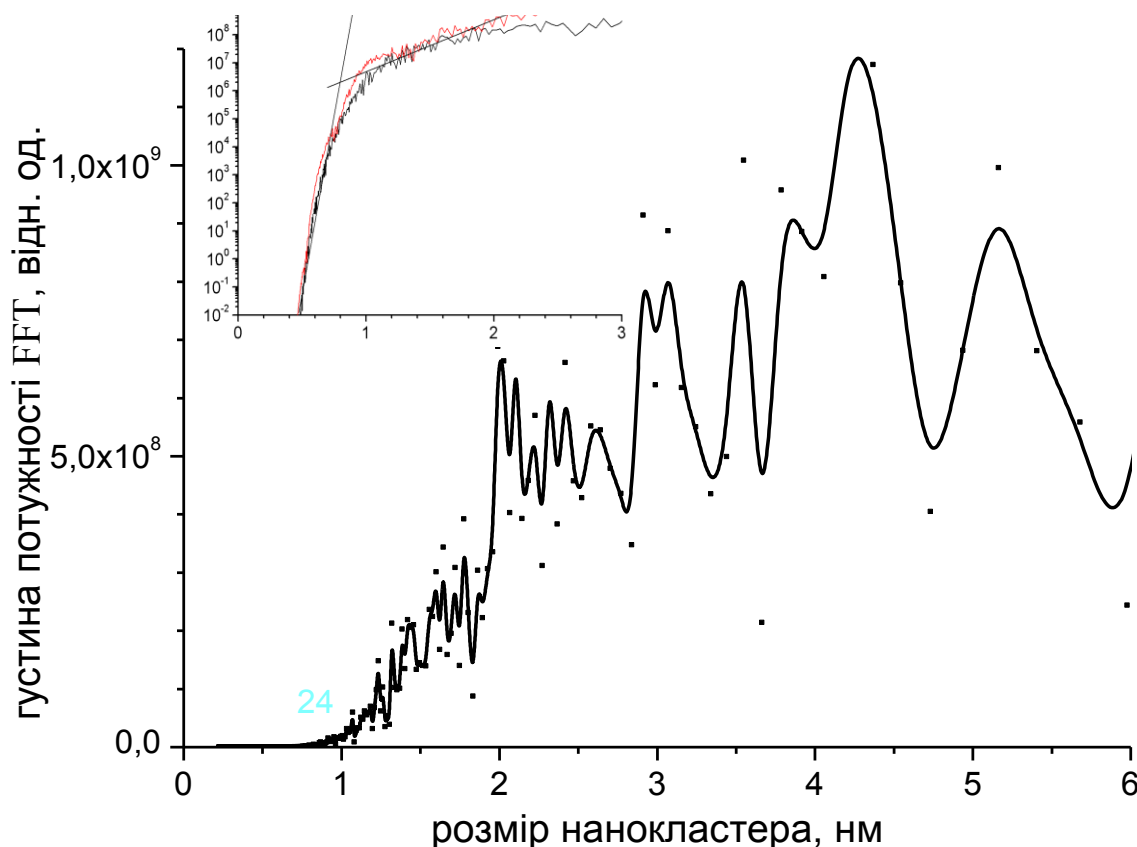


Рис. 4.28. Розподіл нанокластерів золота за розмірами в композиті золото-ПВК, рис. 4.24 [213]

Форма індивідуального нанокластера свідчить про анізотропію процесів зародкоутворення та дифузійного масопереносу під час Оствальдського визрівання нанокластерів. Незначна еліптичність означає, що вплив сил міжфазної взаємодії на границі золото-полімер 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 [158].

Максимуми розподілу 2-7 нм відповідають індивідуальним нанокластерам, а широкий розподіл більших за розмірами кластерів свідчить про розвиток процесів агрегації. Подібні явища нами спостерігалися раніше [84,136,214]. Було показано, що в агрегатах

нанокластери розташовуються корельовано, а самі агрегати мають голкоподібну форму й орієнтовані нормально до поверхні росту. Часткова корельованість розподілу нанокластерів золота призводить до ряду особливостей поверхневого плазмонного резонансу [215].

Найбільш цікавою є можливість безпосереднього спостереження критичних зародків. Експоненційний спад поблизу порогу, (рис. 4.25) можна віднести до спостереження метастабільних нестійких кластерів та флуктуацій [36,212,216-218], що відбувалися в наноккомпозиті під час вирощування. У зв'язку з низьким рівнем сигналу в цій області, також слід очікувати проявлення шумів реєструючої ПЕМ зображення системи електронного мікроскопу.

Експоненційний поріг в розподілі нанокластерів за розмірами поблизу 1,2 нм свідчить про відсутність в композиті стійких наночастинок золота з розмірами менше порогової величини. Порогове значення діаметру нанокластера співпадає з точністю 0,1 нм для різних напрямків обрахунку розподілу в 2D зображенні (рис. 4.27), тобто не залежить від латеральної анізотропії.

Порівняння розмірів критичних зародків золота в наноккомпозитах (рис. 4.27) наводиться на рис. 4.29. На тому ж рисунку для порівняння наведено розподіл за розмірами для наноккомпозиту золото-ПВК, вирощеного на поверхні кристалу KBr в аналогічних умовах [158]. Обидві залежності мають яскраво виражені пороги. Порогові значення можна віднести до розмірів критичних зародків у цих системах. Розмір критичного зародку, сформованого в неоднорідному електричному полі на поверхні темплату, становить 1,2 нм, що суттєво відрізняється від значення 1,9 нм, властивого для зразка (рис. 4.29,б).

Зауважимо, що розмір критичного зародку для наноккомпозитів золото-полі-фторетилен становить 2,0 нм [36,151,212]. Відмінність розмірів критичних зародків досить суттєва і може бути пов'язана з особливістю умов їх формування. Формування кластерів золота в

нанокompозиті (рис. 4.29,б) відбувається у власних локальних полях нанокластерної системи у відсутності зовнішнього. Формування кластерів (рис. 4.29,а) відбувалося в неоднорідному зовнішньому полі із макроскопічно усередненою ефективною напруженістю порядку 10^8 В/м, широким і невизначеним діапазоном неоднорідних мезо- та локальних полів і за участю власних локальних полів кластерної системи.

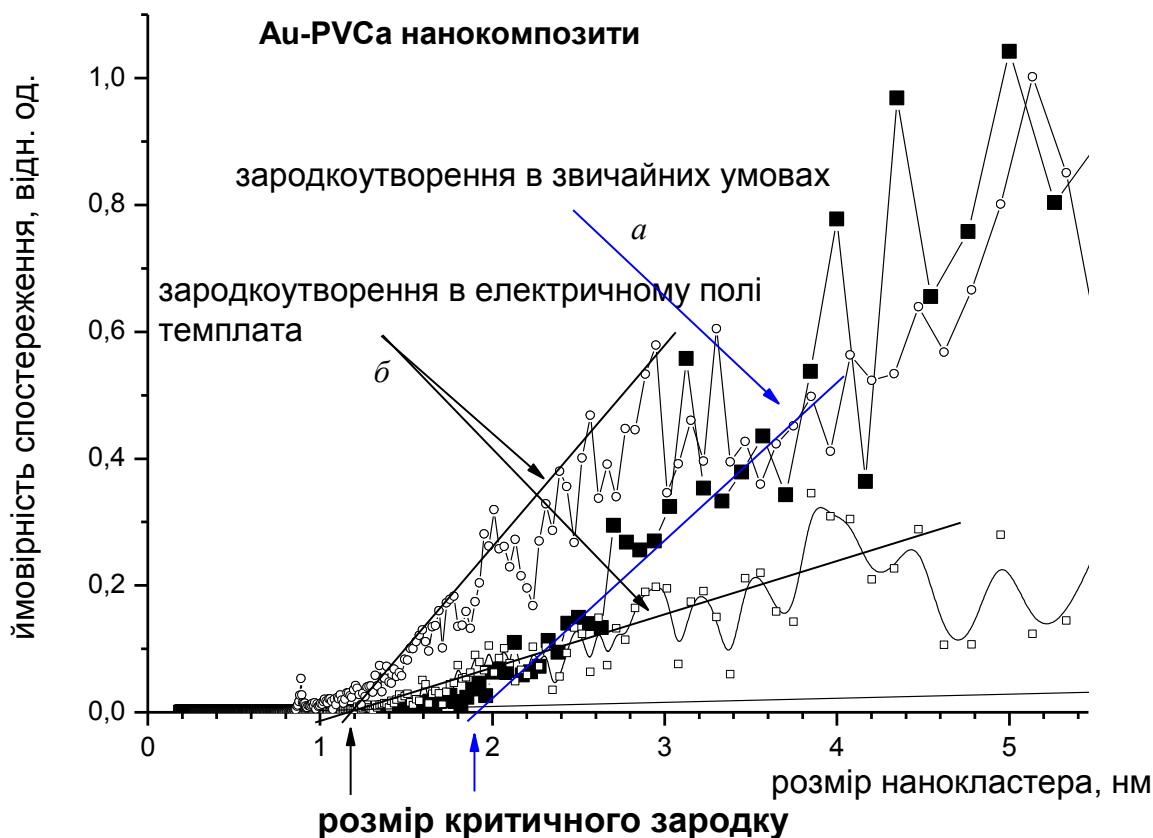


Рис. 4.29. Розмір критичного зародку Au у нанокompозитах золото-ПВК. Зародкоутворення [213]: *a* – в звичайних умовах без електричного поля, *б* – в неоднорідному полі на поверхні темплату

В таких умовах слід розглянути формування незаряджених та заряджених нанокластерів. Електрично заряджені нанокластери, можна розглядати як потенційні центри агрегації нейтральних кластерів. Їх заряд може виникнути в процесах переносу електрону із термічно збуджених

донорних станів карбазолу, в процесах обміну електронами між нанокластерами металу із розмірами нанометрового діапазону в наслідок квантово-розмірних явищ. Нарешті, заряд термоемісійної природи потрапляє на поверхню композиту під час термічного випаровування компонентів у вакуумі і може досить довго зберігатися на локалізованих станах ПВК. Такі заряджені нанокластери внаслідок значного часу життя і високої рухливості наночастинок на поверхні під час формування композиту можуть відігравати роль центрів агрегації незаряджених нанокластерів і суттєво впливати на процеси самоорганізації структури [213]. У камері знаходиться попередньо напилена на підкладку золота плівка. За допомогою двохзонної вакуумної пічки створюється градієнт температур ($T_2 > T_1$), який використовується для одночасного дослідження процесів росту нанокристалів за різних умов у залежності від T . Процес осадження відбувався протягом певного часу $t_{\text{осадж}}$ за $T_2 = 650^\circ\text{C}$. Тиск залишкових газів у камері не перевищував 10^{-3} Па. Підкладинки із шаром нанокристалів золота досліджували після охолодження та розвакуування печі методами скануючої електронної мікроскопії за допомогою приладу JXA-8200 (JEOL). Вимірювали також вольт-амперні характеристики (після нанесення In електроду). Зародки золота одержували селективним осадженням на поверхні темплату. На більш термостійкі підкладинки із Ni та плавленого кварцу їх переносили із темплату backing-процедурою.

Характерний вид нанокластери золота на поверхні кварцової підкладинки наведено на рис. 4.30. На зображенні (рис. 4.30, а) видно зародки золота, організовані темплатом; для порівняння дві області острівцевої плівки золота після рекристалізації: впорядкована темплатом та невпорядкована. На рис. 4.30, б наведено зображення золотих нанокрапель, з типовим розміром 50-300 нм середньою відстанню 300-900 нм.

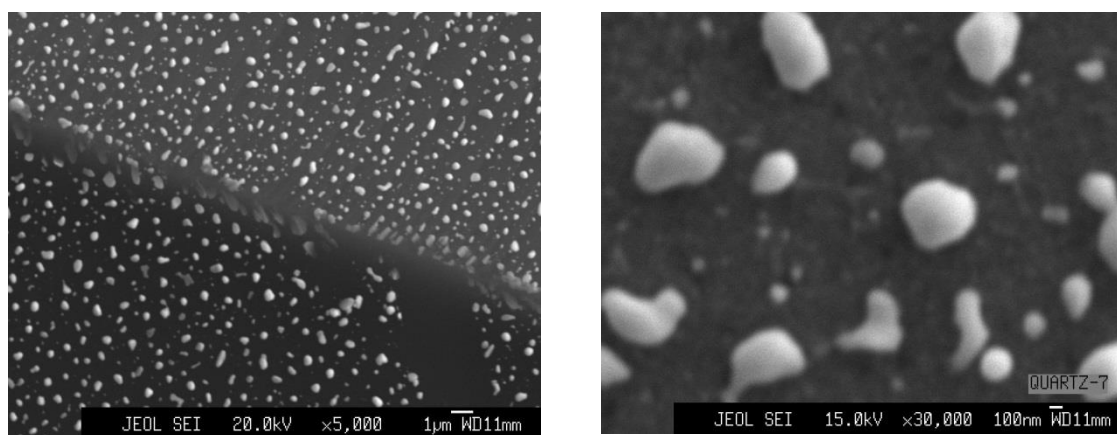
*a**б*

Рис. 4.30. Нанокластери золота на поверхні кварцової підкладки [84]: *a* – упорядковані та неупорядковані темплатом, *б* – SEI зображення морфології золотих наночастинок, з типовим розміром 50-300 нм середньою відстанню 300-900 нм на кварцовій підкладці

При напиленні золота на поверхню кварцу, кремнію та подібних матеріалів формується острівцева плівка, яка здатна рекристалізуватися при відпалі. Рекристалізовані у вакуумі нанокристали золота мають діаметр 50-300 нм і розташовані неупорядковано, як на поверхні плавленого кварцу, так і на поверхні кристалічного кремнію.

4.9. Моделювання впливу поляризації електричним полем на зародкоутворення золотих нанокластерів в межах термодинаміки

Класичним підходом до розгляду умов утворення критичних зародків є термодинамічний. Цей підхід [214,216,217] дозволяє одержати значення теплоти фазових переходів, поверхневих енергій, мольних об'ємів, що добре узгоджуються із результатами ТЕМ спостережень для металевих нанокластерів.

Класична теорія фазоутворення викладена в роботі [216]. Будемо вважати наносфери не взаємодіючими, оскільки в момент зародкоутворення відстань між ними значно перевищує розміри

флуктуацій. Це наближення непридатне для опису корельованого у просторі зародкоутворення та утворення агрегатів нанокластерів. Такий більш детальний опис подібних явищ можна виконати з точки зору фізико-хімічної мікро-гідродинаміки колоїдних частинок [217].

Суттєвою відмінністю нашого випадку є необхідність урахування в залежності енергії Гіббса (W) від розміру флуктуації складової енергії поляризації золотих наносфер зовнішнім електричним полем. Поляризованість золотих еліпсоїдів суттєво залежить від їх форми, яку ми будемо розглядати як параметр задачі, який можна з'ясувати експериментально. Метою є розрахунок енергії Гіббса для рідкого золотого нанокластера нанометрового розміру і оцінка залежності розміру критичного зародку від зовнішнього електричного поля та співвідношення вісей еліпсоїда. Оскільки типові для золота розміри критичних зародків знаходяться в діапазоні одиниць нанометрів і значно менші за дебаєвський радіус екранування, задачу можна розглядати в наближенні діелектричних еліпсоїдів [218].

Поляризованість діелектричного еліпсоїда зовнішнім електричним полем залежить від ексцентриситету еліпсоїда та відношення діелектричних проникностей кластера і середовища. Якщо поле однорідне, то електрична складова енергії дорівнює [36]

$$W_e = -\frac{1}{2} E_0 P_x = -\frac{2\pi\epsilon_0 ab E_0^2 (\epsilon - 1)}{3(1 + (\epsilon - 1)n_x)}, \quad (4.9)$$

де P_x – проекція дипольного моменту еліпсоїда на напрям поля; ϵ – відношення діелектричної проникності еліпсоїда та зовнішнього середовища; a, b – велика та менша напіввісі еліпсоїда; n_x – коефіцієнт деполаризації, пов'язаний із ексцентриситетом e як:

$$n_x = \frac{1 - e^2}{2e^3} \left(\ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) - 2e \right). \quad (4.10)$$

З урахуванням виразу для площини поверхні еліпсоїда обертання поверхневу потенційну енергію кластера можна записати у вигляді

$$W_{\alpha} = 2\pi\alpha R_0^2 \left(\beta^{-2/3} + \frac{\beta^{4/3} \operatorname{arctg} \sqrt{\beta^2 - 1}}{\sqrt{\beta^2 - 1}} \right) \equiv 2\pi\alpha R_0^2 S_x, \quad (4.11)$$

де α – коефіцієнт поверхневого натягу на границі золотий нанокластер-полімер; R_0 – радіус кулі з об'ємом еліпсоїда $R_0^3 = ab^2$.

Відношення напіввісей $\beta = a/b$ пов'язано з ексцентриситетом співвідношенням $e = \sqrt{\beta^2 - 1} / \beta$. Якщо в якості одиниці вимірювання енергії вибрати $2\pi\alpha R_0^2$, тоді безрозмірну повну енергію еліпсоїда можна представити у формі

$$W = S_x - \frac{4(\varepsilon - 1)N^2}{3(1 + (\varepsilon - 1)n_x)}, \quad N^2 \equiv \frac{\varepsilon_0 E_0^2 R_0}{4\alpha}. \quad (4.12)$$

Отже, енергія Гіббса для електрично нейтрального нанокластера золота в зовнішньому електричному полі складається з трьох членів: поверхневої енергії $S_x(\beta)$, енергії поляризації еліпсоїда полем $p(R_0, E_0)$ та об'ємної складової $V(R_0)$.

$$W(R_0, \beta, E_0) = (S_x(\beta) - p(R_0, E_0) - V(R_0))(2\pi\alpha(R_0)R_0^2)$$

$$V(R_0) = \frac{2R_0}{\alpha(R_0)} \cdot \frac{\mu}{3\Omega}.$$

Для золотих наночастинок матеріальні константи відомі [36,216]: $\Omega = 1,73 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ – молярний об'єм, μ – зміна хімічного потенціалу приведена до атому, яка може бути обчислена $\mu = N\Delta T / (Tm)N$, – теплота та ΔT різниця температур фазового переходу (випаровування), $H_{\text{субл}} = 1873 \text{ Дж/г}$ – питома теплота сублімації; $H_{\text{пл}} = 64 \text{ Дж/г}$ – питома теплота плавлення; m – маса атому.

У випадку електрично заряджених нанокластерів енергія Гіббса має ще одну складову- енергію електричного поля. Подібна електростатична задача розглядалася авторами [84] для аналізу стійкості рідких мікрокрапель:

$$W(R_0, \beta, E_0, q) = (4Q(R_0, q) \cdot C_x(\beta) + S_x(\beta) - p(R_0, E_0, \beta) - V(R_0)) \cdot (2\pi\alpha R_0^2),$$

де $Q(R_0, q)$ – питомий заряд, а

$$C_x(\beta) = \frac{\beta^{1/3} \cdot \ln \left(\frac{\beta + \sqrt{\beta^2 - 1}}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 1}} \right)}{\sqrt{\beta^2 - 1}} - \text{ємність еліпсоїда.}$$

Поверхневий натяг $\alpha(R_0)$ на межі золотий нанокластер – полімер може бути оцінений на основі рівняння Юнга [216]. Оскільки, поверхневий натяг полімеру, зокрема PVCa, значно менший золота [36] в якості оцінки $\alpha(R_0)$ можна використовувати значення для золота у нанокластерній формі. Температура плавлення та поверхнева енергія золотих нанокластерів є вагомими параметрами цієї моделі. Суттєвий вплив на величину енергії Гіббса має значення поверхневої енергії нанокластера золота. В нанометровій області розмірів нанокластера поверхнева енергія суттєво залежить від розміру. Для моделювання процесу зародкоутворення в електричному полі важливо використати коректні дані з температури плавлення та поверхневої енергії золотих нанокластерів в області розмірів 1,2-5 нм.

Відомо [216], що поверхнєве розупорядкування наночастинок суттєво впливає на термодинамічні параметри фазових переходів. Температура плавлення нанокластерів деяких металів у залежності від розміру нанокластерів, експериментально досліджена методами електронної мікроскопії, систематично вивчена в [216].

Поверхнева енергія металевих нанокластерів у порівнянні із масивним металом знаходиться під суттєвим впливом процесів поверхневого розупорядкування. Детальний аналіз залежності поверхневої енергії металевих наночастинок від розміру з позицій статистичної фізики та термодинаміки проведено в [217]. Водночас із відомою формулою Толмена для явної залежності поверхневої енергії від розміру

наночастинки проаналізований ряд інших підходів та проінтерпретований фізичний зміст параметрів залежностей. Найбільш універсальною є залежність

$$\sigma(d) = \sigma_0(1 - \alpha_1/d + \alpha_2/d^2),$$

де $\sigma(d)$ – поверхнева енергія, σ_0 – поверхнева енергія для масивного матеріалу, d – розмір наночастинки, α_1 та α_2 – параметри. Параметр α_1 інтерпретується [216] як товщина поверхнево розупорядкованої оболонки в нанокластері, що знаходиться в рідкому стані. Для чисельного моделювання нами використані температура плавлення та поверхнева енергія золотих нанокластерів відповідно даним [216]. У нашому моделюванні апроксимація коефіцієнту поверхневого натягу проводилася виразом (одиниці СІ)

$$\alpha(R_0) = \left| 1,12 \left[1 - \left(\frac{0,2 \cdot 10^{-9}}{R_0} \right) \right] \right|.$$

Залежність енергії Гіббса для електрично нейтрального нанокластера золота у зовнішньому електричному полі від розміру нанокластера наведена на рис. 4.31.

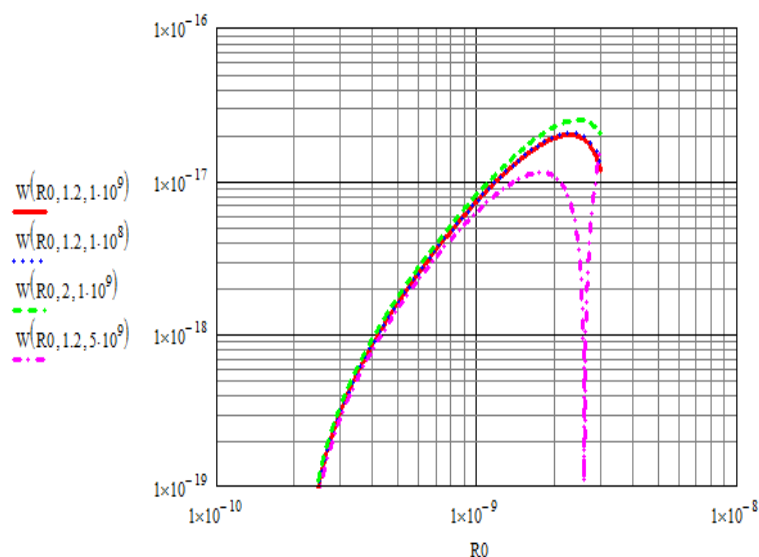


Рис. 4.31. Енергія Гіббса (Дж) для електрично нейтрального нанокластера золота у зовнішньому електричному полі в залежності від розміру нанокластера (м) [211]. Значення енергії Гіббса надано за модулем

Аналіз цієї залежності дозволяє зробити наступні висновки:

- вплив зовнішнього електричного поля на енергію зародкоутворення проявляється тільки в досить значних електричних полях- більше за 10^8 В/м;
- вплив ексцентриситету нанокластера на результат не має вирішального значення;
- суттєве зменшення розміру критичного зародку від 2 нм до 1-1,5 нм можливе в зовнішньому електричному полі $5 \cdot 10^9$ В/м;
- енергія Гіббса утворення критичного зародка розміром 1-1,5 нм в полі в кілька разів менша у порівнянні з зародками 2 нм, що надає суттєву перевагу утворенню таких кластерів.

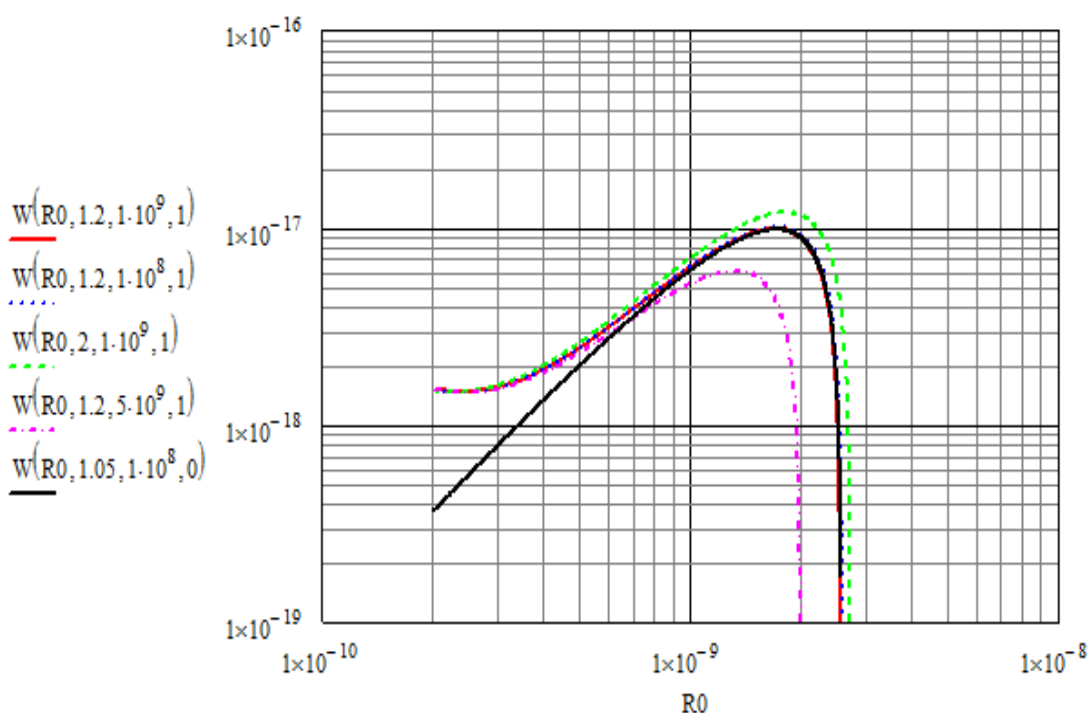


Рис. 4.32. Енергія Гіббса (Дж) для електрично зарядженого нанокластера золота у зовнішньому електричному полі в залежності від розміру нанокластера (м) [213]

В електричному полі можливе виникнення нестійкості, що може суттєво змінити механізм формування кластерів. Наведений термодинамічний підхід до такого випадку незастосовний, оскільки

нестійкість – кінетична характеристика і, отже, модель повинна враховувати кінетику процесів [158,216].

Залежність енергії Гіббса для електрично зарядженого нанокластера золота у зовнішньому електричному полі від розміру нанокластера наведена на рис. 4.32. Суттєва відмінність (рис. 4.32) від даних (рис. 4.31) полягає у відсутності нестійкості при малих розмірах кластерів, що спричинено вкладом електростатичної складової енергії Гіббса. Розміри критичного зародку для зарядженого нанокластера також дещо менші.

Результати моделювання (рис. 4.31) та (рис. 4.32) узгоджуються між собою та відповідають експериментальним даним (рис. 4.27-4.29). В експериментально одержаному розподілі присутня значна доля кластерів 2-4 нм, а стійкі кластери 1,2-2 нм у зразку (рис. 4.27,б) не спостерігаються.

Отже, в нанокластерній системі поблизу поверхні темплату середнє поле оцінюється як 10^8 В/м, а локальне до 10^{10} В/м. Неоднорідне електричне поле з такою напруженістю здатне суттєво впливати на симетрію нанооб'єктів, оскільки воно співрозмірне із внутрішньо-молекулярними полями, та викликати орієнтаційні ефекти. Можливий також вплив на транспорт, наприклад, дифузію, в полі. Безпосереднє підтвердження присутності в композиті таких високих значень поля можна одержати також із спостережень ефекту Штарка та ЯМР.

4.10. Аналіз процесів транспорту золота та органічних молекул на поверхні темплату під час конденсації з газової фази та схема їх дослідження

Моделювання термодинаміки зародкоутворення металевих нанокластерів в електричному полі показало можливість існування вимірюваних змін розміру критичного зародку золота з 2 нм до 1,2 нм у полі 10^8 В/м – 10^{10} В/м. Формування відмінностей в кластерній структурі композиту (рис. 4.27) відбувається в процесах самоорганізації під дією

електричного поля із штучно сформованою топологією досить значного за величиною. Енергія електричного поля, пов'язана із межами розділу становить десяті долі електрон-вольтів і може виявитися суттєвою в процесах, які відбуваються в адсорбованому шарі, де енергія зв'язку з твердим тілом складає долі електрон-вольтів.

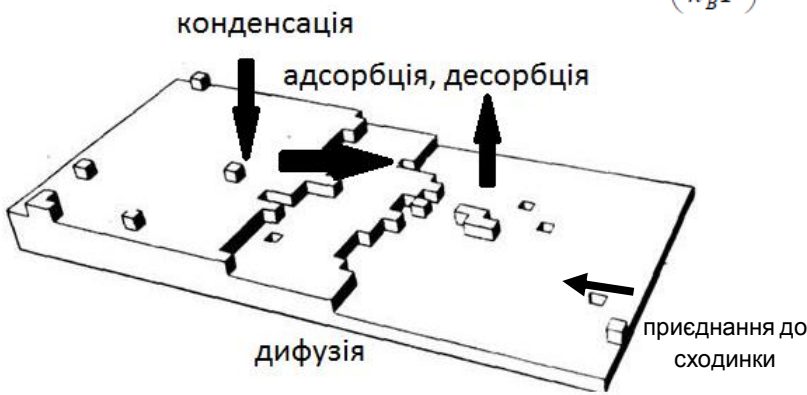
Атоми золота потрапляють на поверхню полімерної матриці у вигляді атомарного пучка. Згідно з існуючими поглядами [214] відбувається:

- пружне відбиття або акомодация, тобто не пружна взаємодія з поверхнею;
- адсорбція атомів золота на поверхні полімеру. В таких умовах золоті атоми представляють собою двовимірну адсорбовану фазу. В цій двовимірній фазі із атомами золота відбуваються наступні процеси:
- десорбції;
- асоціації та зародкоутворення;
- захоплення реакційно здатними центрами на поверхні полімерної матриці та статистичної іммобілізації фрагментами полімерної матриці, які також потрапляють на поверхню композиту з газової фази.

Формування кластерної структури золота продовжується в матриці із значно меншою дифузійною та дрейфовою рухливістю, оскільки транспорт речовини відбувається в матриці дифузійним шляхом із відносно великими у порівнянні з адсорбованим шаром енергіями взаємодії. Разом із цим повільні дифузійні процеси тривають практично весь час життя конденсованого матеріалу, досить значний порівняно із часом життя рухливої адсорбованої двовимірної фази і можуть дати певний вклад у спостережуваній картині розподілу (рис. 4.33)

У випадку кінетичного транспорту, коли довжина вільного пробігу в адсорбованому шарі менша за відстань між зіткненнями, дифузійна довжина атома λ та час життя на поверхні τ_A пов'язані кінетичними рівняннями руху нанооб'єктів в адсорбованому шарі.

$$J = c_g \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T_v}}$$

$$\tau_A = \nu_A^{-1} \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right)$$


$$D = \frac{l_D^2}{4t_D}; \quad t_D = \nu_D^{-1} \exp\left(\frac{E_D}{k_B T}\right)$$

$$\lambda = \sqrt{D\tau_A}$$

Рис. 4.33. Схема процесів формування твердої фази [84]

Дифузійна довжина атома λ визначається як відстань транспорту атомів в адсорбованому стані за час життя на поверхні τ_A .

Якщо транспорт дифузійний, то

$$\lambda = \sqrt{D\tau_A},$$

де D – коефіцієнт дифузії в адсорбованому стані.

На механізми дифузії на поверхні [219] суттєво впливають хімічні властивості адсорбату, кристалохімічна будова поверхні конденсованої фази, утворення орієнтованих поверхневих груп, заповнення адсорбованого шару, енергія та симетрія взаємодій адсорбований атом-поверхневі групи, формування локалізованого заряду поблизу поверхні на відстані дебаєвського екранування, наявність пасток і т.ін.

Термодинамічний розгляд процесу формування адсорбованого шару в наближенні середнього поля [214] дає критерій формування конденсованої фази і, отже, протікання процесів самоорганізації на поверхні середній потенціал парної взаємодії в адсорбованому шарі

$$V_0 > 4 kT, \quad (4.13)$$

де k – постійна Больцмана.

У цьому випадку, (рис. 4.34), формуються умови для росту конденсованої фази через зародкоутворення або молекулярне нашарування.

При слабкій міжмолекулярній взаємодії в адсорбованому шарі процеси фазоутворення не відбуваються.

Отже, для розглянутого нами випадку формування конденсованої фази на поверхні темплату – найпростіший критерій самоорганізації (4.13).

У випадку золотих адсорбованих атомів потенціал парної взаємодії в адсорбованому шарі V_0 буде визначатися диполь-дипольною взаємодією атомів золота. Дипольні моменти атомів формуються в результаті поляризованості зовнішнім електричним полем – в нашому випадку полем темплату.

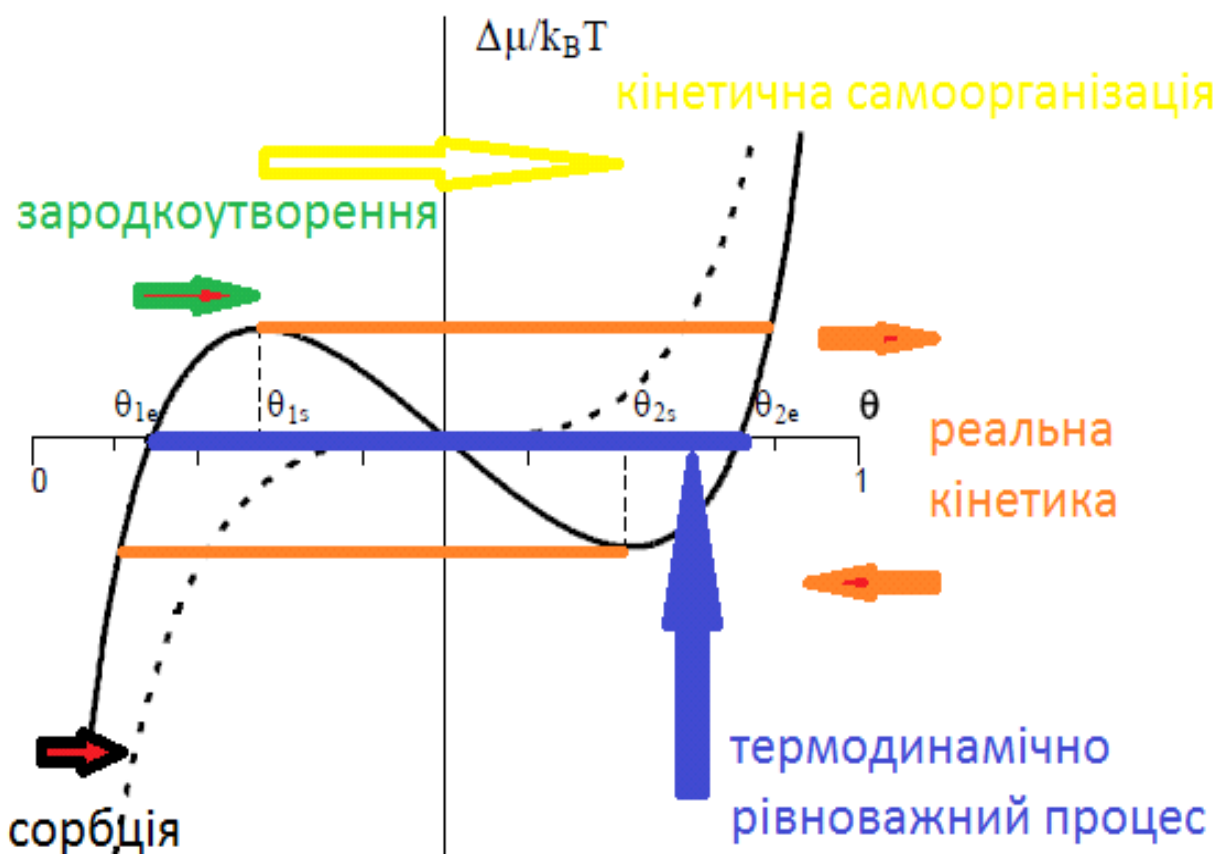


Рис. 4.34. Хімічний потенціал адсорбованого шару в залежності від покриття поверхні при різних енергіях міжмолекулярної взаємодії в адсорбаті [84]

Таким чином, час життя у вигляді двовимірної адсорбованої фази визначається цілим рядом паралельних процесів на поверхні полімерної матриці (рис. 4.33) – акомодацією, адсорбцією, дифузією, зародкоутворенням, коалісценцією та визріванням зародків, локалізацією на поверхневих пастках, десорбцією, внесок яких важко оцінити безпосередньо. Інтегрально його можна охарактеризувати експериментально визначеними часом життя τ_A у вигляді адсорбованої двовимірної фази та відповідним дифузійним шляхом.

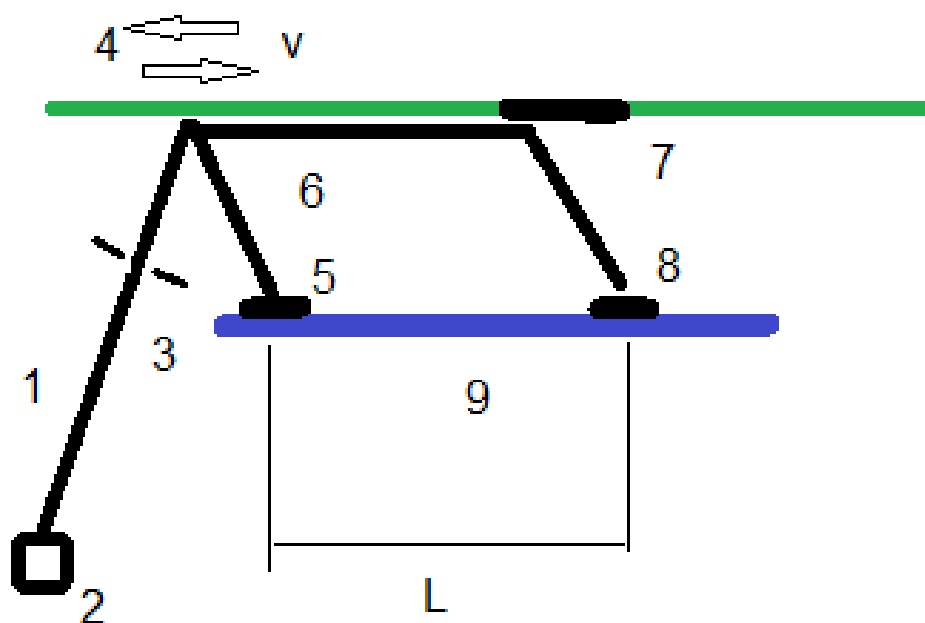


Рис. 4.35. Схема вимірювання часу життя τ_A у вигляді адсорбованої двовимірної фази та відповідного шляху в адсорбованому стані [84]: 1 – молекулярний пучок золота, 2 – джерело молекулярного пучка, 3 – діафрагма пучка, 4 – поверхня підкладки (наприклад скляна підкладка із шаром полімеру) із низьким коефіцієнтом акомодації з атомами золота в адсорбованому стані з характерним часом життя τ_A , V – швидкість руху підкладки, наприклад, обертального, 5 – відбита, неакомодована складова падаючого молекулярного пучка, 6 – тимчасово сорбована на час τ_A складова падаючого молекулярного пучка, 7 – конденсована складова, 8 – десорбована складова, 9 – поверхня-свідок із високим коефіцієнтом акомодації, L – зсув максимумів розподілу конденсату на поверхні – свідку

Тому результат дії всіх зазначених факторів у сукупності передбачити важко. Вирішити цю проблему можна експериментально, штучно створивши умови для контрольованого проявлення факторів 1-5. На рис. 4.35 наведено схему прямого експерименту для визначення τ_A . Молекулярний пучок 1, з джерела-випарника 2, виділяється діафрагмою 3 і спрямовується на досліджувану поверхню 4 із низьким коефіцієнтом акомодатії. Молекулярний пучок частково відбивається в точці падіння за рахунок неакомодованої складової 5 та сорбується на поверхні 4. Сорбована фаза 6 із характерним часом життя τ_A перетворюється на конденсовану складову 7 та десорбовану складову 8. Складові 5 та 8 конденсуються на поверхні-свідку із високим коефіцієнтом акомодатії 9, яка знаходиться в безпосередній близькості до 4. Зсув максимумів розподілу конденсату на поверхні – свідка залежить від величини та напрямку швидкості руху підкладки V , наприклад, при обертанні.

$$L = \lambda \pm V \tau_A \quad (4.14)$$

Якщо проведено два виміри відстаней L_i в системі рис.4.2 з протилежними швидкостями переміщення підкладки, то можуть бути визначені незалежно λ та τ_A .

$$L_1 + L_2 = 2\lambda \quad (4.15)$$

$$L_1 - L_2 = 2 V \tau_A$$

Визначені незалежно λ та τ_A можуть бути використані для аналізу взаємодії в адсорбованому шарі та механізмів формування конденсованої фази.

Процеси формування темплату. Формування темплату із використанням електрофотографічних процесів базується на створенні просторово розподіленого поля сил електростатичного походження та створення умов для транспорту і самоорганізації молекулярних сполук на поверхні темплату із заданою топологією. Проблема розробки технології електростатичного темплату вимагає розв'язання деяких задач, серед яких:

- розробка технології плівок високоефективних фотопровідних матеріалів для оптичного та ближнього ультрафіолетового діапазону;
- розробка апаратури та методики застосування цих плівок для формування потенціального рельєфу із заданою топологією;
- дослідження впливу значних електростатичних полів поблизу поверхні темплату на процеси формування конденсованої фази, зокрема зародкоутворення.
- дослідження транспорту речовини на поверхні темплату.

Остання задача важлива, оскільки виготовлення структур обмежується в часі і процеси самоорганізації повинні привести до формування певної просторово розподіленої і організованої молекулярної структури. Для успішного використання темплату потрібна оцінка виду та параметрів оптимального поверхневого транспорту для формування заданих поверхневих структур на темплаті в процесах безпосередньої самоорганізації.

4.11. Польова залежність механізмів транспорту на поверхні темплату

Моделювання термодинаміки зародкоутворення металевих нанокластерів в електричному полі показало можливість існування вимірюваних змін розміру критичного зародку золота з 2 нм до 1,2 нм у полі 10^8 В/м– 10^{10} В/м. Енергія електричного поля, пов'язана із границями розділу, становить десяті долі електронвольтів і може виявитися суттєвою в процесах, які відбуваються в адсорбованому шарі, де енергія зв'язку з твердим тілом складає долі електронвольтів.

Атоми золота потрапляють на поверхню полімерної матриці у вигляді атомарного пучка. Згідно із існуючими поглядами [214] відбувається:

- 1). пружне відбиття або акомодация, тобто непружна взаємодія з поверхнею;

2). адсорбція атомів золота на поверхні полімеру. В таких умовах золоті атоми представляють собою двовимірну адсорбовану фазу.

Модель довільного осадження [220] розглядає випадок відсутності поверхневого транспорту адсорбованих молекул, коли ріст плівки відбувається за рахунок нагромадження молекул у місцях конденсації на поверхні з молекулярного пучка у відповідності із законом Пуассона. За відсутності поверхневого транспорту адсорбована фаза через певний час τ_A переходить у конденсований стан або десорбується. Формування упорядкованих областей у поверхневому електричному полі навколо поверхні темплату можливе і в цьому випадку через наступні механізми:

- польову залежність акомодатії,
- польову залежність процесів адсорбції-десорбції,
- польову залежність енергії утворення конденсованої фази.

Упорядковані полем процеси на поверхні темплату будуть відбуватися одночасно із Пуассонівською конденсацією. Внесок у поверхневу конденсацію останнього процесу може бути переважним у випадку, коли коефіцієнт конденсації із молекулярного пучка слабо залежить від електричного поля.

В адсорбованій двовимірній фазі із атомами золота відбуваються наступні процеси:

1. десорбції,
2. асоціації та зародкоутворення,
3. захоплення реакційно-здатними центрами на поверхні полімерної матриці та статистичної іммобілізації фрагментами полімерної матриці, які також потрапляють на поверхню композиту з газової фази.

Час життя атомів у адсорбованому стані

$$\tau_A = \nu_A^{-1} \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right).$$

Формування кластерної структури золота продовжується в матриці із суттєво меншою дифузійною та дрейфовою рухливістю, оскільки

транспорт речовини відбувається в матриці дифузійним шляхом із відносно великими порівняно з адсорбованим шаром енергіями взаємодії. Разом із цим повільні дифузійні процеси тривають практично весь час життя конденсованого матеріалу, досить значний порівняно із часом життя рухливої адсорбованої двовимірної фази і можуть дати певний вклад у спостережуваній картині розподілу.

Дифузійна довжина атома λ визначається як відстань транспорту атомів в адсорбованому стані за час життя на поверхні τ_A .

Якщо транспорт дифузійний, то

$$\lambda = \sqrt{D\tau_A},$$

де D – коефіцієнт дифузії в адсорбованому стані.

$$D = \frac{l_D^2}{4t_D}; \quad t_D = v_D^{-1} \exp\left(\frac{E_D}{k_B T}\right)$$

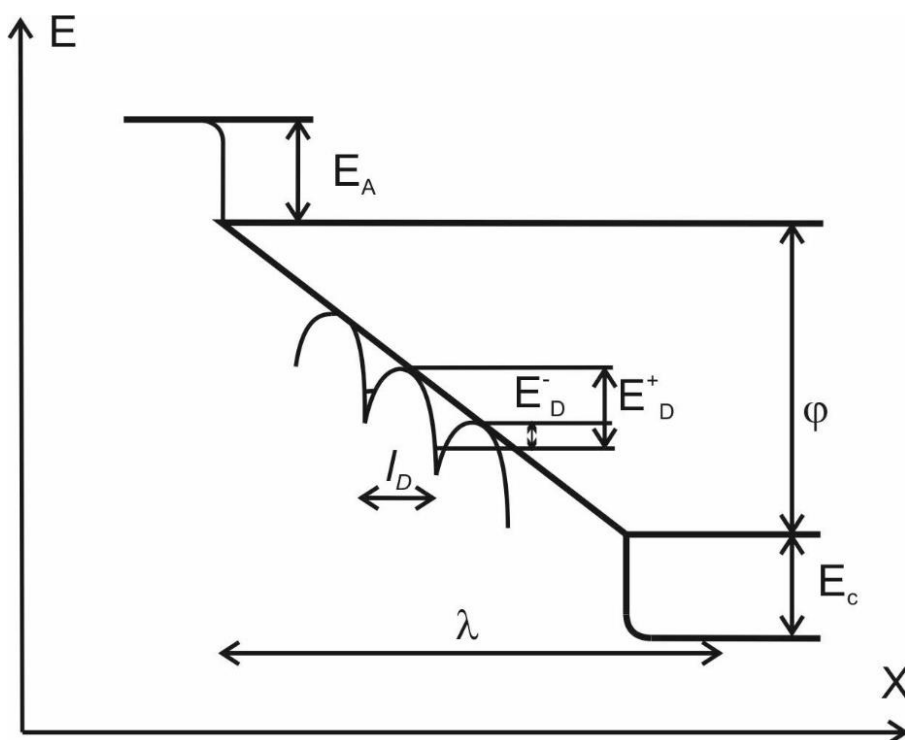


Рис. 4.36. Енергетична схема конденсації в градієнті електричного поля на поверхні темплату: адсорбція, поверхневий транспорт, утворення конденсованої фази [84]

У випадку кінетичного транспорту, коли довжина вільного пробігу в адсорбованому шарі менша за відстань між зіткненнями, дифузійна довжина атома λ та час життя на поверхні τ_A пов'язані кінетичними рівняннями руху нанооб'єктів в адсорбованому шарі.

Таким чином, час життя у вигляді двовимірної адсорбованої фази визначається цілим рядом паралельних процесів на поверхні полімерної матриці – акомодациєю, адсорбцією, дифузією, зародкоутворенням, коалісценцією та визріванням зародків, локалізацією на поверхневих пастках, десорбцією, внесок яких важко оцінити безпосередньо. Інтегрально його можна охарактеризувати експериментально визначеними часом життя τ_A у вигляді адсорбованої двовимірної фази та відповідним дифузійним шляхом. Формування областей конденсації речовини на поверхні темплату відбувається через механізм залежності зазначених процесів від електричного поля (яке в свою чергу і програмує області конденсації), (рис 4.36).

4.12. Методика дослідження часу життя в адсорбованому стані та дифузійної довжини на поверхні органічної плівки для золота, що конденсується з атамарного пучка

Висока рухливість в адсорбованому шарі атомів та наночастинок золота, де основним видом взаємодії на великій відстані є диполь-дипольна взаємодія із поляризуючим впливом зовнішнього електричного поля темплату, в таких умовах можна вважати переважним явищем.

Взаємодії легко-поляризовної молекули або металевого нанокластера із поверхнею в процесі кількох фаз поверхневого транспорту зображено на рис. 4.37. На схемі зображено взаємодії диполь-диполь між легко-поляризовними електронами наночастинок та поверхні. Такі взаємодії завжди виникають під час транспорту вздовж поверхні і є окремими випадками дисперсійних взаємодій [219,221]. Транспорт із положення a у b

відбувається через перехідний стан \bar{b} (рис. 4.37). Для транспорту потрібно подолання потенціального бар'єру E_D , який є різницею між енергією взаємодії в станах a та \bar{b} . В зовнішньому полі (полі поблизу поверхні темплату) відбувається поляризація наночастинок і молекул, що може суттєво впливати на результат.

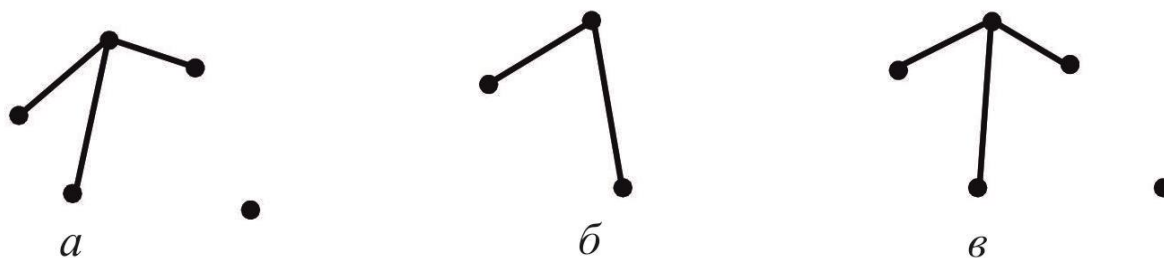


Рис. 4.37. Схема взаємодій диполь-диполь адсорбату (молекула або наночастинка) в процесі дифузії по поверхні [84]: a , v – стійкі стани, \bar{b} – перехідний збуджений стан

Окремо слід розглянути наступні два випадки, зображені на рис. 4.38.

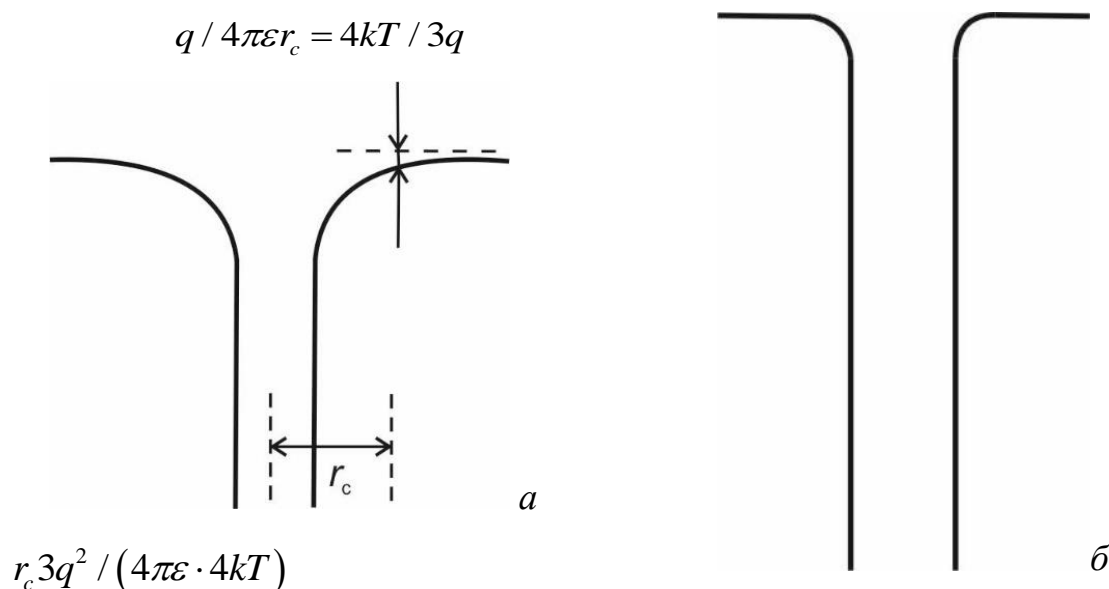


Рис. 4.38. Потенціальні бар'єри для заряджених та нейтральних наночастинок на поверхні темплату [84]: a – кулонівський центр (частинка заряджена), b – нейтральна частинка

1. Перший випадок стосується зарядженої наночастинки на поверхні. Іонізація або захоплення зарядженої молекули до складу нанокластера є ймовірним процесом ще й з огляду на електрофотографічний спосіб створення поля на поверхні темплату. Така заряджена частинка буде рухатися під переважною дією електричного поля поблизу поверхні темплату у потенціальному рельєфі близько 10 еВ. Ця енергія набагато більша ніж E_A , E_D , енергія теплових флуктуацій і навіть енергія окремих іонізованих центрів – пасток на поверхні. Це найбільш сприятливий для використання темплату випадок. Взаємодія із центром захоплення відбувається із нейтралізацією заряду, отже рух у сильному полі описується ефектом Френкеля-Пула – польовою залежністю величини потенціального бар'єру $E_{D-} < E_{D+}$, (рис. 4.38). Критерій самоорганізації острівцевих структур можна одержати з умов захоплення зарядженої наночастинки із миттєвою швидкістю v у поле кулонівського центру на відстань r

$$v_d = F_\mu = \frac{q\mu}{4\pi\epsilon r^2}.$$

Середня швидкість наночастинки, яка здійснює броунівсько-кінетичний рух із кінетичною швидкістю v впродовж дифузійного стрибка на відстань r

$$\bar{v} = \frac{2\lambda}{3r} v$$

і переріз захоплення

$$\sigma = \pi r_c^2 = \pi q^4 / (8\pi\epsilon kT)^2.$$

Якщо наночастинка здійснює броунівський рух із $\lambda \ll r_c$, то транспорт буде контролюватися дифузійним процесом.

У випадку $\lambda > r_c$ транспорт матиме характер окремих стрибків і ймовірність захоплення в поле кулонівського центру буде у $2r_c/\lambda$ меншою і

$$\sigma = \frac{2r_c}{\lambda} (\pi r_c^2).$$

Для найбільш ефективного використання темплату потрібно, щоб просторова роздільна здатність (розмір найменшого організованого елемента на поверхні темплату) був близький до $2r_c$ та λ .

2. Другий випадок стосується електрично нейтральних молекул або наночастинок. Взаємодії носять диполь-дипольний характер. Такі взаємодії слабші порівняно із кулонівськими, але є далекодіючими.

Диполь-дипольне притягування двох наночастинок або молекул із індукованим диполем, поляризованостями α та енергіями іонізації $h\nu$ обернено пропорційне 6-му ступеню відстані [222],

$$\varepsilon(x) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{x^6 \left(\frac{1}{h\nu_1} + \frac{1}{h\nu_2} \right)},$$

Поляризованість органічних молекулярних сполук визначається заселеністю найвищих π , s та p молекулярних орбіталей. Поляризованість повністю заповненої орбіталі (як у випадку полі-фторетилену) мінімальна. Отже, знаючи заселеність окремих молекулярних рівнів та їх походження з атомарних, можна прогнозувати цей вид взаємодій.

У випадку використання молекул із статичним дипольним моментом орієнтаційна поляризація, притягування та самоорганізація таких систем статичних диполів μ ослаблюється тепловим рухом

$$\varepsilon(\mu, \mu)_{\text{cp}} = -2\mu^4 / 3kTx^6.$$

Взаємодії в межах компонентів системи на поверхні темплату очікуються на порядки більшими, ніж, наприклад, у системі золото-полі-фторетилен. Ці диполь-дипольні або дисперсійні взаємодії пов'язані з поляризованістю атомів золота та фтору і є функцією відстані між ними.

Розглянемо транспорт поляризованих (але електрично нейтральних) наночастинок (атомів, молекул, нанокластерів) у сильному градієнтному електричному полі поблизу поверхні.

Поляризована частинка під дією електричного поля поблизу поверхні $E(x)$ поляризується і матиме дипольний момент μ_1 :

$$\mu_1 = \alpha_1 E(x), \quad (4.16)$$

де α_1 – поляризованість наночастинки 1.

Енергія наночастинки у полі $E(x)$ поблизу поверхні:

$$\varepsilon_1(x) = \mu_1 E(x) = -\frac{1}{2} \alpha_1 E^2(x) \varepsilon_0. \quad (4.17)$$

НЧ1 знаходиться на поверхні у адсорбованому стані поблизу легкополяризованого сайту. Диполь μ_1 поляризує поверхню з енергією взаємодії (диполь-поляризована область [221])

$$\varepsilon_2(x) = -\varepsilon_0 \frac{\alpha_2 \mu_1^2}{x^6}, \quad (4.18)$$

де α_2 – поляризованість сайту адсорбції для НЧ1, x – відстань від центру сайту.

$$\text{Повна енергія системи } \varepsilon = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \alpha_1 E^2 - \varepsilon_0 \frac{\alpha_2 \alpha_1^2 E^2}{x^6}$$

(4.19)

В неоднорідному електричному полі відбувається зміна висоти $\Delta\varepsilon$ енергетичних бар'єрів в напрямку збільшення напруженості поля. $\Delta\varepsilon$ можна визначити з умов екстремуму функції (4.11) : $\frac{d\varepsilon}{dx} = 0$

$$\frac{d\varepsilon}{dx} \left(1 + 2 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{x^6} \right) = 6 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{x^7} E. \quad (4.20)$$

Тобто, $\Delta\varepsilon$ суттєво залежить від градієнту поля E .

Для поля E розглянемо найпростіший випадок, коли градієнт поля постійний:

$$E(x) = f \cdot x \quad , \quad (4.21)$$

де f - градієнт зовнішнього електричного поля.

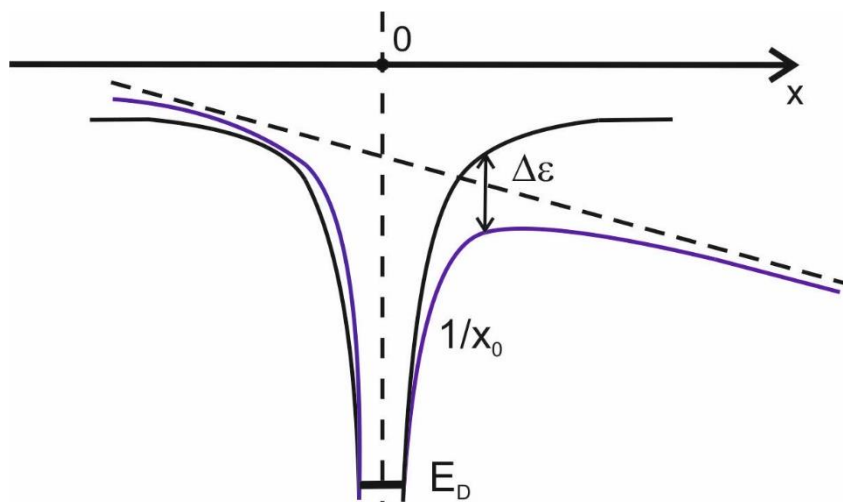


Рис. 4.39. Енергія електрично нейтральних поляризованих наночастинок поблизу поверхні у зовнішньому неоднорідному електричному полі [17]

Тоді точка екстремуму (рис. 4.39):

$$x_0 = \sqrt[6]{4\alpha_1\alpha_2} \quad , \quad \Delta\varepsilon(x_0) = -\frac{1}{2}\varepsilon_0\alpha_1f^2\sqrt[3]{4\alpha_1\alpha_2} \quad . \quad (4.22)$$

Енергетичний бар'єр зменшується в напрямку збільшення поля E .

Розглянемо дифузію легкополяризованих наночастинок в адсорбованому шарі в градієнтному полі. Енергія взаємодії із поверхнею анізотропна і описується (4.19,4.21), (рис. 4.36).

Розглянемо ймовірності для дифузійних стрибків вздовж градієнта поля та назустріч полю. Характерний час стрибка

$$t_{D+} = v_D^{-1} \exp\left\{\frac{\varepsilon_D - \Delta\varepsilon}{kT}\right\} \quad (4.23)$$

$$t_{D-} = v_D^{-1} \exp\left\{\frac{\varepsilon_D}{kT}\right\}$$

де t_{D+} , t_{D-} – характерний час одиничного стрибка вздовж та назустріч полю відповідно, $v \sim 10^{12}$ Гц – частота латеральних коливань, ε_D – енергія адсорбції у відсутності поля, (рис. 4.39). В присутності поля відбувається деяка поляризація центру і для ε_D треба вводити поправку на поляризацію зовнішнім полем. Зараз цей ефект ми не будемо враховувати.

Розглядаючи зустрічну дифузію вздовж напрямку поля та назустріч полю, отримаємо вираз для коефіцієнта дифузії в сильному градієнтному полі:

$$D = \frac{\ell_D^2}{4} v_D \exp\left\{-\frac{E_D}{kT}\right\} \left[\exp\left\{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right\} - 1 \right], \quad (4.24)$$

де $\Delta\varepsilon$ описується з (4.22) в залежності від градієнта поля.

Отже, зовнішнє градієнтне електричне поле здатне суттєво впливати на дифузійний транспорт електрично нейтральних адсорбованих молекул на поверхні. Вплив на нейтральні поляризовані наночастинки відбувається через анізотропне зниження енергетичних бар'єрів, які описують взаємну поляризацію наночастинки та сайтів адсорбції. Дифузія стає анізотропною. Напрямок анізотропії є напрямком градієнта електричного поля поблизу поверхні.

У випадку поверхневої дифузії заряджених наночастинок вплив електричного поля описується ефектом Френкеля-Пула і суттєво залежить від знаку заряду наночастинки.

Плівки нанокompозитів наносились за допомогою модифікованої установки ВУП-М5 під управлінням комп'ютеризованої системи керування.

На рис. 2.1 (§ 2.1 Розділ 2) наведена схема установки для нанесення багатокомпонентних плівок нанокompозитів осадженням із газової фази.

Дані з кварцових датчиків товщини чутливістю, яка складає $6 \cdot 10^{-8}$ кг/м² Гц, тиск у камері, струм розігріву випаровувачів та їх температури вводяться у керуючу систему.

Схема пристрою для експериментального вимірювання часу життя в адсорбованому стані зображена на рис. 4.36.

Дана установка дозволяє вимірювати коефіцієнт конденсації та просторовий розподіл розсіяного атомарного пучка золота на поверхні 3,

зокрема поверхні органічного полімеру шляхом дослідження двовимірного розподілу оптичної густини на скляній поверхні-свідку 4. Атомарний пучок золота, що виходить з випаровувача 1 проходить крізь отвір у екрані 2 і розсіюється на підкладці 3. Підкладка 3 має дископодібну форму і може обертатися навколо вісі.

Швидкість і напрямок обертання контролюються джерелом живлення двигуна. На досліджуваній поверхні 3 відбуваються процеси акомодатії, адсорбції, транспорту в стані двовимірного адсорбованого газу, приєднання до полімерної поверхні та десорбції. Десорбований пучок золота потрапляє на поверхню 4 із скла, де відбувається його конденсація із коефіцієнтом прилипання значно більшим за коефіцієнт прилипання на поверхні полімеру 3.

Для первинного контролю атомарних пучків використовуються кварцові резонаторні датчики 5, 6. Датчик 5 – свідок атомарного пучка, що безпосередньо знаходиться на його поверхні і фактично вимірює тільки частину молекулярного пучка з джерела. Датчик 6 безпосередньо вимірює падаючий пучок, що проходить через такий самий отвір, що і отвір 2. Відстань між отворами – 1 см, що суттєво не впливає на кількість молекул що пройшли через отвори. Додатково для оптичної реєстрації падаючого пучка використовувалися поверхні 7, що знаходяться під екраном.

Особливістю проведення експерименту є те, що конденсація падаючого пучка проводилася на постійно відновлювану поверхню, за рахунок обертання підкладки. При діаметрі молекулярного пучка золота 4 мм, довжині кола на поверхні- 4 свідку 377 мм та швидкості обертання 1,1 об/сек та часі накопичення порядку 30 сек, товщина конденсату золота на підкладці була приблизно на порядок меншою від зареєстрованих на поверхні- свідку і складала порядку десятих часток покриття моношару. В цих умовах переважними взаємодіями є взаємодії атомів золота з поверхнею полімеру.

Висновки до розділу 4

Показано, що селективне осадження металевих нанокластерів у електричному полі темплату відбувається при транспорті компонентів у газовій фазі в електричному полі поблизу поверхні темплату (електрокінетичний механізм), в результаті впливу електричного поля на зародкоутворення і на стадії зростання зародків за рахунок перенесення на поверхні і в твердій фазі. Після селективного зародкоутворення та подальшої кристалізації до утворення нанокластерів розміром більш 10 нм електричне поле в дальній зоні екранується і селективний транспорт до нанокластерів припиняється.

Визначено, що розмір критичного зародку золота в матриці ПВК становить 1,6 нм, а середнього нанокластеру 6-8 нм. В плівці нанокompозиту золото-ПВК товщиною 60 нм кластери золота агреговані і складаються з 3-5 нанокластерів середньостатистичного розміру. Характерна відстань просторової кореляції в розташуванні агрегатів складає приблизно 20 нм.

Визначеним результатом впливу просторово організованого електричного поля темплату є просторова організація золотих нанокластерів та органічних молекулярних сполук, наприклад барвників, під час конденсації із газової фази. Оптимізація транспорту цих об'єктів на поверхні темплату є важливим фактором використання темплату як технологічного інструменту.

Для найбільш ефективного використання темплату як технологічного інструменту для поверхневої організації молекулярних сполук потрібно, щоб просторова роздільна здатність (розмір найменшого організованого елемента на поверхні темплату) та середній міграційний шлях в адсорбованому стані на поверхні λ були одного порядку. Таке співвідношення задовільно виконується для ряду органічних барвників,

золота, срібла, міді на поверхні темплату при виготовленні елементів із розмірами 50-1000 нм.

Керований темплат на основі АМН є об'єктом нанотехнології текстильної промисловості. Розроблений процес створення нікелевої копії темплата дозволяє конструювати «розумний текстиль» із заданим структурним забарвленням, використовуючи методи 3D сублімованого друку, процеси крейзоутворення та наноімпринт-літографії.

Проведено порівняльне дослідження процесів фазоутворення золотих нанокластерів у матриці ПВК при газофазній співконденсації в локальних електричних полях поблизу поверхні темплату та на поверхні нейтральних підкладок. ПЕМ дослідження дозволили безпосередньо спостерігати золоті критичні зародки в матриці ПВК і визначити їх розміри. Експериментально доведено, що розмір критичного зародку золота при газофазній співконденсації із сполуками ПВК становить 1,9 нм, тоді як в неоднорідному електричному полі темплату він зменшується до 1,2 нм.

Моделювання впливу поляризаційної складової на зародкоутворення золота в межах термодинамічного підходу з використанням експериментально визначених значень поверхневої енергії для нанокластерів показало кореляцію з вимірюваних змін розміру критичного зародку в полі $\sim 10^8$ В/м. Така висока напруженість може бути віднесена до локального поля поблизу поверхні темплату в присутності золотих наночастинок.

РОЗДІЛ 5

ТОНКІ ПЛІВКИ АМОРФНОГО ВУГЛЕЦЮ НА МІДІ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ

Вступ

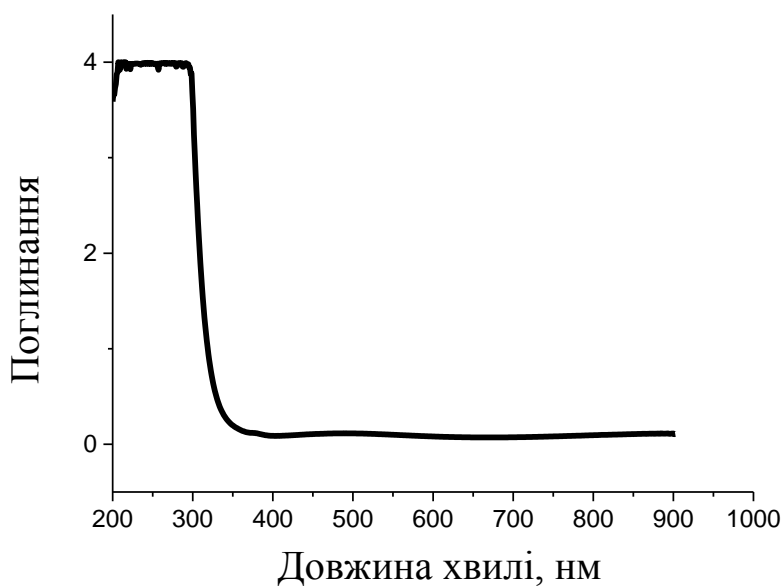
Для створення плазмонно-резонансних платформ, які б мали стійкі температурні властивості та характеризувались ефектом посилення оптичних спектрів, було побудовано модель композитної системи з декількох шарів, з шаром міді та аморфного вуглецю. Розроблено модель плазмонно-резонансних платформ, які б мали стійкі властивості для сенсорики. Використані тонкі шари з аморфного вуглецю та міді. Використовувалась гіпотеза про посилення спектрів КР завдяки ефекту електрон-фононної взаємодії між шарами платформи. Розроблено обладнання та технологію отримання платформ з наноматеріалу у газофазному напиленні з використанням тонких шарів міді, аморфного вуглецю та шару металофталоціаніну (FePc). Розроблена методика ідентифікації оптичних резонансів тонких металевих плівок без використання аналізу. Показано можливість керування резонансами плівок за допомогою світла. Резонанси ідентифікуються шляхом зіставлення спектрів поглинання та КР плівок при різних довжинах хвиль збуджуючого світла КР. Зразок з найбільшою амплітудою сигналу КР має максимальне значення оптичного резонансу. Отримано багатократне посилення спектру КР (FePc). Зазначена платформа може застосовуватись при температурах до 300 С (обмежено скляною підкладкою) та різних агресивних середовищах.

5.1. Ідентифікація оптичних резонансів металевих плівок на скляній підкладці

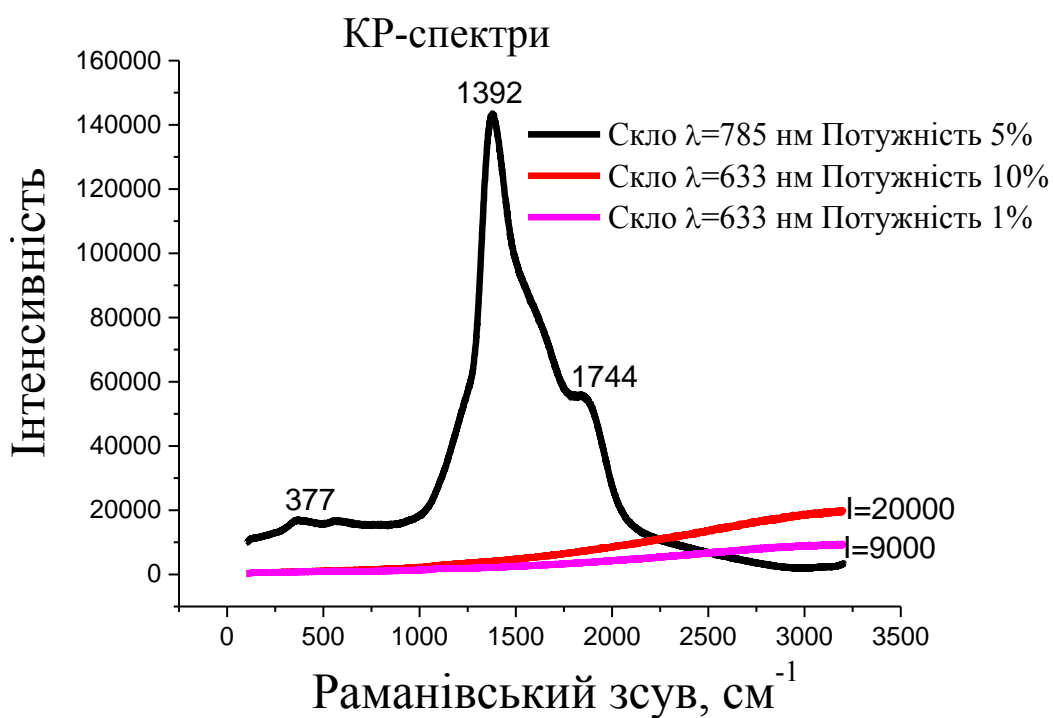
Методом термічного вакуумного напилення на поліровані скляні (cat.no.7102, CHINA) підкладки були нанесені тонкі плівки міді різної товщини нанокластерної структури з електроопіром від 1 Ом до декілька МОм. При зміні товщини шару d відносний внесок поверхневих явищ може варіюватися від зневажливого малого до домінуючого. Так, у режимі дифузного об'ємного розсіювання носіїв струму, який спостерігається у шарах (плівках) мікронних товщин, явища переносу досить добре описуються у рамках моделі вільних електронів, а електрофізичні властивості плівок в основному визначаються процесами, що протікають в об'ємі плівки [224]. Спектри поглинання скляної підкладки та мідних плівок на підкладці були отримані на спектрометрі Shimadzu UV-2401PC. Спектри КР зразків знімалися за допомогою спектрометра Renishaw InVia Raman Microscope, при двох значеннях довжини хвилі збудження 633 і 785 нм з аналізом частотного критерію розсіювання випромінювання [225,226]. Типові спектри поглинання та КР скляних підкладок наведені на рис.5.1.

Спектр поглинання (рис.5.1, *a*) свідчить, що (скло cat.no.7102) має смугу з максимумом поглинання близько 5 еВ. Спектральна залежність показника поглинання на низько-енергетичному крилі цієї смуги описується експоненціальною залежністю від енергії квантів (правило Урбаха). Такий хід спектра краю фундаментального поглинання справедливий для аморфних речовин і зобов'язаний статичної варіації довжин і кутів зв'язків, флуктуацій потенціалу поля матриці скла. Край смуги поглинання лежить у районі 350 нм, що відповідає величині забороненої зони і дорівнює 3,5 еВ. Реєстрація спектрів КР (рис. 5.1, *б*) відбувалась у двох режимах, збудженим світлом ($I_{\text{збудж.}}=5,0 \text{ kW/cm}^2$) з довжиною хвилі 633 нм (1,96 еВ) і збуджуючим світлом ($I_{\text{збудж.}}=7,5 \text{ kW/cm}^2$) з довжиною хвилі 785 нм (1,6 еВ). Спектри характеризуються низкою

особливостей, мають різну форму, залежать від довжини хвилі збуджуючого світла [225,226].



a



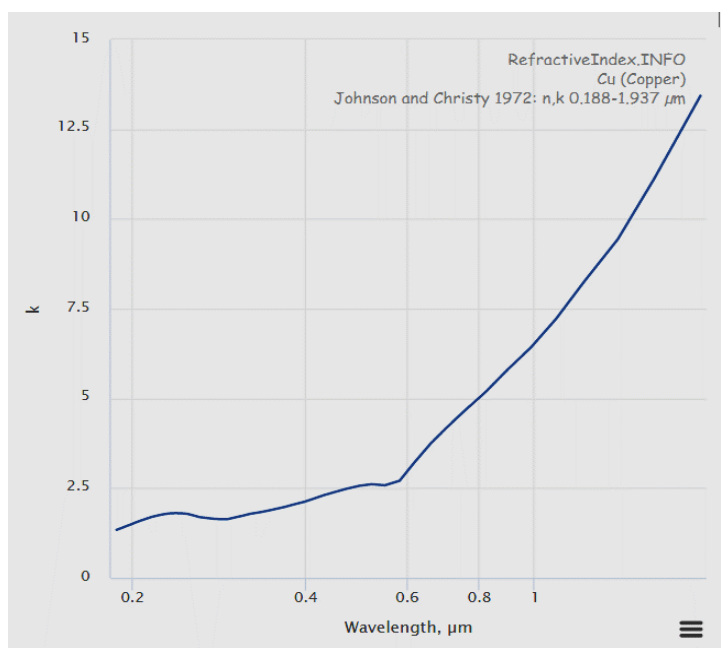
б

Рис. 5.1. Скло (cat.no.7102, CHINA): *a* – спектр поглинання; *б* – спектр КР при різних довжинах хвиль збуджуючого світла. Потужність випромінювання лазера (633 і 785 нм)-100 mW и 300 mW (100%)

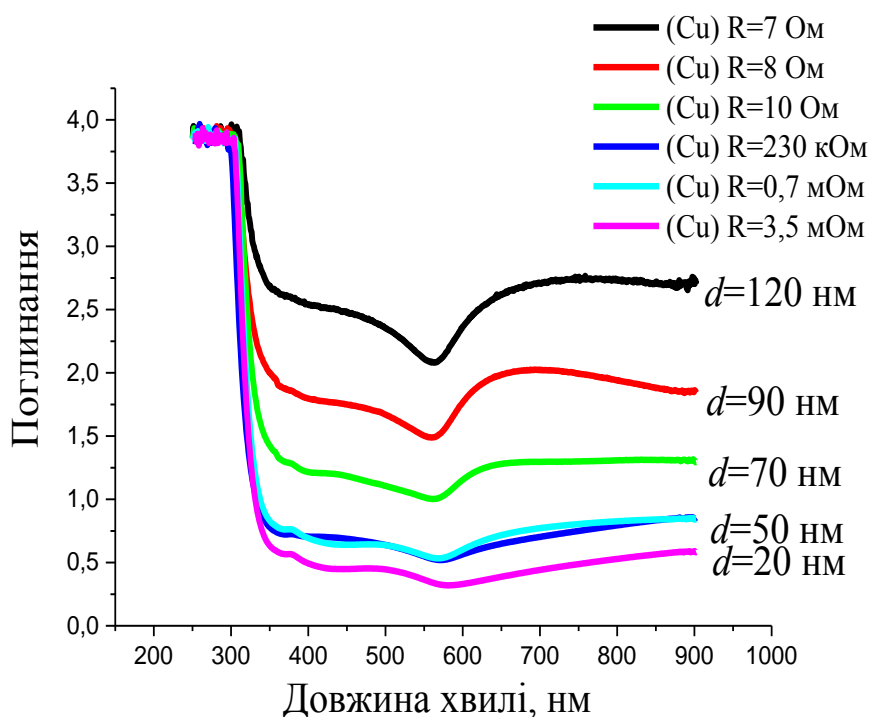
Спектр КР скла ($I_{\text{збудж.}} \lambda=785$ нм) являє собою сукупність широких контурів з неявно вираженими максимумами. Він не має вузьких піків, які, як правило, відповідають мікродомішкам скляної матриці. Амплітуда сигналу розсіювання при збудженні світла з довжиною хвилі 633 нм менше, ніж з $\lambda=785$ нм. Спектр показує монотонне збільшення сигналу у низькоенергетичній області, що підтверджується наявністю глибоких дефектних рівнів. При збільшенні інтенсивності збуджуючого (рис. 5.1, б) 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 [226]. В цьому випадку, при збудженні у склі іонізуються певні центри, у процесі чого утворюються дві різнойменно заряджені і незалежні один від одного частинки. Випромінювання відбувається при їх рекомбінації і характеризується значним стоксовим зрушенням [227].

На рис. 5.2 а наведені спектри поглинання об'ємної міді, у якій відсутні значні смуги поглинання. На рис. 5.2 б наведені спектри поглинання плівок міді з опором ($1 \div 40 \cdot 10^6$ Ом), які були напиленні на скляну підкладку при $T = 300$ К. Плівки з великим опором мають менше поглинання. В спектрах можна виділити характерні для мідних плівок смуги поглинання (мінімальне значення при $\lambda=560$ нм) [226], які перестають проявлятися зі збільшенням опору плівок (зі зменшенням товщини плівок). Плівки з опором $7 \div 10$ Ом мають максимум кривої поглинання близько 700 нм, яку можна пов'язати з ефектом плазмонного поглинання [228]. Більш тонкі плівки такого максимуму не мають. Оцінка за довгохвильовим порогом поглинання спектральних кривих ($\lambda=560 \div 570$ нм) показує, що оптична ширина забороненої зони речовини плівки дорівнює $E_g=2,17 \div 2,21$ еВ. Це відповідає даним для оксиду міді ($E_g=2,18$ еВ) [229].

Вирівнювання спектральних кривих поглинання плівок зі зменшенням їх товщини можна пояснити збільшенням частки оксиду міді в тонких плівках, які знаходяться в атмосферних умовах.



a



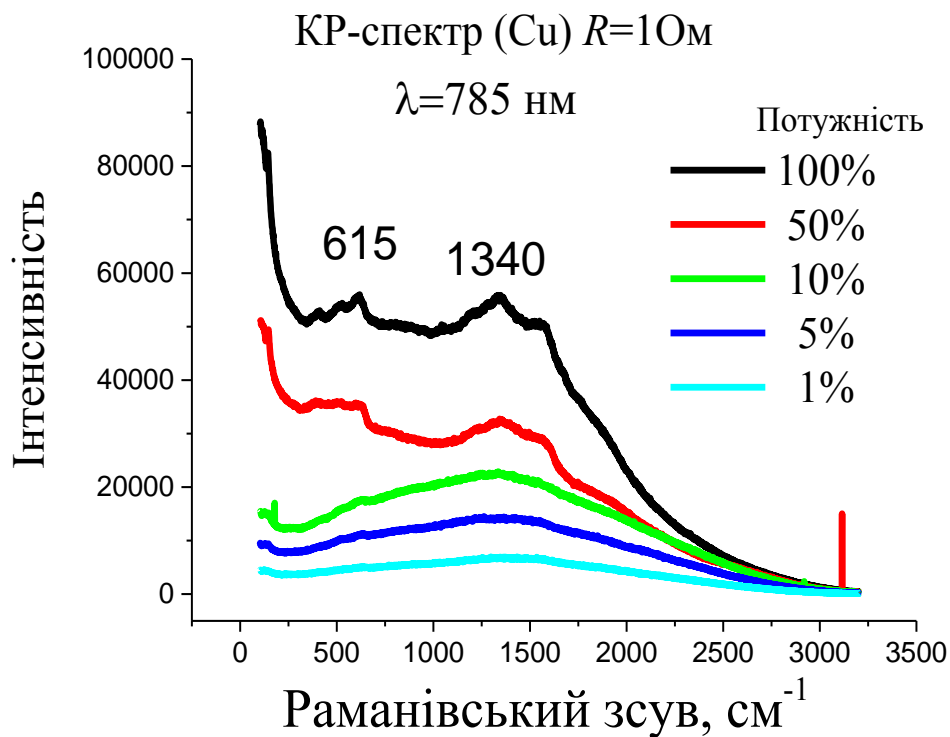
б

Рис.5.2. Спектр поглинання [230, 231]: *a* - об'ємної міді; *б* – плівки міді с різним електроопором на скляній (cat.no.7102) підкладці

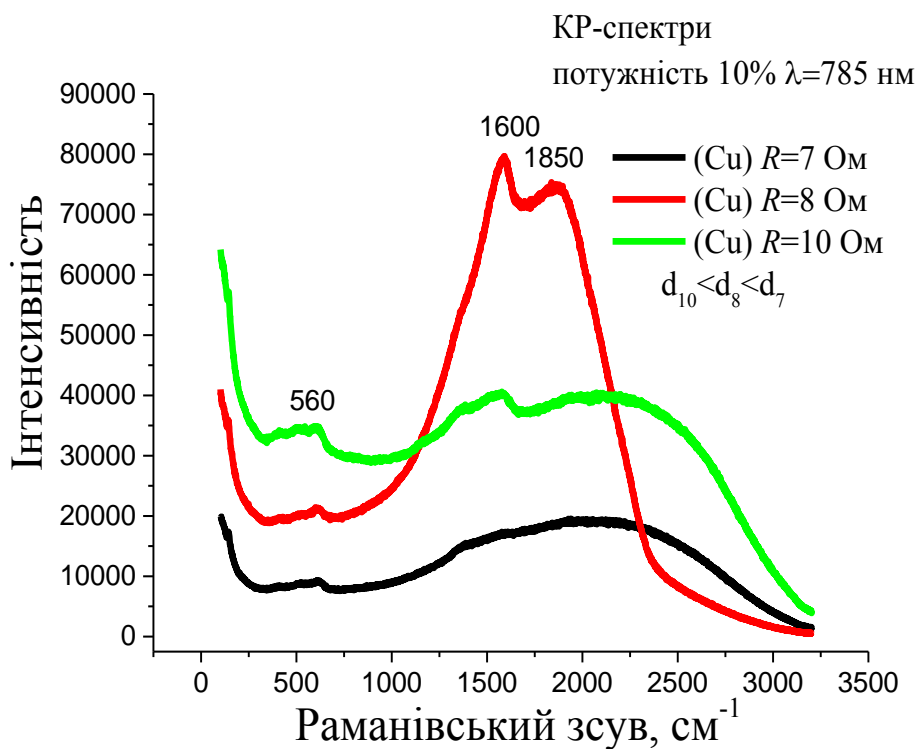
Так як оксид міді у довгохвильовій області ($\lambda=900$ нм) не поглинає світло [226], а мідь поглинає. Це доповнюється спостереженням 20% збільшення опору мідних плівок при напуску повітря у камеру випаровування установки.

На рис.5.3 наведені спектри КР композита з плівки міді та скляної підкладки – в подальшому спектри КР міді. На рис.5.3, *a* - наведені спектри КР міді з опором плівки 1 Ом, напилену на скляну підкладку з температурою 300°C, при різних інтенсивностях збуджуючого світла КР. При такому режимі напилення атоми міді впроваджуються в матрицю скла, приєднуються до місткового кисню, стійкого до механічних впливів. У складовому спектру КР присутня смуга (615 нм) міді Cu^+ , Cu^0 [232] і смуга (1340 нм), яка характерна для випромінювання скляної підкладки (рис.5.1). На рис. 5.4 *a* наведені спектри КР тонких плівок міді з опором 7,8,10 Ом, напилені на скляні підкладки з різною напруженістю ($E=80,74,70$ В/см) поля електронного випаровувача вакуумної установки ВУП 5М. У цьому випадку при напиленні міді відбувається електронне збудження та іонізація атомів міді, що визначається складними механізмами зростання та осадження матеріалу на підкладку. Спектри КР міді мають різний (рис. 5.4, *a*, *б*) вигляд при збудженні світлом довжиною хвилі 785 нм, через різну структуру плівок, їх взаємодії з спектральним складом випромінювання скла. Плівка з опором 8 Ом/см² ($d=90$ нм), поглинає сильніше ніж плівка з опором 10 Ом ($d=70$ нм), і слабше, ніж плівка з опором 7 Ом ($d=120$ нм) (рис. 5.2, *б*). Однак вона має найбільшу інтенсивність КР (смуги 1600 см⁻¹ і 1850 см⁻¹) (рис. 5.4, *a*), що свідчить про наявність нелінійних оптичних властивостей, які пов'язані з фрактальною структурою агрегатів плівки [233-235]. Відомо, що фрактальна структура агрегатів призводить до виникнення значних оптичних нелінійностей на частоті поверхневого плазмону. В силу властивості фрактальним агрегатів локальної анізотропії оточення кожної частинки, взаємної компенсації локального поля не відбувається. Тому, оптичне випромінювання індукує

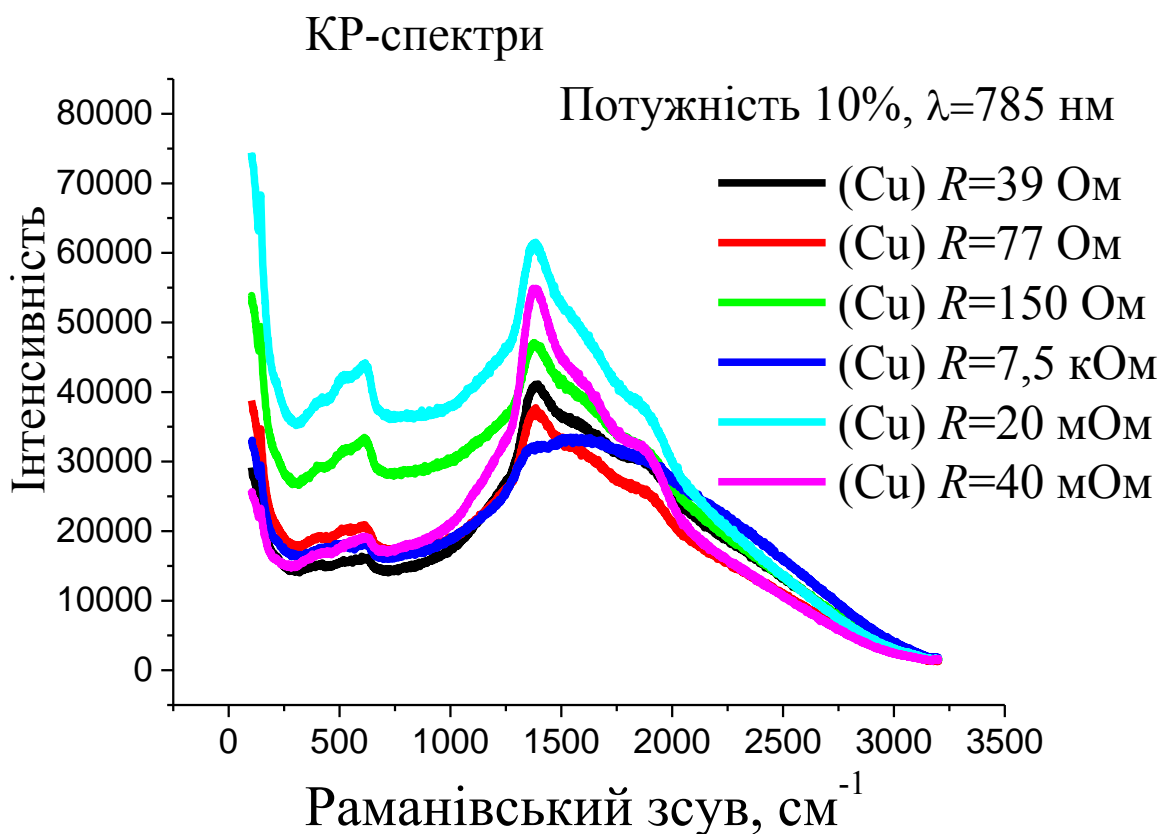
електродинамічні взаємодії фрактальних частинок, і поблизу частинок, складових фракталу, виникають локальні поля в десятки разів перевищують середнє поле, яке збуджує плазмонні коливання [235].



a



б



в

Рис. 5.3. Мідні плівки с різним електроопором на скляній (cat.no.7102) підкладці [231]: *а* – КР спектр суцільної ($R=1$ Ом) мідної плівки наплення на розігріту до 300°C підкладку; *б*, *в* – КР спектр мідної плівки з острівцевою структурою, наплення на підкладку 30°C

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.5.2, *в*).

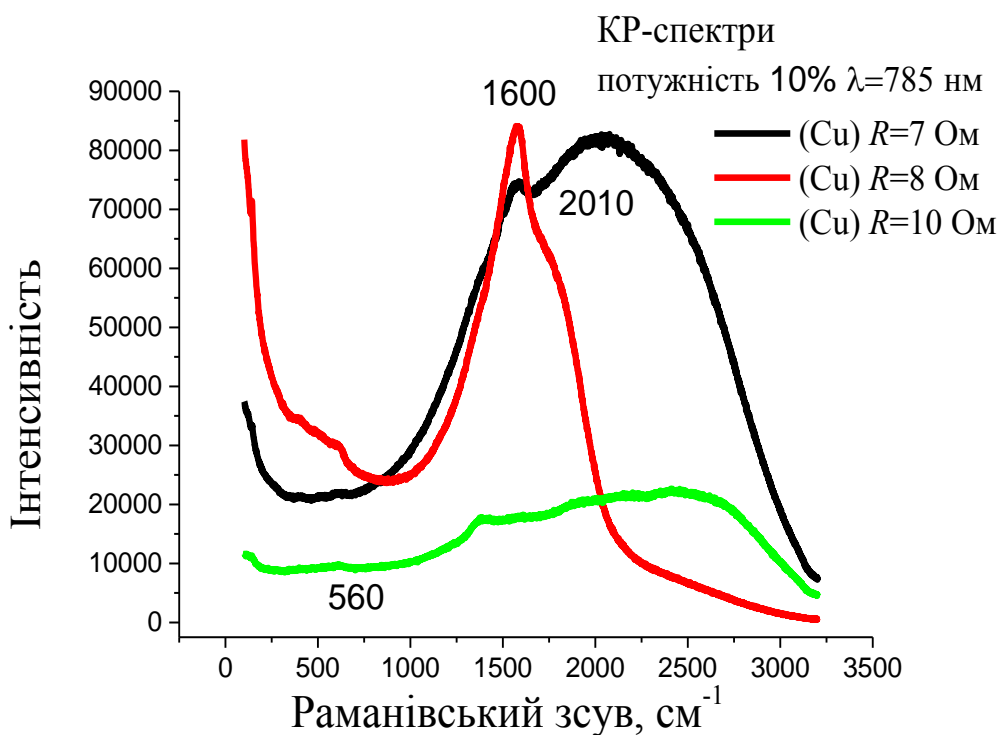
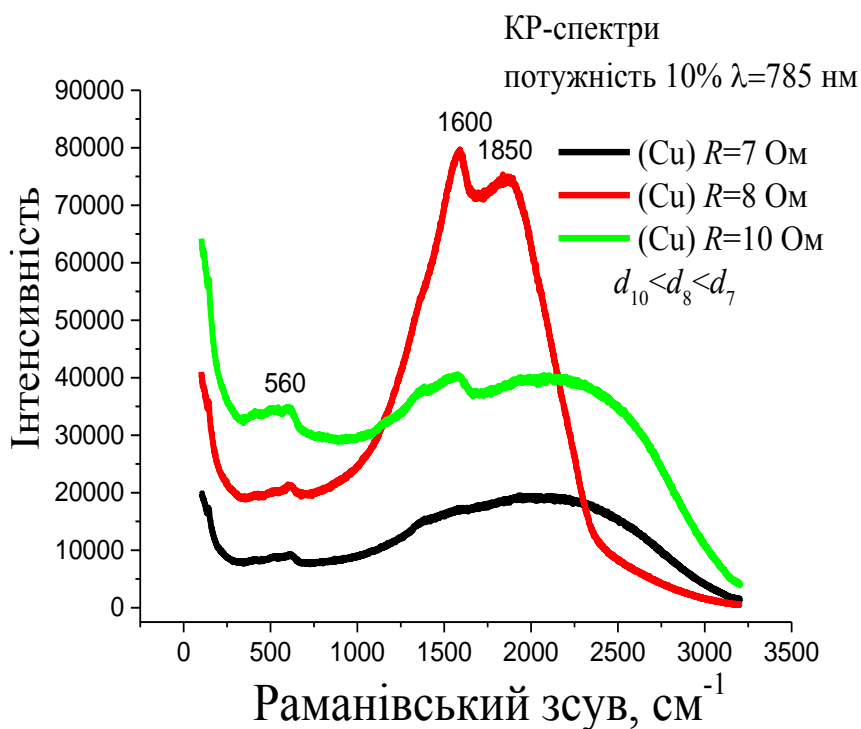


Рис. 5.4 Спектр КР мідних плівок різного електроопору на скляній підкладці [233]: *a* – при одній експозиції, *б* – при подвійній експозиції

На рис. 5.5 наведено результат однократної дії збуджуючого світла КР на поверхню мідної плівки з суцільною та кластерною структурами, які були напилені у різних режимах на скляну підкладку [236]. Плівки мають

різний спектр КР (рис. 5.3, *a*, *б*) за розміром і формою. У середині плівок під впливом зовнішніх чинників може відбуватися протікання різноманітних процесів, наприклад, відновлення міді плівки у результаті впливу світла КР, яке має велику густину (15 кВт/см^2) це дорівнює кількості фотонів $2 \cdot 10^{25} \text{ 1/с} \cdot \text{см}^2$. При такій кількості фотонів відбувається процес багатофотонного поглинання, що викликає велику концентрацію вільних електронів у міді. Це обумовлено тим, що система підкладка-плівка є нерівноважною. Така нерівновага є наслідок напружень, які є в плівці і підкладці. При наявності зовнішнього впливу, ці напруження релаксують. Це призводить до втрати безперервності плівки, до стимуляції процесів рекристалізації [237,238]. У першому випадку (рис. 5.5, *a*) плівка змінює товщину, колір і структуру більшою мірою, ніж розмір апертури світлової плями КР. Плівка характеризується наявністю великого значення спектру КР (рис. 5.4, *a*), що свідчить про існування резонансних явищ у кластерній структурі плівки. У другому випадку (рис. 5.5,*б*) поверхня мідної плівки при впливі збуджуючого світла КР не змінює розмір, колір і структуру і має невелике значення спектру КР [239].

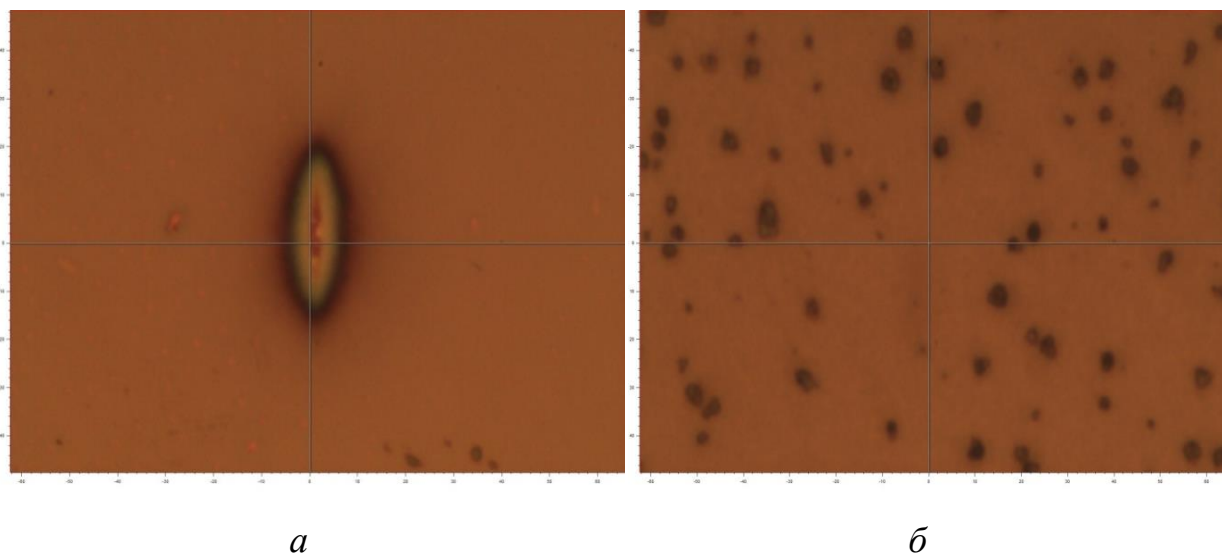


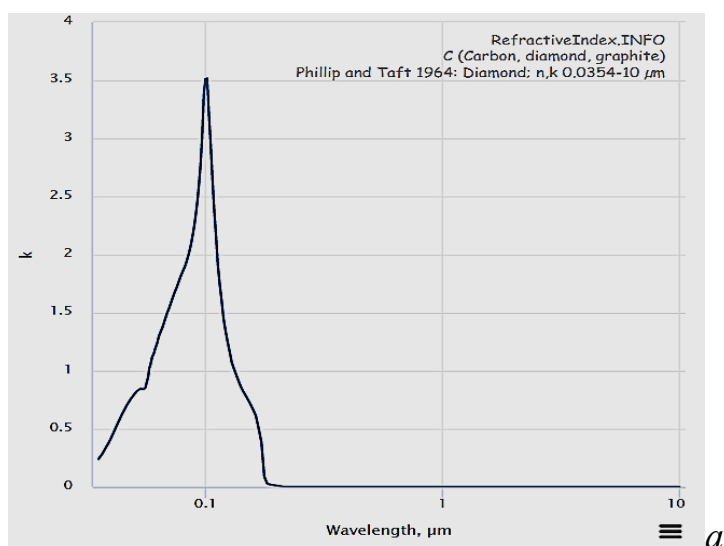
Рис. 5.5 Поверхня мідної плівки на скляній підкладці після впливу збуджуючого світла КР [226]: *a* – кластерна плівка з опором 8 Ом, ($P_{\text{exp}}-30\text{mW}$), *б* – суцільна плівка з опором 1 Ом/квадрат ($P_{\text{exp}}-300\text{mW}$), яка напилена на розігріту до 300°C скляну підкладку

Плівка характеризується меншим опором (велика товщина), яка напилена на розігріту до 300°C, що вище температури склування. Плівка знаходиться у рівновазі з підкладкою, має хорошу адгезію і стійка до зовнішнього впливу. Така технологія використовується при напиленні металевих контактів на скло (Au, Ag, Cu, Cr, Ni).

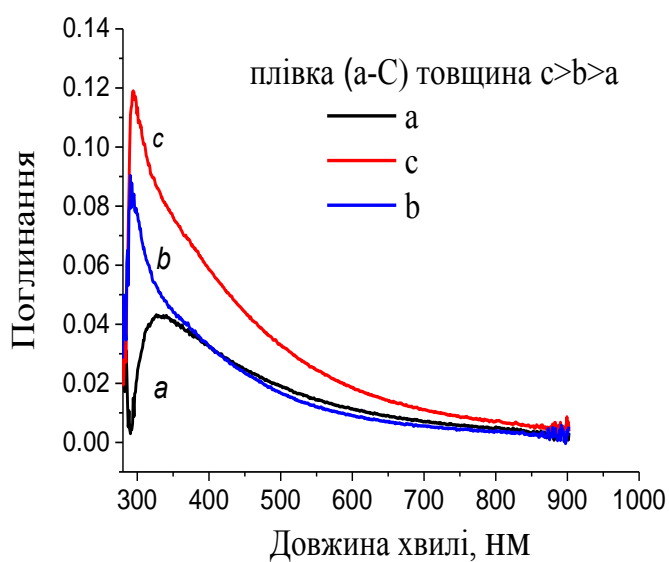
5.2. Спектроскопія аморфного вуглецю на скляній підкладці та аморфного вуглецю на тонкому шарі міді

На рис. 5.6, *а*, наведені типовий спектр поглинання об'ємному вуглецю відсутні. Поглинання вуглецю у діапазоні спектру від 100-1000 нм відсутнє. Плівки вуглецю були напилені на скляну підкладку за допомогою електродугового методу (технологія вказана у розділі 2, стор. 68). Напилення трьох зразків відбувалось в одному циклі, які були розташовані у вакумній камері на відстані (120 мм, 127 мм, 135 мм) від випаровувача. У результаті були отримані плівки вуглецю різної товщини 1:0,73:0,33 від.од. (рис. 5.6, *б*). Їх спектри поглинання мають виражені піки для плівок $d=1$ від.од., $d=0,74$ та $0,33$ від.од., з довжиною хвилі $\lambda=290$ нм, $\lambda=330$ нм відповідно (рис. 5.6, *б*). Зміщення піка поглинання вуглецевих плівок з 100 нм до 300 нм 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 з пов'язаними 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 кластерах з формфактором 1/2, 0 [240].

На рис. 5.6, *в* наведений спектр поглинання плівки (а-С) композита, яка напилена електродуговим методом на підшар міді скляної підкладки. Цей спектр характеризується трьома піками $\lambda = 298, 426, 673$ нм.



a



б

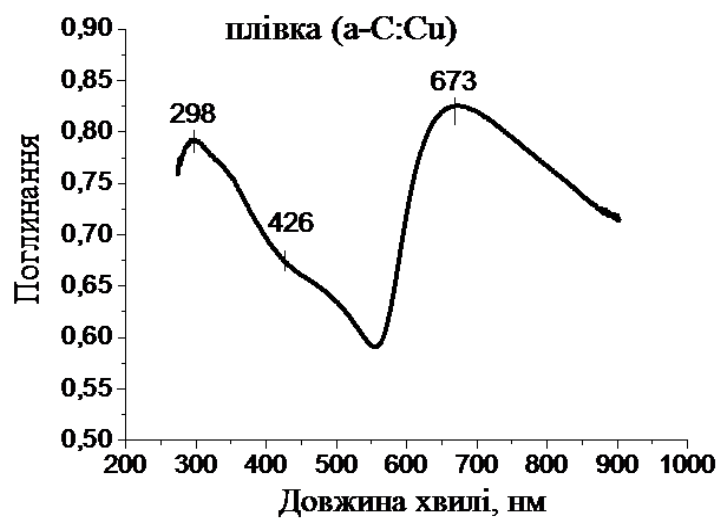


Рис. 5.6. Спектр поглинання на скляній підкладці [241,242]: *a* – об’ємний вуглець; *б* – плівка (a-C); *в* – плівка (a-C:Cu) (з підшаром міді)

Крайній лівий пік обумовлений піком вуглецевої фазою (a-C:Cu) плівки (рис. 5.2, а, 5.6, б). Інші піки спектра пов'язані з різними резонансними явищами у шарах композитної плівці, збільшенням розмірів кластерів з sp^2 гібридизації іт.д. Наприклад, можливо прояв ефектів упорядкування вуглецевих плівок на мідному підшарі, а також з перенесенням електронів з мідного підшару у вуглецеву матрицю, з плазмонного резонансу у кластерну структуру композиту (рис. 5.6, б). Плівки вуглецю товщиною до 100 нм мають складну кластерного виду мезоскопічну структуру, утворену двома вбудованими в один одного фазами – sp^2 , та з sp^3 – типом гібридизації атомів вуглецю [243].

На рис. 5.7-5.8 наведено спектри КР об'ємного вуглецю різного виробника та зміна спектрів (a-C) на підкладках зі скла. У подальших дослідженнях був використаний графіт японського походження.

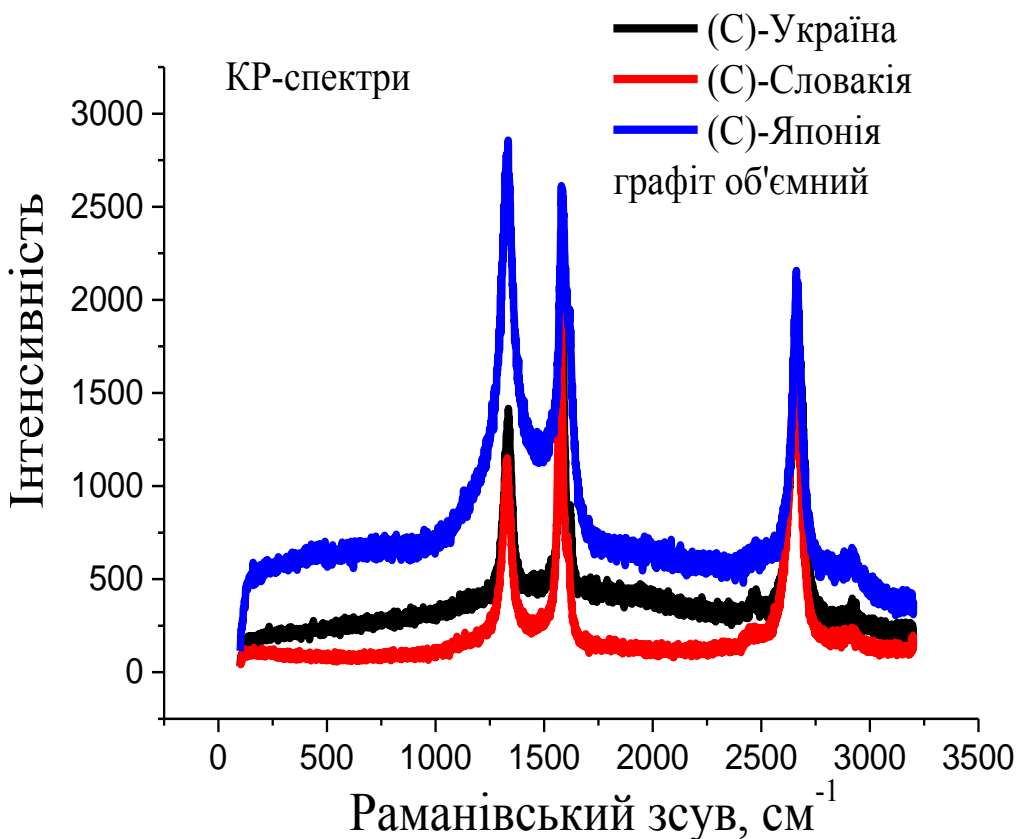


Рис. 5.7. Спектри комбінаційного розсіювання – спектр монокристалічного графіту, різних типів, збудження світла КР $\lambda=633$ нм

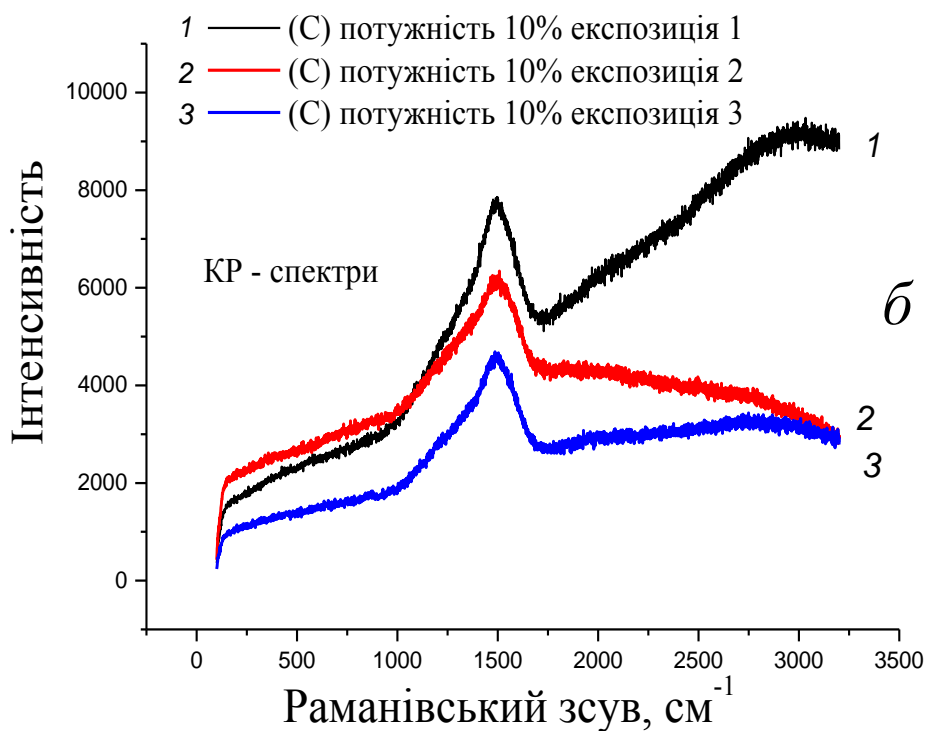
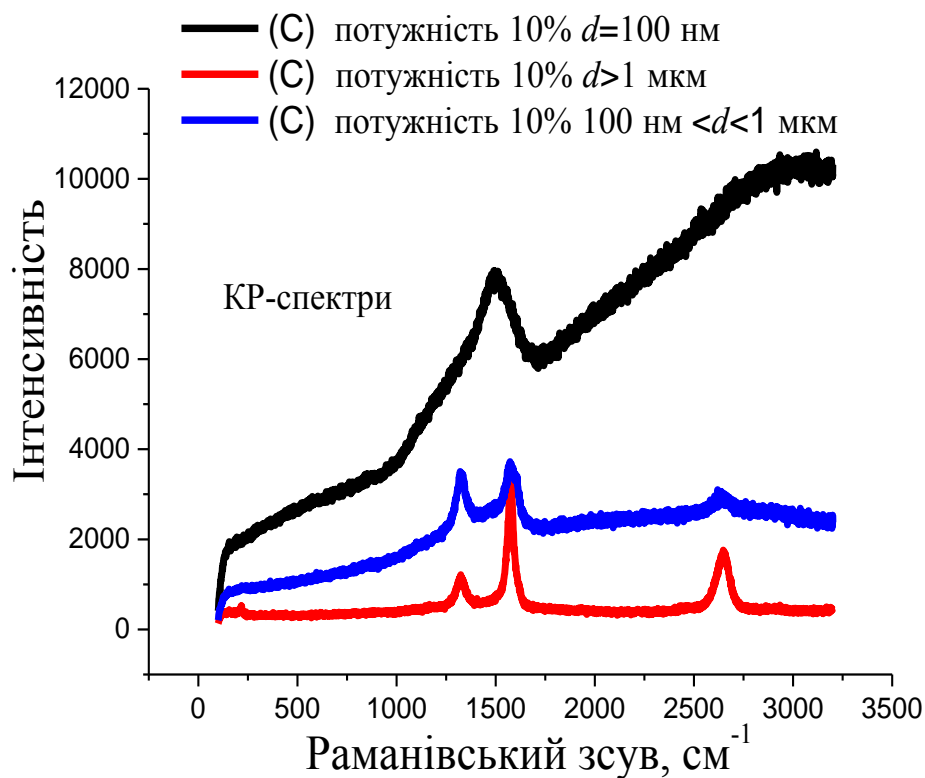


Рис.5.8. Зміна спектру КР плівки (а-С) на підкладках з скла [244]: а – плівка різної товщини; б – при багато разовій експозиції плівки у КР, збудження світла КР $\lambda=633$ нм

На рис. 5.9 показано спектр КР платформи, яка складається із скла, аморфного вуглецю та аморфного вуглецю на міді. Видно, що інтенсивність спектру КР композиту (а-С:Cu) найбільша. Роль мідного підшару відома і полягає в структуруванні вуглецевих плівок, збільшенні частки фази з sp^2 гібридизацією. Це справедливо і для аморфних плівок, викликаючи зміну форми спектру КР навіть при використанні збуджуючого випромінювання 10 % інтенсивності.

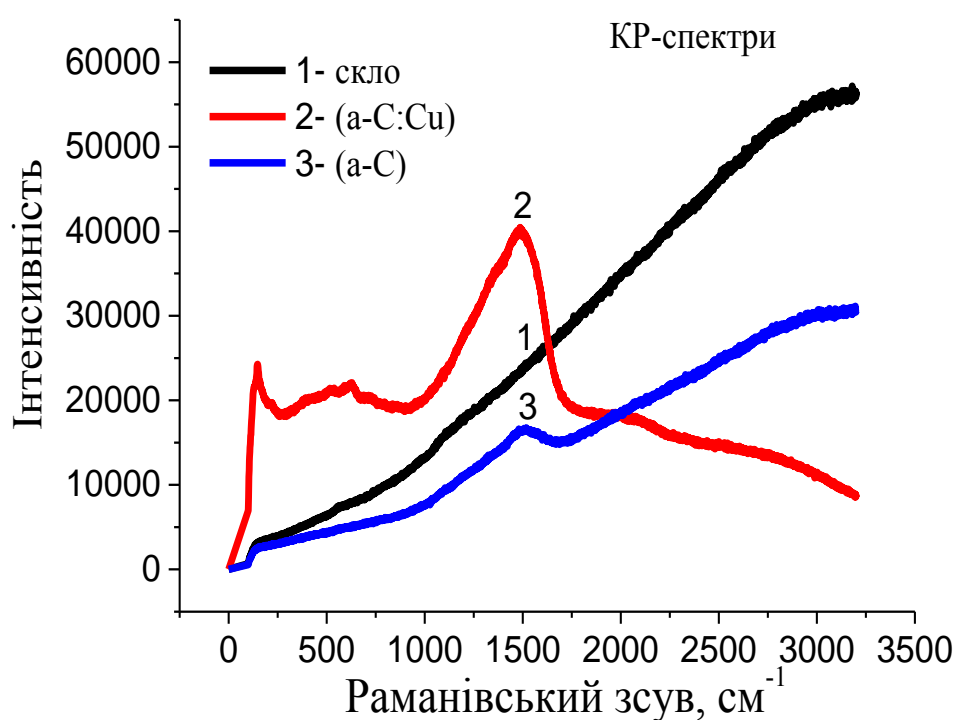


Рис. 5.9. Спектри КР досліджуваних зразків: скляна підкладка (1), тонка плівка (а-С) на скляній підкладці (2), плівка (а-С), яка нанесена на підшар міді (3), $I=10\%$, $d>20$ нм, збудження світла КР $\lambda=633$ нм

На рис. 5.10 показано зміну спектрів плівки (а-С:Cu) ($d>20$ нм) при багаторазовій експозиції. Видно, що на початку, відбувається значне збільшення інтенсивності сигналу КР, обумовленого структуруванням плівки [225]. В подальшому відбувається поступове зменшення сигналу КР в результаті потемніння плівки (зменшення розсіювання).

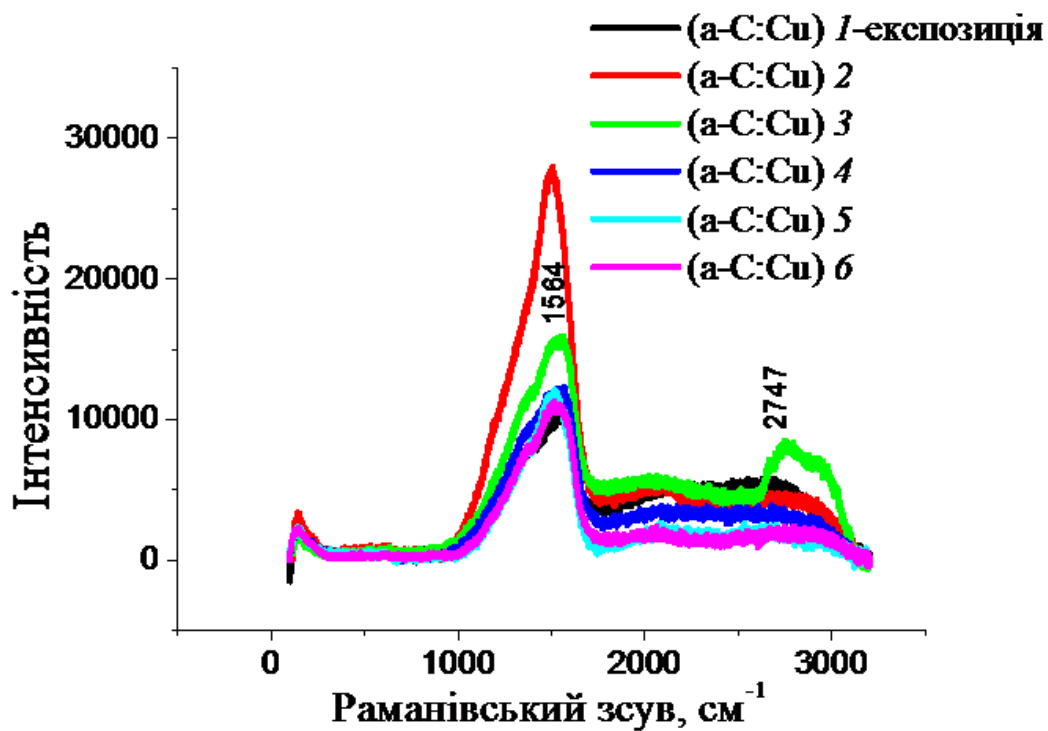


Рис. 5.10 Спектр КР плівки композиту (a-C:Cu) при багаторазовій експозиції з компенсацією фону, $I=10\%$, $\lambda=633$ нм, $d>20$ нм

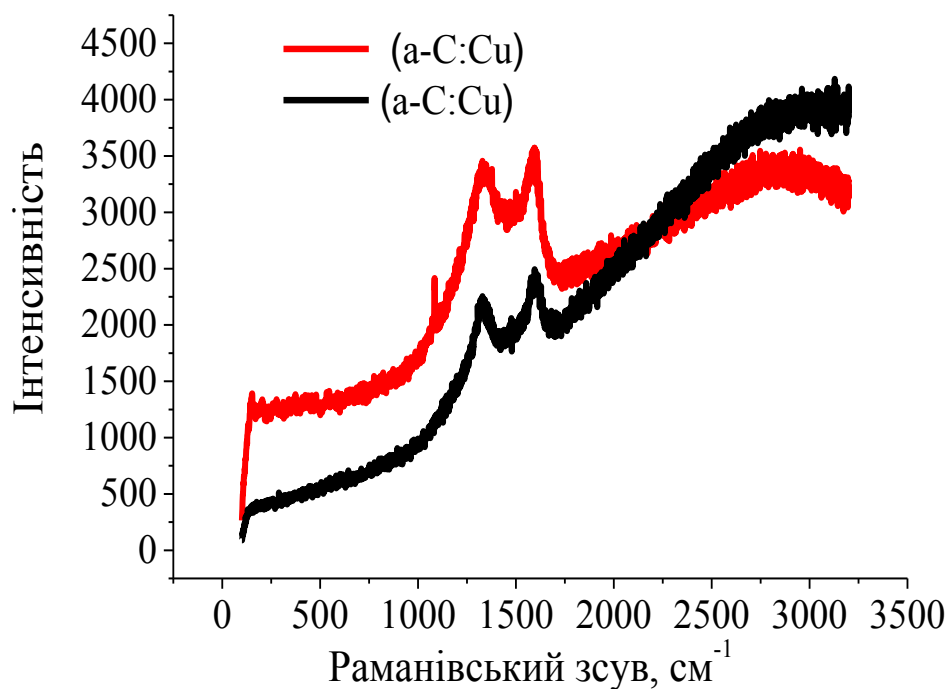


Рис. 5.11. Зміна спектру КР плівок композиту (a-C:Cu) у результаті подвійної експозиції ($I=10\%$, $d<20$ нм)

На рис. 5.10 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.

Встановлено, що в спектрах КР плівок (а-С:Cu), отриманих при термічному напиленні, спостерігаються дві виразні смуги коливальних мод: перша в області частот від 1375 до 1379 см^{-1} і друга від 1584 до 1588 см^{-1} , характерних 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 кільців 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 поглинання міді [245] (рис. 5.11) не виявляється помітний вплив нанокластерів міді на частоти основних коливальних мод матриці плівок, оскільки максимумами кожного з контурів відповідають за частотами G- і D-смугах, характерних для графітоподібних матеріалів. Спектр поглинання (рис. 5.11) свідчить про резонансні явища у тонких плівках. На рис. 5.12 продемонстровано зміна кольору і форми експозиційного плями (а-С:Cu), в результаті впливу збудженого випромінювання, що свідчить про фотоіндуковані зміни у структурі плівки композиту не теплового характеру. Це можна пояснити впливом резонансних взаємодій між металевим шаром і шаром (а-С:Cu) [223], які виникають в процесі багатофотонного поглинання у результаті дії світла КР. Це характеризується збільшенням довжини вільного пробігу фононів, які спотворюють форму експозиційного плями на поверхні плівки (рис. 5.12, б).

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 [246]. Експериментальні дані по явищах переносу можна інтерпретувати, за допомогою модельних уявлень щільності електронних станів. У аморфному тілі дальній порядок порушений.

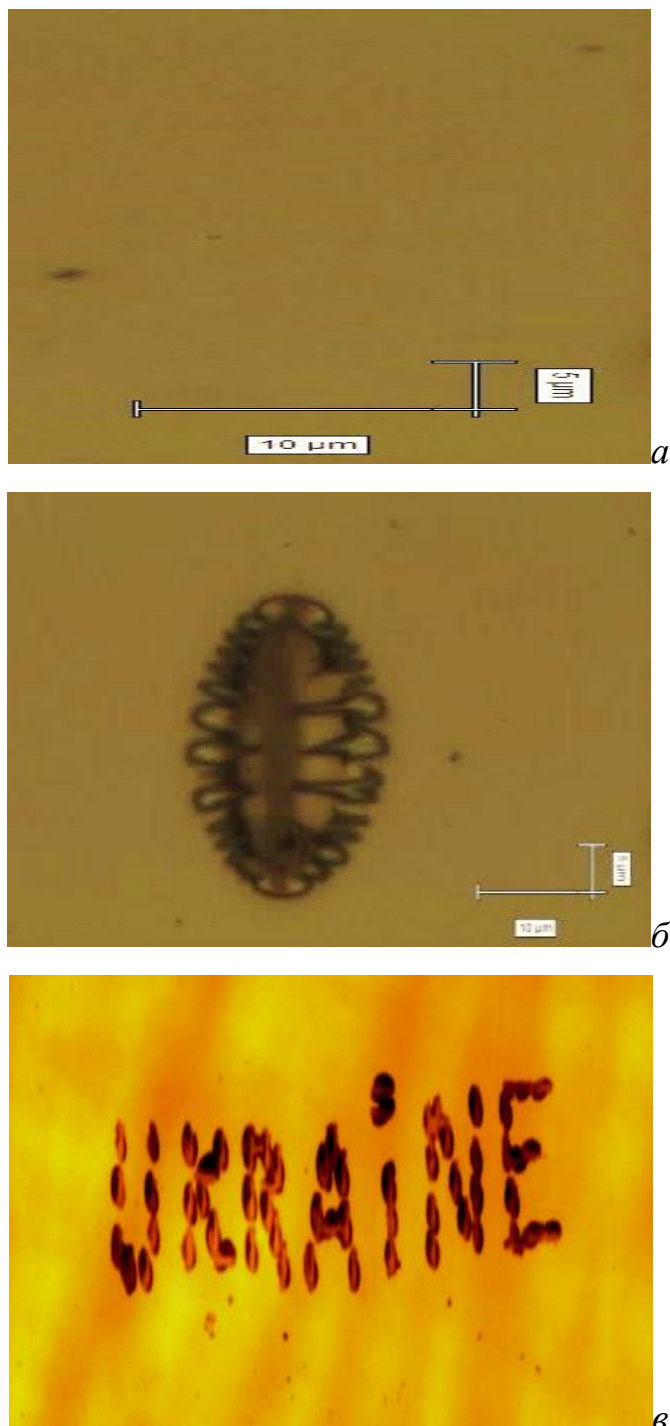


Рис. 5.12 Плівка (а-С), яка нанесена на скляну підкладку з мідним шаром [225]: *а* – початкова морфологія плівки, *б, в* – зміна кольору, розміру та форми експозиційної плями плівки (а-С:Cu)

Близький порядок, тобто міжатомні відстані і кути між зв'язками змінюються не значно. Грунтуючись на теорії, запропонованій у [247] 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 у тому сенсі, що електрон, введений у деяку область простору при нульовій температурі, не може продифундувати в інші області з такими же флуктуаціями потенціалу. Наявність таких локальних станів обумовлено наявністю кластерів різних розмірів, з різним ступенем гібридизації орбіталей, що може призводити до розширення характерних смуг КР.

5.3. Металофталоціанін. Ефект посилення комбінаційного розсіювання

Відомо, що кристалічні плівки графену посилюють сигнал КР аналізу [248,249]. 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, що 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 аналізу. Поєднання таких металевих плівок з тонкими плівками аморфного вуглецю ($d < 100$ нм), які підсилюють КР саме за допомогою другого

механізму (фаза sp^2 -гібридизації) і мають спектри КР з широкими піками, дозволяє значно посилити спектр КР і одночасно збільшити відношення сигнал-шум аналізованої речовини. У роботі проведено дослідження посилення спектрів КР металофталоціаніну за допомогою тонкого шару аморфного вуглецю на скляній підкладці та на скляній підкладці з міді. Комплекс фталоціаніну з металом ($C_{32}H_{16}N_8 Me$) привертають увагу за багатьма параметрами: вони хімічно інертні і термічно стійкі, утворюють тонкі полікристалічні або аморфні плівки (технологічні), володіють напівпровідниковими властивостями. 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. Тонкий шар металофталоціаніну заліза (FePc), з допомогою методу вакуумного термічного напылення наносили на скло і на шар аморфного вуглецю з мідним підшаром. Плоска молекула фєро-фталоціаніну (FePc) (рис.5.13) використовувалась в якості «зонда». Вона має структуру, що нагадує кристалічну ґратку графєну (і подібних до нього двовимірних матеріалів).

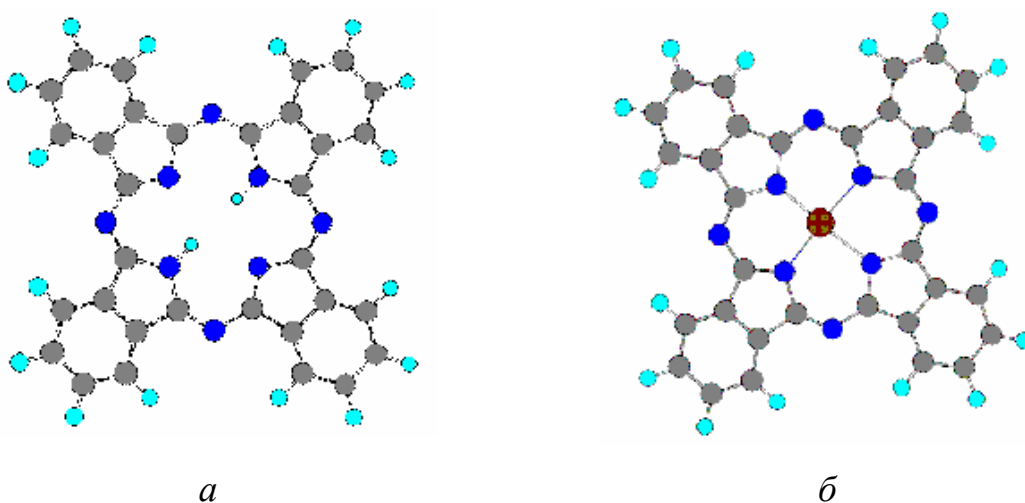
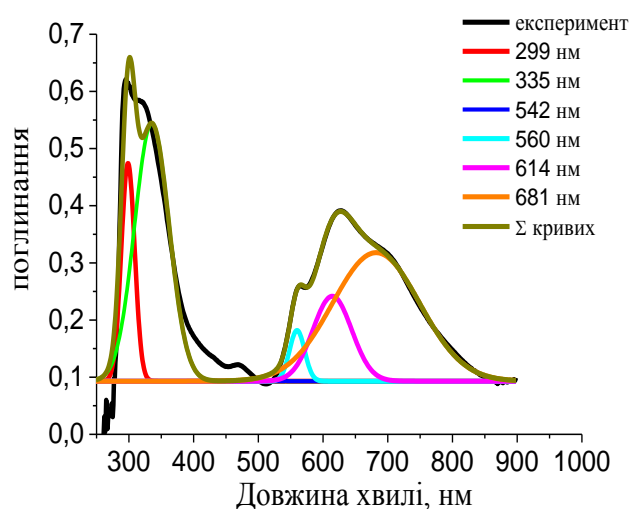


Рис. 5.13. Будова молекули фталоціаніна [250]: *a* – без атому металу, (*б*) – з металокомплексом

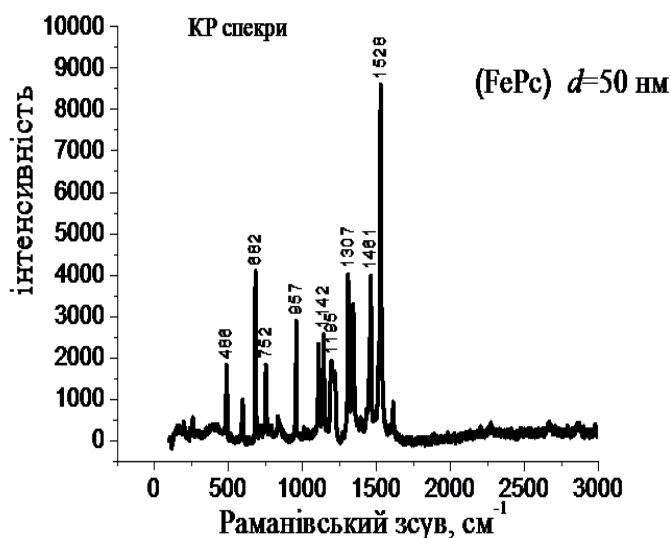
Молекула (PcMe) складається з 3 частин:

- центрального атома металу – комплексоутворювача (ЦАМ);
- внутрішньої π -системи, яка містить вісім атомів вуглецю та вісім атомів азоту;
- чотирьох бензольних кілець з різними заміщеннями.

Був створений композит на основі оптимізованих тонких шарів аморфного вуглецю (a-C) і міді напорошених на скляну підкладку. Послідовно був напилений аналіт FePc на: скляну підкладку, на шар міді, на шар вуглецю і на склад композиту скло-мідь-вуглець [251].



a



б

На рис. 5.14. Спектр поглинання та КР плівки фталоціаніну (FePc), яка напилена у вакуумі: а – спектр поглинання FePc на склі; б – спектр КР FePc на склі

На рис. 5.14, *a* показаний спектр поглинання плівки фталоціаніну напиленої на скляну підкладку товщиною 50 нм, яка є володіє якісними спектрами. Він складається з шести смуг поглинання, що є типовими для системи з π - сполучених зв'язків. На рис. 5.14,*б*, показаний спектр КР напиленої плівки фталоціаніну з типовими смугами. Такі спектри FePc підтвердили якість вихідної речовини після напилення. Товщини плівок вимірювались за допомогою кварцового датчика.

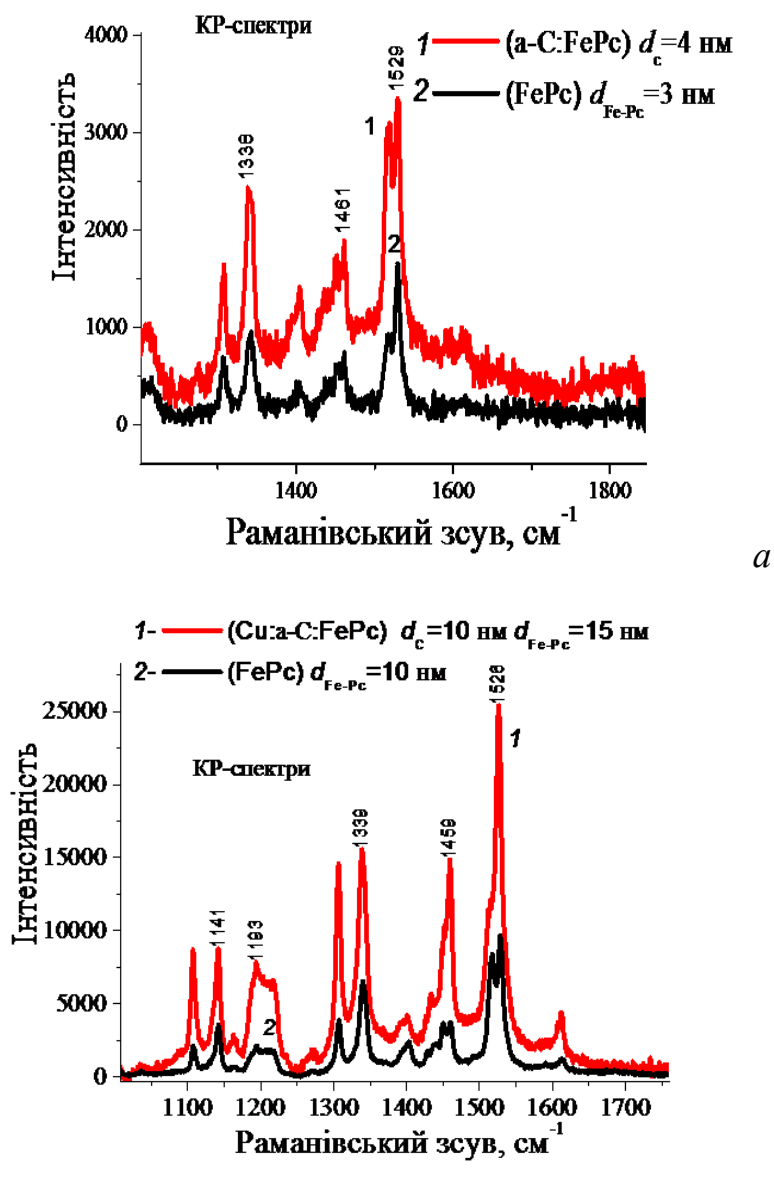


Рис. 5.15. Спектри комбінаційного розсіювання системи (a-C:FePc) [252,253] при довжині хвилі збуджуючого світла $\lambda=633$ нм: *a* – 1 – шар FePc на шарі (a-C) на склі, 2 – шар (FePc) на склі; *б* – 1 – шар (a-C:FePc) на мідному шарі, 2 – шар (a-C:FePc:Cu) на склі

На рис. 5.15 наведені спектри комбінаційного розсіювання обох систем з компенсацією фону для систем (a-C:FePc) та (a-C:FePc:Cu). КР спектроскопія (FePc) показала посилення коливальних мод товщиною $d=15$ нм і (a-C) – $d=10$ нм, (Cu) $d=90$ нм. Найбільше підсилення мають плівки з товщиною близько 10 нм у смугах 1339 нм і 1526 нм [253].

Висновки

Показано, що люмінісценція скляних підкладок під дією КР, на які напилені тонкі плівки міді, сприяє ідентифікації їх плазмонних властивостей. Резонанси ідентифікують шляхом зіставлення спектрів поглинання та КР при різних довжинах хвиль збуджуючого світла. Серед зразків з близьким рівнем поглинання, зразок з найбільшою амплітудою сигналу КР, характеризуються максимальним значенням оптичних резонансів. Як правило, такі плівки під впливом збуджуючого світла змінюють колір та спектр КР.

Отриманні наноматеріали з фотоіндукованою структурою на основі тонких плівок аморфного вуглецю з мідним підшаром на скляній підкладці. Плівки були отримані в єдиному циклі із використанням термічного напилення у вакуумі графітових стрижнів, з застосуванням системи фільтрації мікрочастинок, які випаровуються з матеріалу.

Досліджено склад, структуру і морфологію тонких плівок (a-C) на скляній підкладці та на мідному підшарі, з використанням методів комбіційної та абсорбційної спектроскопії. На основі аналізу отриманих спектрів для композиту (a-C:Cu) встановлено, що даний композит характеризується аморфноподібною матрицею, структура якої визначається тонким шаром міді. Показана не теплова зміна кольору, розміру та форми експозиційної плями в (a-C:Cu), внаслідок дії світла. Вказаний ефект можна пояснити проявом в композиті (a-C:Cu) п-електронних резонансних взаємодій та можливим збільшенням довжини вільного пробігу фононів.

Наведена технологія отримання плазмонного наноматеріалу на основі тонких шарів міді, аморфного вуглецю з шаром металофталоціаніну (a-C:Cu:FePc). Показано, що плазмонні властивості тонких ($d \sim 10$ нм) плівок міді, аморфної матриці (a-C) та нанокластерів (FePc) у якості аналіту, характеризуються десятикратним посиленням спектру КР і широкою смугою спектру поглинання від 300 нм до 560 нм. Показана методика візуалізації плазмонних властивостей у метал-діелектричного композиту з використанням фотолюмінесценції скляної підкладки разом з спектрами поглинання та КР. Вплив світла дозволяє керувати величиною та смугою резонансних властивостей такого композиту. Отримані металеві плівки можуть використовуватись у направленому поліпшенні спектроскопії посиленої поверхнею комбінаційного розсіювання (surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS).

РОЗДІЛ 6

ОЦІНКА ЯКОСТІ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ЗА ДОПОМОГОЮ РЕЄСТРАЦІЇ ОПТИЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ

Вступ

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. Існуючі методи [254] та засоби контролю конструкцій, виявлення залишкових напружень і дефектів, такі як рентгенівський, акустичний тощо не завжди задовольняють певному комплексу вимог: високої точності вимірювань, безконтактному та неруйнуючому методу вимірювань, простоті інтерпретації отриманих даних, можливості використання для широкого асортименту матеріалів. Такі вимоги необхідні для надійного та оперативного виявлення ослаблених ділянок та прогнозу місць можливого руйнування. З цих зазначених умов - неруйнівний контроль поверхні зразків є актуальним. Він базується на використанні проникаючих полів, випромінювання та речовин для отримання інформації про об'єкт. Таким вимогам відповідають методи оптичної інтерферометрії з використанням засобів реєстрації оптичної інформації з високою роздільною здатністю та їх комп'ютерним аналізом.

У розділі розглянуто застосування оптичних методів діагностики внутрішніх напружень поверхні зразків. Описано властивості оптичних інтерферограм та схеми їх отримання. Розроблена комп'ютерна методика контролю якості поверхні зразків на прикладі металевого зразка з

побудовою його фазового портрету. Фазовий портрет отримують шляхом перетворення дійсних величин інтенсивності інтерференційної картина зразка, розташованої в одній координатній площини, в фазові параметри хвильових фронтів зразка, розташованого в іншій системі координат. Це підвищує точність вимірювань, завдяки перетворенню дійсних величин інтенсивності хвильових фронтів об'єкту в комплексні величини фазового портрету [255]. У якості носіїв оптичної інформації використовувались аморфні молекулярні напівпровідники (АМН). Проведені дослідження внутрішніх напружень поверхневих шарів металевого стрижня з термобар'єрним покриттям. Обґрунтовано критерій якості покриття у вигляді стандартного відхилення величини фазового поверхні зразка.

6.1. Оптична схема та апаратура реєстрації оптичних інтерферограм поверхневих шарів зразка

На рис. 6.1, *a* наведено блок схему системи реєстрації інтерференційної картини з застосуванням адаптивної апаратури (Розділ 3) реєстрації оптичної інформації з використанням методу подвійної експозиції (реєстрація початкового та кінцевого станів). У якості носіїв оптичної інформації використовували розроблені аморфні молекулярні напівпровідники (АМН).

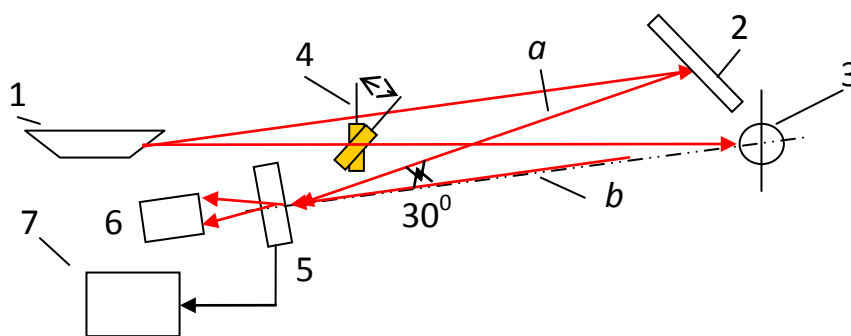


Рис. 6.1, *a*. Блок схема реєстрації оптичної інформації [256]: 1 – лазер, 2 – металічне дзеркало, 3 – зразок, 4 – плоскопаралельна пластинка, 5 – реєструюча камера з носієм (АМН) інформації, 6 – цифрова камера з ПК, 7 – адаптивна апаратура реєстрації оптичної інформації, *a, b* – промені лазера

На рис. 6.1, б наведено меню програми комп'ютерного комплексу.

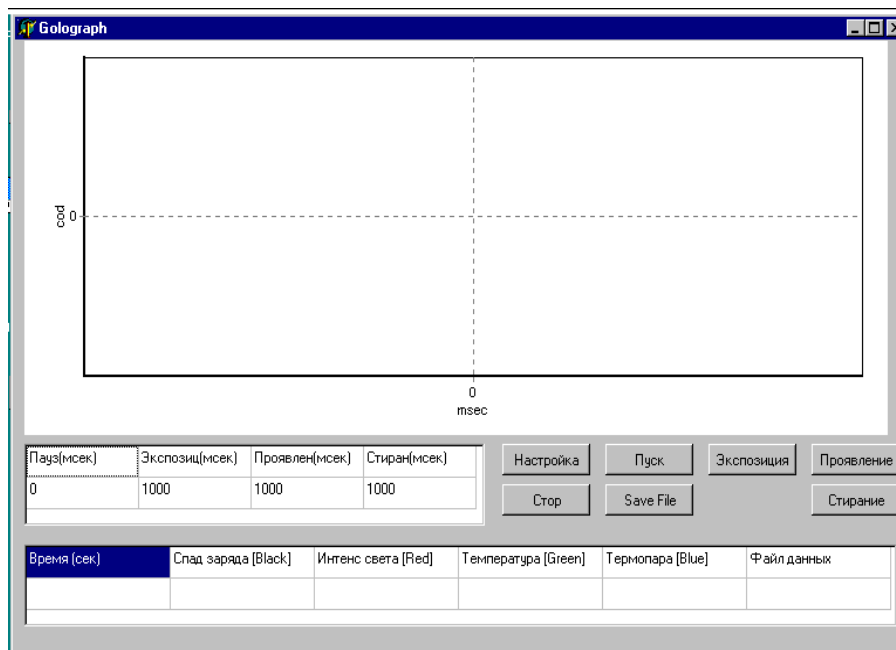


Рис. 6.1, б. Меню програми комплексу, який забезпечує утворення електретного темплата або реєстрацію оптичних голограм за допомогою ПК з реєстрацією параметрів процесу

Побудова фазового портрету зразка здійснюють за допомогою прямого і зворотного Фур'є перетворення розподілу інтенсивності в інтерференційній картині [257,258]. Для цього, спочатку реєструється інтерференційна картина початкового стану об'єкту. Потім плоскопаралельна пластина повертається довкола горизонтальної осі на декілька градусів. У результаті інтерференції хвильового фронту записаної голограми та хвильового фронту об'єкту після повороту плоско-паралельної пластини, у площині об'єкту виникає система паралельних інтерференційних смуг, яка реєструється цифровою камерою. При навантаженні досліджуваного об'єкту відбувається деформація його поверхні, що викликає деформацію системи інтерференційних смуг (рис. 6.2). В якості досліджуваного об'єкта використовували металевий стрижень з модифікованою поверхнею [256] та без, і металевий стрижня з керамічним термозахисним покриттям. На рис. 6.2 (а) показано зовнішній вигляд навантаженого стрижня без використання смуг.

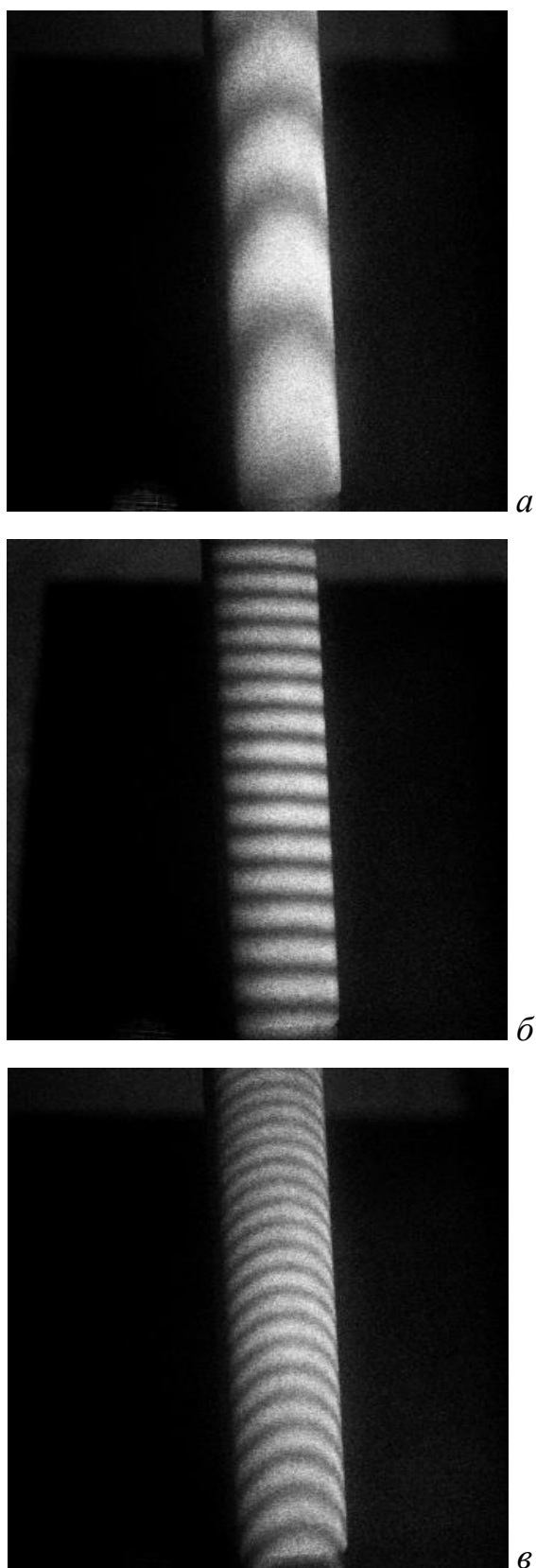


Рис. 6.2. Інтерферограма стрижня без покриття, отримана у реальному масштабі часу [256]: *a* - при нагріванні стрижня до 30°C ; *б* - стрижня ($T_{\text{н}}=20^{\circ}\text{C}$), з веденими несучими смугами; *в* - сумарна картина нагрітого стрижня з веденими несучими смугами

На рис. 6.2 (б) показано зовнішній вигляд ненавантаженого стрижня з системою несучих смуг. В даному випадку, смуги були утворені шляхом нахилу фазової пластинки товщиною $\delta = 2$ мм на кут 20 градусів. Змінюючи кут нахилу, можна регулювати просторову частоту несучих смуг, які покривають поверхню ненавантаженого стрижня. Оскільки напрям нахилу фазової пластинки відомий, знаки порядків смуг може бути однозначно встановлений. На рис. 6.2 (в) представлена сумарна картина смуг, коли інтерферограма стрижня записувалась за наявності несучих смуг та смуг, викликаних нагрівом свідка.

При цьому, жодна з інтерференційних смуг не виникає двічі. Підрахунок проводився зверху вниз уздовж вертикальної прямої. Утворення інтерференційних смуг, викликаних деформацією стрижня при взаємодії із несучими смугами, лише збільшує або зменшує частоту несучих смуг (розширює або звужує відстань між смугами), що дозволяє легко визначити збільшується або зменшується порядок смуги.

Розглянемо математичні аспекти методу. Відомо, що розподіл світла на інтерферограмі несучих смуг записується у вигляді:

$$I_0(x, y) = A_0(x, y) + B_0(x, y) \cos[\varphi_0(x, y)] = A_0(x, y) + B_0(x, y) \cos[2\pi f(x, y)], \quad (6.1)$$

де x, y – координати точки поверхні досліджуваного об'єкта; $A_0(x, y)$ – фонові освітленість; $B_0(x, y)$ – видимість смуг; $\varphi_0(x, y)$ – розподіл фази по поверхні досліджуваного об'єкта; f – частота несучих смуг в Y -напрямі.

Після певної дії на досліджуваний об'єкт, розподіл інтенсивності на інтерферограмі має наступний вигляд:

$$I_m(x, y) = A_m(x, y) + B_m(x, y) \cos[\varphi_m(x, y)] = A_m(x, y) + B_m(x, y) \cos[\varphi_0(x, y) + \Delta\varphi(x, y)], \quad (6.2)$$

де $\Delta\varphi(x, y)$ – розподіл фази по деформованій поверхні об'єкта, яке необхідно визначити.

Максимальна частота інтерференційних смуг, викликана дією світла на об'єкт, автоматично визначається за допомогою швидкого Фур'є-

перетворення. Розв'язок рівняння (6.2) з використанням класичного Фур'є-методу часто викликає ряд труднощів, так як необхідно знати точно значення частоти несучих смуг f , а також потрібно виконати умову, що забезпечить однакову відстань між несучими смугами, що не завжди реалізується на практиці. Тому Фур'є-метод, який використовується для обробки смуг, був модернізований. Розглянемо метод побудови фазового портрета об'єкта. Застосовуючи до рівнянь (6.2) перетворення Фур'є, отримаємо спектр $F_d(x, i\omega)$ розподілу інтенсивності інтерферограми вздовж перетину об'єкта. Оскільки $\Delta\varphi(x, y)$, $A_m(x, y)$ і $B_m(x, y)$ змінюються повільно у порівнянні з несучою частотою $\omega_0(x, y)$, функція $F_d(x, i\omega)$ буде мати виражений пік на частоті ω_0 . Обнуливши значення усіх просторових частот спектрів за межами ω_0 , отримаємо односторонній спектр. Односторонній спектр [257] є спектром аналітичної функції $\varphi(y)$, яка є функцією комплексної змінної z , що утворюється, коли до дійсної функції $I_x(y)$ додати в якості уявної частини її перетворення Гілберта:

$$\gamma(y) = I_x(y) + i \cdot I_x(y)^\wedge, \quad (6.3)$$

де $I_x(y)^\wedge = \frac{1}{\pi} \int \frac{I_x(s)}{y-s} ds$ – перетворення Гілберта.

Аналітична функція $\varphi(y)$ дозволяє визначити фазу несучих смуг як arctg відношення уявної частини аналітичної функції $\varphi(y)$ до дійсної:

$$\varphi_x(y) = \text{arctg}(\text{Imp}[\gamma(y)] / \text{Re}[\gamma(y)]). \quad (6.4)$$

Аналітичну функцію $\gamma(y)$ знаходимо, застосовуючи обернене перетворення Фур'є до модифікованого спектру $F_d(x, i\omega)$, потім визначаємо моментальну фазу $\varphi_x(y)$ несучих смуг для вибраного стовпчика x зображення інтерферограми. Отриманий розподіл фаз $\varphi_x(y)$ визначений з точністю 2π , що пов'язано з періодичністю функції arctg і характеризується стрибками значення фаз від $-\pi$ до $+\pi$. Програма обробки даних автоматично визначає та ліквідує стрибки фази вздовж стовпчика і між стовпчиками зображення інтерферограми. Послідовно перебираючи

таким чином усі стовпчики зображення інтерферограми, отримуємо фазовий портрет об'єкта.

Маючи фазові портрети об'єкта у початковому недеформованому стані та у деформованому стані, знаходимо їх різницю і отримуємо різницевий фазовий портрет, який і характеризує деформацію об'єкта. Таким чином, застосовуючи пряме перетворення Фур'є до спекл інтерферограм об'єкта, модифікуючи спектр інтерферограми, перетворюючи його в односторонній, застосовуючи до нього обернене перетворення Фур'є, отримуємо аналітичну функцію розподілу інтенсивності в інтерферогамі. Ця функція дозволяє побудувати фазовий портрет тангенціальних переміщень поверхні об'єкта, який відображає карту розподілу поверхневих напружень об'єкта.

У оптичній інтерферометрії суттєвим моментом є запис оптичних хвильових фронтів досліджуваних об'єктів. Нами був використаний реверсивний спосіб реєстрації хвильового фронту на плівках аморфних молекулярних напівпровідників (АМН), який містить три основні стадії (розділ 3):

- підготовка до реєстрації – рівномірне зарядження поверхні АМН в коронному розряді додатної полярності;
- експозиція (проекування хвильового фронту на поверхні АМН) – відбувається модуляція поверхневої густини електричного заряду і створення електростатичного зображення на поверхні АМН у результаті фотоіндукованої провідності АМН;
- проявлення інтерференційної картини відбувається контрольоване швидке нагрівання АМН, у результаті якого відбувається перетворення електростатичного зображення у рельєф поверхні АМН. При охолодженні відбувається фіксація рельєфу поверхні АМН. У випадку необхідності перезапису голограми, попередню голограму стирають повторним нагріванням АМН до більш високої температури, внаслідок

чого під дією сил поверхневого натягу відбувається вирівнювання поверхні АМН.

Автоматизація процесу реєстрації та адаптації режиму запису оптичної інформації забезпечується за допомогою модуля управління, до складу якого входять керуючі електронні системи і виконавчі блоки з елементами оберненого зв'язку. Параметри оберненого зв'язку: управління часом та режимом зарядки поверхні АМН у коронному розряді, управління часом експонування плівки, управління часом нагрівання АМН при проявленні голограм. Нагрівання АМН припиняється при досягненні заданого значення зміни електростатичного потенціалу плівки або після закінчення заданого проміжку часу. Це забезпечує відтворюваність та стабільність результатів реєстрації голограм при зміні умов зовнішнього середовища.

Носієм є скляна підкладка з полірованою поверхнею, на яку нанесено провідний прозорий шар SnO_2 з мідними контактами. На провідний шар нанесено АМН (методом занурення з розчину). Носій поміщується в капсулу запису, де відбувається його обробка при реєстрації оптичної картини.

6.2. Комп'ютерний аналіз інтерферограм

Комп'ютерний аналіз забезпечує побудову фазового портрету об'єкту з використанням методу двох експозицій. При цьому послідовно реєструються дві інтерферограми (до і після впливу) з несучими смугами. Обидві інтерферограми вводяться у комп'ютер і підлягають перетворенням Фур'є. Просторовий спектр інтерферограм, отриманих у результаті прямого перетворення Фур'є, модифікується оператором з метою усунення від'ємних просторових частот та шумових компонент спектру. Потім отриманий спектр підлягає оберненому перетворенню

Фур'є. У результаті отримуються фазові характеристики інтерферограм та будується фазовий портрет.

Для обробки результатів була написана програма *Delphi*. Після запуску програми відкривається початкове вікно програми (рис. 6.3). Запуск роботи програми починається з натискання кнопки "Open".

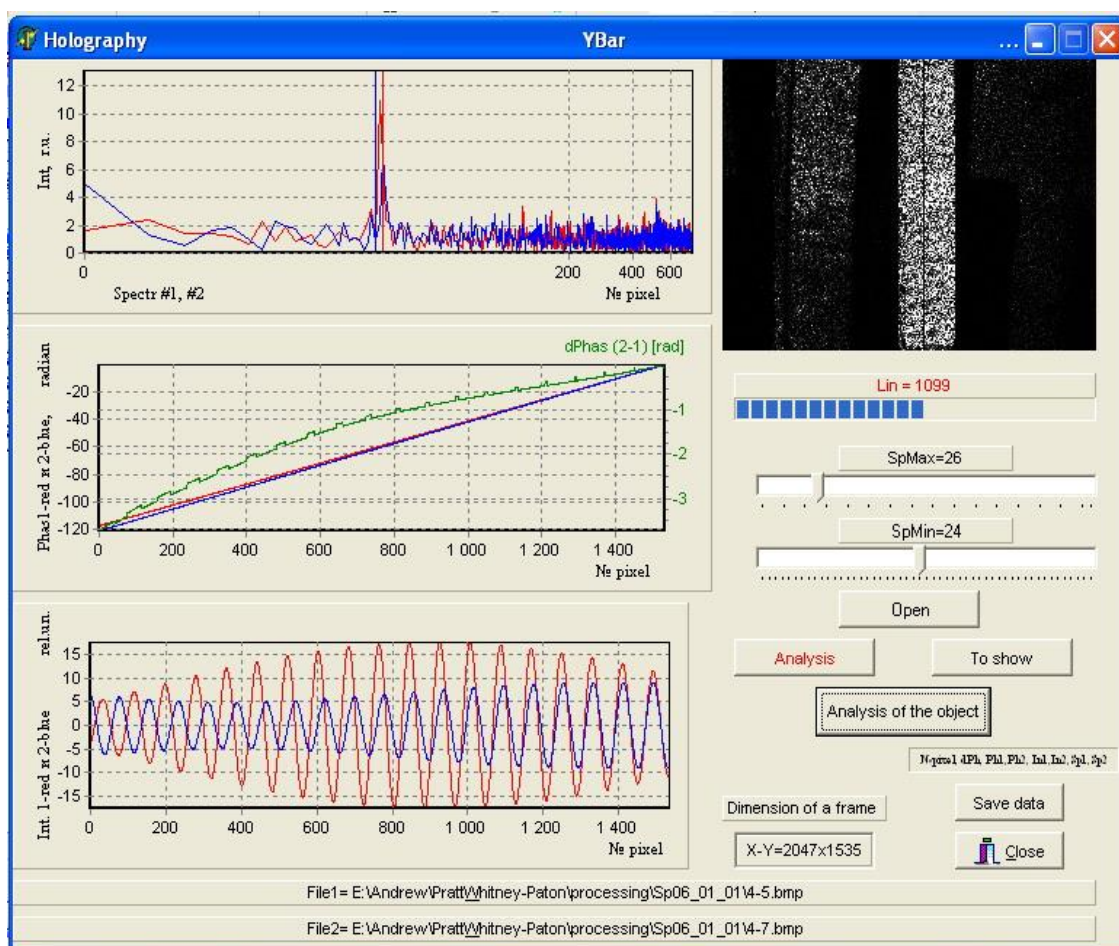


Рис. 6.3. Початкове вікно програми обробки результатів методу оптичної інтерферометрії

Відкривається стандартне вікно вводу графічного зображення і пропонується ввести два зображення, що відповідають двом голографічним інтерферограмам об'єкта – у початковому та деформованому станах, у форматі *BMP*. При первинній загрузці обирається завантаження двох зображень. У подальшому, з метою

скорочення часу, можливе завантаження одного зображення. У такому випадку інтерферограма, яку вводять, буде порівнюватись із попередньою опорною інтерферограмою. На панелі залишається зображення останньої інтерферограми. У нижній частині екрану у полях “File1=” та “File2=” відображаються повні назви та шляхи, відповідно, першого та другого зображень, які були завантажені, а у нижньому правому куті у полі “Dimension of a picture” відображається розмір зображення у пікселях. Після введення зображень кнопка “Open” стає чорною, а поле “Lin” стає червоним, що свідчить про готовність програми перейти до наступного кроку.

Наступним кроком є вибір стовпчика зображення інтерферограми, який здійснюється натисканням лівої клавіші мишки на відповідному стовпчику зображення інтерферограми. Номер обраного стовпчика відображається у полі “Lin =”, яке знаходиться під зображенням інтерферограми. Нижче на індикаторі візуально відображається положення обраного стовпчика. Обраний стовпчик слугуватиме для первинного аналізу і вибору параметрів модифікації спектру обох інтерферограм.

Варто звернути увагу на те, що у випадку проведення повторної операції аналізу без виходу з програми положення стовпчика залишається попереднім і операція вибору стовпчика не є обов’язковою. Після вибору стовпчика у правій нижній частині вікна з’являється кнопка “Analysis”, а поле “Lin =” стає чорним.

Після цього треба натиснути кнопку “Analysis”. Запуститься програма комп’ютерної обробки даних. Після процедури обробки, колір кнопки “Analysis” стає чорним, а колір кнопки “To show” стає червоним. Натискання кнопки “To show” призводить до відображення результатів обробки вибраного стовпчика на інформаційних панелях, які знаходяться у лівій частині початкового вікна одна під одною і дозволяють налагоджувати параметри комп’ютерної обробки спектрів.

На нижній панелі графіків відображається розподіл яскравості першої (червоний графік) та другої (синій графік) інтерферограм відповідно вздовж вибраних стовпчиків. На середній панелі відображаються розподіли фаз, отримані в результаті перетворень Фур'є першої (червоний графік) і другої (синій графік) інтерферограм відповідно і різниця фаз двох інтерферограм (зелений графік, права вісь). На верхній панелі відображаються спектри першої (червоний графік) інтерферограми об'єкта з маркерами модифікації спектра (синій та червоний маркери). Змінити смугу просторових частот можна за допомогою "*SpMax*= ", "*SpMin*= ". Ця смуга частот відображається за допомогою маркерів на спектральному графіку верхньої інформаційної панелі. Верхня та нижня границі смуг відповідають маркерам червоного та синього кольорів. Щоб повторити аналіз даних, необхідно повторно натиснути кнопку "*Analysis*", а потім "*To show*", добиваючись найбільшого співвідношення сигнал-шум та найкращого представлення даних.

Результати аналізу даних можна зберегти в тестовому файлі натисканням кнопки "*Save data*". Дані зберігаються у вигляді восьми вертикальних стовпчиків чисел, розділених пробілом. Перший стовпчик – дані в пікселях стовпчика, другий стовпчик – різниця фаз між першою та другою інтерферограмою для кожного пікселю. Третій та четвертий – фаза першої та другої інтерферограми. П'ятий та шостий – розподіл інтенсивностей. Сьомий та восьмий – величина спектру першої та другої інтерферограм, відповідно. Ці дані можуть бути прочитані як текст чи таблиця.

Якщо необхідно провести аналіз усієї поверхні інтерферограми, потрібно натиснути "*Analysist*" – відкриється перше допоміжне вікно програми. Необхідно задати вертикальні границі досліджуваного об'єкта та виконати його аналіз. Ліва границя задається натисканням лівої клавіші мишки на зображення, права – правою кнопкою мишки. При цьому у лівій нижній частині вікна, під зображенням, на індикаторі положення лівої

границі “*Left Border*” відбувається відображення номера стовпчика зображення, вибраного в якості лівої границі. Аналогічно “*Right Border*” відображає положення правої границі. Положення границь можна змінювати, запам’ятовується останнє положення. За допомогою кнопки “*Clear*” можна стерти усі вибрані границі і провести їх вибір повторно. Обробка буде відбуватись лише для зображення, обмеженого границями.

Після вибору границь у лівому нижньому куті з’явиться кнопка “*Analyse*”, яка дозволяє перейти до наступного етапу обробки результатів – побудови фазового портрету об’єкта. Кнопка “*Analyse*” запускає процедуру обробки всього зображення інтерферограми об’єкта з вибраними параметрами модифікації спектрів, що дозволяє здійснити візуалізацію фазового портрету деформації об’єкта. Результат обробки виводиться у вікні програми на місці вихідного зображення у вигляді напівтонового зображення. Величина фази у межах від -128 до 128 радіан відповідає градації сірого кольору на напівтоновому зображенні від 0 до 255. Зображення може бути збережене у форматі *.bmp* файлу натисненням кнопки “*Save Picture*”. Дані фазового портрету для усіх пікселів можуть бути збережені у текстовий файл у вигляді одного стовпчика натисканням кнопки “*Save Date*”. Таке представлення даних може бути легко використане з метою статистичного аналізу фазового портрету. Можна проглянути результати побудови фазового портрету об’єкта у вигляді тривимірного графіка – “*Build Graphic*”. При цьому відкривається друге допоміжне вікно програми (рис. 6.4). Для відображення графіка необхідно натиснути кнопку “*Analys*”, і у лівій частині вікна з’явиться тривимірний графік фазового портрету деформацій об’єкта.

Фазовий портрет може бути розглянутий у різних масштабах та під різними кутами до площини спостереження – за допомогою клавіш у правій частині вікна. Зображення може бути надруковане натисненням кнопки “*Print Preview*”. “*Save Graphic*” – можна зберегти дані фазового

портрету деформацій в *.prn* файл у вигляді матриці чисел з метою подальшої обробки в пакетах матаналізу.

При натисканні кнопки “Close” другого допоміжного вікна відбувається повернення у перше допоміжне вікно. При натисненні “Close” першого допоміжного вікна – повернення до основного вікна програми. “Close” основного вікна – програма закривається.

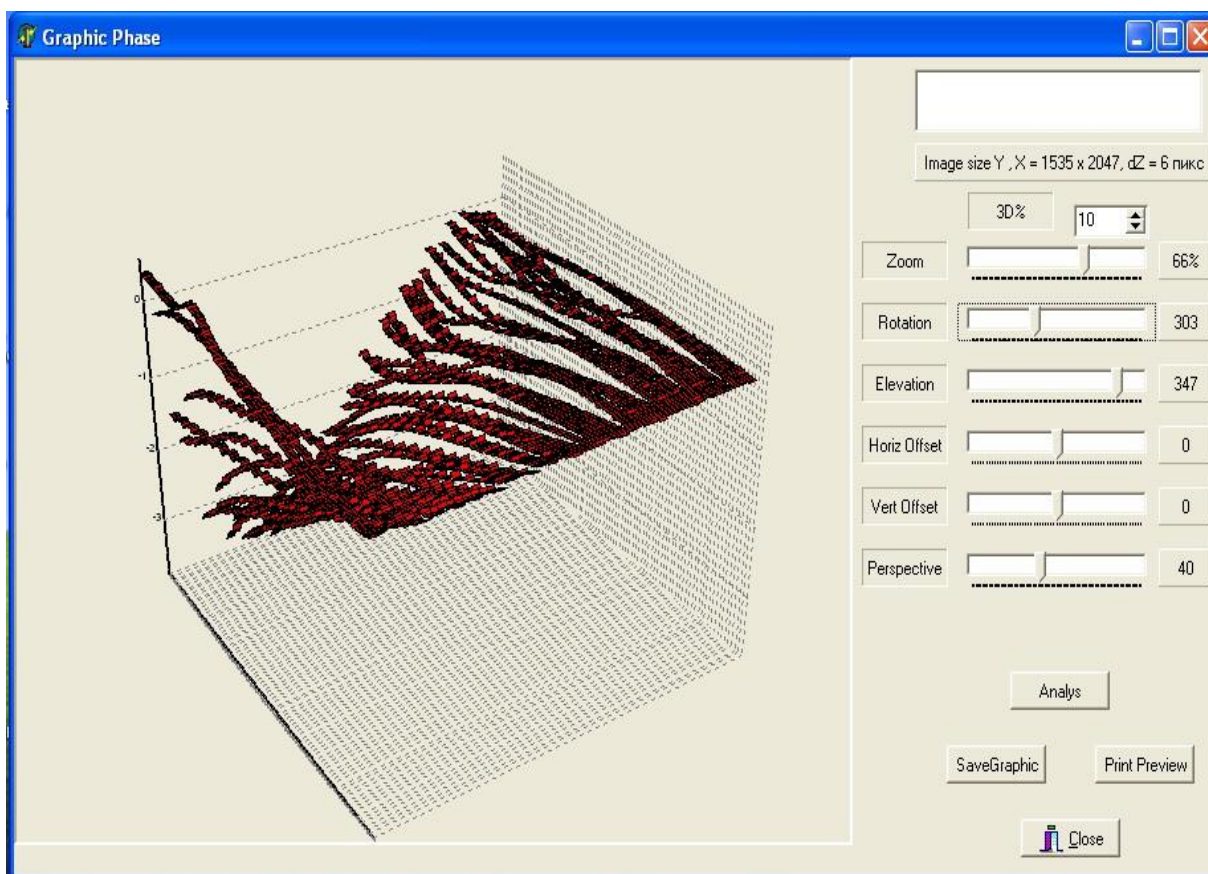


Рис. 6.4. Друге допоміжне вікно програми обробки результатів методу оптичної інтерферометрії

Програма фільтрації інтерферограм забезпечує просторову фільтрацію зображень інтерферограм, отриманих методами голографічної та спекл інтерферометрії і оброблених за допомогою програм для даних методів. Фільтрація інтерферограм дозволяє усунути шумові компоненти просторового спектру інтреферограм, у результаті чого втримується більш

якісна картина інтерференційних смуг і спрощує інтерпретацію результатів.

Інтерферограма вводиться в комп'ютер, де підлягає перетворенню Фур'є. Просторовий спектр інтерферограм, отриманий у результаті прямого Фур'є-перетворення, модифікується оператором з метою усунення шумових компонент спектру. Потім отриманий спектр піддається оберненому Фур'є-перетворенню – отримуємо відфільтроване зображення. Після запуску програми відкривається початкове вікно програми (рис. 6.5).

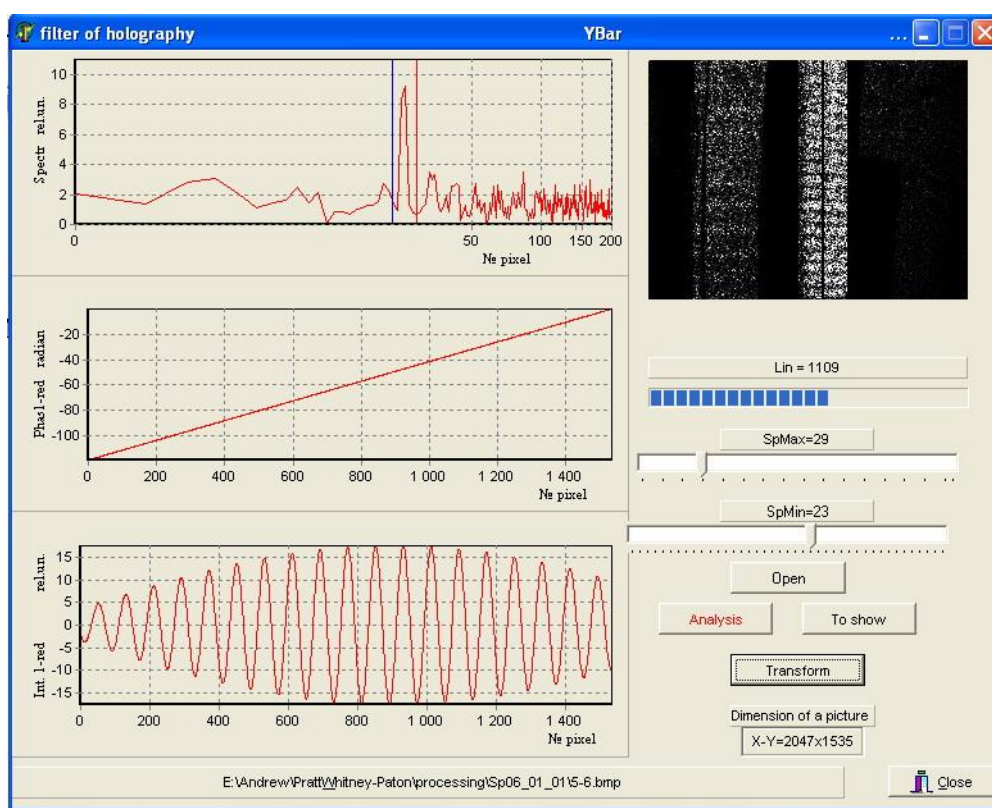


Рис. 6.5. Початкове вікно програми фільтрації

Запуск роботи програми починається з натискання кнопки “*Open*” – відкривається стандартне вікно введення графічного зображення у форматі *BMP*. Зображення відповідає інтерферограмі об’єкта. При первинному завантаженні програми потрібно вибрати завантаження зображення, у нижній частині вікна відображається повний шлях та назва файлу, який

завантажується, а в нижньому правому куті у полі “*Dimension of a picture*” – розмір зображення у пікселях. Після закінчення вводу зображення кнопка “*Open*” стає чорною, а “*SpMin*” та “*SpMax*” стають червоними, що свідчить про готовність програми перейти до наступного кроку.

Наступний крок полягає у виборі стовпчика зображення інтерферограми натисканням лівої кнопки мишки на відповідному стовпчику інтерферограми. Номер обраного стовпчика відображується у полі “*Lin =*”, яке знаходиться під зображенням, зображення вибраного стовпчика відображається і на індикаторі нижче. Вибраний стовпчик слугуватиме для первинного аналізу і вибору параметрів модифікації спектру інтерферограми. Варто звернути увагу на те, що при проведенні повторної операції без виходу з програми, положення стовпчика залишиться попереднім, тобто операція вибору стовпчика у такому випадку не є обов’язковою. Після вибору стовпчика у правій нижній частині вікна з’явиться кнопка “*Analysis*”, а поле “*Lin =*” стане чорним.

Далі потрібно натиснути кнопку “*Analysis*”, яка запускає програму комп’ютерної обробки даних. По закінченні процедури обробки колір кнопки “*Analysis*” стане чорним, а “*To show*” стане червоною. Натискання “*To show*” призведе до відображення результатів обробки вибраного стовпчика на інформаційних панелях, які знаходяться у лівій частині початкового вікна програми одна під одною і дозволяють налаштувати параметри комп’ютерної обробки спектрів. На нижній панелі відображається розподіл яскравості інтерферограми вздовж вибраного стовпчика. На середній панелі відображається розподіл фази, отриманий у результаті Фур’є-перетворення. На верхній панелі спектр інтреферограми об’єкта з маркерами модифікації спектру (синій та червоний). Смугу просторових частот можна змінювати за допомогою “*SpMax=* “, “*SpMin=* “. Ця смуга частот відображається за допомогою маркерів на спектральному графіку верхньої інформаційної панелі. Верхня та нижня границі смуги відповідають маркерам червоного та синього кольорів,

відповідно. Повторюючи аналіз даних за допомогою “*Analysis*” та “*To show*”, підбираємо найбільше співвідношення сигнал-шум та найкраще представлення даних.

При проведенні фільтрації усієї поверхні інтерферограми використовується кнопка “*Analysis*” – відкривається допоміжне вікно програми (рис. 6.6). Це вікно дозволяє задавати вертикальні границі досліджуваного об’єкта і виконувати його фільтрацію. Ліва границя об’єкта задається натисканням лівої клавіші мишки на зображення, права границя – натисканням правої кнопки. При цьому у лівій нижній частині вікна, під зображенням, на індикаторі положення лівої границі “*Left Border*” відбувається відображення номера стовпчика, вибраного в якості лівої границі. Нижче на індикаторі візуально відображається положення лівої границі. Аналогічним чином індикатор “*Right Border*” відображає положення правої границі. Положення границі можна змінювати, воно визначається останнім вибором. Натискання кнопки “*Clear*” стирає усі вибрані попередньо границі, після цього можна вибрати границі повторно.

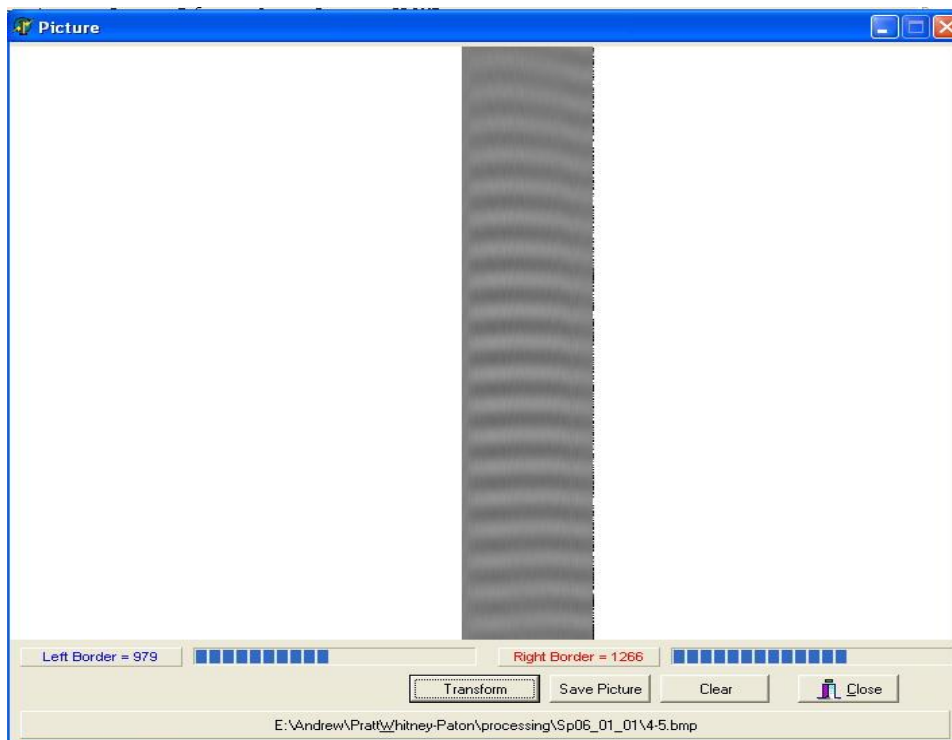


Рис. 6.6. Допоміжне вікно програми фільтрації

Після вибору границь у лівому нижньому куті з'являється кнопка "*Transform*", яка запускає процедуру фільтрації всього зображення інтерферограми об'єкта з обраними параметрами модифікації спектру. Результат обробки виводиться у вікні програми на місці вихідного зображення у вигляді відфільтрованого зображення. Зображення може бути збережене у вигляді *.bmp* файлу натисканням кнопки "*Save Picture*".



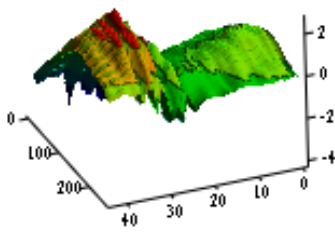
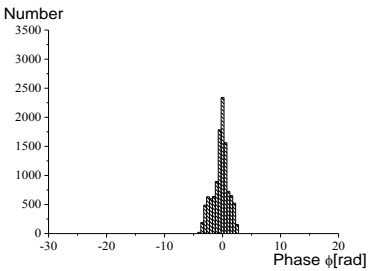
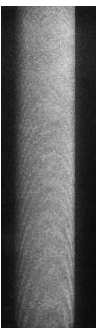

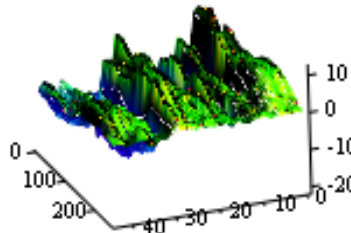
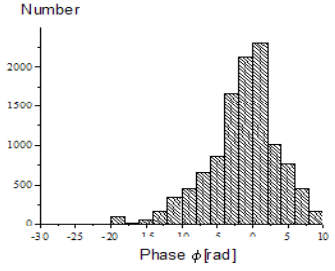
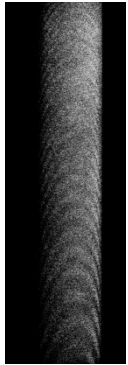

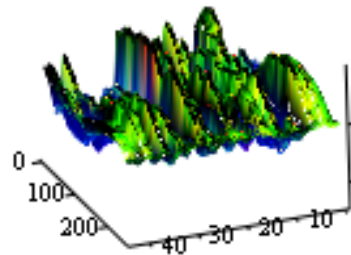
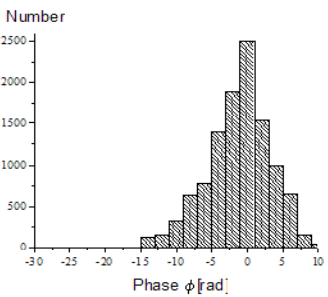
При загрузці наступного зображення, налагодження програми (вибір стовпчика для попереднього аналізу, верхня та нижня границі спектрів, границі зображення у допоміжному вікні) зберігаються. При натисканні кнопки "*Close*" допоміжного вікна відбувається повернення у початкове вікно програми. При натисканні кнопки "*Close*" основного вікна програма закривається.

Об'єктами досліджень були вибрані металевий стрижень (еталон при проведенні дослідження якості покриття) та металевий стрижень з термозахисним покриттям. Над цими об'єктами, що мають шорстку поверхню, було проведено серію вимірювань. Спочатку реєструвалась інтерференційна картина недеформованого об'єкта при кімнатній температурі при вертикальному положенні плоскопаралельної пластинки, яка ставиться на шляху променя та при нахиленому на 20° положенні пластинки. Далі стрижень нагрівали протягом 6 хвилин до температури 60°C , потім виключали нагрів та при охолодженні стрижня реєстрували інтерферограми через певні інтервали часу: 0 с, 30 с, 60 с, 90 с, 2 хв., 3 хв., 4 хв., 5 хв., 6 хв., 8 хв., 10 хв., 12 хв., 15 хв., 18 хв., 21 хв., 24 хв., 27 хв., 30 хв. Така серія реєстрацій інтерфереграм була застосована для металевого стрижня та стрижня з термозахисним покриттям.

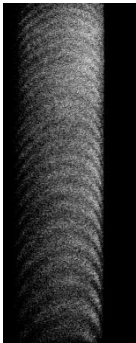

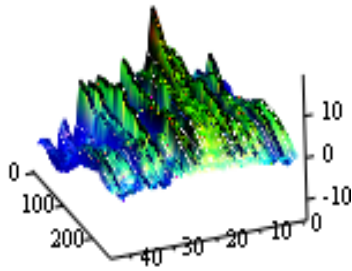
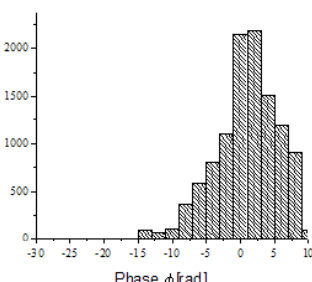
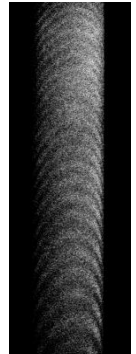

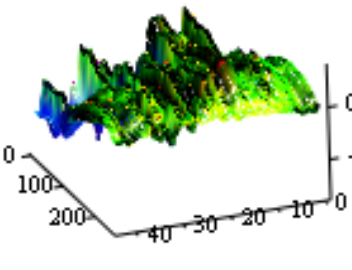
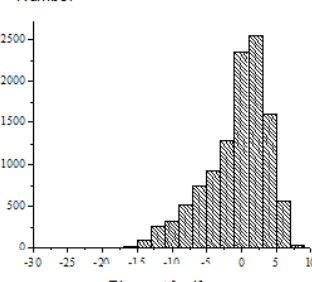
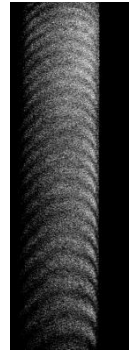

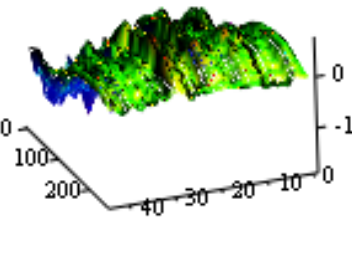
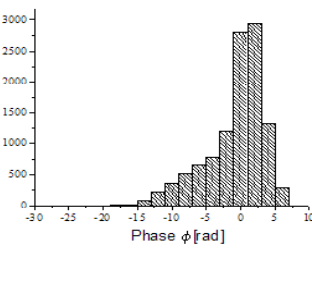
В табл. 6.1. наведено результати комп'ютерної обробки оптичні інтерферограми для металевого стрижня без термозахисного покриття.

Таблиця 6.1, 6.2.



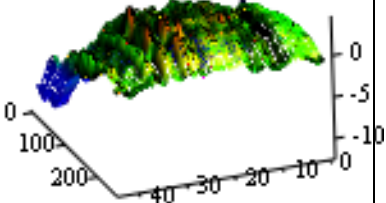
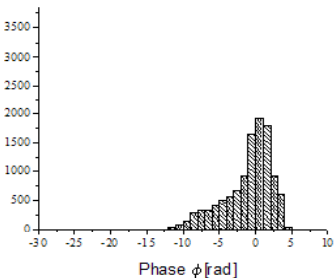


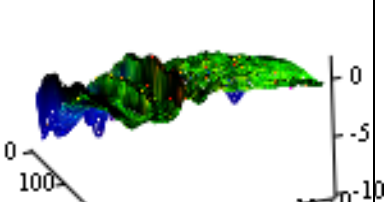
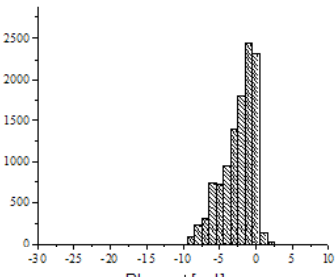


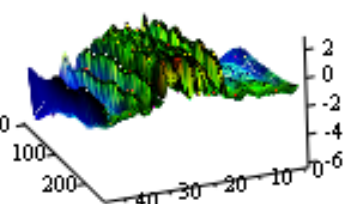
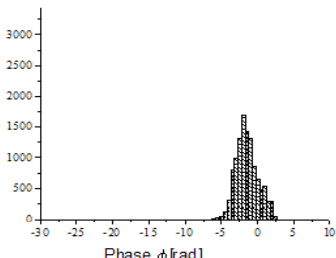


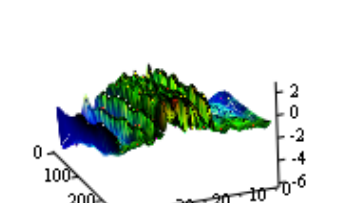
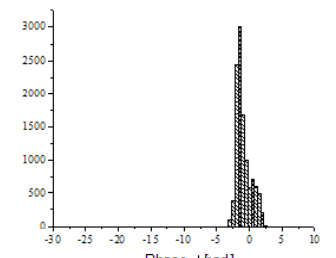
Оптичні інтерферограми для металевого стрижня: 1 – температура стрижня, 2 – оптична інтерферографа до просторової фільтрації, 3 – оптична інтерферографа після просторової фільтрації, 4 – фазовий портрет деформації поверхні стрижня, 5 – гістограма та значення стандартного відхилення фазового портрету

1	2	3	4	5
17 °C				 5.0
46 °C				 5.0
39 °C				 4.4

Продовження табл.б.1

35 °C				<p>Number</p>  <p>4.62</p>
32 °C				<p>Number</p>  <p>4.4</p>
29 °C				<p>Number</p>  <p>4.23</p>

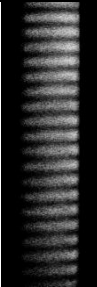

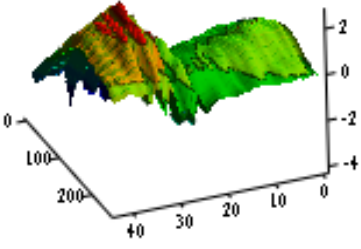
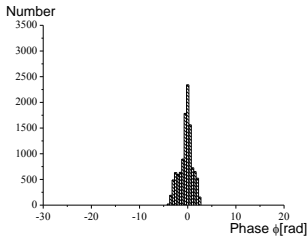
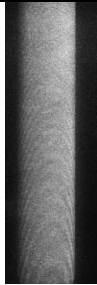

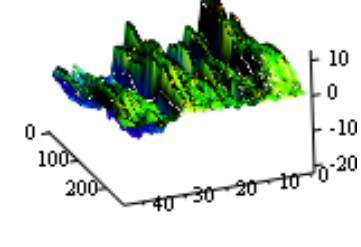
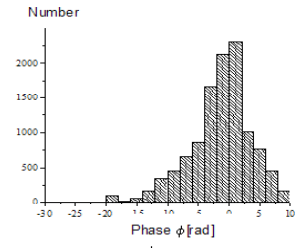
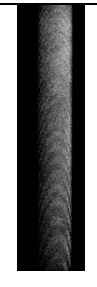
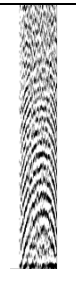
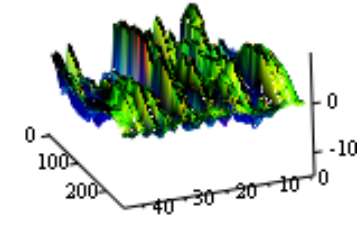
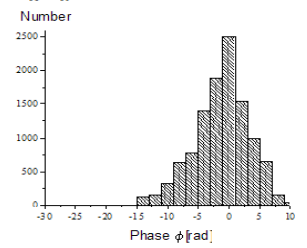
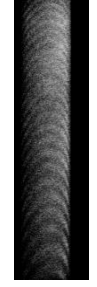

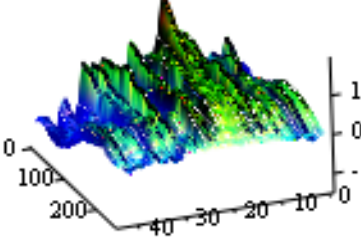
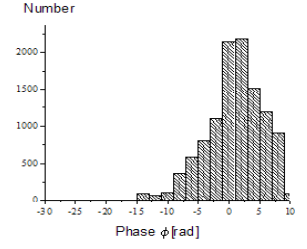
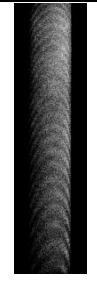

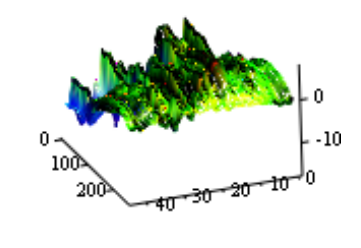
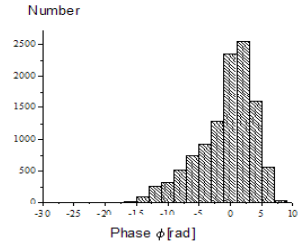
Продовження табл.б.1

1	2	3	4	5
25 °C				<p data-bbox="1066 327 1166 349">Number Pixel</p>  <p data-bbox="1219 680 1289 712">3.34</p>
23 °C				<p data-bbox="1066 781 1166 804">Number Pixel</p>  <p data-bbox="1219 1158 1289 1189">2.23</p>
20 °C				<p data-bbox="1066 1249 1134 1272">Number</p>  <p data-bbox="1219 1592 1289 1624">1.55</p>
19 °C				<p data-bbox="1066 1668 1134 1691">Number</p>  <p data-bbox="1219 2016 1289 2047">1.12</p>



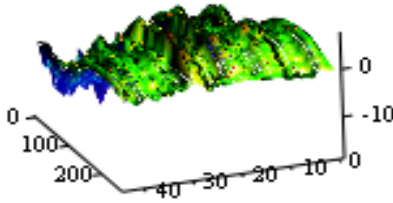
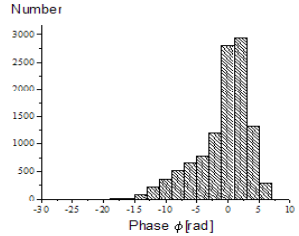


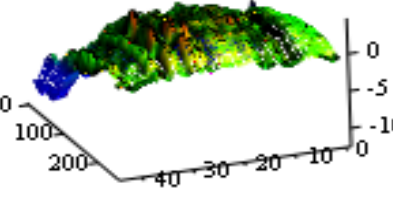
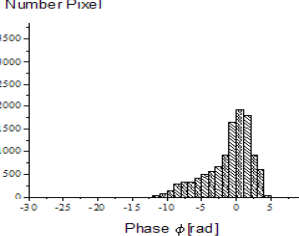


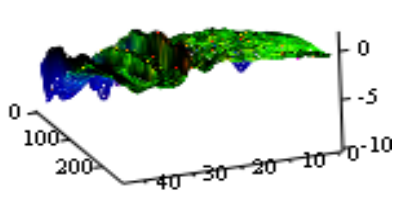
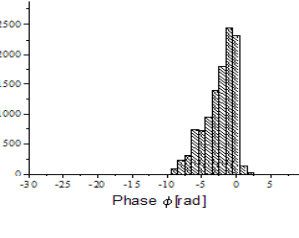


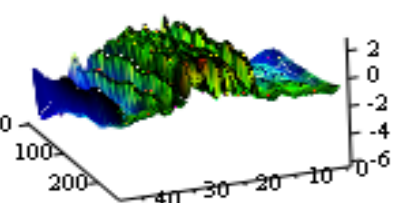
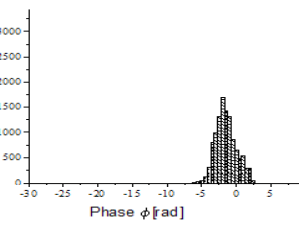


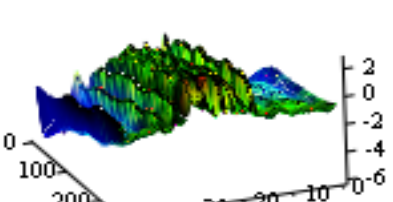
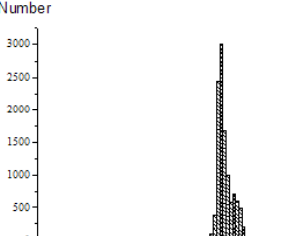
В табл. 6.2. наведено результати комп'ютерної обробки оптичних інтерферограм для металевого стрижня з термозахисним покриттям.

Таблиця 6.2.

Оптичні інтерферограми для металевого стрижня з термозахисним покриттям

1	2	3	4	5
17 °C				
46 °C				
39 °C				
35 °C				
32 °C				

Продовження табл.б.2

1	2	3	4	5
29 °C				
25 °C				
23 °C				
20 °C				
19 °C				

6.3. Визначення внутрішніх напружень за допомогою спекл-інтерферометрії з побудовою фазового портрету об'єкта

Відомо, що якість поверхневих шарів визначається величиною нормальних та дотичних напружень. Визначну роль грають дотичні напруження, а спекл-інтерферометрія є одним із ефективних методів аналізу та виявлення дотичних напружень поверхневих шарів. Був використаний модифікований лазерний спекл-інтерферометр, з використанням двопроменевої схеми освітлення об'єкта (зразка) [258-260].

Для аналізу деформацій досліджуваного об'єкта в якості збудовуючої дії був використаний низькотемпературний нагрів об'єкту. У дослідженні був обраний метод двох експозицій зразка з використанням комп'ютерних систем обробки спекл-інтерферограм.

В тонких плівках аморфних структур показано, що неоднорідний характер розподілу напружень визначається умовами формування плівок [261]. Наявність неоднорідного розподілу напружень призводить до виникнення концентраційних неоднорідностей в різних мікрооб'ємах, а за низькотемпературних відпалів внаслідок підвищеної дифузійної рухливості на поверхні загартованих шарів виникають кластерні утворення [262].

Спекл-інтерферометрія – клас вимірювальних методів, за допомогою яких відбувається когерентне додавання (інтерференція) поля. Досліджувана поверхня зразка освітлюється лазерним світлом. Світло, розсіяне ділянками поверхні, утворює у площині спостереження чітку нерухому спекл-картину. При повздовжньому зміщенні зразка освітленість спеклів зображення флюктує. Таке зображення називають спекл-інтерферограмою. Таке поле має спекл-структуру, з плоскою опорною хвилею або з іншим полем, що має спекл-структуру. Метод має порядок чутливості голографічної інтерферометрії. Лазерне світло розсіюється шорсткою поверхнею у напрямку екрана чи фотоплівки. Характерний

розмір спеклів при цьому $b_S = 1,22\lambda z/D$, де z – відстань від об'єкта до площини спостереження і D – діаметр об'єкта.

Об'єкт освітлюється з двох напрямків двома плоскими хвилями. Зображення об'єкта будується за допомогою об'єктиву, апертура якого настільки мала, що картина спеклів може бути розширена на фотографії. При когерентному додаванні двох спекл-картин, що мають однакову середню освітленість, статистичні характеристики результуючої спекл-картини будуть такими ж, як і у початкових картин. Середні розміри спеклів, нормовані розподілом яскравості і контраст у площині зображення буде однаковим при окремому освітленні зразка для кожного з пучків. У будь-якій точці площини зображення, освітленість спекл-картини, що утворюється двома хвилями, можна записати у вигляді:

$$I = a_1^2 + a_2^2 + 2 a_1 a_2 \cos(\Delta\phi), \quad (6.5)$$

де a_1, a_2 – дійсні амплітуди світлових хвиль, що приходять в дану точку внаслідок розсіяння поверхнею кожної з освітлювальних хвиль, $\Delta\phi$ – відповідна різниця фаз [263]. При зміщенні точки об'єкту на невелику відстань L , різниця фаз зміниться на величину δ . Зміна фаз при розсіянні першої освітлювальної хвилі дорівнює:

$$\delta_1 = (k_3 - k_1) L, \quad (6.6)$$

для другої хвилі:

$$\delta_2 = (k_3 - k_2) L. \quad (6.7)$$

Після зміщення чи деформації об'єкта освітленість спекл-картини буде рівною:

$$I = a_1^2 + a_2^2 + 2 a_1 a_2 \cos(\Delta\phi + \delta), \quad (6.8)$$

де $\delta = (k_2 - k_1) L$, k_3, k_1 – хвильові вектори двох освітлюючих хвиль [263].

При цьому δ не залежить від напрямку спостереження. Формула (6.8) є основною для спекл-інтерферометрії двох експозицій [263-265].

Якщо:

$$\Delta z = (N+0,5) \lambda / (1 + \cos\theta_i), \quad N = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (6.9)$$

то контраст спеклів на екрані камери буде обернений початковому, для випадку

$$\Delta z = N \lambda / (1 + \cos \theta_i), N = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (6.10)$$

де контраст спеклів на екрані камери не зміниться.

Спекл-картина об'єкта фіксується цифровою камерою (рис.6.7).

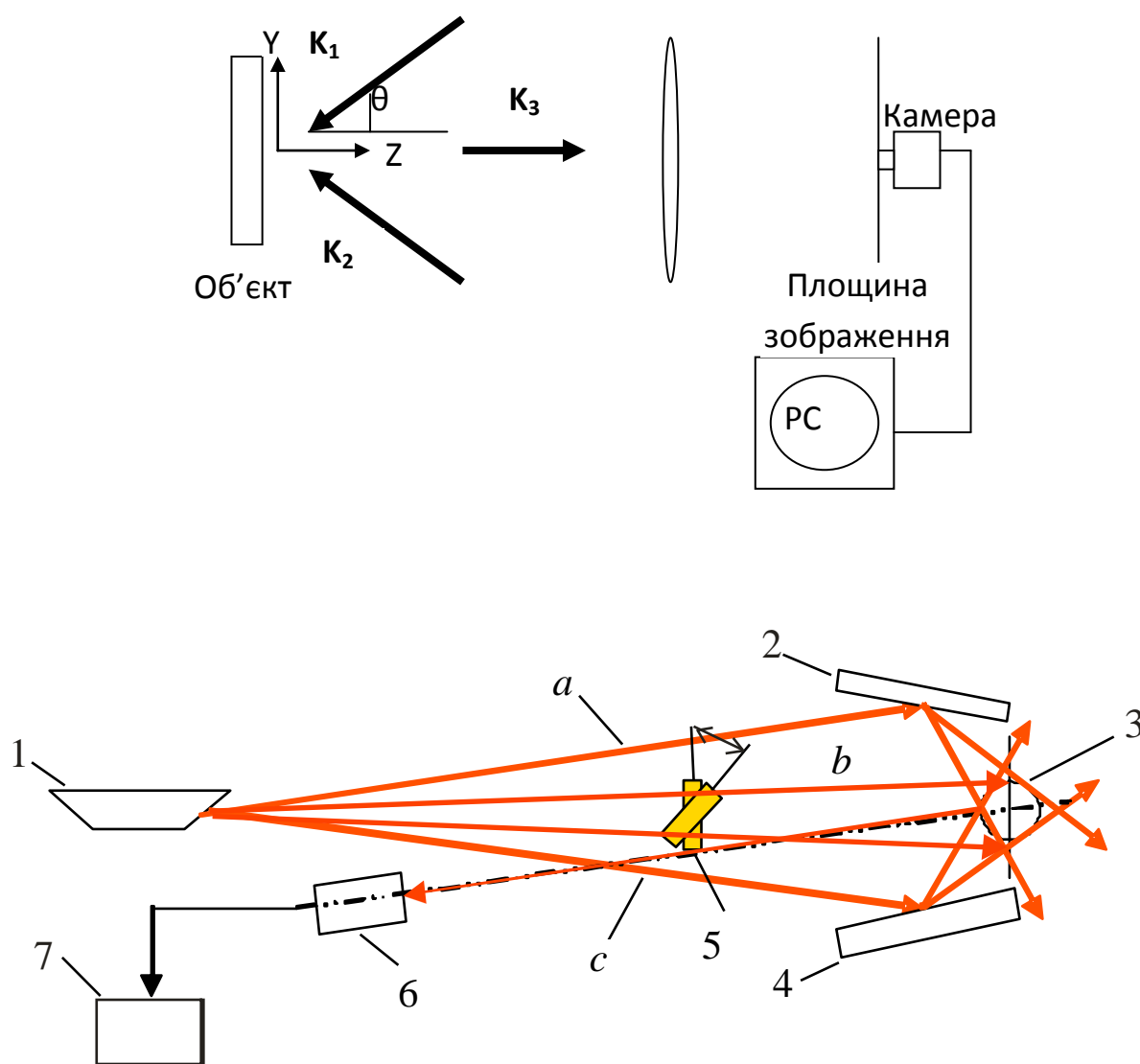


Рис. 6.7. Оптична схема двопроменевого спекл-інтерферометра: 1 – лазер, 2,4 – металічні дзеркала, 3 – зразок, 5 – плоскопаралельна пластинка, 6 – цифрова камера, 7 – ПК, *a, b, c* – промені лазера

Після того, як об'єкт деформували, реєструється друге зображення об'єкта. Ці зображення вводяться у комп'ютер і до них застосовується комп'ютерна обробка. Під час обробки зображення спеклів перетворюється у набір матриць, елементи яких відповідають інтенсивності спекл-картин об'єкта. Від другої матриці віднімається перша матриця, різниця підноситься до квадрату і відображається на екрані монітора. На ділянках, де контраст спеклів між двома записами не змінився, різницевий сигнал дорівнює нулю і на зображенні з'являється темна смуга. Ділянка, де контраст став оберненим, проявиться у вигляді яскравої ділянки, модульованої спеклами. Таким чином, темні смуги являють собою лінії постійних значень нормальних зміщень, що описуються виразом (6.10). За допомогою оптичної схеми з двома освітлюючими смугами можна вимірювати зміщення об'єкта у площині, нормальній до спостереження. Рівняння темної смуги у цьому випадку:

$$L_y = \frac{N\lambda}{2\sin(\Delta\theta)}. \quad (6.11)$$

Потім з другої спекл-інтерферограми віднімається перша, різниця підводиться до квадрату і виводиться на монітор. На ділянках, де контраст спеклів не змінився між двома записами, різницевий сигнал Δl віднімається від 255 ($255 - \Delta l$) і в зображенні з'являється світла смуга. Ділянка, де контраст спеклів змінився на обернений і різницевий сигнал Δl став 255 або більше, його значення обмежується 255. Ця ділянка проявляється у вигляді темної області, промодульованої спеклами. Таким чином, світлі смуги є лініями постійних значень нормальних зміщень, які описуються виразом:

$$\Delta z = \frac{N\lambda}{(1 + \cos\theta_i)}, \quad N = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (6.12)$$

Δz – зміщення точки об'єкту в напрямку нормалі.

У двопроменевої оптичній схемі, з двома освітлюючими хвилями, можна виміряти зміщення об'єкту у площині, нормальній до спостереження. Спекли інтерферограм обробляються таким же чином. Рівняння світлої смуги у цьому випадку:

$$L_y = \frac{N\lambda}{(2\sin(\Delta\theta))}, \quad (6.13)$$

де $\Delta\theta$ – кут між двома освітлювальними променями [260].

Об'єктами досліджень були вибрані металевий стрижень (еталон при проведенні дослідження якості покриття) та металевий стрижень з термозахисним покриттям. Над цими об'єктами, що мають шорстку поверхню, було проведено серію вимірювань. Спочатку реєструвались спекл-картини недеформованого об'єкта за кімнатної температури при вертикальному положенні плоскопаралельної пластинки, яка ставиться на шляху променя K_1 або K_2 (рис.6.17) та при нахиленому на 20° положенні пластинки. Далі стрижень нагрівали протягом 6 хв до температури 60°C та реєстрували спекл-картини через певні інтервали часу: 0 с, 30 с, 60 с, 90 с, 2 хв., 3 хв., 4 хв., 5 хв., 6 хв., 8 хв., 10 хв., 12 хв., 15 хв., 18 хв., 21 хв., 24 хв., 27 хв., 30 хв. Усі спекл-картини, крім останньої (30 хв.) реєструвались при нахиленому положенні плоскопаралельної пластинки.

Така серія реєстрацій спекл-картин була застосована для металевого стрижня та стрижня з термозахисним покриттям, причому для останнього було проведено дві серії вимірювань: для положення 0° та 180° . Таким чином, було отримано три серії по 20 цифрових фотографій. На рис.6.8, 6.9 наведено приклади таких фотографій (див. таблиці (6.3), (6.4)).

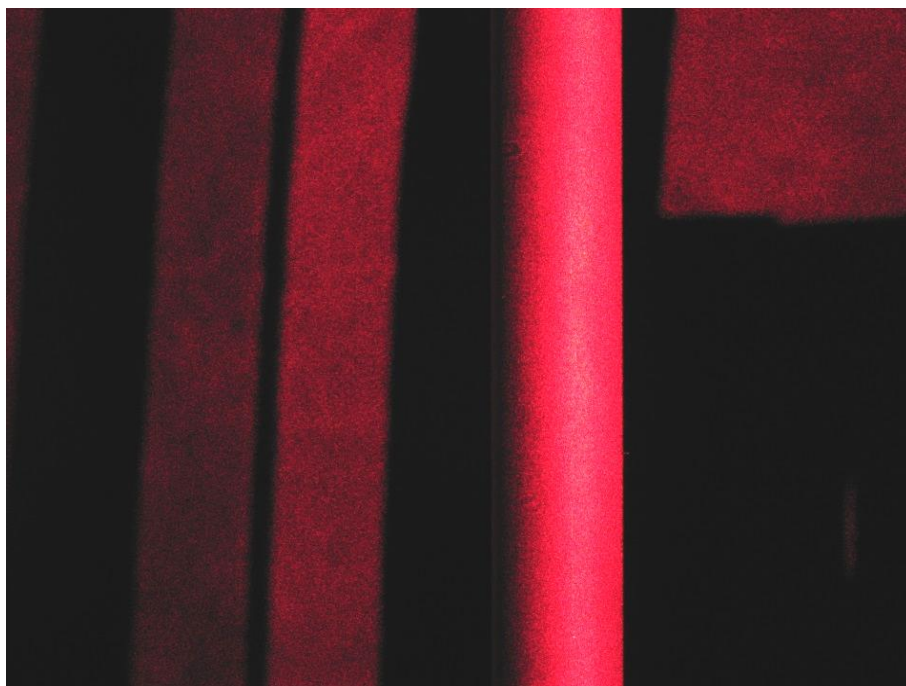


Рис. 6.8. Цифрова фотографія спекл-картини металевго стрижня при кімнатній температурі (при вертикальному положенні плоскопаралельної пластинки)

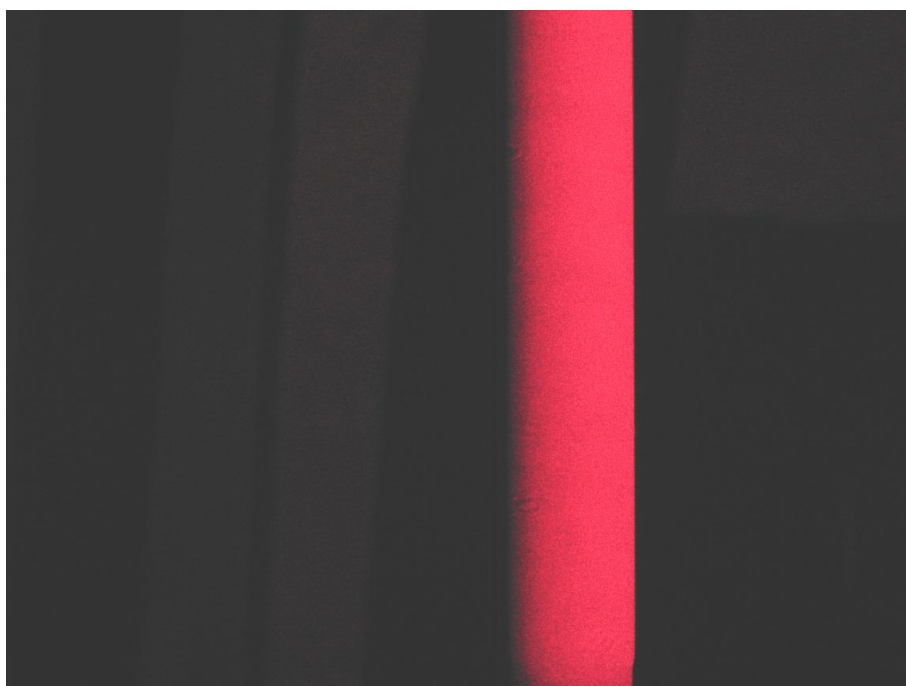


Рис. 6.9. Цифрова фотографія спекл-картини металевго стрижня з термобар'єрним градієнтним покриттям при кімнатній температурі (при вертикальному положенні плоскопаралельної пластинки)

6.4. Комп'ютерні програми обробки спекл-інтерферограм зразків

Обробка результатів експерименту полягає в отриманні спекл-інтерференційної картини несучих смуг та її просторової фільтрації за допомогою комп'ютерних програм. Програми, за допомогою яких здійснювалась обробка результатів у даній роботі, написані мовою програмування Delphi.

Перший етап обробки зображень (перша програма), отриманих під час експериментів, полягає у перетворенні зображень у набір матриць, елементи яких відповідають інтенсивності спекл-картин об'єкта. Далі від матриці останньої (20-ї) спекл-картини з даної серії вимірювань віднімаємо третю та усі наступні до 19-ї. Нагадаємо, що 1-ша 20-та спекл-картини зареєстровані при вертикальному положенні плоскопаралельної пластинки, тоді як картини з 2-ї по 19-ту зареєстровані при нахиленому (293 К) положенні пластинки. Для отримання картини несучих смуг необхідно віднімати спекл-картини при різних положеннях пластинки. Опорною була вибрана 20-та картина, оскільки ми вважаємо нагрів стержня до 303 К оборотним та нехтуємо залишковими деформаціями.

При запуску програми з'являється початкове вікно програми. центральний простір вікна займає простір для розміщення спекл-інтерферограм. Внизу зліва розміщено вікна вводу інформації про суміщення (в пікселях) спекл-інтерферограм між собою. Справа розміщена кнопка "OK" для запуску програми обробки даних, кнопка "Save Data" збереження результатів та кнопка "Close" закриття програми.

При натисканні кнопки "OK" відбувається запуск програми. Програма виконує запит на введення двох спекл-інтерферограм у форматі *BMP*, які відповідають двом станам об'єкта – до та після навантаження. Дані про суміщення спекл-інтерферограм вводяться у інформаційні вікна *Shift* та *X-Shift* внизу основного вікна програми. Потім від другої спекл-інтерферограми віднімається перша, різниця підноситься до квадрату та

виводиться на екран (рис. 6.10). Назви та повні шляхи завантажених зображень виводяться у полях “F1=” та “F2=” у вікні програми під зображенням (рис. 6.10). При натисненні кнопки “Save Data” відбувається збереження результатів обробки даних у графічному форматі *BMP*. Натискання кнопки “Close” закриває програму.

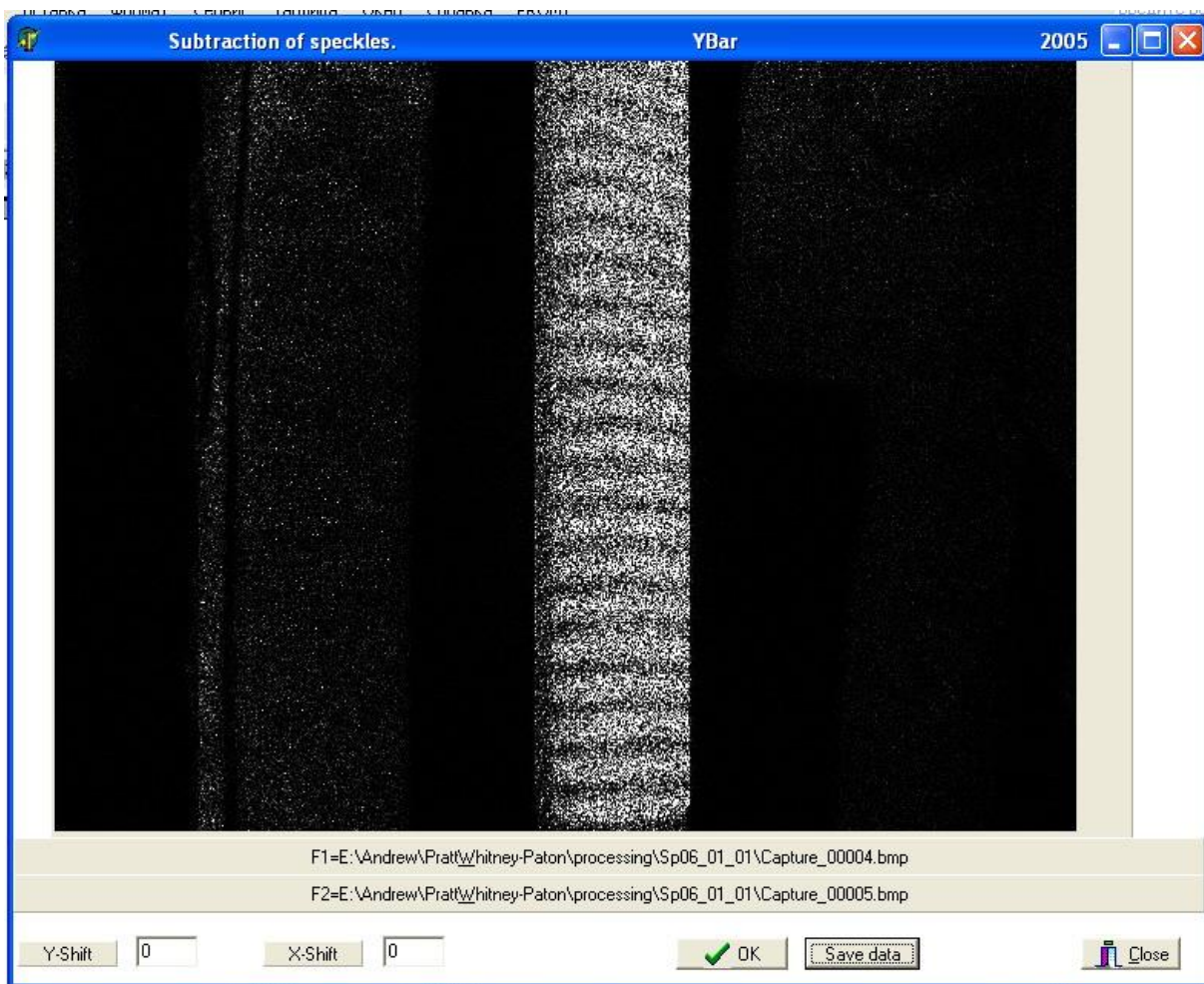


Рис. 6.10 Зовнішній вигляд вікна програми обробки результатів методу спекл-інтерферометрії: результат віднімання двох інтерферограм

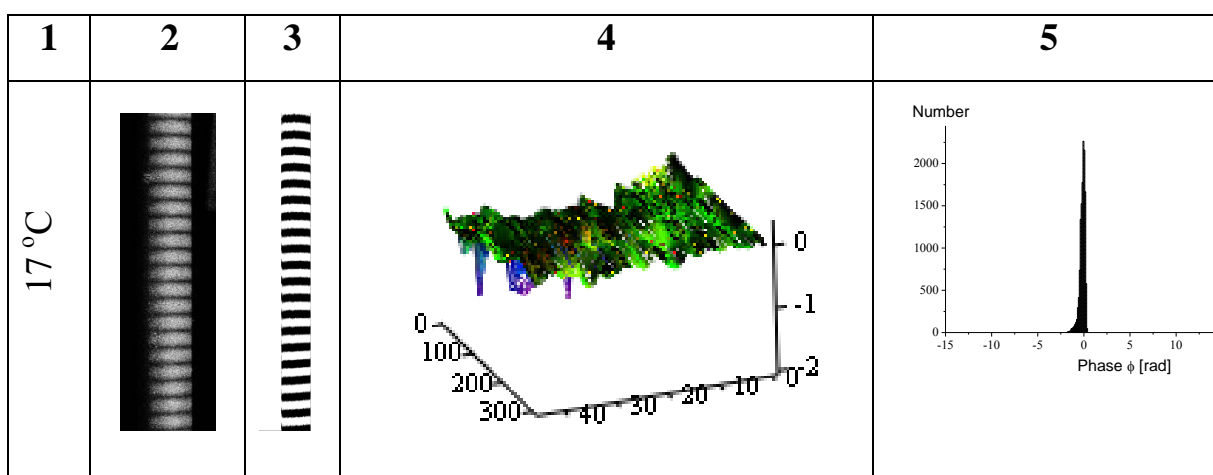
На спекл-інтерферограмі, отриманій внаслідок віднімання спекл-картин, несучі смуги видно не чітко, подальша обробка результатів полягає у просторовій фільтрації цих зображень. Фільтрація та її обробка спекл-інтерферограми відбувалась аналогічним чином, як і для методу голографічної інтерферометрії, використовуючи ті самі програми. Також,

застосовували пряме перетворення Фур'є до спекл інтерферограм об'єкта, модифікували спектр інтерферограми, перетворювали його в односторонній, застосовували до нього обернене перетворення Фур'є, отримували аналітичну функцію розподілу інтенсивності в спекл інтерферографі та побудували фазовий портрет тангенціальних переміщень поверхні об'єкта, яка отображає карту розподілу тангенціальних поверхневих напружень об'єкта. Метод спекл-інтерферометрії у поєднанні з комп'ютерною обробкою результатів дозволяє створити систему неруйнуючого контролю якості покриття зразка [266,267].



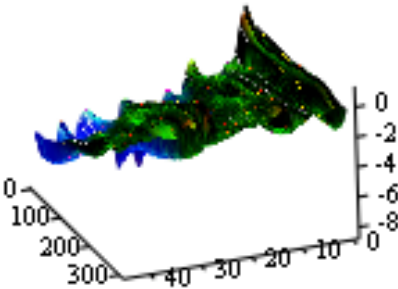
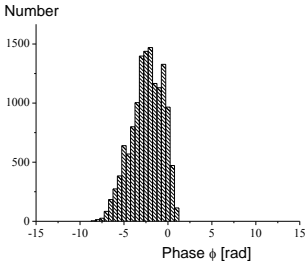
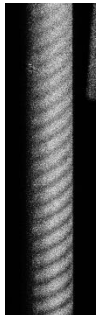

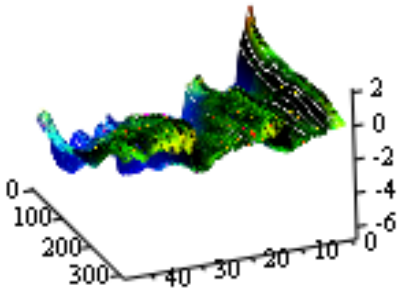
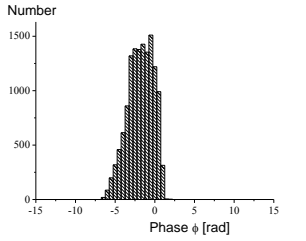


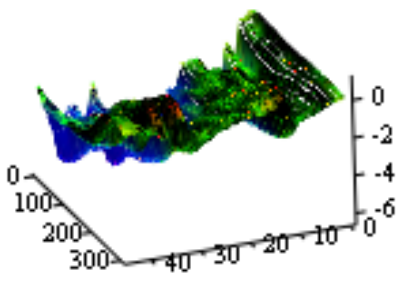
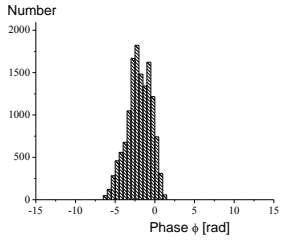


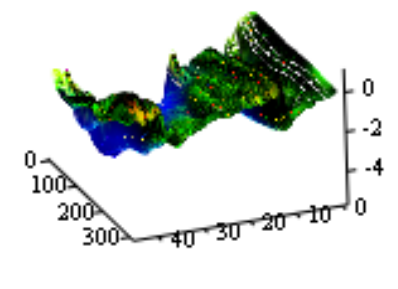
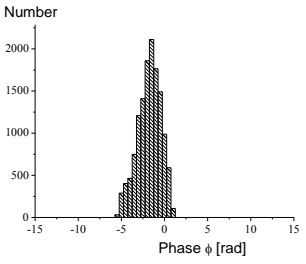
У табл. (6.3) та (6.4) наведено спекл-інтерферограми для металевого стрижня та металевого стрижня з термобар'єрним градієнтним покриттям для відповідних температур з фазовим портретом та гістограмою.

Таблиця 6.3.

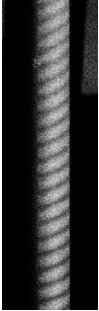

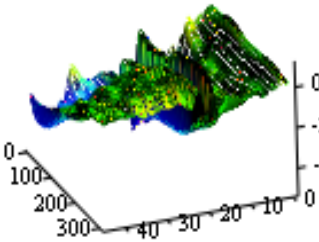
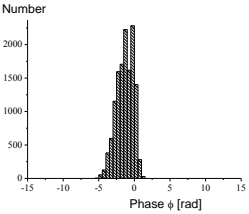


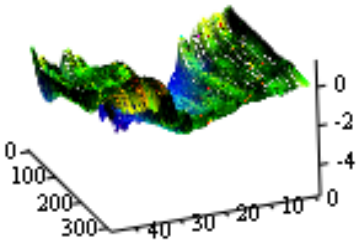
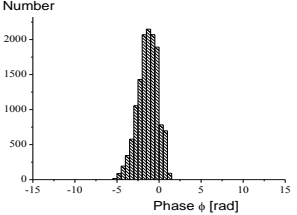


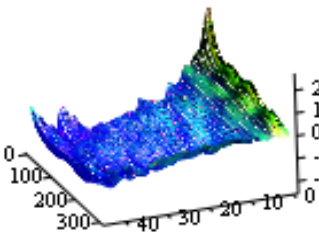
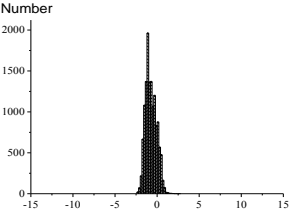
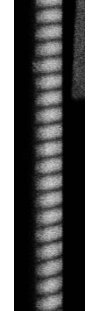

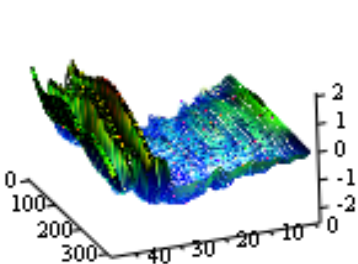
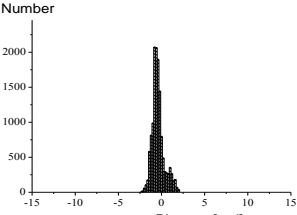
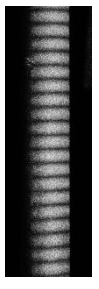

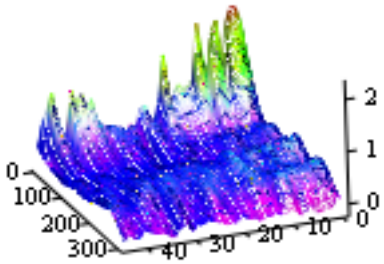
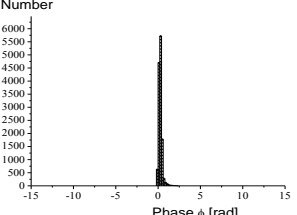
Спекл-інтерферограми для металевого стрижня без термобар'єрного покриття. Положення стрижня $\varphi=0^\circ$: 1 – температура $^\circ\text{C}$, 2 – спекл-інтерферографа до просторової фільтрації, 3 – спекл-інтерферографа після просторової фільтрації, 4 – фазовий портрет, 5 – гістограма та значення стандартного відхилення [rad]



Продовження таблиці 6.3.

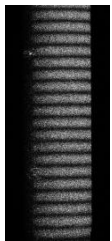

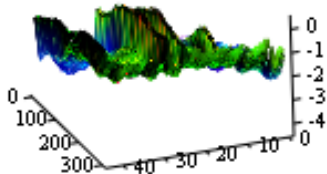
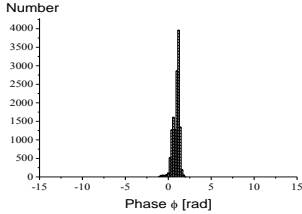
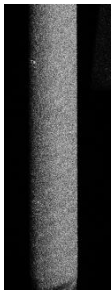
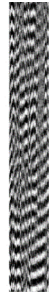
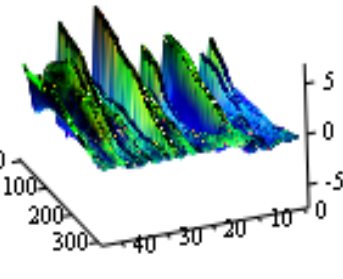
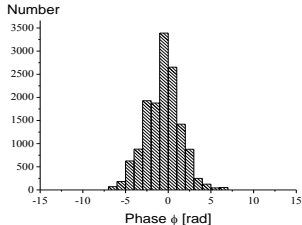
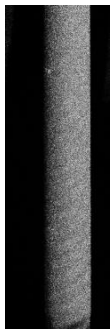

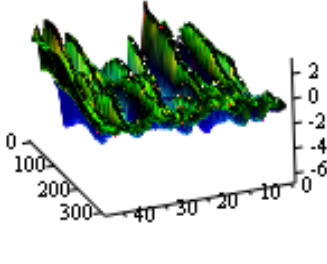
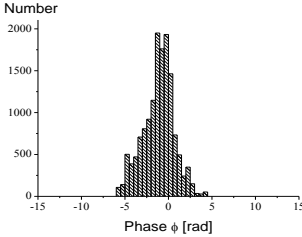
46 °C				<p>Number</p>  <p>1.8</p>
39 °C				<p>Number</p>  <p>1.6</p>
35 °C				<p>Number</p>  <p>1.5</p>
32 °C				<p>Number</p>  <p>1.3</p>



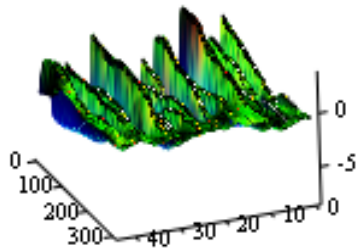
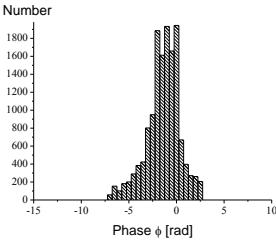
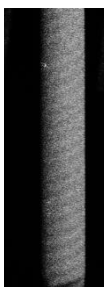

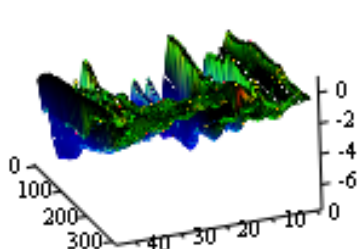
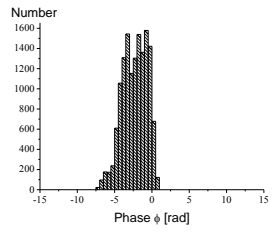
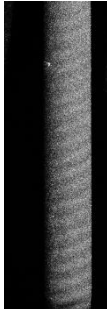

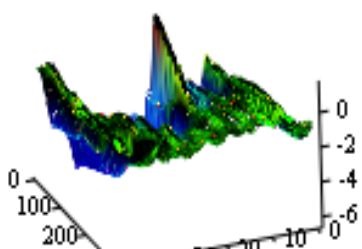
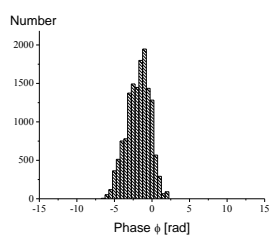
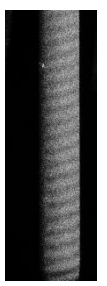

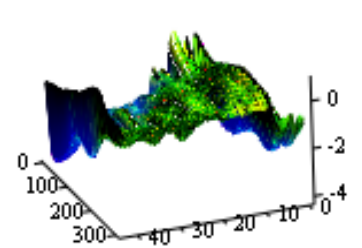
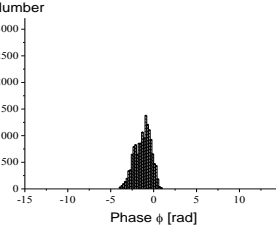


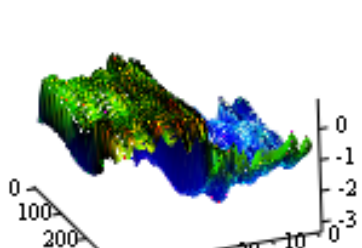
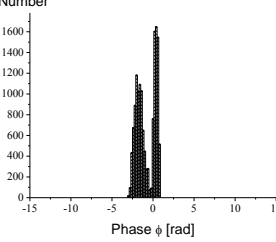
Продовження таблиці 6.3.

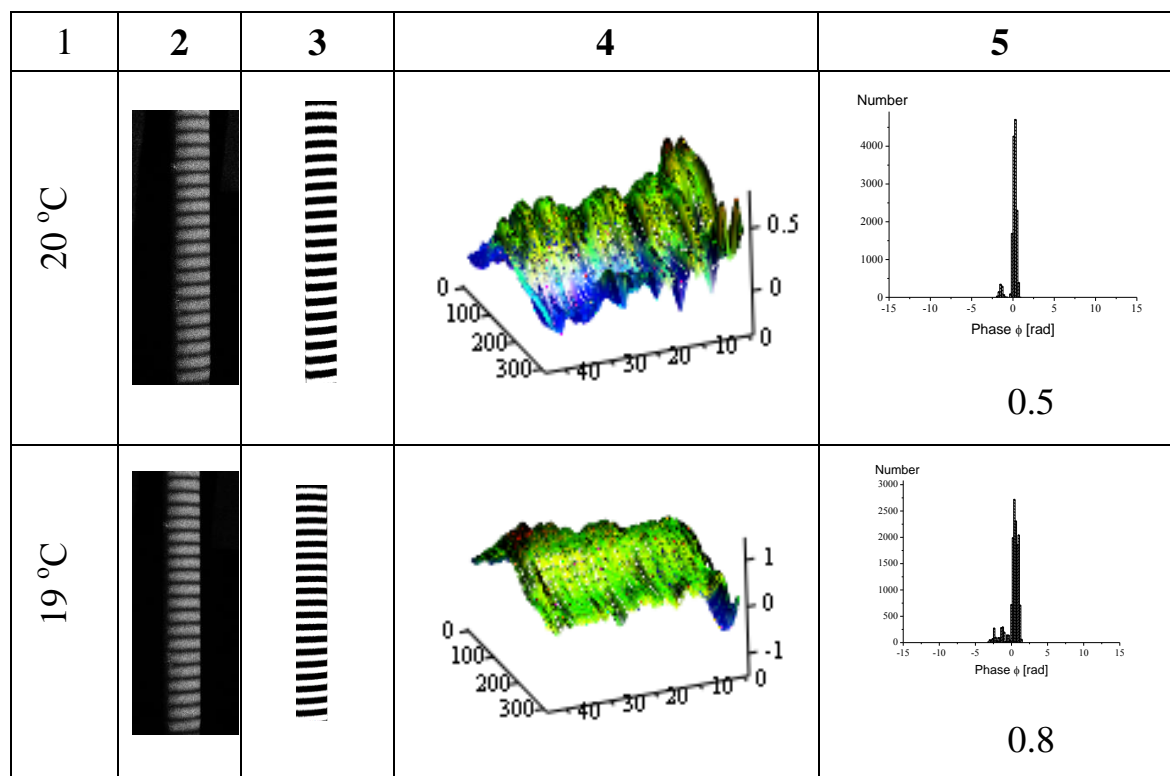
29 °C				 <p style="text-align: center;">1.2</p>
25 °C				 <p style="text-align: center;">1.2</p>
23 °C				 <p style="text-align: center;">0.7</p>
20 °C				 <p style="text-align: center;">0.7</p>
19 °C				 <p style="text-align: center;">0.2</p>

Таблиця 6.4.

Спекл-інтерферограми для металевого стержня з термозахисним покриттям. Положення стержня $\varphi=0^\circ$: 1 – температура $^\circ\text{C}$, 2 – спекл-інтерферографа до просторової фільтрації, 3 – спекл-інтерферографа після просторової фільтрації, 4 – фазовий портрет, 5 – гістограма та значення стандартного відхилення [rad]

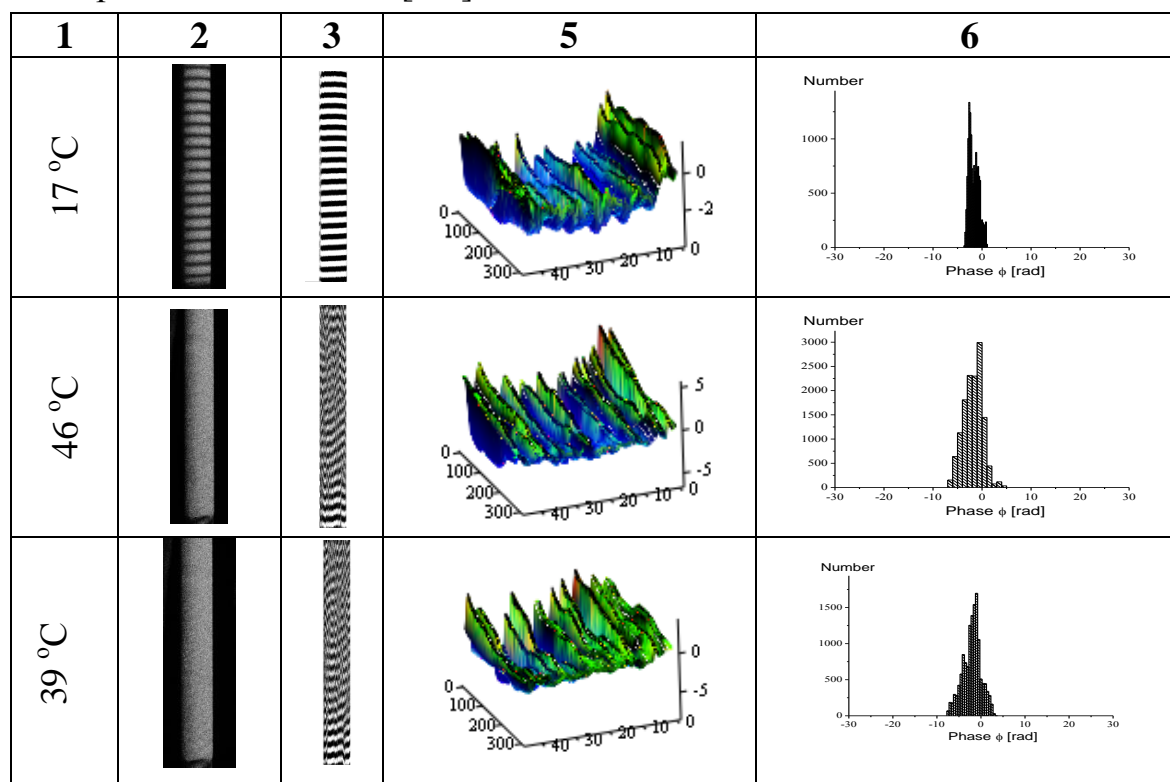
1	2	3	4	5
17 $^\circ\text{C}$				 Number 4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 0 Phase ϕ [rad] -15 -10 -5 0 5 10 15
46 $^\circ\text{C}$				 Number 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 0 Phase ϕ [rad] -15 -10 -5 0 5 10 15 2.0
39 $^\circ\text{C}$				 Number 2000 1500 1000 500 0 Phase ϕ [rad] -15 -10 -5 0 5 10 15 1.8

1	2	3	4	5
35 °C				 <p style="text-align: center;">1.7</p>
32 °C				 <p style="text-align: center;">1.6</p>
29 °C				 <p style="text-align: center;">1.5</p>
25 °C				 <p style="text-align: center;">0.9</p>
23 °C				 <p style="text-align: center;">1.1</p>

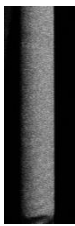

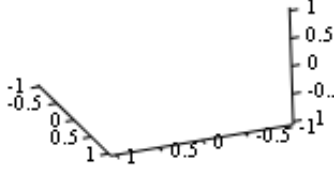
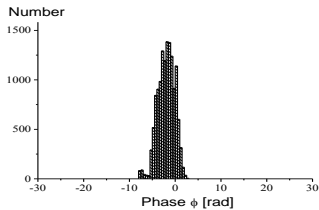
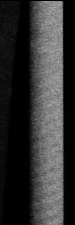

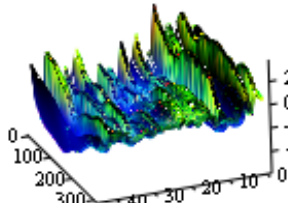
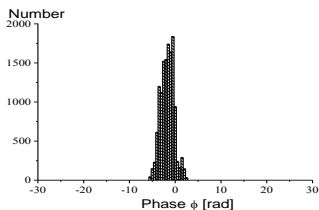
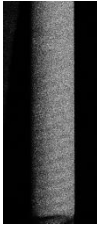

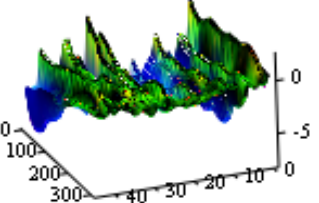
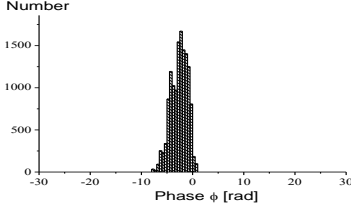


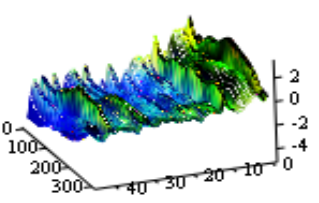
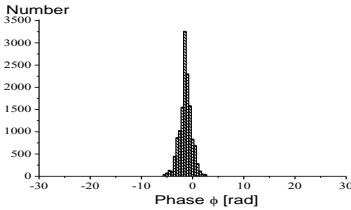
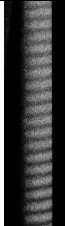

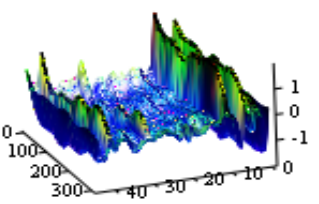
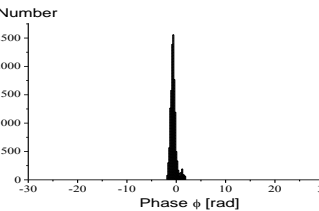
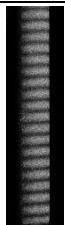

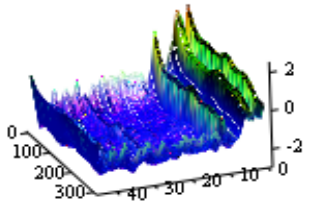
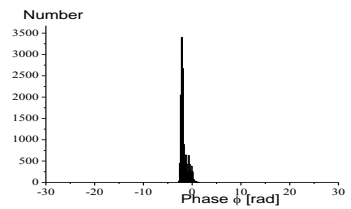
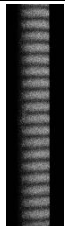

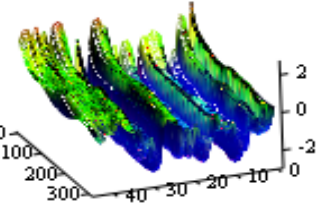
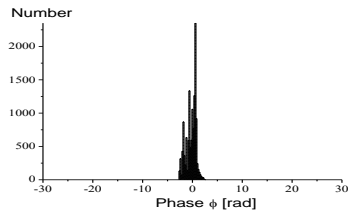


Таблиця 6.5.

Спекл-інтерферограми для металевго стержня з термозахисним покриттям. Положення стержня $\varphi=180^\circ$: 1 – температура, 2 – спекл-інтерферографа до просторової фільтрації, 3 – спекл-інтерферографа після просторової фільтрації, 4 – фазовий портрет, 5 – гістограма та значення стандартного відхилення [rad]



Продовження таблиці 6.5

35 °C				
32 °C				
29 °C				
25 °C				
23 °C				
20 °C				
19 °C				

6.5. Аналіз поверхні зразків за допомогою спекл-інтерферометрії з побудовою фазового портрету

За зовнішнім виглядом, розміщенням чи нахилом несучих смуг на спекл-інтерферограмі можна зробити висновки про характер та динаміку деформацій об'єкта, але неможливо визначити напрям деформації та локалізацію внутрішніх напружень. Однак, маючи фазові портрети об'єкта у початковому (рис.6.11, *a*), недеформованому стані та у деформованому стані (рис.6.11, *б*), знаходимо їх різницю і отримуємо різницевий фазовий портрет, який і характеризує деформацію об'єкта.

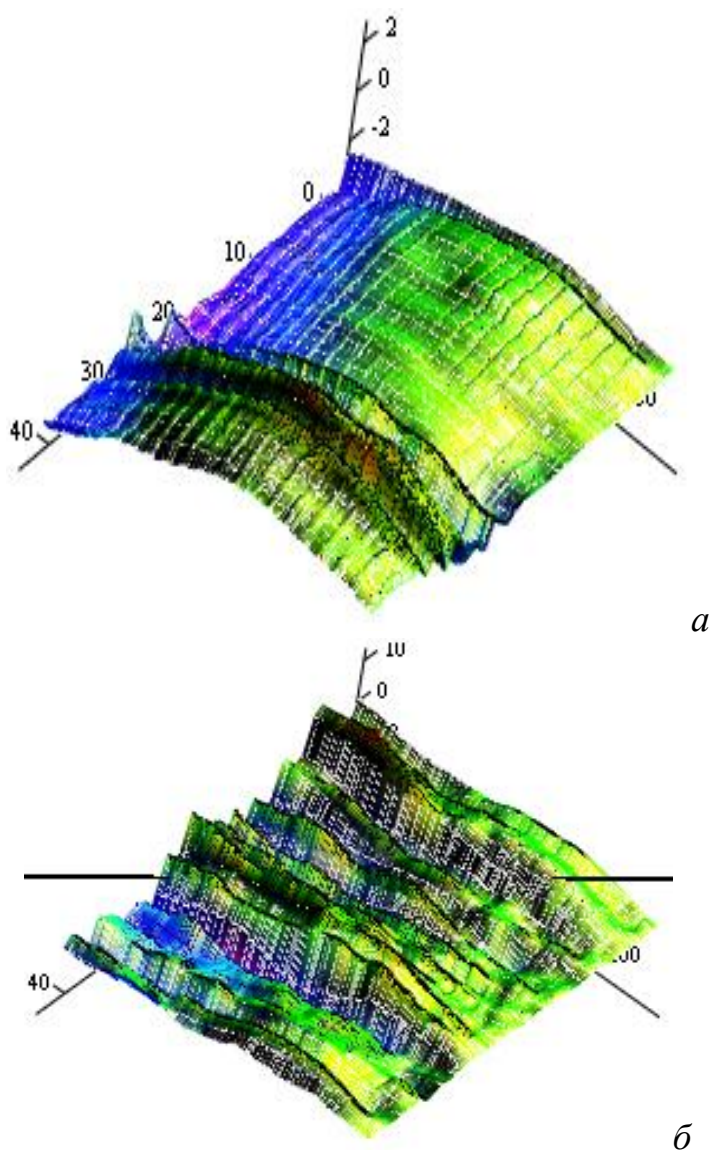


Рис. 6.11. Діаграма фазової поверхні [254]: *a* – недеформованого стану, *б* – деформованого стану

За зовнішнім виглядом та розміщенням, чи нахилом несучих смуг на даних спекл-інтерферограмах можна зробити висновки про характер та динаміку деформацій зразків у процесі охолодження. Можна припустити, що чим краща якість покриття, тим у більшому діапазоні температур при нагріві зберігається структура несучих смуг.

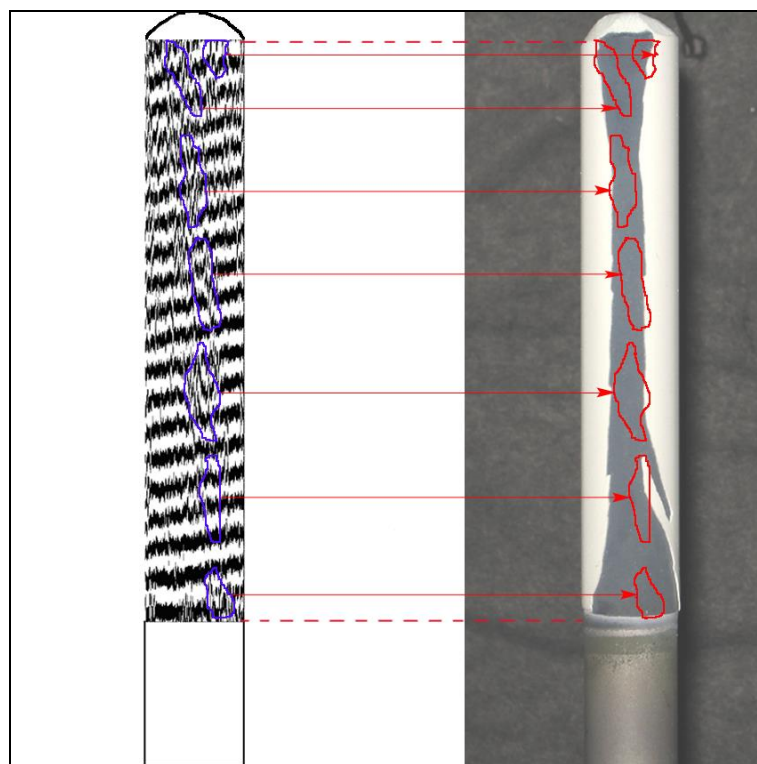


Рис. 6.12. Порівняння інтерференційної картини з результатами термічних випробувань [254]

Так у таблиці (6.2,6.3) наведено спекл-інтерферограми для металевого стрижня з термобар'єрним покриттям у положенні 0° та 180° при кімнатній температурі (22°C) та нагрітого до 25°C . У положенні 180° смуги втратили зв'язність, тому можемо прогнозувати, що у цьому місці покриття не якісне і може обсіпатись, що й було підтверджено подальшими термічними випробуваннями, які полягали у такому циклі: нагрів зразка у електронній печі до температури 1150°C протягом 50 хв. та подальшому охолодженні холодним повітрям протягом 5 хв. Керамічне покриття

осипається після 5-10 таких циклів. На рис. 6.16 наведено порівняння інтерференційної картини з результатами термічних випробувань.

Отримані результати показують, що у досліджуваному об'єкті існують внутрішні напруження, розподілені переважно вздовж осі з максимальною фазовою амплітудою 10 рад (± 1 рад, що відповідає деформації поверхні порядку 0,1 мкм).

На рис. 6.13 наведені типові оптичні інтерферограми, на рис. 6.14 – типові спекл-інтерферограми нагрітого металевгого стрижня з термозахисним покриттям, для різного часу охолодження. Аналіз оптичних інтерферограм такого стрижня (рис. 6.13) показує, що нормальні складові деформації стрижня після нагрівання, більш впорядковані між собою, ніж дотичні деформації (рис. 6.18). Їх інтерференційна картина менш хаотична та вони швидше повертаються у початковий стан.

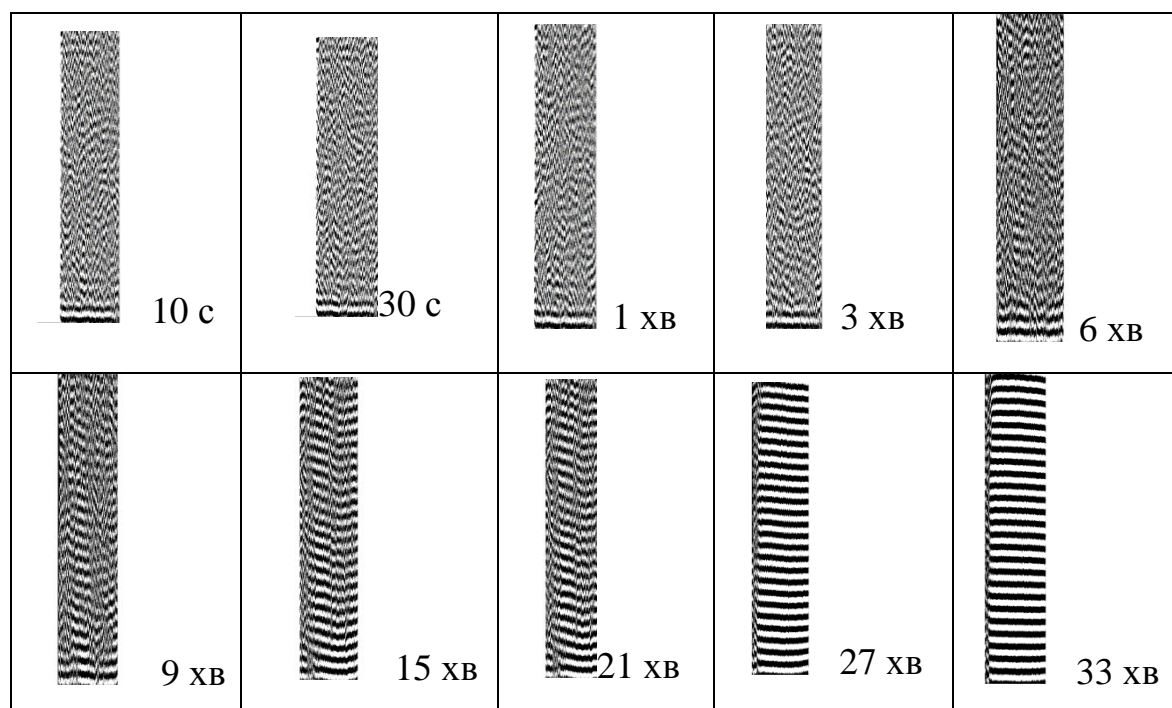


Рис. 6.13. Оптичні інтерферографи стрижня з термозахисним покриттям

Аналіз спекл-інтерферограмм (рис. 6.14) показує, що протягом 6-ти хв після нагрівання металевгого стрижня з термозахисним покриттям дотичні

складові деформації свідка залишаються слабо зв'язані між собою, володіють значною хаотичністю областей поверхні та тільки після 20÷30 хв повертаються у початковий стан.

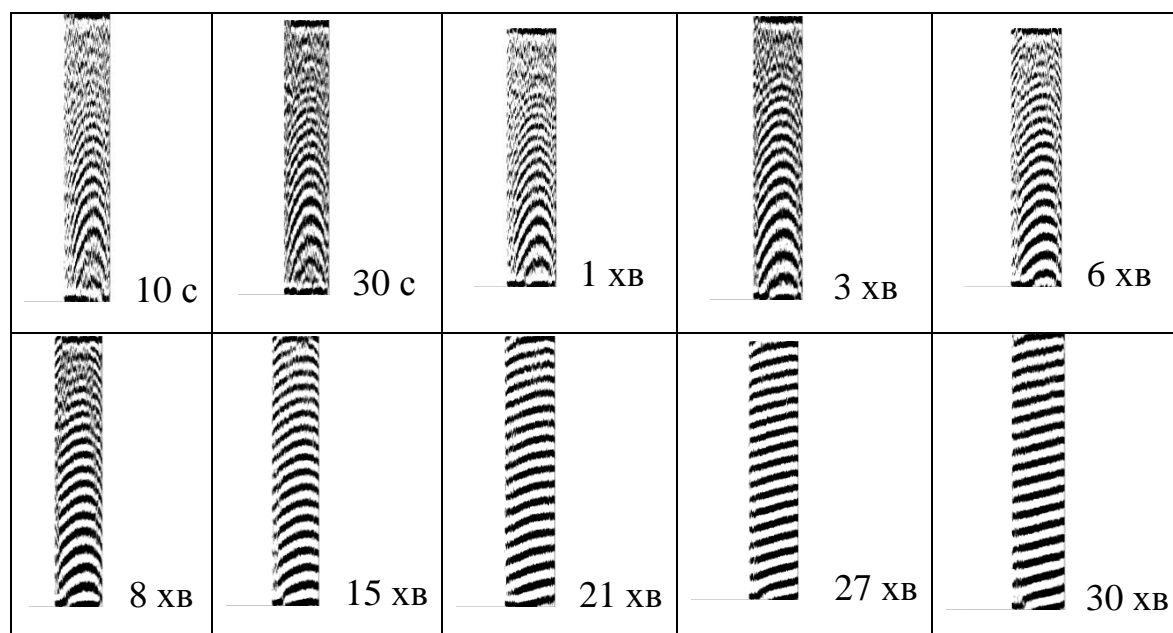


Рис.6.14. Спекл-інтерферограми металевого стрижня з термозахисним покриттям

Були отримані спекл-інтерферограми, нагрітого металевого стрижня без термозахисного покриття для різного часу охолодження (рис. 6.15).

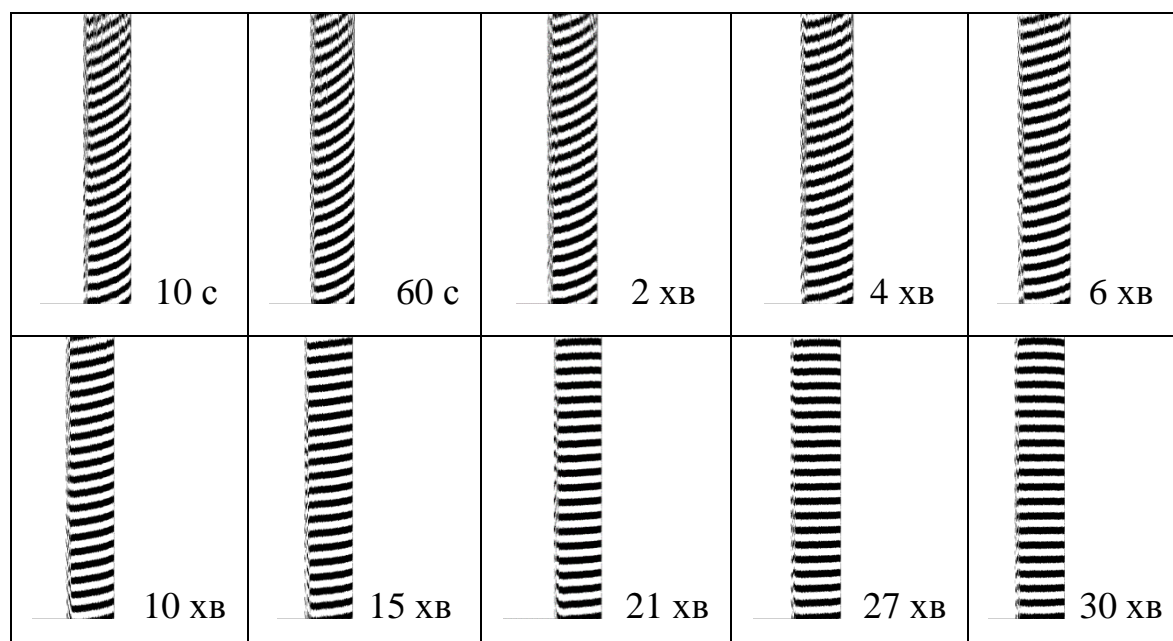


Рис. 6.15. Спекл-інтерферограми металевого стрижня без термозахисного покриття

Аналіз цих спекл-інтерферограмм показує, що дотичні складові деформації металевго стрижня без термозахисного покриття, найбільш впорядковані та утворюють зв'язну область по всій поверхні стрижня. Їх інтерференційна картина прогнозована, і вони швидко повертаються в початкове положення без порушення свого порядку.

Можна зробити висновок, що найбільш критичними з точки зору стабільності покриття, є дотичні напружень термозахисного покриття. Їх зв'язність за оцінкою отриманих спекл-інтерферограмм не перевищує 1-3 інтерференційних ліній, а величина дотичних деформацій лежить у діапазоні $0.5 \div 2$ мкм при різниці температур 10°C . Нормальні напруження термозахисного покриття більш впорядковані. Зв'язність голографічних інтерферограмм доходить до 10 інтерференційних ліній, а величина нормальних деформацій досягає 5 мкм при різниці температур 10°C . Металеві покриття володіють більшою зв'язністю інтерференційної картини дотичних деформацій, які можуть досягати значних величин. Тому, для металевго стрижня без термозахисного покриття, можна зробити висновок, що поверхня стрижня деформується зв'язно, оскільки структура несучих смуг досить упорядкована. Вони є найбільш стійкими та піддаються аналізу інтерферометричними методами у широкому діапазоні температур. По порушенню зв'язності несучих смуг стрижня з термозахисним покриттям, можемо зробити висновок про кластерну модель деформації поверхні стрижня з термозахисного покриття разка керамічного покриття з характерним розміром 5 мкм.

Вимірювання теплопровідності поверхневих шарів з нанокристалічною структурою. Теплопровідність є однією з визначальних характеристик теплозахисних покриттів. На її величину впливають: товщина, хімічний склад і структура покриття, будова границь покриття-виріб, кінетика дифузії основного теплозахисного елемента. У зв'язку з цим, коефіцієнт теплопровідності є структурно-чутливою характеристикою поверхневих шарів, і залежить від пористості, розміру

зерен, площі їх контакту, величин мікротріщин. [268,269]. Використаний стаціонарний метод вимірювання теплопровідності зі створенням у зразку стаціонарного одновимірного теплового потоку. Розроблено лабораторну установку з використанням цього методу з реєстрацією даних на комп'ютері, що дозволяє вимірювати теплопровідність тонких металевих та вуглецевих шарів.

Висновки до розділу 6

Методи цифрової інтерферометрії з використанням АМН у якості реєструючих середовищ у поєднанні з побудовою фазового портрету поверхневих шарів дають змогу виявити наявність внутрішніх напружень.

Встановлено, що критичними для поверхневих шарів є величина тангенціальних напружень. Показано, що об'єкт, фазовий портрет якого має більш стандартне відхилення і ранг, є більш дефектним і має менший робочий ресурс.

Розроблено адаптивну систему реєстрації оптичної інформації у реальному часі з управлінням по зміні величини поверхневого потенціалу АМН. Даний процес забезпечувався за допомогою керуючого модуля, до складу якого входять керуючі електронні системи і виконавчі блоки з елементами зворотного зв'язку. Визначені режими роботи системи реєстрації оптичних інтерферограм та визначено склад АМН.

Розроблена комп'ютеризована малогабаритна лабораторна установка для вимірювання теплопровідності із створенням у зразку стаціонарного одновимірного теплового потоку.

Загальні висновки

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 ($d=3\text{мм}$, $40\times 40\text{ мм}$), аморфного молекулярного напівпровідника (AMH, $d=1\text{ мкм}$) та металевої плівки золота ($d<100\text{ нм}$). Визначені механізми його формування в електрофотографічному процесі. Показано, що рельєфна та польова топології темплату визначаються світловим полем та створенням в об'ємі AMH електричного заряду. При цьому гранична просторова здатність темплату визначається величиною об'ємного заряду AMH і становить приблизно 30 нм.
3. Визначено, що нанокластер золота після конденсації із газової фази знаходиться у рідкому стані, процес супроводжується переміщенням по поверхні AMH 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 AMH. 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 AMH 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 аналіту.

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 (a-C) з

покращеною стійкістю до впливу зовнішніх чинників. Показано, що плазмонні властивості тонких ($d \sim 10$ нм) плівок міді, аморфної матриці (а-С) та аналіту (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 використаних літературних джерел

1. Третьяков Ю.Д. Красная книга микроструктур новых функциональных материалов. – М.: МГУ им. М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах. 2006. 116 с.
2. Ozin G.A., Arsenault A.C., Cademartiri L., *Nanochemistry. A chemical approach to nanomaterials*. RSC Publishing. 2009. 820 p.
3. Пул Ч. Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Техносфера. Москва, 2004. 327 с.
4. Nalwa H.S. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. 2004. Vol. 10. P. 1-18.
5. Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. Введение в синергетику: Учебное руководство. – М.: Наука. Гл.ред.физ.-мат. лит. 1990. 272 с.
6. Sit'ko S.P. Physics of the Alive – the new trend of fundamental natural sciences. *Physics of the Alive*. 2000. Vol. 8, № 2. P. 5-13.
7. Костюк П.Г., Зима В.Л., Магура І.С. [та ін.] Біофізика – К.: Обереги, 2001. 544 с.
8. Котельников А.И. Белки как природные наноструктуры. Роль квантовых и динамических факторов в дистанционном переносе электрона в белках. *Рос.хим.ж.* 2002. Т. 46, № 5. С. 42-49.
9. Kharkyanen V.N., Yesylevsky S.O. Theory of single-file multiparticle diffusion in narrow pores. *Phys.Rev.* 2009. E.80. P. 031118.
10. Вест А. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988. Т. 1, 558 с.
11. Алесковский В.Б. Курс химии надмолекулярных соединений. Л., Изд. Ленинградского университета, 1990. 282 с.
12. Находкин Н.Г., Кувшинский Н.Г. Термопластические среды для регистрации голограмм. Пространственные модуляторы света. Л.: Наука, 1977. 142 с.
13. Schaffert R.M. *Electrophotography*, Published by *The Focal Press*, London and New York. 1965.

14. Barabash Y., Zabolotny M., Kharkyanen V., Sokolov N. Holographic interferometry as a method to study conformational change in macromolecules. *SPQEO*. 2002. Vol. 5, №3. P.58-63.
15. Гринько Д.О., Барабаш Ю.М., Борщагівський Є.Г., Заболотний М.А., Куницька Л.Ю., Литвин О.С., Сперкач С.О., Барабаш М.Ю. Темплат як інструмент групової нанотехнології. Збірник наукових праць. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2008. Т.6, № 1. Р. 91-103.
16. Гринько Д.О., Андреев Е.О., Барабаш Ю.М., Заболотний М.А., Барабаш М.Ю., Матяш І.Е., Куницька Л.Ю. Формування поверхневих періодичних наноструктур темплатною методою. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2008. Т. 6, № 3, С. 977-984.
17. Влайков Г.Г. Барабаш М.Ю., Заболотний М.А. Гринько Д.О., Барабаш Ю.М., Куницька Л.Ю. Формування наноструктур темплатним синтезом К.: Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України, 2010. 230 с.
18. Борисенко В.Е. Нанoeлектроника / Борисенко В.Е., Воробьева А.И., Уткина Е.А. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 223 с.
19. Косоротов В.Ф., Щедрина Л.В., Барабаш М.Ю., Загоруйко Ю.А. Пьезоэлектрический темплат как основа получения организованных квантовых объектов. *Металлофиз. Новейшие технолог.* 2011. Т.33. (спец.вип.). С.1-19.
20. Косоротов В.Ф., Щедрина Л.В., Барабаш Ю.М., Барабаш М.Ю., Загоруйко Ю.А. Пьезоэлектрический темплат как основа получения организованных квантовых объектов. II *Всеукраинская конференция молодых ученых “Современное материаловедение: материалы и технологии СММТ-2011”*: тезисы (16-18 ноября 2011, Киев). Киев, С. 154.
21. Пчеляков О.П., Болховитянов А.В., Двуреченский А.В., Соколов Л.В. Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства. *Физика и тех. полупровод.* 2000. Т. 34, № 11. С. 1281-1299.

22. Алферов Ж.И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур. *Физика и тех. полупровод.* 1998. Т. 32, №1. С. 3-18.
23. Федоров А.В. Физика и технология гетероструктур, оптика квантовых наноструктур. Санкт-Петербург, Госуд. Универ. Информац.техн., механики и оптики, 2009. С. 199.
24. Cady W.G., Piezoelectricity. New York, London: McGraw–Hill, Book Company Inc., 1946. 806 с.
25. Nye J.F. Physical Properties of Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1957. 322 с.
26. Pirota K.R., Prieto P., Neto A.M.J., Sanz J.M., Knobel M. Coercive field behavior of permalloy antidot arrays based on self – assembled template fabrication *JMMM*. 2008. Vol. 320. № 14. P. e235 – e238.
27. Шевченко А.Б. Влайков Г.Г., Барабаш М.Ю. Структурно – размерные и квантовые эффекты в наносистемах с параметром порядка. Ферромагнитные и сегнетоэлектрические материалы. К.: Академперіодика, 2013. 234с.
28. Shevchenko A.B., Varabash M.Yu. The Bloch point in uniaxial ferromagnets as a quantum mechanical object. *Nanoscale Res. Lett.* 2014. Vol. 9, № 6. P. 132.
29. Шевченко А.Б., Влайков Г.Г., Барабаш М.Ю., Мініцький А.В. Нанорозмірні ефекти у ферромагнітних та сегнетоелектричних матеріалах: навчальний посібник К.: Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, 2016. 216 с.
30. Shevchenko A.B., Varabash M.Yu. Quantum oscillations of interacting nanoscale structural inhomogeneties in domain wall of magnetic stripe domain. *Nanoscale Res. Lett.* 2016. Vol. 11, №6. P. 473.
31. Shevchenko A.B., Varabash M.Yu., Vlaykov G.G. Structural nanoinhomogeneities of the domain wall in the magnetic films as quantum mechanical objects. *International research and practice conference:*

Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2014): (23-30 August 2014, Yermche-Lviv), Lviv. P.85.

32. Carsten Sonnichsen. Plasmons in metal nanostructures, dissertation of the Ludwig-Maximilians-University of Munich, 2001. P. 134.

33. Венгер Е.Ф., Гончаренко А.В., Дмитрук М.Л. Оптика малих частинок і дисперсних середовищ, Київ: Наукова думка, 1999. 348 с.

34. Handbook of optical materials Marvin J. Weber. Lawrence Berkeley National Laboratory University of California Berkeley, California *CRC PRESS*. 2003.

35. Зуев В.С. Поверхностные поляритоны и плазмоны: спонтанное излучение атома вблизи тела малого размера. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН. Препринт, 2006. С. 1-15.

36. Bogaerts W. Nanophotonic waveguides in silicon-on-insulator fabricated with CMOS technology. *J. of Lightwave Tech.* 2005. Vol. 23, №1. P. 401-412.

37. Talneau A., Mulot M., Anand S. et al. Modal behavior of single-line photonic crystal guiding structures on InP substrate. *Photonics and Nanostructures*. 2004. Vol. 2. P. 1-10.

38. Photonic Crystals: Physics, Fabrication and Application /Ed. by K. Inoue, K. Ohtaka. Berlin: Springer-Verlag. 2004. Ser.Vol. 94. p. 324.

39. Guida G., Brillat T., Ammouche A. Dissociating the effect of different disturbances on the band gap of a two-dimensional photonic crystal. *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 88, № 8. P. 4491-4497.

40. Sigalas M.M., Soukoulis C.M., Ho K.M. Effect of disorder on photonic band gaps. *Phys. Rev. B*. 1999. Vol.59, № 20. P. 12767-12770.

41. Mingaleev S.F., Busch K. Scattering matrix approach to large-scale photonic crystal circuits. *Opt. Lett.* 2003. Vol. 28, № 8. P. 619-621.

42. Busch K., Mingaleev S.F., Schillinger M. et al. Wannier function approach to photonic crystal circuits. *J. Phys. Cond. Matter*. 2003. Vol. 15, № 30. P. 1233-1256.

43. Kim W.J., W. Kuang, O'Brien J.D. Dispersion characteristics of photonic crystal coupled resonator optical waveguides. *J. Opt. Soc. of America* 2003. Vol. 11, № 25. P. 3431–3437.
44. Istrate E., Allard M., Sargent E.H. Photonic crystal heterostructures: Waveguiding phenomena and methods of solution in an envelope function picture. *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 65, № 12. P. 125318.
45. Гиппиус Н.А., Тиходеев С.Г., Крист А. Плазмонно-волноводные поляритоны в металлодиэлектрических фотонно-кристаллических слоях. *ФТТ*. 2005. Т. 47, № 1. С. 139-143.
46. Tikhodeev S.G., Yablonskii A.L., Muljarov E.A., Gippius N.A., Ishihara T. Quasiguidded modes and optical properties of photonic crystal slabs. *Phys. Rev.* 2002. B 66. P. 045102.
47. Gippius N.A., Tikhodeev S.G., Ishihara T.. Optical properties of photonic crystal slabs with asymmetrical unit cell. *Cond-mat*. 2004. P0403010 (<https://arxiv.org/pdf/cond-mat/0403010v1.pdf>).
48. Lozovski V., Nazarok Yu., Bozhevolnyi S.I. Nearfield imaging of pyramid-like nanoparticles at a surface. *Physica E*, 2001. V. 11, № 4. P. 323-331.
49. Baraban L., Lozovski V. Light absorption by inhomogeneous semiconductor film. *Semiconductor Phys. Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2005. Т. 8, № 3. С. 66-73.
50. Maradudin A.A., Mills D.L. Scattering and absorption of electromagnetic radiation by a semi-infinite medium in the presence of surface roughness. *Phys. Rev.* 1975. B 11. P. 1392.
51. Goncharenko A.V., Lozovski V.Z., Venger E.F. The effective dielectric response of a shapedistributed system. *J.Phys.:Condens Matter*. 2001. V.13. P. 8217-8234.
52. Goncharenko A.V. Generalizations of the Bruggeman equation and a concept of shape-distributed particle composites. *Phys. Rev.* 2003. E 68. P. 041108.

53. А. с. 1529976 СССР. Способ регистрации оптической информации на пленках полимерных полупроводников / Баженов М.Ю., Барабаш Ю.М., Заболотный М.А., Сологуб В.С. (СССР), заявл. от 15.09.89 г.
54. Заболотный М.А., Барабаш М.Ю., Гринько Д.А., Барабаш Ю.М., Дмитренко О.П., Кулиш Н.П. Физические процессы в термопластических темплатах. *Полімерний журнал*. 2011. Т. 33, № 4. С.361-369.
55. Кувшинский Н.Г., Ляшко И.И., Стриха В.И. Полимерные полупроводники и голография. Киев.: Знание, 1987. 20 с.
56. Кувшинский Н.Г., Находкин Н.Г., Заболотный М.А., Комко В.М. Особенности кинетики объёмной фотопроводимости тонких плёнок карбазолсодержащих полупроводников. *Украинский физ. журн.* 1983. Т. 28, № 11. С. 1729-1738.
57. Силиньш Э.А., Колесников В.А., Музиканте И.Я., Балодэ Д.Р., Гайлис А.К. О механизмах фотогенерации носителей заряда в органических молекулярных кристаллах. *Изв. Акад.Наук ЛатССР серия физ. и техн. Наук*. 1981. Vol. 5. С. 14-28.
58. Barabash Yu., Kharkyanen V., Kulish M., Dmitrenko O., Zabolotny M., Kobus E., and Sokolov N. Process of Thermalization of Charges Carriers in Organics Molecular Semiconductors. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2007. Vol. 5, № 2. P. 641-648.
59. Barabash Yu.M., Zabolotny M.A., Sokolov N.I. Photogeneration charge carriers in photosensitive organic semiconductors. *Semiconductors physics, quantum electronics and optoelectronics*. 1999. Vol. 2, № 4. С. 51-54.
60. Барабаш Ю.М., Заболотный М.А., Кулиш М.П., Харкянен В.М., Дмитренко О.П., Кобус О.С. Спектральна залежність квантового виходу фотогенерації в аморфних молекулярних напівпровідниках (АМН). *ФХТТ* 2009. Т. 10, № 2. С. 258-264.
61. Александрова Е.Л. Светочувствительные полимерные полупроводники. *Физика и тех. полупров.* 2004. V. 38, № 10. С.1153–1194.

62. Baibarac M., Gomez-Romero P., Lira-Cantu M., Casan-Pastor N., Mestres N., Lefrant S. Electrosynthesis of the poly(*N*-vinyl carbazole)/carbon nanotubes composite for applications in the supercapacitors field. *European Polymer Journal* 2006. Vol. 42. P. 2302-2312.
63. Napo K., Chand S., Bernéde J.C., Safoula G., Iimi K. Growth and characterization of vacuum-deposited polyvinylcarbazole (PVK) films. *J. of Mater. Science*. November 1992. Vol. 27, № 22. P. 6219-6222.
64. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М.: Мир, 1985. Т. 2. 462 с.
65. Valkunas L., Gubinas V., Undzenas A. Charge separation and recombination in polymers and aggregates. Proc. Int Conf. *Electronic Processes in Organic Materials*. 1998. 22B. p. 54.
66. Курик М.В., Силиньш Э.А., Чапек В. Электронные состояния органических молекулярных кристаллов. Зинатне. Рига, 1988. 329 с.
67. Melz J. Photogeneration in trinitrofluorenone and Poly (*N*-vinylcarbazole). *Journ. Chem. Phys.* 1972. vol.57, №4. P.1694-1699.
68. Onsager L. Deviation from Ohms law in weak electrolytes. *Journ. Chem. Phys.* 1934. vol. 2, № 9. P. 599-615.
69. Давиденко Н.А., Заболотный М.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г., Боролина Н.П. Влияние электрического поля на фотопроводимость и спектры электронного поглощения центров фотогенерации аморфных молекулярных полупроводников. *Химия высоких энергий*. 2004 Т. 38, № 1. С. 16-23.
70. Pai D. Transient photoconductivity in Poly (*N*-vinylcarbazole). *Journ. Chem. Phys.* 1981. Vol. 5269, №5. P. 2285-2291.
71. Gill W.D. Mobilities in amorphous charge – transfer complex of trinitrofluorenone and Poly (*N*-vinylcarbazole). *Journ. Appl. Physics*. 1972. Vol.43, №12. P. 5033-5040.

72. Alexandrova E.L. Spectral dependence quantum yield in complexes with carry a charge PVK– TNDZM. Proc. conf. Silverlos and unusual photographic processes. 1984. Vol. 1, № 1. С. 95-96.
73. Синельников Б.М., Тарала В.А., Титаренко А.А., Белашов И.В. Зависимость скорости роста пленок а-С:Н от температуры подложки, потенциала и давления. *Вестник Северо-Кавказ. госуд.тех.унив.* 2010. № 1. С. 53-58.
74. Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*. 2001. Vol. 354. P. 56-58.
75. Robertson J. Mechanical properties and coordinations of amorphous carbons. *Phys. Rev. Lett.* 1992. Vol. 68. P. 220-223.
76. Maitre N. Physical and chemical properties of amorphous hydrogenated carbon films deposited by PECVD in a low self-bias range. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005. Vol. 351. P. 877-884.
77. Allen M., Myer B., Rushton N. In vitro and in vivo investigations into the biocompatibility of diamond-like carbon (DLC) coatings for orthopedic applications. *J. of Biomed. Mat. Res. Part B: Applied Biomat.* 2001. Vol. 58. P. 319-28.
78. Gruen D.M., I. Buckley-Golder Diamond Films: Recent Developments. *Mater. Res. Soc. Bulletin*. 1998. Vol. 23, № 9. P.16.
79. Орлов М.Л., Кочурихин В.К., Герасимович С.С., Слепцов В.В., Елинсон В.М. Пористая структура и свойствами пленок а-С:Н. *Поверхность, физика, химия, механика*. 1989. Т. 6. С. 65-67.
80. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 199 с.
81. Синельников Б.М., Тарала В.А., Прохода Т.Н. Исследование влияния условий осаждения на свойства пленок а-С:Н. *Перспективные материалы*. –М., 2007. Т2. С. 544-546.

82. Гринько Д.О., Курдюков В.В., Мужичок О.О. Дослідження кінетики сублімації полярних органічних молекулярних сполук. *Оптоелектроника и полупроводниковая техника Киев*, Наукова думка, 2005. № 40. С. 195-203.
83. Varabash M.Yu. Getting of nanocomposites thin films on the basis of carbazole from gas phase and their properties. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2014. Vol. 6, № 1. P.01010(3pp).
84. Барабаш М.Ю., Гринько Д.О., Сперкач С.О. Формування наноструктур на темплатах випромінюванням із видимого діапазону К.: ІМФ НАНУ, 2015. 202 с.
85. Аксёнов И.И., Белоус В.А., Стрельницкий В.Е., Аксёнов Д.С. Вакуумно-дуговое оборудование и технологии покрытий в ХФТИ. *Вопросы атомной науки и техники*. 2016. № 4. С. 58-71.
86. Lindon J. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. 2nd Ed. Academic Press, 2010. 3312 p.
87. Stuart В.Н. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Wiley, 2004. 242 p.
88. Беккер Ю. Спектроскопия (пер. с нем. Л. Н. Казанцевой) под ред. Пупышева. А.А., Поляковой М.В. М.: Техносфера, 2009. 528 с.
89. Смит А. Прикладная ИК–спектроскопия (пер. с англ.) М.: Мир, 1982. 328 с.
90. Довбешко Г.И., Фесенко Е.М., Гнатюк Е.П. Усиленная поверхностью колебательная спектроскопия. К.: Наукова думка, 2014. 175 с.
91. Ісаєв С.Д., Довбешко Г.І., Жалніна Г.Г., Гнатюк О.П., Іванченко П.А. Застосування методу SEIRA (surface enhancement of infrared absorbtion) для визначення малих концентрацій забруднювачів у повітрі. *Наукові записки Наукма. Хімічні науки і технології*. 2011. № 118. С. 40-48.
92. Ченг Р., Фуртака Т. Гигантское комбинационное рассеяние. пер. с англ. М.: Мир, 1984. 408 с.

93. Емельянов В.И., Коротеев Н.И. Эффект гигантского комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности металла. *Успехи физ. наук.* 1981. Т.135, № 2. С. 345-361.
94. Harstain A., Kirtley J.R., Tsang J.C. Infrared absorption of the molecular monolayers with thin metal overlayers. *Phys.Rev.Lett.* 1980. Vol. 45. P. 201-209.
95. Osawa M., Ikeda M. Surface-enhanced infrared absorption of p-nitro benzoic acid deposited on silver island films: contributions of electromagnetic and chemical mechanisms. *J. Phys. Chem.* 1991. Vol. 95. P. 9914-9919.
96. Osawa M. Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. Handbook of vibrational spectroscopy; Eds. J.M. Chalmers, P.R. Griffiths. – Chichester: Wiley, 2002. Vol. 1. P. 785-800.
97. Кособукин В.А. Коллективные эффекты в усилении внешнего электрического поля на поверхности металлов. *Сер. физ.* 1985. Т. 49, № 6. С. 1111-1120.
98. Довбешко Г.І., Ширшов Ю.М., Фесенко О.М. Механізми та застосування ефекту підсилення оптичних переходів поблизу поверхні металів. тез. доп. III-го з'їзду українського біофізичного товариства. Львів, 2002. С. 120.
99. Lakowicz J.R., Shen B., Gryczynski Z., D'Auria S, Gryczynski I. Intrinsic fluorescence from DNA can be enhanced by metallic particles. *Biochem. Bioph.Res.Co.* 2001. Vol. 286. P. 875-879.
100. Lakowicz J.R. Radiative decay Engineering: Biophysical and Biomedical Applications. *Analytical Biochemistry.* 2001. Vol. 298. P. 1-24.
101. Geddes C.D., Lakowicz J.R. Metal-enhanced fluorescence. *J.of Fluorescence.* 2002. Vol.12, №2. P.121-129.
102. Clark R.J.H. Creighton J.A. The selection rules for surface-enhanced Raman Spectroscopy. *Spectroscopy of Surfaces.* 1988. vol. 16. P. 37-89.
103. Moskovits M. Surface-enhanced spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.* 1985. Vol. 57, № 3. P. 783-826.

104. Birke R.L., Znamenskiy V. A charge transfer surface enhanced Raman scattering model from time-dependent density functional theory calculations on a Ag10-pyridine complex. *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 132. P. 214707.
105. Wu D.Y., Li J.F. Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy of nanostructures. *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37. P. 1025-1041.
106. Jaspersen S.N., Schnatterly S.E. Ellipsometry Based on a New Polarization Modulation Technique *Rev. Sci. Instrum.* 1969. Vol. 40, №6. P. 761.
107. Бережинский Л.И., Максименко Л.С., Матяш И.Е., Руденко С.П., Сердега Б.К. Поляризационно-модуляционная спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса. *Оптика и спектроскопия.* 2008. Vol. 105, № 2. С. 281-289.
108. Lozovski V. The Effective Susceptibility Concept in the Electrodynamics of Nano-Systems *J. Comput. Theor. Nanosci.* 2010. Vol. 7. P. 2077-2093.
109. Khudik B.I., Lozovskii V.Z., Nazarenko-Baryaktar I.V. Macroscopic Electrodynamics of Ultra-Thin Films. *Phys. Stat. Sol.* 1989. Vol. 153, № 1. P.167-177.
110. Grynko D., Grytrsenko K., Lozovski V., Sopinsky M., Strilchuk G. Optical absorption of nano-composites thin films of Au in Teflon. *Mater. Sci. Appl.* 2010. Vol. 1. P. 141-151.
111. O'Dwyer J.J., Sack R.A. The frequency dependence of the dielectric properties of dipolar substances. *Austral. J. Sci. Res.* 1952. Vol.5. P. 647.
112. Fuoss R. M., Kirkwood J. G. Electrical Properties of Solids. VIII. Dipole Moments in Polyvinyl Chloride-Diphenyl Systems. *J. Amer. Chem. Soc.* 1941. Vol. 63, № 2. P. 385.
113. Powles J.G. Dielectric Relaxation and the Internal Field. *J.Chem. Phys.* 1953. Vol. 21. P. 633.
114. Landolt-Bornstein. Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquids Mixtures, *Springen-Verlag*, Berlin, 1991. Vol. 6.
115. Akhadov Y.Y. Dielectric Properties of Binary Solutions. Pergamon Press, 1980. 480 p.

116. Дебай П. Полярные молекулы, Москва-Ленинград: ГНТИ, 1931. 247 с.
117. Burckley F., Marriott A.A., Tables of Dielectric Dispersions Data for Pure Liquids and Dilute Solutions, *Nat Bur. Standarts circular*. 1958. № 589. 104 p.
118. Danney D.J., Cole R.H., Dielectric Properties of Methanol and Methanol-1-Propanol Solutions *J. Chem. Phys.* 1955. Vol. 23, P. 1767.
119. Miller R.C, Smyth C.P. Microwave Absorption and Molecular Structure in Liquids. XIX. The Effect of Internal Field upon Molecular Relaxation Times in Liquids. *J. Amer. Chem. Soc.* 1957. Vol. 79, № 13. P. 3310.
120. Instruction Manual, NanoScope IIIa Dimension 3000TM: Digital Instruments. –Veeco Metrology Group, 1999. 56 p.
121. Эдельман В.С. Развитие сканирующей туннельной и силовой микроскопии. *Приборы и техника эксперимента*. 1991. № 1. С. 24-42.
122. Гушо Ю.П. Фазовая рельефография. М.: Энергия, 1974. 168 с.
123. Гренишин С.Г. Электрофотографический процесс. М.: Наука, 1970. 375 с.
124. Goddard W.A., Brenner D.W., Lyshevski S.E., Iafrate G.J. Handbook of Nanoscience, Engineering and Technology. London-New York-Washington, D.C.: Boca-Raton: 2003.
125. Солдатов Д.В., Терехова И.С. Супрамолекулярная химия и инженерия кристаллов. *Журнал структурной химии*. 2005. Т. 46. приложение, С. 5-11.
126. Soldatov D.V. Encyclopedia of Supramolecular Chemistry /Eds. J.L. Atwood, J.W. Steed. – N.Y.: Marcel. Dekker, 2004. P. 1302-1306.
127. Huixin He, Nongjian J. Tao. Electrochemical Fabrication of Metal Nanowires. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology ed. H.S. Nalwa, Vol. X: 2004. P.1-18.
128. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М. И. Сенсibilизированный фотоэффект, М.: Наука, 1980. 384 с.
129. Davidenko N. A. Zabolotnyi M.A, Ishchenko A.A. Kuvshinskii N.G., Borolina N.P. Electric Field Effects on Photoconductivity and Electronic

Absorption Spectra of Photogeneration Sites in Amorphous Molecular Semiconductors. *High Energy Chemistry*. 2004. Vol. 38, № 1. P. 13-20.

130. Xin Guo, Martin Baumgarten, Klaus Müllen. Designing π -conjugated polymers for organic electronics. *Progress in Polymer Science*. 2013. Vol. 38, № 12. P. 1832-1908.

131. Klemens Brunner, Addy van Dijken, Herbert Börner, Jolanda J.A., Bastiaansen. M., Nicole M., Kiggen M., Bea M., Langeveld W. Carbazole Compounds as Host Materials for Triplet Emitters in Organic Light-Emitting Diodes: Tuning the HOMO Level without Influencing the Triplet Energy in Small Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126, № 19. P. 6035–6042.

132. Suhua Wang, Shihe Yang, Chunlei Yang, Zongquan Li, Jiannong Wang, and Weikun Ge, Poly(N-vinylcarbazole) (PVK) Photoconductivity Enhancement Induced by Doping with CdS Nanocrystals through Chemical Hybridization. *J. Phys. Chem. B*. 2000. Vol. 104, №50. P. 11853–11858.

133. Prakash Thanigainathan, Chandrasekar Paramasivan. Realization of ZnO/PVK transparent heterojunction by solution processing routes. *International Nano Letters*. 2013. Vol.3, № 9. P. 1-5.

134. Барабаш М.Ю. Темплати наноструктур на основі полімерних напівпровідників. Збірник наукових праць. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2009. Т. 7, № 2. С. 403-410.

135. Барабаш М.Ю., Мартинчук Е.Л., Куницький Ю.А. Газофазний синтез сполук карбазолу та властивості плівок нанокompозитів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 1. С. 162-168.

136. Барабаш М.Ю., Гринько Д.О. Осадження сполук карбазолу з газової фази: молекулярні розчини з органічними акцепторами, нанокompозити з неорганічними напівпровідниками та золотом, гетероструктури. Збірник наукових праць. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2012, Т. 10, № 3. С. 595-608.

137. Varabash M.Yu. Template as an instrument of group nanotechnology. *J.of Nano- and Electronic Physics*. 2013. Vol. 5, № 3. P.03009-1.

138. Барабаш М.Ю., Мартыничук В.Е., Литвин Р.В. Тонкие пленки аморфных молекулярных полупроводников для создания поверхностных темплатов упорядоченных структур. *Ж. Нано- та Електронної фізики*. 2017. Т. 9, № 2. Р. 02020(бсс).
139. Барабаш М.Ю. Создание планарного темплата с нанокристаллической структурой. *Всеукраїнська конференція молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології (СММТ-2008)”*: тезиси (12-14 листопада 2008, Київ). Київ 2008. С.155.
140. Varabash M.Yu. Application of thermoelectret properties of polymer semiconductor thin films (PSF) for holographic interferometry. *International Meeting “Clusters and Nanostructured Materials (CNM-2)”*: матеріали (27-30 September, Uzhgorod). Uzhgorod, 2009. С. 126.
141. Барабаш М.Ю., Куницкий Ю.А., Влайков Г.Г. Создание темплатов с упорядоченной наноструктурой. *II Международная научная конференция “Наноструктурные материалы–2010: Беларусь–Россия–Украина”*: (19-22 октября 2010, Киев). Киев, 2010. С.548.
142. Находкин Н.Г. Некоторые физические аспекты термопластической записи информации. Способы записи информации на бессеребрянных носителях.-Киев: Вища школа, 1969. Вып. 1. С. 8-62.
143. Патент на корисну модель №58732. Україна МПК G03H 1/100. Спосіб створення двовимірної надгратки з упорядкованих нанокластерів на поверхні фотопровідного термопластичного шару./ Заболотний М.А., Мартинчук Е.Л., Гринько Д.О., Барабаш М.Ю., Куліш М.П., Дмитренко О.П. та ін. № u201011133; заявл. 16.09.2010; опубл. 26.04.2011, Бюл. № 8.
144. Патент на корисну модель № 55127 Україна МПК G03H 1/100 Електрографічний метод створення двовимірної надгратки з упорядкованих нанокластерів на поверхні фотопровідного шару / Заболотний М.А., Барабаш Ю.М., Гринько Д.О., Барабаш М.Ю., Куліш М.П., Прилуцький Ю.І. № u201005288; заявл. 30.04.2010; опубл.

10.12.2010, Бюл. № 23.

145. Захидов А.А., Клименко О.А., Попов И.А., Золотухин А.А., Образцов А.Н. Влияние электрического поля на рост наноуглеродных структур из газовой фазы. *Письма в ЖТФ*, 2007. Т. 33, №. 14. С.1-9.

146. Заболотный М.А., Гринько Д.А., Барабаш М.Ю., Кулиш Н.П., Дмитренко О.П., Планарные темплаты на фоточувствительных нанокompозитных термопластических слоях. *Нанотехника*. 2012. №4. С. 3-7.

147. Заболотный М.А., Барабаш М.Ю., Гринько Д.А., Барабаш Ю.М., Дмитренко О.П., Кулиш Н.П. Физические процессы в электростатических планарных темплатах, формирующихся тангенциальными силами. *Полімерний журнал*. 2012. Т.34, №. 3. С. 298-305.

148. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика, М.: Изд АН СССР, 1952, 538 с.

149. Barabash M.Yu., Kunitsky Yu.A., Vlaykov G.G. Nanostructured template. "Multifunctional Nanomaterials: Mediterranean - East Europe meeting (Nano Euro Med-2011)": матеріали (12-14 May 2011, Uzhgorod). Uzhgorod, P. 109.

150. А. с. 1089549, Голографический способ исследования и контроля фотоэлектрических свойств фототермопластических материалов на основе полимерных полупроводников / Барабаш Ю.М., Гринько Д.А., Заболотный М.А., Находкин Н.Г. и др., (СССР) от 3.01.1984 г.

151. Goncharenko A.V., Grynko D.A., Grytsenko K.P., Lozovsky V.Z., Preparation and optical properties of Au/Teflon, Nanocomposites. *J. of Nanosci. and Nanotechnol.* 2005. Vol. 5. P.1-6.

152. Bortchagovsky E.G., Reflection polarized light microscopy and its application to pyrolytic carbon deposits. *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95. P.5192-5199.

153. Bortchagovsky E.G., Heimel J., Fuchs H., Fischer U.C., Dual wavelength SNOM imaging of monolayers of J-aggregated cyanine dye molecules. *J. Korean Phys. Soc.* 2005. Vol. 47. P. 448-455.

154. Goryaev M.A. Spectral Sensitization of Photo-EMF in Monocrystalline Silicon. *Optics and Spectroscopy*. 2019. Vol. 127, № 1. P. 167-169.
155. Barabash M.Yu., Vlaykov G.G., Grynko D.A., Kunitsky Yu.A. Selective phase formation by the electrostatic template. “*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.
156. Кукла А.Л., Гринько Д.А., Павлюченко А.С., Котляр В.А., Барабаш Ю.М. Хеморезисторы на основе нанокompозитных золото-органических пленок. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. Киев, Наукова думка. 2005. Т. 40. P. 127-135.
157. Grynko D.O., Kislyuk V.V., Smertenko P.S. and Dimitriev O.P., Bulk heterojunction photovoltaic cells based on vacuum evaporated cadmium sulfide–phthalocyanine hybrid structures. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. Vol. 42. P.1-8.
158. Grynko D.A., Barabash M.Yu., Kunitsky Yu.A., Vlaykov G.G. Template as instrument of nanotechnology. “*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.
159. Barabash M.Yu., Kunitska L.Yu., Grynko D.O. Ordering of nanostructure with template synthesis. *International Meeting "Clusters and Nanostructured Materials (CNM-2)"*: матеріали (27-30 September 2009, Uzhgorod). Uzhgorod, 2009. P. 107.
160. Barabash M.Yu., Vlaykov G.G. Electrodynamics of metal-polymer layers. “*Summer school International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2013)*”: тезиси докладів (August 1 - 25 September -01, 2013, Bukovel). Lviv, 2013. P. 176-177.
161. Физический энциклопедический словарь, / ред. А.М. Прохоров. М.: Советская энциклопедия, 1984. 871 с.
162. Zharov A.A. Shadrirrov I.V., Kivshar Y.S. Nonlinear properties of left-handed metamaterials. *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 91, № 3. P.037401.

163. Евлюхин А.Б. Взаимодействие полупроводников и систем, содержащих наночастицы, с электромагнитным полем: дис. ... док.ф.-м. наук / Московский государственный университет им. М В Ломоносова. Москва, 2007.
164. Veselago V.G. The Electrodynamics of Substances with Simultaneously Negative Values of ϵ and μ . *Sov. Physics Uspekhi*. 1968. Vol. 10. P. 509-514.
165. Pendry J.B. Negative Refraction Makes a Perfect Lens. *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 5, № 18. P. 3966-3969.
166. Zharov A.A., Zharova N.A., Noskov R.E., Kivshar Yu.S. Nonlinear left-handed metamaterials. *Radio Science*. 2005. Vol. 40, № 3. P. RS3S90.
167. Zabolotnyi M.A., Barabash M.Yu., Vlaykov G.G., Litvin R.V., Kolesnichenko A.A., Martynchuk V.E., Rybov L.V. Physical processes in planar electrostatic templates generated by tangential intensities. "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.
168. Barabash M.Yu, Vlaykov G.G., Grynko D.A., Kunitsky Yu.A. Selective phase formation by the electrostatic template. XIII International Conference "Physics and Technology of Films and Nanosystems": (16.05-21.05.2011, Ivano-Frankivsk). Ukraine, P. 224.
169. Барабаш М.Ю. Создание темплатов упорядоченных структур на основе полимерных полупроводников. II Міжнародна наукова конференція "Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- і наноструктур": Сб. науч.труд.: НФТЦ МОН та НАН України, (8.10-10.10.2008, Харків). Україна, 2008. С. 235-238.
170. Barabash M.Yu., Vlaykov G.G., Grynko D.A., Martynchuk E.L. The creating ordered of nanostructure with template synthesis. "XIV Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наноструктур":

матеріали (20-25 травня 2013, Івано-Франківськ). Івано-Франківськ, 2013. С. 113.

171. Дмитрук М.Л., Маєва О.І., Мамикін С.В., Мінько В.І., Коровін О.В., Соснова М.В. Оптичні властивості золотих 1D наноструктур, отриманих методом голографічної літографії на плоских діелектричних та провідних підкладках. *ФХТТ*. 2007. Т. 8, № 2. С. 281-286.

172. Alivisatos A.P. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, №31. P. 13226-13239.

173. Алфимов М.В. Фотоника супрамолекулярных наноразмерных структур. *Известия АН. Сер. хим.* 2004. Vol. 7. С. 1303.

174. Влайков Г.Г., Барабаш М.Ю., Івачкин Я.А., Колесниченко А.А., Сезоненко А.Ю., Литвин Р.В., Рябов Л.В., Мартынчук В.Е. Упорядочение нанообъектов темплантным синтезом. "Школа-конференція молодих вчених Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології" (СМФХТ-2019)": матеріали (27-31 травня 2019, Ужгород). Ужгород, 2019. С. 159.

175. Барачевский В.А. Свойства светочувствительных материалов и их применение в голографии. Ленинград: Наука, 1987. 136 с.

176. Hoegl H. On Photoelectric Effects in Polymers and Their Sensitization by Dopants. *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 39, № 3. P. 755-766.

177. Grynko D.A., Kislyuk V.V., Smertenko P.S. and Dimitriev O.P. Bulk heterojunction photovoltaic cells based on vacuum evaporated cadmium sulphide-phthalocyanine hybrid structures. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. Vol. 42. P.1-8.

178. Jin-Woo Park, Eung-Kyoo Lee, Myon Cheon Choi, Hwajeong Kim, Jihwan Keum, Chang-Sik Ha and Youngkyoo Kim. Epoxy-Carbazole Polymeric Network Nanolayers for Organic Light-Emitting Devices. *J. of Nanomaterials*. 2006. Vol. 2006. Article ID 46787, P. 1-8.

179. Mohamed Ben Khalifa, David Vaufrey, Abdelaziz Bouazizi, Jacques Tardy, Hassen Maaref. Hole injection and transport in ITO/PEDOT/PVK/Al diodes. *Materials Science and Engineering*. 2002. Vol. 21. P. 277-282.
180. Benes E. Improved quartz crystal microbalance technique. *J.Appl.Phys.* 1984. Vol. 56, № 3. P. 608.
181. Антошин А.Н., Гаспилович Е.А., Клименко В.Г. и др. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1986. 284 с.
182. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертил Д., Морил Т. Идентификация органических соединений. М.:Мир, 1983. 704 с.
183. Ouro Djobo S., Berneide J.C., Marsillac S. Poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK) deposited by evaporation for light emitting diodes thin films structures. *Synthetic Metals*. 2001. Vol. 122, № 1. P. 131-133.
184. Kobus E.S., Dmytrenko O.P., Kulish N.P., Prylutskyu Yu.I., Belyu N.M., Syromyatnikov V.G., Studzinskyu S.L., Zabolotnyy M.A., Grynko D.A., Schur D.V., Shlapatskaya V.V. Radiative recombination of PVK/C60 molecular complexes with radiationinduced damages. *SPQEO*. 2007. Vol. 10, № 4. P. 67-71.
185. Синто Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. М.: Техносфера, 2006, 256 с.
186. Min Guan, ZhuQi Chen, ZuQiang Bian, ZhiWei Liu, ZeLiang Gong, Woonphil Baik, HyunJoo Lee, ChunHui Huang The host materials containing carbazole and oxadiazole fragment for red triplet emitter in organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*. 2006. Vol. 7. P. 330-336.
187. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. Москва: Химия, 2000. 672 с.
188. Grynko D., Grytrsenko K., Lozovski V., Sopinskyu M., Strilchuk G. Optical Absorption of Nano-Composite Thin Films of Au in Teflon. *Materials Sciences and Applications*. 2010. Vol. 1. P. 139-148.
189. Shevchenko A.B., Varabash M.Yu., Vlaykov G.G. The effect of the domain wall on the thermodynamic properties of cylindrical nickel nanowire: 8-

th International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2020, (26.08-29.08.2020 p., Lviv). Lviv, Ukraine, 2020. с. 491.

190. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц. Киев: Наукова думка: 1985, 245 с.

191. Zabolotny M.A., Kulish N.P., Prylutsky Yu.I., Barabash Yu.M., Grynko D.A., Dmytrenko O.P., Kobus E.S. Photostimulated Processes in PVC-C₆₀ Nanocomposites. *Mol.Cryst. Liq. Cryst.* 2009. Vol. 497. P. 84-92.

192. Кулиш Н.П., Барабаш Ю.М., Заболотный М.А., Гринько Д.О., Дмитренко О.П., Кобус Е.С., Кинетика термализации носителей электрического заряда в органических молекулярных полупроводниках в сильных электрических полях. *ФТТ*. 2008. Т. 50, №7. С. 1321-1326.

193. Zabolotny M.A., Kulish N.P., Barabash Yu.M., Grynko D.A., Dmytrenko O.P., Kobus E.S. Dovbeshko G.I., Fesenko O.M., Piryatinsky Yu.P. Nonlinear optical properties of nanocomposites PVC-C₆₀. *Phys. of the Solid State*. 2010. Vol.52, № 4. P. 826-830.

194. Jiajun Gu, Zhang Di, Yongwen Tan. Metallic Butterfly Wing Scales-Superstructures with High Surface-Enhancement. *Properties for Optical Applications*. 2015. Vol. VIII. 94 p.

195. Барабаш М.Ю., Супрун Н.П., Гринько Д.О., Колесніченко А.А., Леонов Д.С., Сперкач С.О. Металева репліка поверхні наноструктурного темплату як інструмент «розумного» текстилю. Збірник наукових праць. "Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології". 2020. Т. 18, № 2. С. 345-356.

196. Гринько Д.А. Непосредственное получение микрорельефных матриц для тиражирования компакт-дисков. *Реєстрація, зберігання і обробка даних*. 1999. Т. 1, № 1. С. 14-22.

197. Крючин А.А, Косско И.А., Фирстов С.А., Дуб С.Н., Гринько Д.А. Сравнительный анализ твердости никелевых матриц для тиражирования компакт-дисков, выращенных по струйно-катодной технологии и

технологии с вращающимся катодом. *Реєстрація, зберігання і обробка даних*. 2001. Т. 3, № 2. С. 3-11.

198. Брайнман Б.М. Конструирование и изготовление форм моделей и изделий с применением гальванопластических копий. *Гальванопластика в промышленности*. М.: НДНТП им. Дзержинского, 1978. с. 82-87.

199. Брайнман Б.М. Опыт и перспективы использования в отрасли гальванопластики для изготовления технологической оснастки. *Передовой производственный опыт*. М.: ЦНИИТИ Легмаш, 1984. Вып. 1. С. 7.

200. Садаков Г.А. Гальванопластика. М.: Машиностроение, 1987. 288 с.

201. Менгес Г., Микаэли В., Морен П. Как делать литьевые формы. Санкт-Петербург: изд.-во. Профессия, 2007. 613 с.

202. Гринько Д.А., Барабаш Ю.М., Свеженцова Е.В. Оптические свойства и морфология 1D наноструктур золото-полимер, тиражированных методом литья под давлением с темплатных оригиналов. II Міжнародна наукова конференція “Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- і наноструктур”: Сб. науч.труд.: НФТЦ МОН та НАН України, (8.10-10.10.2008, Харків). Україна, 2008. С. 310-314.

203. Demidenko Y.V., Kriuchenko S.V., Lozovski V.Z. Electromagnetic waves in an inhomogeneous ly polarized layer of absorbed molecules. *Surf. Sci.* 1995. Vol. 338. P. 283-292.

204. Гринько Д.А. Селективная конденсация металлов и полярных молекулярных соединений на поверхности электретного темплата: II Міжнародна наукова конференція “Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- і наноструктур” Сб. науч.труд.: НФТЦ МОН та НАН України, Харьков, Украина, 2008. Т. 2. С. 287-290.

205. Ракитин М.И., Гринько Д.А. Получение тонких пленок нанокмозитов на основе карбазола из газовой фазы и их свойства: II Міжнародна наукова конференція “Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- і наноструктур”: Сб. науч.труд.: НФТЦ МОН та НАН України, (8.10-10.10.2008, Харків). Україна, 2008. Т. 2. С. 305.

206. Ракитин М.И., Гринько Д.А. Получение тонких пленок нанокомпозитов на основе карбазола из газовой фазы и их свойства: II Міжнародна конференція "Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології", (21.11-23.11.2007 Київ). Київ, Україна, 2007. с. 341.
207. Рафалович С.В. Гринько Д.А. Исследование кластерной структуры нанокомпозитов золото- полимер, полученных осаждением из газовой фазы, II Міжнародна наукова конференція "Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- і наноструктур": Сб. науч.труд.: НФТЦ МОН та НАН України, (8.10-10.10.2008, Харків). Україна, 2008. Т. 2. С. 304.
208. Гринько Д.А. Организация нанокомпозита золото-полимер на поверхности электростатического темплата. III Міжнародна наукова конференція "Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- і наноструктур" Сб. науч.труд.: НФТЦ МОН та НАН України, Харьков, Украина, 2009, С. 289-293.
209. Processing images in frequency space. – CRC Press LLC, 2002. 56 p.
210. Макс Ж. Методы и техника обработки сигналов при физических измерениях. М.: Мир, 1983. С. 32.
211. Шпак А. П., Куницкий Ю. А., Лысов В. И. Кластерные и наноструктурные материалы. Том 2.- Киев:Академперіодика, 2002. 540 с.
212. Grynko D., Grytrsenko K., Lozovski V., Sopinskyu M., Strilchuk G. Optical Absorption of Nano-Composite Thin Films of Au in Teflon, *Materials Sciences and Applications*, 2010. № 1. P. 139-148.
213. Барабаш М.Ю., Мартинчук Е.Л., Гринько Д.О., Литвин Р.В. Зародкоутворення золота в електричному полі на поверхні темплату. *Ж. нано - та електронної фізики*. 2014. Т. 6, № 1. P. 01029(бсс).
214. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Процессы конденсации тонких пленок. *Успехи физ.наук*. 1998. Т. 168, № 10, С. 1083-1116.
215. Гринько Д.А., Барабаш Ю.М., Максименко Л.С., Матяш И.Е., Мищук О.Н., Руденко С.П., Сердега Б.К. Модуляционная поляриметрия

топологического эффекта в пленках нанокompозитов золото–органика. *ФТТ*. 2012. Т. 54, № 11. С. 2165-2172.

216. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках /под ред. Н.Т. Гладких. –Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. 276 с.

217. Коллоидно-химические основы нанонауки/ Под ред. А.П. Шпака, З.Р. Ульберг.-К.: Академперіодика, 2005. 466 с.

218. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 621 с.

219. Naumovets A.G., Zhenyu Zhang “Fidgety particles on surfaces: how do they jump, walk, group, and settle in virgin areas?”, *Surface Science* 500, 2002.– С. 414-436.

220. Barabasi A.L., Stanley H.E. *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge, University Press, 1995. p. 40.

221. Климов В.В. Наноплазмоника. – М.: Физматлит, 2009. 480 с.

222. Адамсон А. Физическая химия поверхностей: пер. с англ. Москва: Мир, 1979. 568 с.

223. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластичных кристаллов из пара.- М.: Наука, 1977. 303 с.

224. Бігун Р.І., Стасюк З.В., Барабаш М.Ю., Куницький Ю.А. Влияние поверхности на перенос заряда в тонких металлических пленках на основе непереходных металлов. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2010. Т. 1, №2. С. 128-137.

225. Барабаш М.Ю., Колесніченко А.А., Леонов Д.С. Спектроскопия аморфного углерода на стеклянной подложке и на тонком слое меди. *Збірник наукових праць. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2017. Т. 15, № 4. С.781-793.

226. Barabash M.Yu., Vlaykov G.G., Kolesnichenko A.A., Rybov L.V. *Lecture Notes in Mechanical Engineering. Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings. Method for Identification of Optical Resonances of*

- Metal Films. Selected Papers from the 2018 International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties”. Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2019. P. 169-177.
227. Robertson J. Amorphous carbon. *Adv. Phys.* 1986. Vol. 35. P. 317-374.
228. Barabash M.Yu., Martynchuk E.L., Zhitluchina E.S. Raman spectroscopy of copper thin films. “XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar Spectroscopy of Molecules and Crystals”: тезиси (September 27 – October 4, 2015, Chynadiyovo). Uzhgorod, 2015. P. 260.
229. Лазарев В.Б., Соболев В.В. Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов, М.: Наука, 1983. 239 с.
230. <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Cu&page=Johnson>
231. Барабаш М.Ю. Идентификация плазмонно-резонансных характеристик тонких металлических пленок. *Журнал Нано- та Електронної фізики*. 2018. Том 10, №1. P. 01025-1 - 01025-5.
232. Colomban P., Schreiber, H.D. Raman signature modification induced by copper nanoparticles in silicate glass. *J. of Raman Spectroscopy*. 2005. Vol 36, № 9. С. 884-890.
233. Barabash M.Yu., Vlaykov G.G., Kolesnichenko A.A., Litvin R.V., Sezonenko A.Yu., Martynchuk V.E. Method for identification of optical resonances of metal films on a glass substrate. *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.
234. Barabash M.Yu., Sperkach S.O., Martynchuk V.E. Spectroscopy of thin copper layers on glass substrate with luminescence. “*Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017)*”: тезиси (23-26 серпня 2017, Чернівці). Чернівці, 2017. С. 401.
235. Philippe Colomban, Henry D. Schreiber, Raman signature modification induced by copper nanoparticles in silicate glass. *J. of Raman Spectr.* 2005. Vol. 36, № 9. P. 884-890.

236. Barabash M.Yu., Vlaykov G.G., Martynchuk V.E., Kolesnichenko A.A., Rybov L.V. Method for identification of optical resonances of metal films. V *International Meeting Clusters and nanostructured materials (CNM-2018)*": тези доповідей (22-26 October 2018, Uzhgorod). Uzhgorod, Ukraine 2018. P. 93.
237. Butenko A.V., Danilova Yu.E., Chubakov P.A., Karpov S.V. Popov A.K., Rautian S.G., Safonov V.P., Slabko V.V., Shalaev V.M., Stockman M.I. Nonlinear optics of meted fractal clusters. *Z. Phys. D.* 1990. Vol. 17. P. 283-289.
238. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Процессы конденсации тонких пленок. *УФН.* 1998. № 168. P. 1083-1116.
239. Bararash M.Yu., Grynko D.A., Litvin R.V., Martynchuk V.E., Kolesnichenko A.A., Ryabov L.V. Optical properties of periodic 2D structures. *"International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI): матеріали (15-20 May 2017, Yaremche).* Yaremche, Ukraine 2017. P. 264.
240. Morozov N.F., Paukshto M.V., Tovstik P.E. Proc. Int. Conf. and Exhib.: "Micro-Mat 97" Berlin, 1997. P. 218.
241. <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=C&page=Phillip>
242. Zhang F. IR and ESR studies of the structural properties of hydrogenated amorphous carbon films. *Phys. Stat. Sol. (a)* 1988. Vol. 109. K39-K44.
243. Robertson J. Mechanical properties and structure of diamond-like carbon. *Diam. Rel. Mat.* 1992. Vol. 1. P. 397-406.
244. Barabash M.Yu., Vlaykov G.G., Litvin R.V. Amorphous carbon on thin copper layer *"Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2017"*: тези си (23-26 серпня 2017, Чернівці). Чернівці, Україна 2017. С.402.
245. Barabash M.Yu., Martynchuk E.L., Litvin R.V. Spectroscopy of amorphous carbon on glass substrate and amorphous carbon on thin copper layer *"XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar Spectroscopy of Molecules and Crystals"*: тези си (September 27 – October 4, 2015, Chynadiyovo). Uzhgorod, Ukraine 2015. P. 259.

246. Eklud P.C., Holden J.M., Jishi R.A. Vibrational modes of carbon nanotubes; Spectroscopy and theory. *Carbon*. 1995. № 33. P. 959-972.
247. Ferrari A.C., Kleinsorge B., Adamopoulos G., Robertson J., Milne W.I., Stolojan V., Brown L.M., Libassi A. Determination of bonding in amorphous carbons by electron energy loss spectroscopy, Raman scattering and X-ray reflectivity. *J. Non-Cryst. Solids*. 2000. №. 266-269. P. 765-768.
248. Mott N.F., Davis E.A. Electronic process in non-crystalline materialsarendon, 2-nd edition, Clarendon Press: Oxford, 1979. P. 255.
249. Xi Ling, Wenjing Fangt, Yi-Hsien Leef, Paulo T. AraujoXu Zhangt, Joaquin F. Rodriguez-Nieyat, Yuxuan Lint, Jin Zhang, Jing Kongt, and Mildred S. Raman Enhancement Effect on Two-Dimensional Layered Materials: Graphene, h-BN and MoS₂. *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 6. P. 3033-3040.
250. Пахомов Л.Г., Леонов Е.С. Пленочные структуры на основе органических полупроводников. Нижний Новгород, 2007. 79 с.
251. Barabash M.Yu., Vlaykov G.G., Litvin R.V., Kolesnichenko A.A., Martynchuk V.E., Ryabov L.V. Identification of optical resonances in amorphous carbon films on a glass substrate. *International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVII)*”: матеріали (20-25 May 2019, Yaremche), Ivano-Frankivsk, Ukraine 2019. P. 139-140.
252. Barabash M.Yu., Martynchuk E.L. Raman spectroscopy of two-dimensional materials based on amorphous carbon: “XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar Spectroscopy of Molecules and Crystals”: тезиси (September 27 – October 4, 2015, Chynadiyovo). Uzhgorod, Ukraine 2015. P. 270.
253. Барабаш М.Ю., Супрун Н.П., Колесніченко А.А., Леонов Д.С., Литвин Р.В. Эффекты управления и усиления комбинационного рассеивания на аморфных углеродных пленках с подслоем меди с участием фталоцианина

железа. Збірник наукових праць. “Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології”. 2020. Т.18, № 1. С. 41-52.

254. Оптический производственный контроль / под ред. Д.М. Малакары. М.: Машиностроение, 1985. 400 с.

255. Джоунс Р., Уайкс К. Голографическая и спекл-интерферометрия / Пер.с англ. под ред. Г.В. Скродского. – М.: Мир. 1986. 328 с.

256. Барабаш М.Ю., Белоусов И.В., Куницкий Ю.А. Измерение внутренних напряжений методом голографической интерферометрии. *Заводская лаборатория*. 2012. Т. 78, №3. С. 28-34.

257. Френкс Л. Теория сигналов /пер. с англ. под ред. Д.Е. Вакмана. – Москва «Советское радио». 1974. 343 с.

258. Лобанов Л.М., Пивторак В.А., Савицкий В.В., Олейник Е.М. Автоматический компьютерный анализ голографических интерферограмм при неразрушающем контроле качества материалов и элементов конструкций. *Автоматическая сварка* К. 2002. № 10. С. 8-14.

259. Лобанов Л.М., Пивторак В.А., Олейник Е.М., Киянец И.В. Состояния и перспективы применения метода электронной широкографии для диагностики элементов и узлов конструкций. *Автоматическая сварка*. К. 1998. № 11. С. 26-31.

260. Барабаш М.Ю., Литвин Р.В., Леонов Д.С., Колесниченко А.А., Мартынчук В.Е., Рябов Л.В. Голографическая интерферометрия как способ определения качества наноструктурных покрытий. Збірник наукових праць. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2018. Т. 16, № 1. С.33-46.

261. Шпак А.П., Куницкая Л.Ю., Леонов Д.С., Дзюба Л.Г., Я.А.Нечитайло, Барабаш М.Ю. Напруження в аморфних та нанокристалічних матеріалах. Збірник наукових праць. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2008. Т.6, № 1. С. 211-230.

262. Барабаш М.Ю., Куницька Л.Ю., Куницкий Ю.А. Фізична модель напружень в аморфних сплавах. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. Т. 10, № 3. С. 660-664.
263. Вест Ч. Голографическая интерферометрия. М.: Мир, 1982. 504 с.
264. Ульянов С.С. Что такое спеклы. *Соросовский образовательный Журнал*. 1999. № 5. С. 112-116.
265. Рябухо В.П. Спекл-интерферометрия. *Соросовский образовательный Журнал*. 2001. Т 7, № 5. С. 102-109.
266. Смоляк В.И., Тхорук А.Л., Олейник О.Т. Использование методов спекл-интерферометрии для изучения продольных смещений поверхностей металлических балочных образцов. *Оптический журнал*. К. 2004. Т. 71, № 7. С.58-61.
267. Angelica Andersson, Anna Runnemalm, Mikael Slodahl Digital speckle-pattern interferometry: fringe retrieval for large in-plane deformation with digital speckle photography. *Applied optics*. 1999. Vol. 38, N. 25. P. 5408-5412.
268. Барабаш М.Ю., Мартынчук Э.Л. Измерение теплопроводности теплозащитных покрытий с нанокристаллической структурой. Збірник наукових праць. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2007. Т. 5, № 3. С. 937-946.
269. Барабаш М.Ю. Белоусов И.В., Куницкая Л.Ю., Мартынчук Э.Л. Измерение теплопроводности теплозащитных покрытий. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2008. Т. 74, № 5. С. 35-39.

Додаток А

електричні схеми до обчислювальних блоків

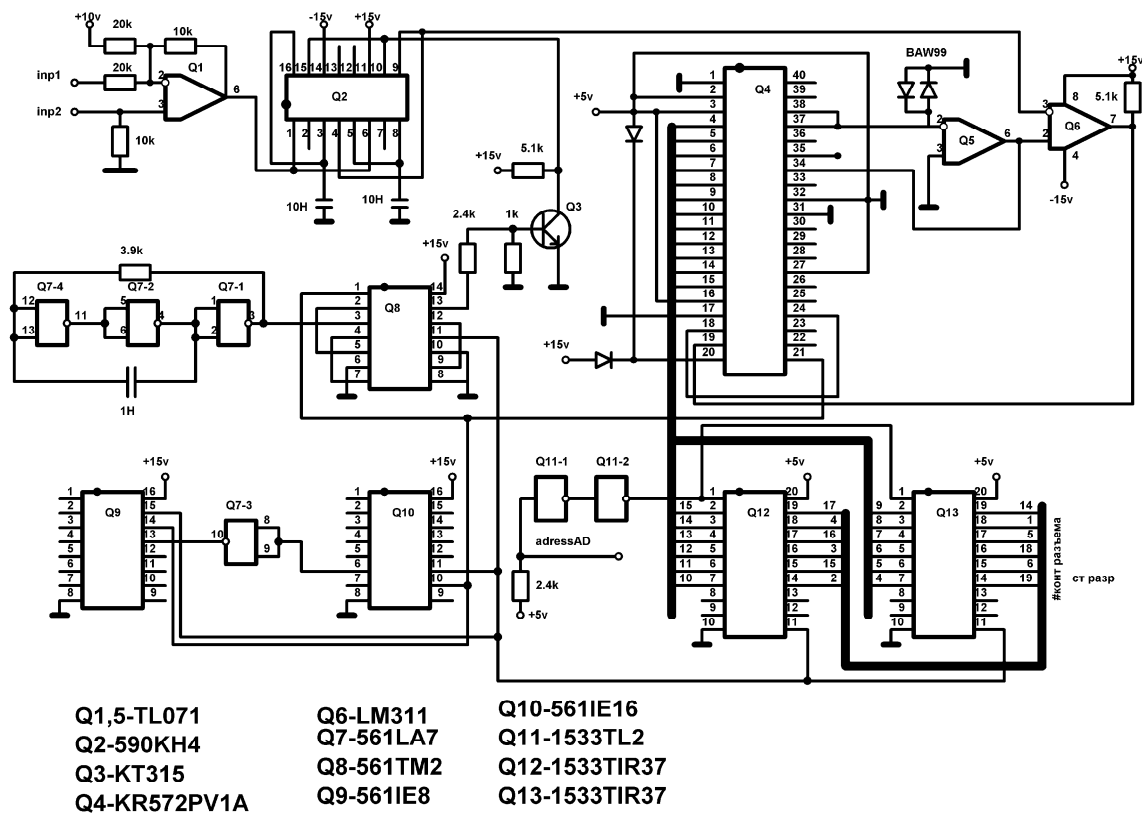
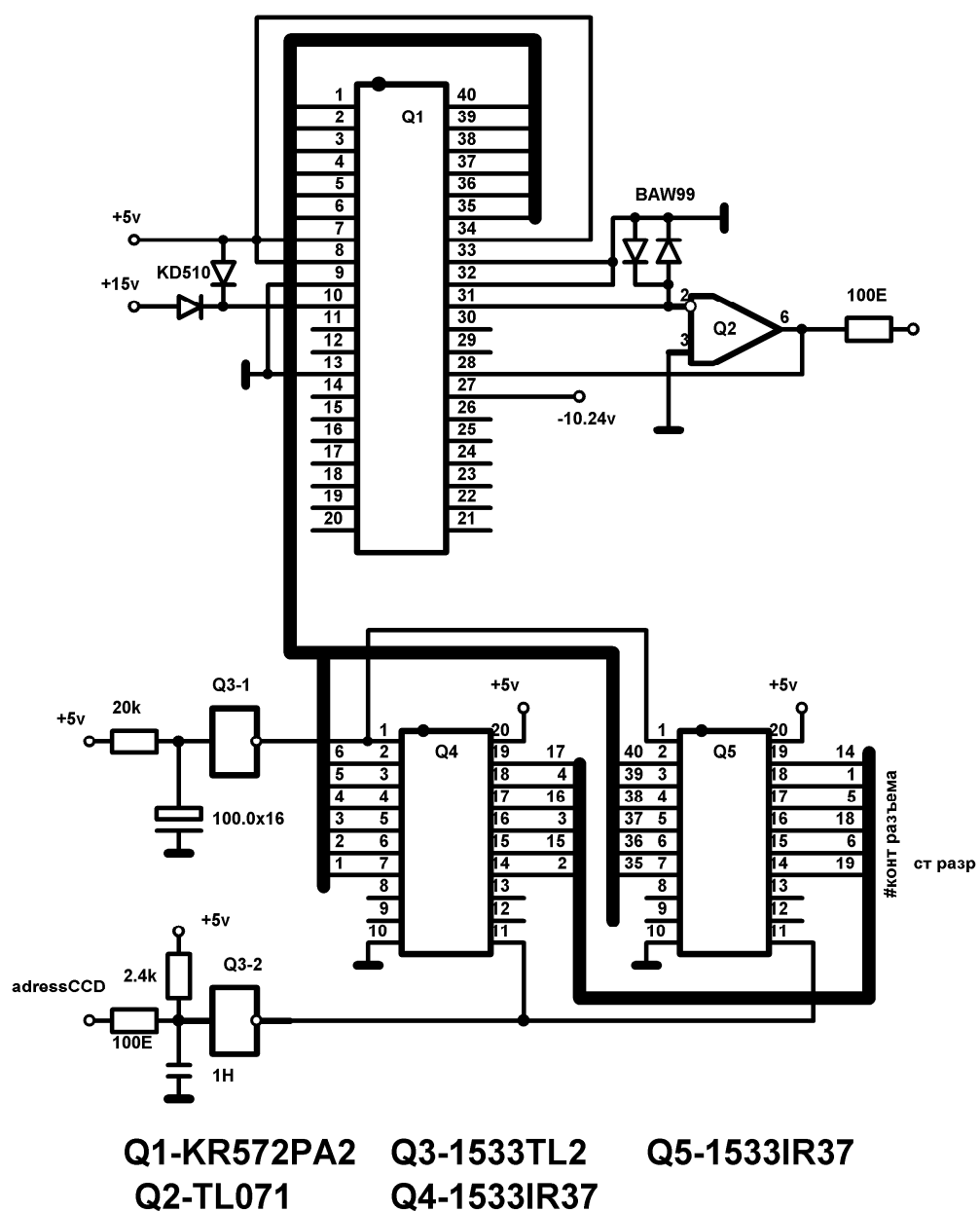


Схема АЦП (один канал)



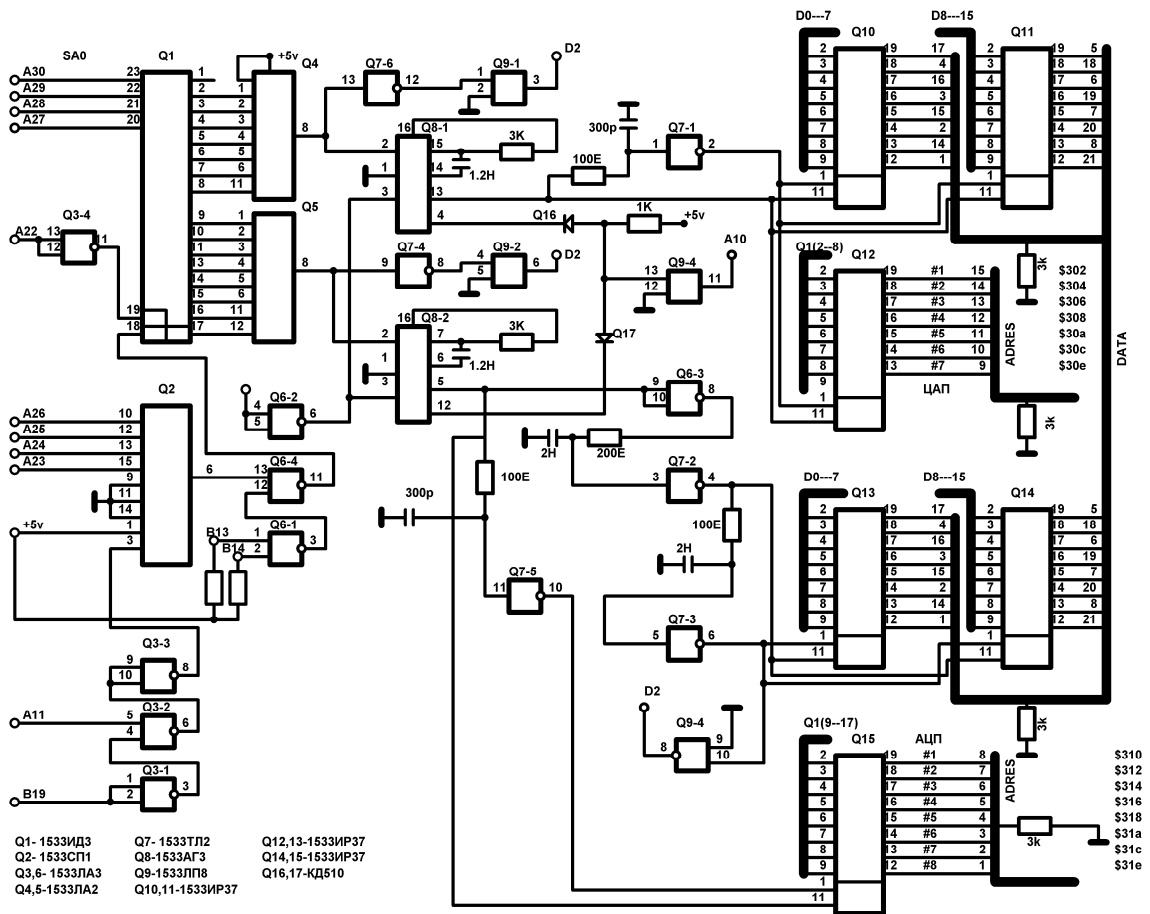
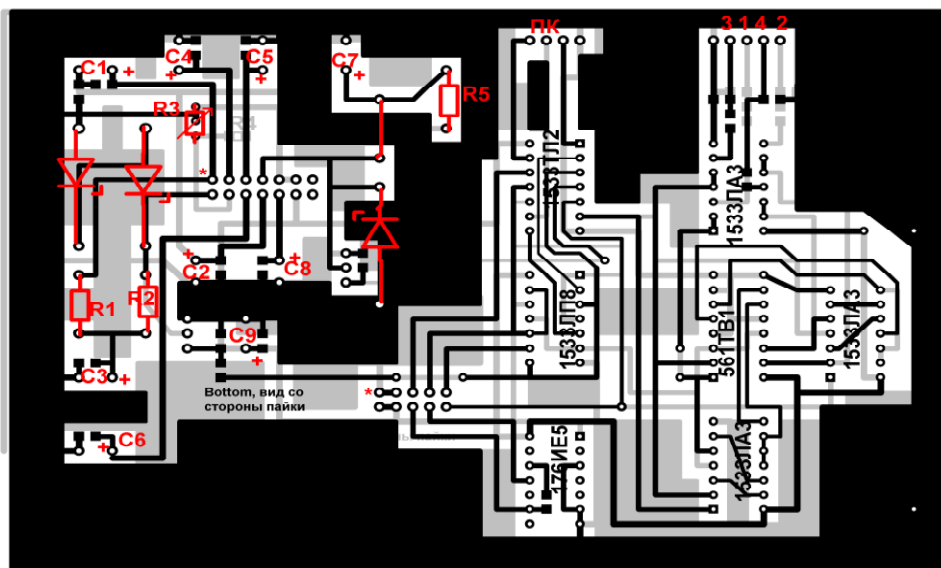


Схема платы сопряжения модуля АЦП-ЦАП с ПК



Печатна плата модуля шагового двигателя

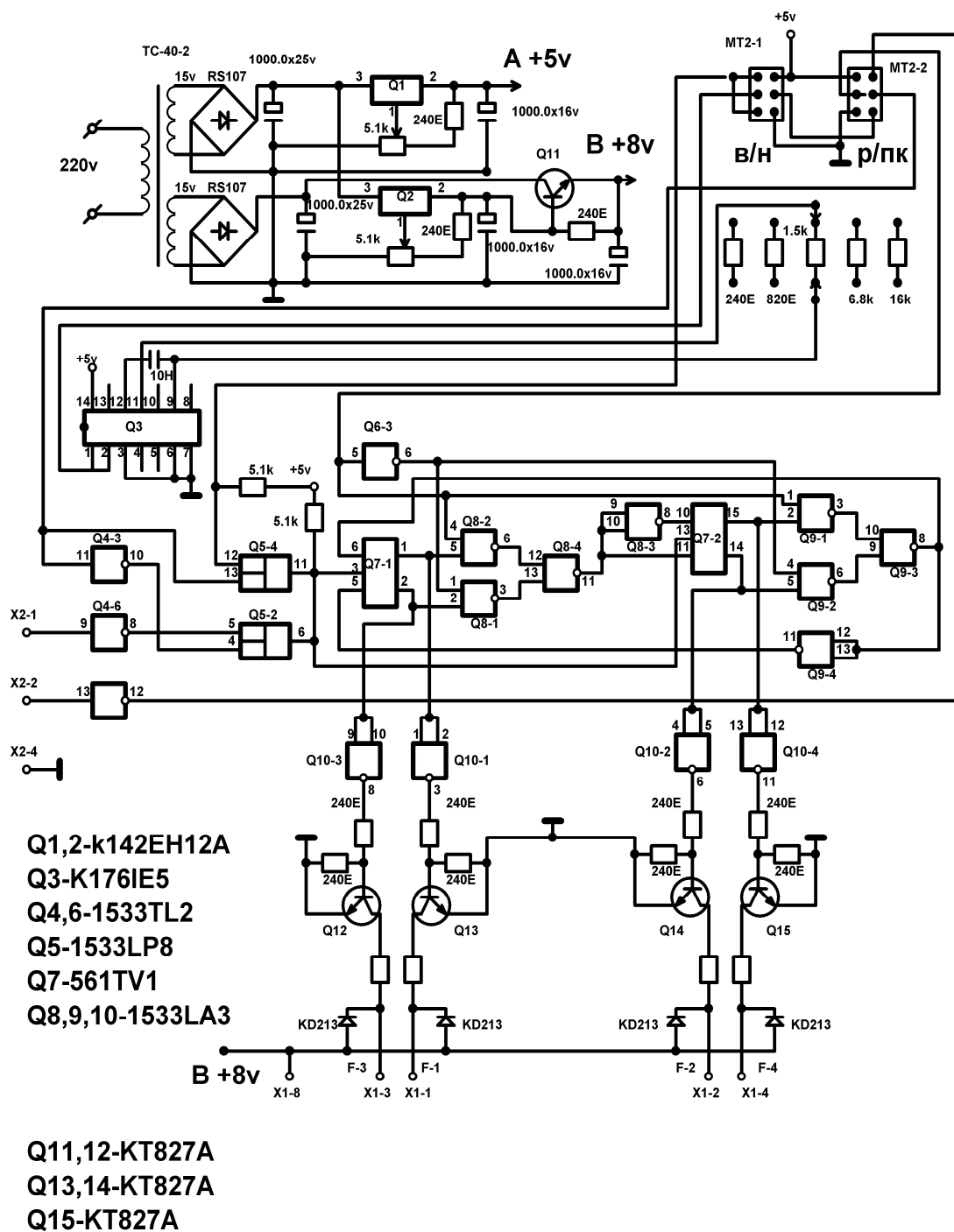
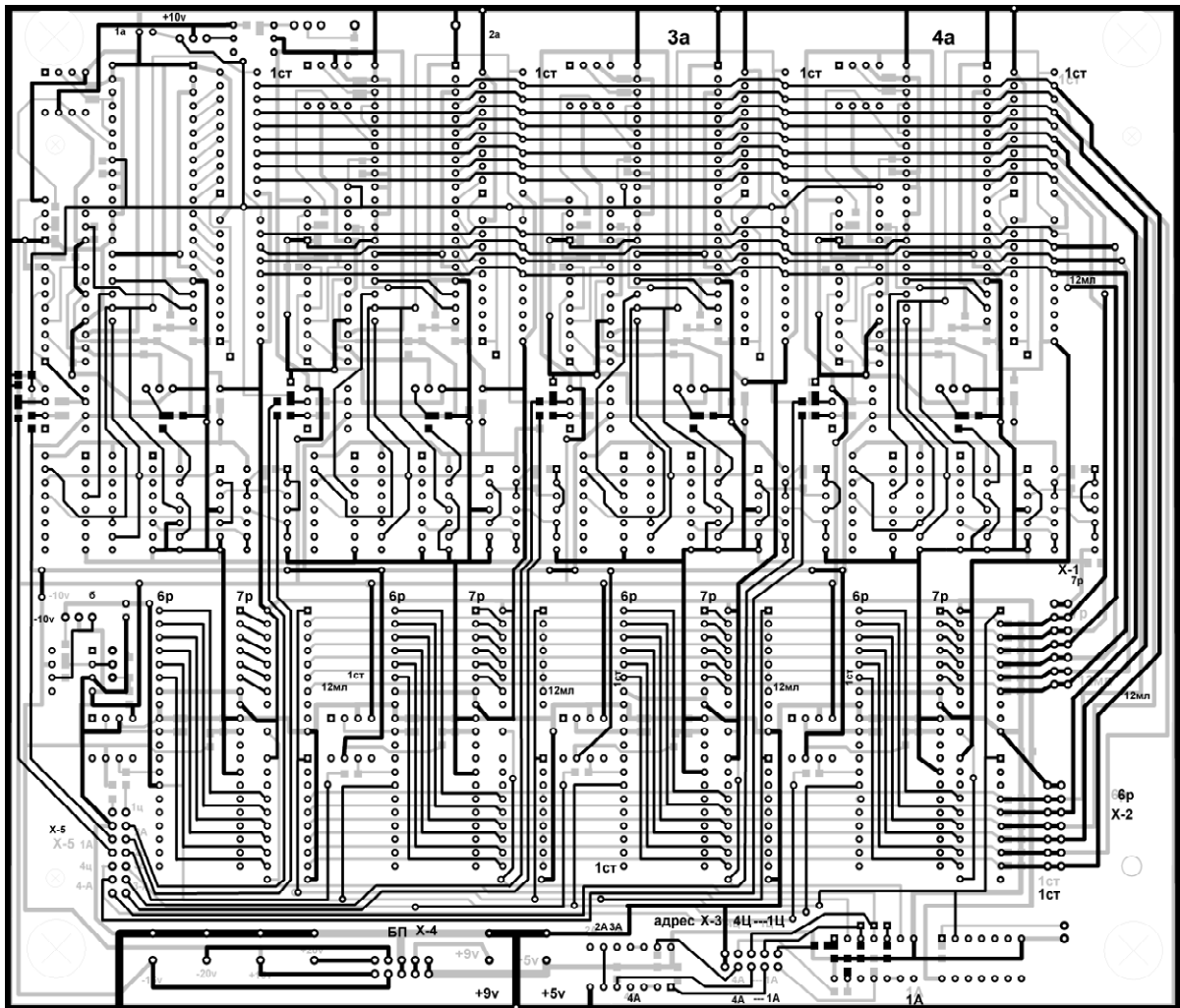
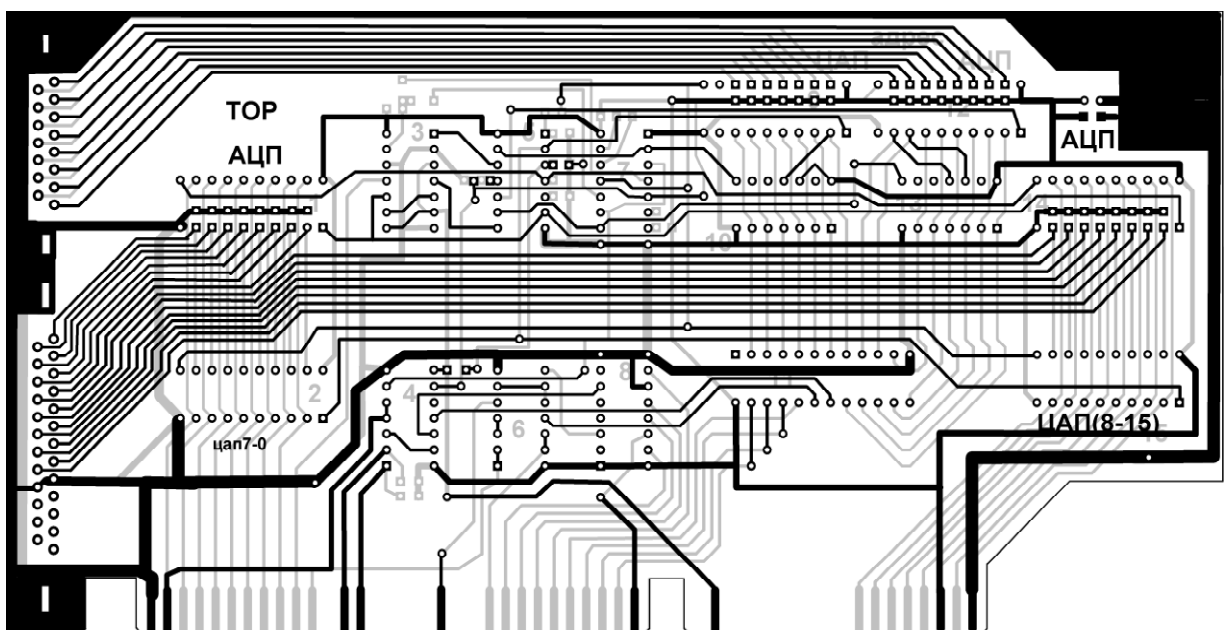


Схема модуля живлення шагового двигуна



Печатна плата модуля АЦП-ЦАП



Печатна плата приладу живлення модуля АЦП-ЦАП с ПК

Додаток Б.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

Монографії:

1. Влайков Г.Г. Формування наноструктур темплатним 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 плівках).
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 нанокомпозитів та наведений аналіз прогнозованих застосувань темплатних методів).

Статті у фахових виданнях:

5. Барабаш М.Ю. Измерение теплопроводности теплозащитных покрытий с нанокристаллической структурой / М.Ю.Барабаш, Э.Л. Мартыничук //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.Борщаківський, 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. Напряження в аморфних та нанокристалічних матеріалах /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 методою / 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 індуквані полярні стани у неполярних п'єзоелектриках, які є пов'язаними з наявністю у них мікроскопічних локальних деформацій, що дозволяє сформувати 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. Куницкий // *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. Мартынчук, 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. Осаждения 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 нанокompозитів /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 нанокompозити 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 (6сс). (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 inhomogeneities 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 магніною 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, Р. 02020(6сс). (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(5сс). 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. Мартычук, 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. Barabash 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. Barabash 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. // *III 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. Barabash 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”*: тезиси (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 можливість 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)*”: тезиси докладів (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): тезиси (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 ферромагнітних плівках).

46. Barabash M.Yu. Spectroscopy of amorphous carbon on glass substrate and amorphous carbon on thin copper layer. тезиси /M.Yu. Barabash, E.L. Martynchuk, R.V. Litvin //“XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar Spectroscopy of Molecules and Crystals””: тезиси (September 27 – October 4, 2015, Chynadiyovo). Uzhgorod, 2015. P. 259. (*Особистий внесок здобувача*: отримання тонких плівок (a-C) та вивчення їх оптичних властивостей).

47. Barabash M.Yu. Raman spectroscopy of copper thin films. /M.Yu. Barabash, E.L. Martynchuk, E.S. Zhitluhina //“XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar Spectroscopy of Molecules and Crystals””: тезиси (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””: тезиси (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. Bararash M.Yu. Optical properties of periodic 2D structures. /M.Yu.Bararash, D.A.Grynko, R.V.Litvin, V.E.Martynchuk, A.A.Kolesnichenko, L.V. Ryabov //“*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 темплантным синтезом. /Г.Г.Влайков, М.Ю. Барабаш, Я.А. Івачкин, А.А. Колесниченко, А.Ю. Сезоненко, Р.В. Литвин, Л.В. Рябов, В.Е. Мартынчук // *”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).