

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г.В. КУРДЮМОВА**

*Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису
Примірник № _____*

КАРБІВСЬКА ЛЮБОВ ІВАНІВНА

УДК 535.33/34:539.216/22

**ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МЕХАНІЗМИ
ВПОРЯДКУВАННЯ 0D-, 2D- ТА 3D – НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ
МЕТАЛІВ ТА МЕТАЛООКСИДІВ**

01.04.07 - фізика твердого тіла

Дисертаційна робота на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ – 2019

Анотація

Карбівська Л.І. Електронні властивості та механізми впорядкування 0D-, 2D- та 3D – наноструктур на основі металів та металооксидів – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Робота на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. Інститут металофізики ім.Г.В.Курдюмова НАН України, Київ, 2019.

Робота присвячена дослідженню електронної, атомної будови, властивостей та механізмів впорядкування 0D-, 2D- та 3D – наноструктур на основі металів та металооксидів.

У роботі наведені результати експериментальних та теоретичних досліджень електронної, атомної будови та морфологічних особливостей моно- і багатошарових наноструктур благородних металів, нікелю та індію на монокристалічних поверхнях Si (111) 7x7, Si (110), InSe (0001) та GaSe (0001) при їх термічному нанесенні в умовах високого вакууму. Досліджено механізми формування наноструктур благородних металів, нікелю та індію на монокристалічних поверхнях Si (111)7x7, Si(110), InSe (0001) та GaSe(0001) при багатостадійному термічному нанесенні.

Розроблена технологія отримання самовпорядкованих гексагонально-пірамідальних наноструктур міді та золота на монокристалічній поверхні Si (111) 7x7. Механізми формування гексагонально-пірамідальних структур золота та міді визначаються особливостями поведінки електронної густини на краях моноатомної щаблини росту. Самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури золота та міді при вакуумному термічному нанесенні формуються лише на Si (111) 7x7 площині, тоді як для площини Si (110) спостерігаються лише моношарові гексагональні утворення. Симетрія поверхні монокристалічної площини Si (111) 7x7 є детермінуючою в механізмі росту гексагонально-пірамідальних структур міді та золота. Механізм

електронного вирощування задовільно описує формування гексагонально-пірамідальних наноструктур міді та золота.

Вперше отримані лусочкові моношарові структури золота. Наявність точкових дефектів в ламелях золота визначається необхідністю мінімізації енергії лусочки. Атомне впорядкування, що спостерігається в лусочках близьке до кристалографічної площини Au (111).

Атомарно пласка плівка Ag не може бути отримана на напівпровідниковій поверхні монокристалу Si (111) 7x7 за допомогою термічного нанесення в умовах надвисокого вакууму при кімнатній температурі. Відбувається утворення декількашарових 2D кластерних утворень, прогрів яких при кількох сотнях градусів Цельсія призводить до їх розтягування в атомно рівне покриття поверхні. Утворення ефекту "ковдри" описується механізмом електронного вирощування.

Встановлено слабку взаємодію моношарових покриттів Ag із підкладкою, що при незначному прогріві дозволяє очищувати монокристалічну поверхню від металу із відтворенням реконструйованої поверхні Si (111) 7x7. Запропонований метод довгострокового збереження реконструйованої поверхні Si (111) 7x7 може бути використаним для захисту таких монокристалічних поверхонь від руйнування.

Встановлено механізм впорядкування 0D-наноструктур нікелю на монокристалічних поверхнях кремнію при вакуумному термічному нанесенні. Симетрія розташування кластерних утворень 3d-металів на поверхні Si (111) 7x7 повторює симетрію підкладки. Встановлені нанотрибологічні параметри субшорсткості R_a , R_q , R_{zjis} , R_z , S_{ratio} для поверхнево нанесених наноструктур металів.

Встановлено малий вплив поверхні інтерфейсу InSe (0001) та GaSe (0001) на геометрію наноструктур металів при їх термічному нанесенні у високому вакуумі без охолодження зразка. Механізми утворення наноструктур міді і золота на ван-дер-ваальсових поверхнях монокристалів не можуть бути однозначно описані відомими механізмами росту. Вакуумне термічне

нанесення Cu і Au на поверхню монокристала InSe (0001) при однакових умовах нанесення демонструє різні механізми осадження з атомарної металевої газової фази. Для міді характерний мономодальний розкид розмірів кластерів, в той час як для золота формуються моношари ламелевої структури.

Методами високовауумної зондової мікроскопії та тунельної спектроскопії досліджена динаміка трансформації морфології поверхні та густини електронних станів АМС в умовах структурної релаксації. Спостерігаються істотні неоднорідності густин електронних станів на міжкластерних межах, що свідчить про їх складну організацію. В процесі термічної обробки аморфного сплаву, що супроводжується структурною релаксацією, відбувається більший перерозподіл атомів бору у порівнянні з атомами заліза та кремнію, що призводить до росту стабільності аморфної структури. Рівень Фермі досліджуваних сплавів знаходиться в локальному мінімумі густини електронних станів, що відповідає критерію Нагеля-Таука про утворення аморфного стану. При переході від кімнатної температури до температури 500 °С густина зайнятих електронних станів характеризується зміщенням основного піку *d*-зони заліза у бік рівня Фермі.

Для вихідних поверхонь АМС на основі заліза характерна присутність оксиду та карбїду кремнію, бор на поверхні знаходиться у сполуці BN. Концентрація кремнію мало змінюється при переході від поверхні до об'єму зразка. В об'ємі зразка встановлена наявність незначної кількості вуглецю та кисню, що з огляду на все, визначається технологічними умовами отримання сплавів.

Вперше отримано гібридні наноструктури на основі нанодисперсного гідроксоапатиту кальцію і нанодисперсного графіту. Досліджено морфологічні особливості та електронну будову комплексів. Встановлено, що модифікація композиту на основі нанодисперсного апатиту, графіту та целюлозних волокон епоксидним олігомером з затверджувачем має суттєвий вплив на комплекс властивостей отриманого матеріалу, зокрема, призводить до виникнення електропровідності зразка.

Ключові слова: квантові ями, моношарові структури металів, електронна будова, морфологічні особливості, 0D- та 2D-кластери, механізми впорядкування, аморфні металеві сплави, вуглецеві наноструктури, нанодисперсний апатит, 3D-нанокомпозити, теорія функціоналу густини.

Annotation

Karbivska L.I. Electronic properties and ordering mechanisms of 0D-, 2D- and 3D - nanostructures based on metals and metal oxides. – Qualified scientific work as a manuscript.

Work for a Doctor of Sciences degree in speciality – 01.04.07 - Solid-state physics. G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2019.

The work is devoted to the study of the electronic, atomic structure, properties and mechanisms of ordering of 0D-, 2D- and 3D - nanostructures based on metals and metal oxides.

The work represents the results of experimental and theoretical studies of the electronic, atomic structure and morphological features of mono- and multilayer nanostructures of noble metals, nickel and indium on the Si (111) 7x7, Si (110), InSe (0001) and GaSe (0001) single-crystal surfaces under their thermal deposition in high vacuum. The mechanisms of the formation of nanostructures of noble metals, nickel, and indium on the Si (111) 7x7, Si (110), InSe (0001) and GaSe (0001) single-crystal surfaces under multistage thermal deposition are studied.

Technology for the production of self-ordered hexagonal-pyramidal nanostructures of copper and gold on the Si (111) 7x7 single-crystal surface has been developed. The formation mechanisms of the hexagonal-pyramidal structures of gold and copper are determined by the behavior of the electron density at the edges of the monoatomic growth steps. Self-ordered hexagonal-pyramidal gold and copper nanostructures under vacuum thermal deposition are formed only on the Si (111) 7x7

plane, while for the Si (110) plane only monolayer hexagonal formations are observed. The surface symmetry of the single-crystal Si (111) 7x7 plane is determining in the growth mechanism of the hexagonal-pyramidal structures of copper and gold. The electronic growth mechanism satisfactorily describes the formation of hexagonal-pyramidal nanostructures of copper and gold.

An atomically flat Ag film cannot be obtained on the semiconductor surface of Si (111) 7x7 single crystal by thermal deposition under ultrahigh vacuum at the room temperature. The formation of several-layer 2D cluster formations occurs, the heating of which at several Celsius degrees leads to their stretching into an atomically even surface coating. The formation of the “carpet” effect is described by the electronic growth mechanism.

A weak interaction of monolayer coatings of Ag with a substrate is established, which, with slight heating, allows the single-crystal surface to be cleaned of metal with restoration of the Si (111) 7x7 surface. The proposed method for the long-term storage of the reconstructed Si (111) 7x7 surface can be used to protect such single-crystal surfaces from destruction.

The mechanism for ordering 0D nickel nanostructures on single-crystal silicon surfaces during vacuum thermal deposition has been established. The symmetry of the arrangement of cluster formations of 3d metals on the Si (111) 7x7 surface repeats the symmetry of the substrate. The nanotribological parameters of subsurface roughness R_a , R_q , R_{zjis} , R_z , S_{ratio} for surface deposited metal nanostructures are established.

A small effect of the surface of the InSe (0001) and GaSe (0001) interfaces on the geometry of metal nanostructures under their thermal deposition in high vacuum without cooling the sample was found. The mechanisms of the formation of copper and gold nanostructures on the van der Waals surfaces of single crystals cannot be unambiguously described by known growth mechanisms. The vacuum thermal deposition of Cu and Au on the surface of InSe (0001) single crystal under the same deposition conditions demonstrates various mechanisms of deposition from an

atomic metal gas phase. Copper is characterized by monomodal scatter of cluster sizes, while for gold monolayers of lamellar structure are formed.

The dynamics of the transformation of the surface morphology and density of electronic states of iron-based AMA under structural relaxation conditions are studied using highvacuum probe microscopy and tunnel spectroscopy. Substantial inhomogeneities of the densities of electronic states are observed at the intercluster limits, which indicates their complex organization. In the process of heat treatment of an amorphous alloy, a greater redistribution of boron atoms occurs compared with iron and silicon atoms, which leads to an increase in the stability of the amorphous structure. The Fermi level of the studied alloys is at the local minimum of the density of electronic states, which corresponds to the Nagel-Tauke criterion on the formation of an amorphous state.

Upon transition from the room temperature to 500 °C, the density of occupied electronic states is characterized by a shift of the main peak of the iron d-band toward the Fermi level. The initial surfaces of iron-based AMAs are characterized by the presence of silicon oxide and silicon carbide; boron on the surface is in the BN compound. The concentration of silicon changes little when moving from the surface to the volume of the sample. The presence of an insignificant amount of carbon and oxygen was established in the sample volume; apparently, this fact is determined by the technological conditions for the production of alloys.

For the first time, hybrid nanostructures based on nanodispersed calcium hydroxoapatite and nanodispersed graphite were obtained. The morphological features and electronic structure of the complexes are investigated. It has been established that the modification of a composite based on nanodispersed apatite, graphite and cellulose fibers with an epoxy oligomer with a hardener has a significant effect on the set of properties of the obtained material, in particular, the conductivity of the sample appears.

Key words: quantum wells, monolayer metal structures, electronic structure, morphological features, 0D- and 2D-clusters, ordering mechanisms, amorphous

metal alloys, carbon nanostructures, nanodispersed apatite, 3D-nanocomposites, density functional theory.

СПИСОК НАУКОВИХ ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. L. Bulavin, V. Karbivskyu, V. Artemyuk, L. Karbivska. Relaxation and Vitrification Processes of Disordered Iron Based Systems // in Modern Problems of Molecular Physics, Springer, Berlin Heidelberg – 2018. – Chapter 14, pp. 331–372. ISBN 978-3-319-61108-2. DOI 10.1007/978-3-319-61109-9_14.
2. L.I. Karbivska, V.L. Karbivskii. Apatites and tetraoxide compounds // Kyiv, Akademperiodyka, “Ukrainian scientific book in a foreign language“ – 2019. – 232 p.
3. Л.И. Карбовская, Е.Я. Кузнецова, В.Л. Карбовский, С.С. Смоляк, В.А. Артемюк. Квантовая природа механизмов образования монослойных структур Ag на монокристаллических полупроводниковых поверхностях // Успехи физики металлов. – 2019. – Т. 20, № 1. – сс. 52–74. DOI 10.15407/ufm.20.01.001.
4. Л.И. Карбовская, В.Л. Карбовский, В.А. Артемюк, З.Д. Ковалюк, Е.Я. Кузнецова, С.С. Смоляк, А.И. Соболев, В.В. Стонис. Нанорельеф слоёв Cu и Au после их термического нанесения на поверхности монокристаллов InSe и GaSe // Металлофизика и новейшие технологии. – 2019. – Т. 41, N 3. – сс. 297–311. DOI 10.15407/mfint.41.03.1001.
5. Н. А. Курган, Л. И. Карбовская, В. Л. Карбовский, С. С. Смоляк. Закономерности формирования электронной структуры нанодисперсных апатитов кальция различной генеалогии // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2018. – Т. 16, № 4. – сс. 681–692.
6. L. I. Karbovskaya, V. L. Karbivskyu, N. A. Kurgan, A. A. Romansky, E. Ya. Kuznetcova, A.P. Soroka. Quantum nature of stability mechanisms of calcium apatite structure // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2019. – Vol. 17, Iss. 2. – pp. 321–341.
7. L. I. Karbivska, V.L. Karbivskii, A.A. Romansky. Determinism of the Symmetry of a Single-Crystalline Surface of Interface at Obtaining 0D- and 2D- Structures

- of Noble Metals and Indium on Silicon // Progress in Physics of Metals. – 2019. – Vol. 20, Iss. 3. – pp. 508–538. DOI 10.15407/ufm.20.03.508.
8. L. I. Karbivska, S. S. Smolyak, V. L. Karbivskyy, D. A. Savchenko, A. O. Romansky, E. A. Pashchenko, and P. O. Teselko. Nanocomposite Based on Calcium Hydroxyapatite and Ultrafine Graphite // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2019. – Vol. 17, Iss. 3. – pp. 453–464.
 9. А.О. Романський, Л.І. Карбівська, В.Л. Карбівський, О.Я. Кузнецова, В.В. Стоніс, А.П. Сорока. Квантовомеханічні розрахунки атомної структури та електронної будови карбонатвмісних апатитів кальцію // Наукові вісті КПП. – 2019. – №1. – сс. 35–43. DOI 10.20535/kpi-sn.2019.1.158692.
 10. Л.И. Карбовская, В.А. Артемюк, В.Л. Карбовский, А.П. Сорока. EXAFS-исследования аморфного металлического сплава на основе железа // Металлофизика и новейшие технологии. – 2017. – Т. 39, № 4. – сс. 553–566.
 11. В.Х. Касіяненко, Л.І. Карбівська, Н.А. Курган, О.Я. Кузнецова, В.Л. Карбівський. Фізичні властивості гібридних-вірус неорганічних комплексів ВТМ-Au // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2017. – Т. 15, № 3. – сс. 447–476.
 12. В. А. Артемюк, Л. И. Карбовская, Е. Я. Кузнецова, В. Л. Карбовский. Туннельная спектроскопия и морфологические особенности поверхности аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2017. – Т. 15, № 2. – сс. 251–260.
 13. Н.А. Курган, Л.И. Карбовская, В.Л. Карбовский. Замещение ионов кальция ионами 3d-металлов и Mg в структуре апатита // Металлофизика и новейшие технологии. – 2017. – Т. 39, № 12. – сс. 1693–1706.
 14. В.А. Артемюк, Л.І. Карбівська, О.Я. Кузнецова, В.Л. Карбівський, Л.П. Ключенко, С.С. Смоляк. Одержання та фізичні властивості моно- та багаточарових металевих наноструктур // Успіхи фізики металів. – 2017. – Т. 18, № 3. – сс. 235–263.
 15. А.Д. Рудь, Л.И. Иващук (Л.И.Карбовская), Н.И. Кускова, Г.М. Зелинская, Э.В. Польшин, Н.М. Белый. Исследование графитизации аморфного

- углерода, полученного методом электроразрядной обработки органических жидкостей // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2010. – Т. 32, № 10. – сс. 1401–1417.
16. V. Karbivskii, L. Karbivska, V. Artemyuk. Silver- and Gold-Ordered Structures on Single-Crystal Silicon Surface After Thermal Deposition // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – Vol. 11, Iss. 69. – pp. 11671–1291. DOI 10.1186/s11671-016-1291-2.
17. В.А. Артемюк, Л.І. Карбівська, Л.П. Ключенко, В.Л. Карбівський. Синтез та властивості моно- та багаточарових плівок Ni при їх термічному одержанні // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. – 2016. – Т. 14, № 3. – сс. 375–385.
18. A.D. Rud, N.I. Kuskova, V. Yu. Baklar, L.I. Ivaschuk (L.I. Karbivska), L.Z. Boguslavskii, I.M. Kiryan. Electric discharge techniques for synthesizing carbon nanomaterials and features of their structural state // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, Allerton Press, Inc. – 2011. – Т. 75, № 11. – сс. 1435–1441.
19. В.Х. Касияненко, В.Л. Карбовский, В.А. Артемюк, Л.И. Карбовская, С.С. Смоляк, Л.П. Ключенко, А.И. Соболев, В.Е. Лозовой, Ю.А. Лукьяненко, В.К. Носенко. Субшероховатость и морфологические особенности поверхности аморфного сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при термической обработке // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – 2015. – Т. 13, № 2. – сс. 337–347.
20. В.Х. Касияненко, В.Л. Карбовский, Н.А. Курган, Л.И. Карбовская, Е.И. Гетьман. Электронная структура ванадийсодержащих апатитоподобных соединений кальция, изоморфно модифицированных щелочными и редкоземельными металлами // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2015. – Т. 37, № 8. – сс. 1077–1087.
21. В.Х. Касияненко, С.С. Смоляк, О.И. Слуховский, Л.И. Карбовская, В.К. Носенко, В.Л. Карбовский. Рентгеноспектральные исследования аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2015. – Т. 37, № 1. – сс. 37–47.

22. В.Х. Касіяненко, В.А. Артемюк, М.Т. Когут, Л.І. Карбівська, Є.А. Бородянський, В.Л. Карбовський. Одержання та фізичні властивості моно- та багат шарових наноструктур срібла // Металофізика та новітні технології. – 2015. – Т. 37, № 6. – сс. 763–773.
23. Д. Л. Булатов, Л. И. Иващук (Л.И.Карбовская), Г. М. Михеев, Г. М. Зелинская, Н. Д. Рудь, А. В. Окотруб. Структурные особенности углеродного наноматериала, полученного лазерным пиролизом трансформаторного масла // Химическая физика и мезоскопия – 2011. – Т. 13, № 2. – сс. 220–225.
24. В.Л. Карбовський, А.Г. Ильинский, В.Х. Касияненко, О.И. Слуховский, Ю.В. Лепеева, Л.И. Карбовская, А.И. Соболев. Электронное строение аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – Т. 36, № 7. – сс. 977–986.
25. Н.И. Кускова, А.Д. Рудь, В.Ю. Бакларь, Л.И. Иващук (Л.И.Карбовская). Физические аспекты формирования различных аллотропных форм наноразмерного углерода в процессе электровзрыва // Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80, № 9. – сс. 57–62.
26. A.D. Rud, N.I. Kuskova, L.I. Ivaschuk (L.I. Karbivska), G.M. Zelinskaya, N.M. Biliy. Structure state of carbon nanomaterials produced by high-energy electric discharge techniques // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2010. – Vol. 19, Iss. 1–2. – pp. 120–126.
27. L.I. Karbivska, V.L. Karbivskii, A.A. Romansky, O.Y. Kuznetsova, P.O. Teselko, V.A. Artemyuk. Nanostructures of Cu, Au and In on the Silicon Single Crystal Surfaces at their Thermal Deposition // 2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), 16-18 April, 2019: – Kyiv, Ukraine, 2019. – PP. 214-219. DOI 10.1109/ELNANO.2019.8783939.
28. А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, В.В. Трачевский, Л.И. Иващук (Л.И.Карбовская), С.В. Зимина. Применение методов комбинационного рассеяния и ядерного магнитного резонанса для исследования генезиса структуры углеродных наноматериалов природного происхождения //

Физика и техника высоких давлений. – 2010. – Т. 20, № 3. – сс. 126–139.

29. V. Karbivskii, L. Karbovska, V. Vishnyak. Scanning Tunneling Microscopy of Cu, Ag and Au Nanoformations on the Monocrystalline Surfaces // Microscopy Conference -MC 2013, 25-30 August, 2013: abstract. – Regensburg, Germany, 2013. – P. 1.
30. Л.И. Карбовская, В.В. Вишняк, В.Л. Карбовский. Монослойные образования благородных металлов на поверхностях полупроводниковых монокристаллов // Международная конференция “НАНСИС-2013”, 19-22 ноября, 2013: тезисы. – Киев, Украина, 2013. – С. 481.
31. V.L. Karbovsky, V.A. Artemyuk, L.I. Karbivska. Tunneling spectroscopy and morphological surface features of amorphous alloy $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ // Int. Conf. Nanotechnology and nanomaterials, 23-26 August, 2017: abstract. – Chernivtsi, Ukraine, 2017. – P. 18.
32. I.V. Kovalchuk, V.L. Karbivsky, L.I. Karbivska. Nanowires based on plant viruses and metal nanoparticles // Int. Conf. Nanotechnology and nanomaterials, 23-26 August, 2017: abstract. – Chernivtsi, Ukraine, 2017. – P. 98.
33. A. A. Romansky, L. I. Karbivska, V. L. Karbivskii. DFT-Study of the Carbonate-Containing Calcium Apatites Structure // Functional materials for innovative energetics - FMIE-2019, 13-15 May, 2019: abstract. – Kyiv, Ukraine, 2019. – С. 33.
34. A. A. Romansky, L. I. Karbivska, V. L. Karbivskii. Theoretical study of the structural changes in hydroxyapatite with the carbonate ions inclusions of A and B types // Int. Conf. Nanotechnology and nanomaterials, 27-30 August, 2019: abstract. – Lviv Ukraine, 2019. – P. 563.
35. L.I. Karbivska, V.L. Karbivsky, S.S. Smolyak. Pecularity of the Electronic Structure of Calcium Apatite // XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar, 25-30 August, 2019: abstract. – Odessa, Ukraine, 2019. – P. 149.
36. L.I. Karbivska, S.S. Smolyak, V.L. Karbivsky, D.A. Savchenko. Synthesis, Morphological Features and Electronic Structure of Composites Based on Hydroxyapatite and Ultradispersed Graphite // XXIV Galyna Puchkovska

- International School-Seminar, 25-30 August, 2019: abstract. – Odessa, Ukraine, 2019. – P. 164.
37. L. I. Karbivska, V. L. Karbivskii, A. A. Romansky. Nanostructures of Cu, Ag, Au and In on the surfaces of Si single crystal at their thermal deposition // E-MRS 2019 Fall Meeting, 16-19 September, 2019: abstract. – Warsaw, Poland, 2019. – P. 282.
38. L. I. Karbivska, V. L. Karbivskyy, V. A. Dubok, S. S. Smolyak, D. A. Savchenko. Conducting samples of composites based on calcium apatites // E-MRS 2019 Fall Meeting, 16-19 September, 2019: abstract. – Warsaw, Poland, 2019. – P. 356.
39. A. A. Romansky, L. I. Karbivska, V. L. Karbivskii. Theoretical study of the effect of carbonate ions inclusions on the structure and properties of hydroxyapatite // E-MRS 2019 Fall Meeting, 16-19 September, 2019: abstract. – Warsaw, Poland, 2019. – P. 368.

З М І С Т

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	18
ВСТУП	20
РОЗДІЛ 1 СИНТЕЗ, МЕХАНІЗМИ ВПОРЯДКУВАННЯ ТА ПРОЦЕСИ РЕЛАКСАЦІЇ В НАНОРОЗМІРНИХ ТА НАНОСТРУКТУРОВАНИХ СИСТЕМАХ	34
1.1 2D – структури металів. Квантові ями	34
1.1.1 Реконструйовані поверхні монокристалів напівпровідників	34
1.1.2 Механізми росту моно- та багат шарових наноструктур на монокристалічних поверхнях	36
1.1.3 Вплив параметрів нанесення на ріст металічних поверхонь	41
1.1.4 Електронні властивості	63
1.2 Наноструктуровані та 0D – вимірні системи	73
1.2.1 0D–вимірні системи. Наночастинки складних оксидів та металів	73
1.2.2 Наноструктуровані системи. Аморфні металеві сплави	80
1.2.3 3D – нанокомпозити	82
Висновки	84
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЛОКАЛЬНОЇ АТОМНОЇ ТА ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ НАНОСТРУКТУР	86
2.1 Сканувальна тунельна мікроскопія	88
2.2 Локальна тунельна спектроскопія	92
2.3 Фізичні основи метода РФЕС	97
2.3.1 Рентгенівська емісійна спектроскопія	103
2.4 Методики квантовомеханічних розрахунків електронної будови та властивостей систем з дальнім порядком	111

	2.4.1 Теорія функціоналу щільності і рівняння Кона-Шема	111
	2.4.2 Вибір k-сітки, параметра зрізу кінетичної енергії і трактування напівостовних орбіталей	115
	2.4.3 Повнопотенціальний ЛППВ + ЛО, псевдопотенціальний і PAW- методи	117
	Висновки	122
РОЗДІЛ 3	НАНОСТРУКТУРИ Cu, Ag, Au, Ni ТА In НА МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОВЕРХНЯХ КРЕМНІЮ ПРИ ЇХ ТЕРМІЧНОМУ НАНЕСЕННІ	123
	3.1 Упорядковані наноструктури благородних металів на поверхнях Si (111) та Si (110) при їх термічному нанесенні	126
	3.1.1 Наноструктури золота	126
	3.1.2 Моно– та багатошарові наноструктури срібла на монокристалічних поверхнях кремнію	141
	3.2 Наноструктури міді на поверхнях монокристалу кремнію при її термічному нанесенні	152
	3.3 Синтез та властивості моно– та багатошарових плівок Ni при їх термічному отриманні	154
	3.4 Наноструктури індію на монокристалічній поверхні Si (111) і Si (110)	162
	3.5 Тунельна спектроскопія наноструктур металів	166
	Висновки	169
РОЗДІЛ 4	НАНОСТРУКТУРИ Cu та Au НА МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОВЕРХНЯХ InSe та GaSe ПРИ ЇХ ТЕРМІЧНОМУ НАНЕСЕННІ	173
	4.1 Зондова мікроскопія та спектроскопія площини (0001) InSe	173
	4.2 Наноструктури золота на поверхні монокристалу InSe, отримані методом термічного нанесення	177
	4.3 Наноструктури золота на поверхні монокристалу GaSe,	

	отримані методом термічного нанесення	179
	4.4 Нанорельєф міді на поверхні монокристала InSe (0001)	
	після термічного нанесення	181
	Висновки	184
РОЗДІЛ 5	МОРФОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕРХНІ, ЕЛЕКТРОННА БУДОВА ТА ПРОЦЕСИ РЕЛАКСАЦІЇ В НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА	186
	5.1 Електронна будова аморфних металевих сплавів на основі заліза	188
	5.1.1 Електронна будова аморфного металевого сплаву $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$	188
	5.1.2 РФС дослідження сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$	195
	5.1.3 Визначення кількісного складу поверхні АМА сплавів за даними РФС	203
	5.1.4 Вплив концентрації другого перехідного металу на енергію зв'язку остовних рівнів в АМС Fe-B	204
	5.1.5 Багатоелектронні ефекти в аморфних сплавах	205
	5.1.6 Особливості хімічного зв'язку в аморфних сплавах системи Fe-Co-B за даними РФС	206
	5.2 Субшорсткість і морфологічні особливості поверхні аморфного сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при термічній обробці	207
	5.3 Тунельна спектроскопія АМС $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при термічній обробці	215
	5.4 Структурна релаксація поверхні аморфного сплаву $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$	220
	5.5 EXAFS – дослідження АМС на основі заліза	228
	5.5.1 Сплави системи Fe-Co-B	230
	5.5.2 Сплави системи Fe-Cr-B	233
	Висновки	238
РОЗДІЛ 6	НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЕВИХ	

НАНОСТРУКТУР ТА НАНОДИСПЕРСНОГО АПАТИТУ КАЛЬЦІЮ	242
6.1 Апатитоподібні структури: синтез, властивості, застосування	242
6.1.1 Електронні властивості стехіометричних апатитів	243
6.1.2 Ізоморфні заміщення в структурі апатиту	246
6.1.3 Електронна структура нестехіометричних та невпорядкованих апатитів	248
6.1.4 Наноструктури на основі апатитів кальцію та їх застосування	250
6.2 Наноккомпозит на основі гідроксоapatиту кальцію та ультрадисперсного графіту	253
6.2.1 Методика отримання зразків	254
6.2.2 Електронні властивості	257
Висновки	265
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ	268
ЛІТЕРАТУРА	272

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

0D	-	нульвимірний
1D	-	одновимірний
2D	-	двовимірний
3D	-	тривимірний
МШ	-	моношар
АСМ	-	атомно-силова мікроскопія
СТМ	-	сканувальна тунельна мікроскопія
СТС	-	сканувальна тунельна спектроскопія
АФК	-	аморфний фосфат кальцію
ІЧ	-	інфрачервона спектроскопія
РФС	-	рентгенівська фотоелектронна спектроскопія
РЭС	-	рентгенівська емісійна спектроскопія
УФС	-	ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія
ЕОС	-	електронна Оже-спектроскопія
Са-ГАП	-	гідроксоапатит кальцію ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)
ФРРА	-	функція радіального розподілу атомів
ФТІЧ	-	інфрачервона фур'є-спектроскопія
ЯМР	-	ядерний магнітний резонанс
GGA	-	узагальнене градієнтне наближення
ПГС	-	повна густина станів
ЛМТО	-	лінійний метод МТ-орбіталей
X_α -РВ	-	метод X_α розсіяних хвиль
ТФГ	-	теорія функціоналу густини
ВНТ	-	вуглецеві нанотрубки
нм (nm)	-	нанометр
еВ (eV)	-	електронвольт
ФТ (FT)	-	фур'є-трансформанта
ВАХ	-	вольт-амперні характеристики

АМС	- аморфні металеві сплави
EXAFS	- Extended X-ray Absorption Fine Structure Дальня тонка структура рентгенівських спектрів поглинання
ДПЕ	- Дифракція повільних електронів
РФА	- Рентгенівський флуоресцентний аналіз
ДГАП	- Двовимірний гідроксоапатит
СДВП	- середня довжина вільного пробігу
ППХ	- Приєднаних плоских хвиль

ВСТУП

Актуальність теми. Якісний прорив наукового пізнання за останні десятиріччя полягає у зміні мікрооб'єкта дослідження з атома, молекули - природного походження на кластер, фулерен, надгратку, квантову точку і т.д. штучно створених, що надає більш широкі передумови науково-обґрунтованого пошуку та проектування матеріалів з комплексом заданих властивостей. Таким чином відбулося становлення нової парадигми наукового пізнання знизу - вгору і, як наслідок, народження нового напрямку - нанонауки. Відкриття в 1985 році молекулярної форми вуглецю - фулеренів дозволило розширити коло нових матеріалів з незвичайними фізико-хімічними властивостями. У 1991 році науковий світ дізнався про можливість синтезу вуглецевих нанотрубок, що володіють незвичайними електричними і механічними властивостями. На сьогодні зроблено значний прорив у вивченні наноматеріалів з розмірами близькими до 1.0 нм. Мініатюризація сучасних електронних пристроїв призвела до створення одноелектронних транзисторів. Матеріали, які використовуються для створення таких приладів, є кластери з розміром до 1.0 нм або двовимірний газ електронів в металевих системах.

В останні роки досягнуто значних успіхів у розвитку фундаментальних досліджень і розробки технологій створення 2D- і наноструктурованих металевих структур. На сьогодні значимість таких матеріалів позначилася в багатьох сферах, зокрема, в електроніці, в науці про поверхню, освоєнні космосу, біології, наномедицині та інш. Актуальність наукового пошуку обумовлена зростаючим спектром практичного застосування наноматеріалів. За умови вирішення ряду наукових і технічних проблем зі створення 2D-структур металів з необхідними параметрами і виготовлення необхідних елементів і конструкцій, їх використання в науці і практиці обіцяє революційні зміни. Матеріали на їх основі можуть знайти застосування в обчислювальній техніці, при створенні квантових генераторів, в космічних дослідженнях, в області оптичних комунікацій, в енергетиці тощо. Специфіка хімічних зв'язків, похідні від них особливості структурного стану наноструктурованих і 2D-структур металів

обумовлюють унікальну сукупність їх фізичних властивостей та в ряді випадків не мають відомих аналогів. Все це робить наноструктуровані і 2D-структури металів цікавими об'єктами в фізиці і хімії твердого тіла і викликає до них великий теоретичний і практичний інтерес.

Розгляд фізичних структурних моделей 0D-, 2D та 3D-структур металів в теорії конденсованих середовищ часто дозволяє сформулювати ряд загальних і точних результатів, правильність яких в свою чергу може бути експериментально обґрунтована при дослідженні реально синтезованих 0D-, 2D та 3D-структур металів. При цьому в термінах структурної самоподібності, інваріантності для таких структур досягається шляхом множинного набору таких випадків, при яких реалізується реальна картина експерименту. Становлення методології вивчення властивостей і синтезу наноструктурованих і 2D-структур металів привело до значного прогресу в цій неозорій області.

0D-, 2D та 3D-структури металів та металоксидів представляються складними об'єктами, умови формування, стабільність, фізичні і хімічні властивості яких визначаються не тільки атомним остовом і типом упорядкування, але і наявністю різного роду недосконалостей: домішкових центрів, поверхневих станів і ін. Тому, методи, що претендують на адекватний суворий опис реального матеріалу, повинні враховувати все різноманіття чинників, що впливають на набуття властивостей. У цьому сенсі фізичні методи дослідження є одними з найважливіших інструментів вивчення структури речовини. Створення нових матеріалів із заданими властивостями неможливо без широкого використання нових фізичних методів дослідження речовин і методів квантовомеханічного моделювання їх електронної структури. Арсенал сучасних фізичних методів настільки великий, а застосування їх настільки різноманітно, що потрібний систематичний розгляд поряд з теоретичними засадами і вдосконаленням технічного здійснення повноважень їх практичного використання.

Однією з головних проблем які вирішуються фізичними методами є ідентифікація і встановлення будови речовин. Інформація про речовину

залежить від способу впливу на нього в процесі експерименту в результаті чого система переходить в деякий збуджений стан, подальший розпад якого забезпечує появу за межами системи фотонів, електронів і молекулярних іонів. Реєстрація спеціальною апаратурою продуктів розсіювання дає різного роду спектри. Визначення змін випромінювання після взаємодії з речовиною, що володіє сукупністю фізичних властивостей - пряме завдання, однак більш важливим є рішення оберненої задачі - визначення фізичних властивостей і параметрів на основі зазначених змін. Інтеграція різних методів дослідження збільшує їх можливості у визначенні фізичних параметрів і здійсненні діагностики. Накопичення різномірних даних дозволяє виявляти закономірності і встановлювати кореляції між різними характеристиками. Дані кожного методу є унікальними, але не дивлячись на досягнуту розробленість ряду методів, процес розвитку, поглиблення і розширення застосувань практично всіх методів триває. Однією з найважливіших проблем залишається оптимальний вибір методу або групи методів з урахуванням їх можливостей. Незалежно від практичної доступності того чи іншого методу постійну цінність представляють принципові можливості методів, їх освоєння має сприяти більш глибокому розумінню та ефективному вирішенню назріваючих проблем.

Поява в останні десятиліття нових зондових методів дослідження локальної атомної та електронної будови – зондової тунельної мікроскопії та спектроскопії, зондової атомно-силової мікроскопії формують новий підхід до вивчення речовин в нанометровому діапазоні.

Використання комплексного підходу при дослідженні задає ієрархічне розуміння ракурсів уявлення про досліджувану систему. Комплексний підхід в дослідженнях може вивести на композиції складів з цікавими властивостями, однак метою препаративного пошуку і основою синтезу сполук із заданими складом, просторовою організацією та екстремальними для них властивостями може стати тільки досягнення і оволодіння механізмом ініційованих перетворень. Направлений синтез нових матеріалів можливий лише за умови глибокого і всебічного дослідження наявних у розпорядженні дослідників

сполук, а також емпірично передбачених і синтезованих під час пошуку.

Згадані різноманітні властивості 0D-, 2D та 3D-структур металів як відомо значною мірою визначаються їх електронною будовою, внаслідок чого встановлення закономірностей формування електронної структури вперше синтезованих сполук є найважливішим етапом в розробці методик отримання нових матеріалів-аналогів із заданими характеристиками. Зважаючи на важливість означеної проблеми в даний час мабуть важко вказати на ті методи, які не використовувалися б при дослідженні неупорядкованих сполук і серед них спектральні методи є одними з найбільш ефективних у вивченні електронних властивостей речовин.

На сьогодні, незважаючи на досить велику кількість робіт, присвячених дослідженню ряду конкретних речовин згаданого типу, теорія електронної будови неупорядкованих сполук все ще далека від свого завершення. Ця обставина пов'язана насамперед з відсутністю переконливих систематизованих даних про характер міжатомних взаємодій, зарядових і спінових станів атомів, енергетичному розподілі валентних електронів різних симетрій і в першу чергу відсутністю настільки універсального підходу як теорема Блоха для речовин з дальнім порядком.

Структурний стан конденсованих середовищ останнім часом поповнився новим поняттям - фрактальної структури, яка формується в результаті протікання нерівноважних термодинамічних процесів при дисипації енергії. Фрактальна структура фізичних тіл ще знаходиться в стадії вивчення, однак закони формування фрактальних структур вже зараз використовуються для синтезу ультрадисперсних матеріалів і створення середовищ, що поглинають електромагнітне випромінювання.

Перехід речовини в нанометровий масштаб призводить до появи нових властивостей у порівнянні як з окремими атомами, так і з масивним твердим тілом. На сьогодні до кінця недослідженою областю є наноструктуровані системи, зокрема аморфні металеві сплави. Перспектива застосувань таких речовин безпосередньо пов'язана з дослідженнями в нанометровому діапазоні.

Отримання наноструктур металів на атомарно чистих поверхнях напівпровідникових монокристалів є однією з актуальних проблем нової галузі атомної інженерії поверхні. Дослідження механізмів утворення металевих моношарових наноструктур є одним із напрямків атомної інженерії поверхні, яка дозволяє отримати інформацію про процеси самоорганізації та механізми росту нанооб'єктів, що створює передумови для синтезу матеріалів із заданими характеристиками. Дослідження процесів формування наноструктур золота, срібла, міді та нікелю при термічному нанесенні є актуальним не тільки з фундаментальної точки зору принципів організації наноструктур, зокрема, однокомпонентних металевих, а й їх можливим практичним застосуванням, зокрема, в нанoeлектроніці.

Тонкі плівки є основою сучасної електроніки. Вони застосовуються в якості активних елементів в інтегральних схемах та пасивних елементів з'єднань. Фізичні властивості моношарових структур, зокрема, наношорсткість, морфологія поверхні, щільність електронних станів визначають їх можливе застосування. Наноструктури благородних металів, зокрема, срібла використовуються в багатьох технологіях і внесені до широкого спектру споживчих товарів, які експлуатують їх оптичні, провідні, та антибактеріальні властивості. Наночастинки срібла ефективно використовуються при конструюванні оптичних елементів, поглинаючих та розсіюючих світло, на відміну від багатьох барвників і пігментів, мають колір, який залежить від розміру та форми частинок.

Виділяють дві основні групи бінарних моношарових наноструктур, зокрема, метал-метал та метал-напівпровідник. У першій групі зазвичай розглядають контакт алюміній – золото, у зв'язку з широким використанням даних матеріалів в мікроелектроніці в якості з'єднуючих провідників. У групі метал-напівпровідник велику увагу приділяють системі метал/Si, що представляє інтерес завдяки можливості інжекції спін-поляризованих електронів в напівпровідниковий шар, що відкриває нові можливості для пристроїв спінтроніки.

Одним із способів управління фізико-хімічними властивостями речовини та створення нових матеріалів є синтез нанокомпозитів, зокрема, нанодисперсний апатит- вуглецеві наноматеріали. Однак, для цілеспрямованого синтезу таких структур необхідні знання закономірностей формування електронної будови в залежності від складу, умов синтезу, змін розмірності і топології ключових елементів, зв'язку між особливостями складу і структури сполук і електронною будовою. На сьогодні найбільш широке застосування в медичних додатках для усунення дефектів кісток і лікування переломів знаходять препарати, створені на основі гідроксоapatиту кальцію. Нові медичні розробки вимагають величезних капіталовкладень і часу, зазвичай складових для нової розробки 15-20 мільйонів доларів і мінімум восьми років, щоб пройти шлях від концепції до схваленого для застосування продукту. Ці вимоги накладають життєву необхідність на проведення досліджень з синтезу та фізико-хімічних властивостей нанокомпозитів.

Питанням електронно-енергетичної будови валентних смуг, взаємозв'язку атомного та електронної будови, а також функціональним властивостям та механізмам впорядкування 0D-, 2D та 3D-структур металів та металооксидів присвячена ця робота.

Об'єкти дослідження – нуль-, дво- та тривимірні наноструктури на основі металів та металооксидів синтезовані автором та у співпраці в ІМФ ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Предмет дослідження – електронна будова, механізми формування наноструктур металів при термічному нанесенні на монокристалічні поверхні напівпровідників, нанощорсткість моношарових структур металів, критична товщина плівки, релаксаційні процеси на поверхні аморфних металевих сплавів.

Методи дослідження. Основними методами дослідження, що використовувалися у дисертаційній роботі були високовакуумна сканувальна тунельна мікроскопія з атомною роздільною здатністю (СТМ), сканувальна тунельна спектроскопія (СТС), атомно-силова мікроскопія, EXAFS,

рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС), оптична спектроскопія, трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), квантовомеханічні розрахунки електронної структури та фізичних властивостей на основі теорії функціоналу густини (ТФГ).

Достовірність отриманих в роботі результатів забезпечується використанням високочутливих експериментальних методів дослідження та застосуванням комплексу незалежних експериментальних і теоретичних методів, результати яких відповідають сучасним уявленням фізики твердого тіла і узгоджуються між собою.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділі фізики наноструктур Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова Національної академії наук України в рамках основних науково-дослідних робіт інституту: теми “Розробка фізико-хімічних основ синтезу, діагностики та формування функціональних властивостей наноструктурованих металевих і металооксидних систем” (2011-2015) (РК0111U000762); “Структурно-фазові принципи формування властивостей металевих матеріалів відповідно до вимог сучасних наукоємних технологій” (2013-2015) (РК0113U002185); “Розробка фізико-хімічних основ синтезу та діагностики наноструктур на основі металів та біотемплатів” (2016-2020) (РК0116U003051); “Синтез, методи дослідження, структура та властивості металовмісних систем в сильнокорельованому та наноструктурному станах” (2017-2021) (РК0113U004588); “Квантова природа механізмів утворення та діагностика властивостей наномасштабних структур і пристроїв на їх основі” (2018-2019) (РК0118U007087).

Мета і задачі дослідження. Актуальність теми дисертаційної роботи обумовлює мету та завдання досліджень. Основна мета даної роботи полягала у виявленні особливостей і встановленні закономірностей електронно-енергетичної та атомної будови в залежності від складу, розмірності і топології ключових структурних елементів різновимірних наноструктур. Встановленні механізмів росту моношарових (МШ) структур металів. Пошуку кореляцій

електронної енергетичної будови з фізико-хімічними характеристиками 0D-, 2D- та 3D – наноструктур.

На основі цього вирішувалися наступні основні наукові задачі:

- розробка технології нанесення моно- та багатошарових наноструктур Cu, Ag, Au, Ni та In на атомно-гладкі напівпровідникові поверхні монокристалів при термічному нанесенні у надвисокому вакуумі та без охолодження зразка;

- дослідження впливу термічної обробки у вакуумі на морфологію поверхонь металевих плівок;

- характеристика отриманих плівок за допомогою методів мікроскопії і спектроскопії та встановлення нанотрибологічних параметрів досліджуваних наноструктур;

- встановлення механізмів формування наноструктур благородних металів в залежності від термодинамічних параметрів нанесення та пошук кореляції між характеристиками нанорельєфів поверхонь, зокрема, субшорсткістю, умовами отримання та термічної обробки;

- встановлення фізичних властивостей, зокрема, рентгенівських та тунельних спектрів досліджуваних наноструктур;

- встановлення закономірностей формування електронно-енергетичної структури валентних станів і характеру хімічних зв'язків у серії наноструктур, що досліджувались. Вивчення ефектів впливу елементного складу на електронну будову досліджуваних структур;

- встановлення впливу неупорядкованості та термообробки на електронну будову наноструктур;

- виявлення впливу переходу порядок-неупорядкованість та розмірного ефекту на електронну будову і фізичні властивості структур;

- розробка оригінальних методик виділення структурної інформації з EXAFS- і рентгенівських спектрів неупорядкованих систем;

- синтез нових нанокомпозитів на основі наноструктур;

- дослідження атомної та електронної будови аморфних металевих сплавів;

- співставлення експериментальних даних з результатами квантовомеханічних розрахунків і дослідження динаміки змін електронних густин станів;

- пошук кореляцій між характеристиками електронної будови та фізико-хімічними властивостями досліджуваних об'єктів, з метою прогнозування направленої синтезу зразків та встановлення фундаментальних принципів організації неупорядкованих структур;

- надання рекомендацій щодо можливого практичного застосування отриманих наноструктур.

Наукова новизна одержаних результатів. Усі вище перераховані задачі є оригінальними науковими проблемами, що були вперше сформульовані і вирішені у тому вигляді, що приводиться в дисертації. У поєднанні різних експериментальних методів і квантовомеханічних розрахунків проведено систематичне дослідження електронної, атомної будови і властивостей широкого ряду об'єктів і вперше отримані наступні основні наукові результати:

- вперше отримано самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури міді та золота на монокристалічній поверхні Si (111) 7x7 та описано механізм їх формування. Встановлено, що симетрія поверхні інтерфейсу монокристалічної площини Si (111) 7x7 є детермінуючою в механізмі росту гексагонально-пірамідальних структур міді та золота. Самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури золота та міді при вакуумному термічному нанесенні формуються лише на Si (111) площині, тоді як для площини Si (110) спостерігаються лише моношарові гексагональні утворення;

- вперше отримані моношарові лусочкові структури золота. Наявність точкових дефектів в моношарових ламелях золота детермінована необхідністю мінімізації енергії;

- атомнопласка плівка Ag не може бути отримана на напівпровідниковій підкладці монокристалу Si (111) 7x7 за допомогою термічного нанесення при кімнатній температурі. Відбувається утворення 2D кластерних утворень, прогрів яких при кількох сотнях градусів Цельсія призводить до їх консолідації в атомно рівне покриття поверхні. Утворення ефекту "ковдри" описується механізмом електронного вирощування;

- трансформація 2D-границь зерен моношарових кластерів срібла на поверхні Si (111) 7x7 при відпалі призводить до появи топологічних неоднорідностей глибиною до 0.04 нм;

- встановлено слабку взаємодію моношарових покриттів Ag із підкладкою, що при незначному прогріві дозволяє очищувати монокристалічну поверхню від металу із відтворенням реконструйованої поверхні Si (111) 7x7. Запропонований метод можна використовувати для захисту монокристалічних поверхонь від руйнування;

- встановлено механізм впорядкування нульвимірних наноструктур нікелю на монокристалічних поверхнях. Визначальним фактором виступають границі двійникування, які ініціюють утворення лінійного впорядкування;

- термічне нанесення індію на поверхню Si (111) 7x7 і Si (110) ініціює утворення кластерів правильної кубічної форми, що свідчить про формування нанокристалів індію;

- встановлено малий вплив поверхні інтерфейсу InSe (0001) та GaSe (0001) на геометрію утворюваних наноструктур міді і золота. Механізми утворення наноструктур міді і золота в умовах високого вакууму та без охолодження зразка на ван-дер-ваальсових поверхнях не можуть бути однозначно описані відомими механізмами росту;

- релаксаційні температурні процеси в аморфних металевих сплавах супроводжуються утворенням на поверхні зразків наноструктур правильної форми у вигляді стрижнів – нанокристалів заліза. Встановлено температурні залежності трибологічних параметрів наношорсткості АМС R_w , R_q , R_{zjis} и R_z для

аморфних металевих сплавів на основі заліза в інтервалі нагріву від кімнатної температури до 700 °С;

- методом тунельної спектроскопії в АМС на основі заліза виявлено області зі зниженою провідністю, що характерно для утворення нанофаз Fe-Si та Fe-B. Спостерігаються істотні неоднорідності щільності електронних станів на міжкластерних межах, що свідчить про їх складну організацію. Рівень Фермі досліджуваних сплавів знаходиться в локальному мінімумі щільності електронних станів, що відповідає критерію Нагеля-Таука про утворення аморфного стану;

- нанокристали заліза при помірних температурах відпалу мають розмір ~ 15 нм, що відповідає довжині магнітної обмінної кореляції. Така картина розподілу середнього розміру кластера призводить до просторового усереднення магнітної анізотропії та, як наслідок, до істотного зниження коерцитивної сили. В процесі прогріву аморфного сплаву, що супроводжується структурною релаксацією, відбувається більший перерозподіл атомів бору у порівнянні з атомами Fe і Si, що призводить до збільшення стабілізації аморфної структури;

- в процесі температурної релаксації формуються області нанокристалів заліза, які на ранніх стадіях кристалізації розділені між собою аморфною фазою і об'єднуються зі збільшенням температури і часу прогріву. Щільність електронних станів характеризується зміщенням основного піку d -зони заліза, у бік рівня Фермі, при переході від кімнатної температури до температури 500 °С;

- вперше синтезовано композити на основі нанодисперсного гідроксоапатиту кальцію і ультрадисперсного графіту. Досліджено морфологічні особливості та електронну будову комплексів. Встановлено, що модифікація композиту на основі нанодисперсного апатиту, нанодисперсного графіту, целюлозних волокон епоксидним олігомером з затверджувачем має суттєвий вплив на комплекс властивостей отриманого матеріалу, зокрема, призводить до виникнення електропровідності зразка.

Практичне значення одержаних результатів. Результати роботи дозволяють значно розширити області застосування моношарових структур металів. Оцінена застосовність різних методик в рамках теорії функціонала густини для кількісного і якісного опису електронної структури і властивостей металевих 2D-систем.

Результати роботи складають необхідну основу в удосконаленні і розробці методів цілеспрямованого синтезу нових матеріалів на основі 2D структур металів. Запропоновано методику довгострокового збереження монокристалічних поверхонь за нормальних умов.

Встановлені ефекти формування нанокристалів заліза в морфологічній картині поверхонь АМС на основі заліза з характерними розмірами при термічній обробці дозволяють виробити практичні рекомендації по обробці АМС для покращення їх магнітних властивостей.

Запропоновано методику синтезу електропровідних біонаноккомпозитів на основі нанодисперсного апатиту кальцію та ультрадисперсного графіту для потреб біології та медицини.

Особистий внесок автора. Дисертація представляє результати досліджень, виконані безпосередньо автором. Автору належить вибір технологій синтезу і комплексу дослідницьких прийомів, постановка задач досліджень та узагальнення одержаних результатів. Основна частина експериментальних робіт виконана спільно зі співробітниками, аспірантами Інституту металофізики ім.Г.В.Курдюмова НАН України. Матеріали дисертації не містять ідей і розробок співавторів публікацій.

Апробація роботи. Міжнародна конференція:

- IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) – Kyiv, Ukraine, 16-18 April 2019;
- Функціональні матеріали для інноваційної енергетики (ФМІЕ-2019) – Київ, Україна, 13-15 травня 2019;
- International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2019) – Lviv, Ukraine, 26-29 August 2019;

- XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar – Odessa, Ukraine, 25-30 August 2019;
- International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017) – Chernivtsi, Ukraine, 23-26 August 2017;
- IV Международная научная конференция “Наноструктурные материалы - 2014: Беларусь-Россия-Украина” – Минск, Беларусь, 7-10 октября, 2014 г.;
- IV Международная научная конференция “Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии” “НАНСИС-2013” – Киев, Украина, 19-22 ноября 2013;
- International Conference “Functional Materials” ICFM’2013 – Yalta, Crimea, Ukraine, 29 September – 5 October 2013;
- Microscopy Conference 2013 – Regensburg, Germany, 25-30 August, 2013;
- International Conference «E-MRS Fall Meeting» – Warsaw, Poland, 17-21 September 2012;
- Meeting Clusters and Nanostructured Materials «CNM-3’2012» – Ужгород, Україна, 14-17 жовтня 2012;
- VI Міжнародний симпозіум «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» – Мінськ, Республіка Білорусь, 14-17 червня 2011;
- International Conference “Functional Materials” ICFM 2011 – Partenit, Crimea, Ukraine, 3-8 October 2011;
- International Symposium and Summer School in Saint Petersburg “Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter” 8th meeting: “NMR in Life Sciences” – Saint Petersburg, Russia, 27 June – 1 July 2011;
- II Международная научная конференция “Наноструктурные материалы-2010: Беларусь – Россия – Украина” – Киев, Украина, 19-22 октября 2010.

Публікації. Основні матеріали дисертаційної роботи представлені у 39 наукових працях, у тому числі 1 монографії, 1 розділі монографії, 25 статтях у фахових виданнях.

РОЗДІЛ 1

СИНТЕЗ, МЕХАНІЗМИ ВПОРЯДКУВАННЯ ТА ПРОЦЕСИ РЕЛАКСАЦІЇ В НАНОРОЗМІРНИХ ТА НАНОСТРУКТУРОВАНИХ СИСТЕМАХ

1.1 2D – структури металів. Квантові ями

Дослідження поведінки наноструктур металів на атомарно-чистих поверхнях напівпровідників є одним з напрямків атомної інженерії поверхні, яка дозволяє отримати інформацію про процеси самоорганізації і механізми росту нанооб'єктів і створює передумови для синтезу матеріалів із заданими характеристиками [1, 2]. Результати таких досліджень надзвичайно важливі для створення елементів нанoeлектроніки та синтезу нуль-, одно- і двовимірних наноструктур. Як відомо, ріст наноострівців металу на монокристалічній поверхні напівпровідника залежить від властивостей поверхні підкладки [3, 4]. Так, реконструйовані поверхні монокристалів часто мають істотний вплив як на положення окремих атомів на поверхні в початковий період осадження, так і на морфологію наноострівців металів в цілому [5].

1.1.1 Реконструйовані поверхні монокристалів напівпровідників

Електронні властивості та атомна будова поверхні відрізняються від об'єму внаслідок того, що в атомів поверхневого шару хімічні зв'язки будуть розірвані при розколі кристалу і тому поверхневі електрони мають тенденцію до формування нових зв'язків. Тобто неспарені електрони готові утворити зв'язок з чужорідними атомами, які адсорбуються на поверхні або з атомами того ж самого елементу. Але якщо поверхня атомарно чиста та гладка і на ній відсутні сторонні атоми, то в поверхневих електронів залишається можливість утворити додаткові зв'язки з атомами поверхні. У найпростішому випадку

сусідні атоми поверхневого шару з'єднуються в пари (димери), атоми кожного димеру зближуються один з одним та одночасно віддаляються від сусідніх атомів на поверхні, які увійшли в інші димери. При цьому на поверхні змінюється період кристалічної ґратки і формується реконструйована поверхня. Після формування димерів поверхня суміститься сама з собою, тільки після зсуву на відстань між центрами сусідніх димерів, яка вдвічі більше періоду ґратки у внутрішніх шарах. Таку реконструкцію позначають як 2×1 , це означає, що період вздовж одного з напрямків на поверхні збільшився вдвоє, а вздовж іншого залишився незмінним. Після реконструкції на поверхні виникає нова поверхнева фаза. Поверхня зберігає свої напівпровідникові властивості, проте вони будуть відрізнятися від об'єму. Реконструкція 2×1 є найпростішою та може різко змінитися. Наприклад в кремнії при деяких температурних навантаженнях може з'явитися більш складна структура 7×7 , тобто при реконструюванні атоми поверхневого шару об'єднуються в збільшені комірки. Слід відмітити, що поверхнева фаза це двовимірний шар на поверхні монокристалу, який знаходиться в термодинамічній рівновазі з об'ємною фазою. Якщо провести напилення на монокристалічну підкладку моношару чужорідної речовини, то в термодинамічно рівноважних умовах на поверхні буде формуватися інша поверхнева фаза, тобто нова речовина з атомів підкладки та чужорідних атомів зі своєю власною електронною структурою, кристалічною решіткою та відповідно зі своїми властивостями. При цьому потрібно розрізняти атоми, що входять до складу поверхневої фази (атоми в фазі) та атоми які знаходяться в надлишку по відношенню до концентрації чужорідних атомів, коли вся поверхня покрита поверхневою фазою. Відмітимо, що атоми «в фазі» мають відносно сильно зв'язані з підкладкою. Атоми «на фазі» відносно слабо зв'язані з підкладкою та не беруть участь в реконструкції поверхні і не змінюють її валентність.

1.1.2 Механізми росту моно - та багат шарових наноструктур на монокристалічних поверхнях

Отримання наноструктур металів на атомарно-чистих поверхнях напівпровідникових монокристалів є одним з головних дослідницьких напрямків для фахівців, що займаються вивченням поверхні матеріалів і процесів росту тонких плівок, зокрема через те, що межа розділу метал-напівпровідник є робочою компонентою багатьох електронних пристроїв. Однак, незважаючи на багато років інтенсивних досліджень в цьому напрямку, фундаментальні дослідження в цій області все ще привертають величезну увагу завдяки ряду цікавих ефектів.

Механізми росту тонких плівок металів на різних підкладках описуються трьома основними типами – пошаровий ріст за принципом Франка – Ван дер Мерве (рис. 1.1а), при цьому атоми плівки будуть зв'язані сильніше з підкладкою ніж один з одним. Внаслідок цього ріст наступного шару не почнеться до тих пір поки не закінчиться формування першого, має місце строго двовимірний ріст. Другий – пошаровий ріст з подальшим 3D ростом острівців по механізму Странського – Крастанова (рис. 1.1б). Даний механізм широко використовується для створення квантових точок в напівпровідникових структурах з різними сталими кристалічної ґратки. До третього відноситься ріст за механізмом Фольмера – Вебера (рис 1.1в), при якому спостерігається відносно сильний зв'язок між атомами плівки в порівнянні з атомами підкладки [6, 7]. Такий механізм росту зазвичай реалізується при термічному випаровуванні металу в надвисокому вакуумі на поверхню підкладки з подальшим формуванням острівкової металічної плівки [8].

Формування острівкових плівок з газової фази представляє собою процес виникнення зародків та їх подальший ріст. Отже, контролюючи зародкоутворення та ріст наноструктур на підкладці можна спрогнозувати властивості осаджених тонкоплівкових структур. Зародкоутворення та ріст тонких плівок залежать від значної кількості факторів, контролювати які у

процесі росту є надзвичайно проблематично. До таких факторів відносять рівень вакууму, швидкість осадження, крайову дифузію, температуру підкладки та її структуру [9, 10]. Ці три типи росту можуть мати відмінності при варіюванні термодинамічних параметрів [11]. Довгий час вважалося, що вирощування металів на напівпровідникових поверхнях підпорядковується вищезазначеним режимам росту та є гетероепітаксійним.

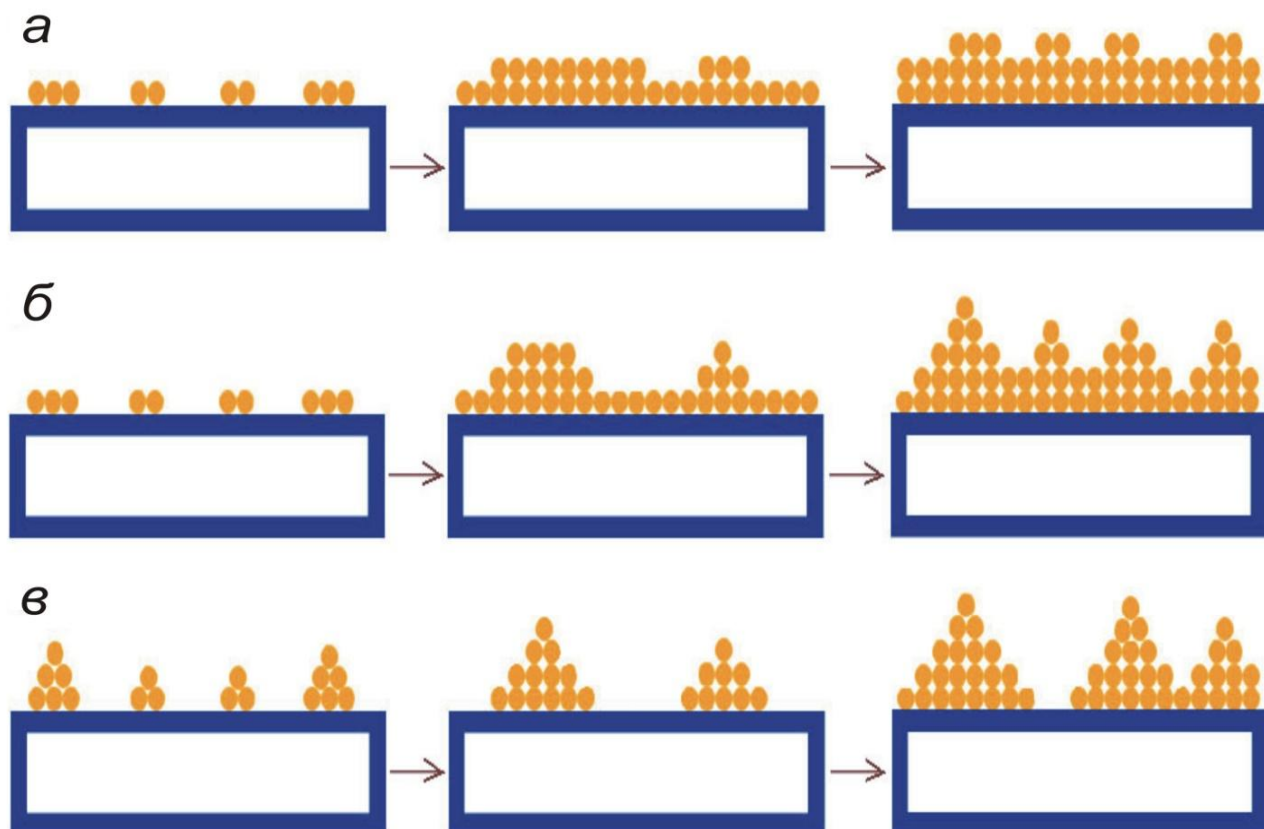


Рис. 1.1. Механізми формування тонких плівок: *а* – режим Франка – Ван дер Мерве (пошаровий ріст); *б* – режим Странского – Крастанова; *в* – режим Фольмера – Вебера (острівковий ріст).

Однак, у 1996 році при дослідженні росту срібла на поверхні підкладки GaAs (110) було запропоновано новий підхід, заснований на критичній товщині плівки [12]. Автори показали, що при товщинах менших за критичні – плівка формується нерівною, а при збільшенні товщини – відбувається ріст гладкої

плівки. Було застосовано двокроковий метод [12], запропонований раніше Evans et al. [13] для росту срібла на поверхні GaAs(110) при низьких температурах (~ 135 K) та подальшим відпалом при кімнатних температурах. Виявлено, що коли система прогрівається до кімнатної температури, то спочатку нерівна плівка Ag, що складається з нанорозмірних 3D кластерів, самоорганізовується в атомарно гладку плівку. Більш того, такий перехід від кластерної організації поверхні до атомарно рівної спостерігається тільки тоді, коли загальна кількість шарів становить не менше шести моношарів (МШ) [12]. Фізична природа цього нового виду критичної товщини росту призвела до моделі “електронного вирощування” [14]. У тонких плівках електрони квантуються вздовж напрямку нормалі до поверхні. Деякі з електронів можуть розсіюватися на границі розділу плівка – підкладка. Отже, має місце залежна від товщини зміна електронної енергії, яка включає електростатичний потенціал внаслідок виникнення подвійного електричного шару з розсіяними електронами на границі розділу та осциляцій електронів вздовж напрямку нормалі до поверхні. Баланс між цими явищами визначає товщину, при якій повна електронна енергія має локальний мінімум [14]. Таким чином, плівка прагне до вирівнювання та набуває атомарно гладку морфологію.

Існування критичної товщини в такій системі можна пояснити наступним чином [14]. Так як дно зони виражається як $E_n = (\hbar^2/2m) \cdot (n\pi/d)^2$, то залежність від товщини енергії електронів може бути описана як $E_{QWS} \sim 1/d^2$. Одночасно електрони розсіюються на границі розділу. Розсіювання електронів обумовлене електростатичним дипольним шаром на межі розділу плівка-підкладка, де позитивний (негативний) заряд розподілений всередині (зовні) тонкої плівки. Цей дипольний шар знижує електростатичний потенціал електронів в тонкій плівці. Залежність понижуючого потенціалу, викликаного розсіюванням електронів, від товщини плівки, не є простою, хоча передбачається, що розсіювання кількісно зменшується зі збільшенням обмежуючого простору. Однак розрахований Жангом понижуючий потенціал E_C , викликаний дипольним шаром, добре відповідає виразу $E_C \sim -1/d$. Таким чином, повна

електронна енергія може бути грубо описана за допомогою формули (рис.1.2)

$$E_{total} = E_{QWS} + E_C = \alpha/d^2 - \beta/d \quad (1.1)$$

(α , β : позитивні коефіцієнти) як функція від товщини плівки d . Легко встановлюється, що E_{total} має локальний мінімум (рис. 1.2) при критичній товщині.

$$d_{crit} = 2\alpha/\beta. \quad (1.2)$$

Оцінюючи E_{total} як величину, залежну від товщини d , передбачається, що плівка Ag раптово отримує атомарному плоску морфологію при критичній товщині d_{crit} , а потім згладженість поступово погіршується зі збільшенням d .

Під час осадження вкрай важливим є збереження низьких температур, так як осадження при кімнатній температурі призводить в результаті до 3D росту, який характеризується формуванням великих гранованих островців. Це пояснюється тим, що занадто велика рухливість в місці росту призводить до початкової конфігурації, яка занадто далеко знаходиться в конфігураційному просторі від атомарно пласкої конфігурації.

Таким чином, дослідження процесів формування наноструктур міді, срібла і золота при термічному нанесенні на монокристалічні поверхні напівпровідників є актуальним не тільки з фундаментальної точки зору, оскільки дозволяє отримати інформацію про принципи організації металевих наноструктур, зокрема, металевих однокомпонентних, а й з практичного боку. Сьогодні, наноструктури благородних металів використовуються в багатьох споживчих технологіях, які експлуатують їх фізичні властивості, зокрема, оптичні, електропровідні, антибактерицидні і ін. [15-19].

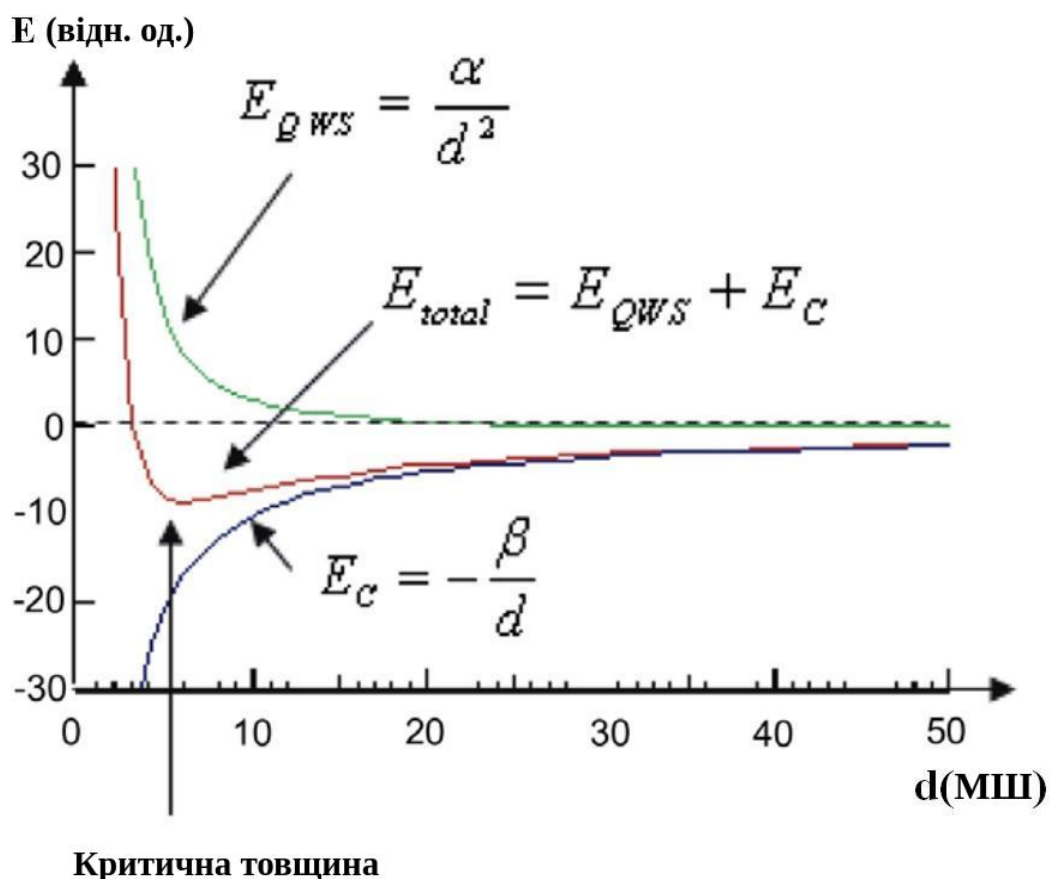


Рис. 1.2. Залежність від товщини енергії квантових станів E_{QWS} , електростатичної потенційної енергії E_C , викликаной дипольним шаром на границі розділу, і загальної електронної енергії E_{total} .

На даний час виділяють два основні підходи до виготовлення наноструктурованих поверхонь. Диспергаційний, який заснований на отриманні мезоскопічних об'єктів шляхом подрібнення макроскопічних. Він включає в себе механічне подрібнення, фотолітографію, лазерне випаровування та ін. До другого можна віднести конденсаційний підхід, тобто наноструктурований синтез з окремих атомів або молекул, даний підхід реалізується багатьма методами конструювання металічних наночастинок [20, 21]. Але одним з найперспективніших та відносно простих методів для формування наноструктур є напылення в надвисоковакуумних установках [22].

1.1.3 Вплив параметрів нанесення на ріст металічних поверхонь

Осадження моношарових плівок, незалежно від методу їх отримання, являє собою процес фазового перетворення. Під час зіткнення з підкладкою атом втрачає надлишкову теплову енергію та переходить в адсорбований стан. Якщо температура поверхні не є занадто низькою, а час релаксації надлишкової теплової енергії відносно великий, то адсорбовані атоми будуть мати достатньо велику рухливість на поверхні підкладки. Цей факт в значній мірі буде визначати подальший процес формування конденсату.

При термічному нанесенні у вакуумі атоми виходять з газової фази та залишаються на поверхні у вигляді адатомів, які мігрують на поверхні, поки не зникнуть у результаті повторного випаровування в газову фазу за рахунок достатньо високої температури підкладки, або можуть об'єднатися та сформувати кластер. Дані кластери, як правило є нестабільними і розпадаються на окремі атоми. У процесі росту вони стають більш стабільними, тобто ймовірність їх росту вища за ймовірність розпаду. На початковій стадії зародкоутворення концентрація адатомів суттєво перевищує концентрацію острівців, в наслідок цього, процес зародження нового острівця буде переважати над процесом приєднання адатома до вже існуючого. Протягом осадження концентрація острівців збільшується і стає співрозмірною з концентрацією адатомів та починається ріст проміжних покриттів. Далі концентрація адатомів досягне певного максимуму та почне зменшуватись, при цьому кількість острівців продовжує зростати вже з меншою швидкістю. Концентрація острівців збільшується до тих пір, коли середня відстань між ними приблизно дорівнює довжині міграції адатомів до випаровування. Подальше нанесення призводить тільки до збільшення розміру острівців, а їх концентрація досягає своєї максимальної величини. Далі починається процес коалесценції та перколяції. Острівці починають з'єднуватись один з одним так, що починається ріст другого шару, внаслідок цього знову збільшується густина адатомів [9, 24]. Для дослідження морфології металічних наноструктур

зазвичай використовують методи просвічуючої і скануючої електронної та зондової мікроскопії (атомно – силової мікроскопії, тунельної мікроскопії та ін.) [23].

Однією з особливостей процесу росту моношарових структур є огрубіння поверхні з часом. Автори в роботі [24] методом чисельного моделювання показали, що на ранніх стадіях росту виникає велика кількість островців, тобто субшорсткість поверхні є великою. Сама субшорсткість (в подальшому шорсткість) відноситься до наногеометрії твердого тіла та визначає його найважливіші експлуатаційні властивості. Насамперед зносостійкість від тертя, міцність, герметичність з'єднань, хімічна стійкість і т.д. На більш пізніх стадіях висота островців збільшується, однак зменшується їхня кількість. Далі починається насичення, тобто висота островців суттєво не збільшується. Вплив параметрів нанесення на характер вирощування та структуру можливо встановити шляхом вивчення їх дії на процес зародкоутворення та росту. Наприклад, збільшення вмісту домішок, перенасичення, переохолодження та зменшення енергії границі розділу призводить до збільшення швидкості гетерогенного зародкоутворення [25]. Тому в умовах низького вакууму при високій швидкості осадження та відносно низькій температурі формуються дрібнокристалічні або аморфні плівки. З іншого боку для епітаксialного росту необхідний високий вакуум, низька швидкість нанесення та висока температура підкладки. Підкладка в свою чергу повинна бути монокристалічною та мати поверхню з низькими індексами міллера, а невідповідність кристалічних ґраток плівки і підкладки повинна бути відносно невеликою. Одним з основних критеріїв в прогнозуванні фізико – хімічних властивостей при напиленні є відповідність чи не відповідність кристалічних ґраток речовин, що осаджуються, та підкладки.

Вибір підкладки для епітаксialного вирощування обумовлений мінімумом енергії границі розділу плівка – підкладка. В залежності від умов змочування, які визначаються поверхневою енергією сформованої границі розділу, на підкладці виникають 3D зародки, або однорідний двовимірний шар.

При цьому для формування епітаксiальної плівки необхідно не зменшення швидкості зародкоутворення (ріст від одного до іншого зародку), а створення умов для формування орієнтованих зародків, щоб всі зародки на підкладці мали однакову орієнтацію. Існує ряд факторів, що впливають на морфологію тонких плівок в процесі росту.

Температура підкладки. При підвищенні температури збільшується поверхнева рухливість адатомів, в наслідок цього, збільшується ймовірність приєднання адатома до зародку, та зменшується поверхнева густина зародків на початковій стадії. Як результат, зменшення поверхневої густини зародків під впливом коалесценції в полікристалічних плівках збільшується середній розмір кристалів [26]. У зв'язку зі збільшенням рухливості адсорбованих атомів відбувається заповнення пустот, які виникають в процесі росту. Дані фактори призводять до пониження шорсткості поверхневих плівок [27, 28]. Згідно з роботою [27] збільшення температури осадження тонких плівок Ag від 100 до 300 K викликає значне зменшення шорсткості поверхні. Аналогічна ситуація в роботі [28], при збільшенні температури синтезу від 573 до 723 K густина острівців на поверхнях Al та AlCu плівок зменшувалась втричі та одночасно спостерігалось значне зменшення їх висоти. Подібна залежність температури осадження від шорсткості поверхні спостерігалась для напівпровідникових плівок. Плівки Si, що вирощені при 600 K мають більш гладкий рельєф, ніж такі самі структури при 400 K [29]. Це пов'язано зі збільшенням розміру зерен при пониженні температури. Збільшення температури при гомоепітаксії GaAs також призводить до формування більш гладкої поверхні плівки [30].

Поширенням для отримання поверхневої фази Sb на поверхні Si(111) є нагрів підкладки до температури 920 K та нанесення Sb зі швидкістю 1 – 5 МШ в секунду. В даному діапазоні температур на поверхні формується фаза Sb – Si(111) з покриттям Sb в один моношар. Та виникає новий період фази кремній – стібій " $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ". Атоми стібію будуть знаходитись в моношарі “на фазі”, тобто вони мають сильний зв'язок з підкладкою, але саме при таких температурах вони легко десорбуються з поверхні. Атоми “в фазі”, в той час

будуть знаходитись на підкладці (поверхнева фаза кремній – стібій не буде руйнуватися) [31]. Такий метод є дуже зручним для отримання таких структур, так як немає необхідності контролювати час нанесення.

В ряді робіт [32-34] показано, що перехід від тривимірного острівкового росту до двовимірного пошарового відбувається при пониженні температури. Зокрема, в роботі [33], у рівноважних умовах, перевищення деякої визначеної товщини призводить до формування острівців на поверхні плівки. Спосіб збільшення цієї критичної товщини (модель “електронного вирощування”) реалізується за рахунок запобігання досягнення рівноваги в системі, шляхом зменшення переносу маси по поверхні. Тобто необхідно зменшити довжину дифузійного пробігу адатому λ :

$$\lambda = (2D\tau)^{1/2}, \quad (1.3)$$

де, $D = D_0 \exp(-E/kT)$ – коефіцієнт поверхневої дифузії, D_0 – стала, E – енергія активації дифузії, k – стала Больцмана, T – температура, τ – час перебування адатому на поверхні.

З формули (1.3) випливає, що одним зі способів зменшення довжини дифузійного пробігу і відповідно зменшення шорсткості плівки є зниження температури підкладки. З цим узгоджуються дані роботи [35], згідно з якими зменшення температури підкладки в процесі нанесення плівок Pt призводить до зниження середнього розміру нерівностей на поверхні. Метод напилення на холодну підкладку використовується в тому випадку, коли на поверхні монокристалу потрібно створити не тільки поверхневу фазу, а також сформувати деяку надлишкову кількість чужорідних атомів, наприклад в вигляді острівців. Автори в роботі [31] досліджували процеси поверхневої дифузії Au на монокристалічній поверхні Si(111), для цього вони були повинні забезпечити формування достатньо великої кількості рухливих атомів, які могли б дифундувати по поверхневій фазі кремній – золото. Тому автори наносили більшу, ніж потрібно, кількість золота для поверхневої фази. При відносно низьких температурах підкладки атоми золота, що входили до складу

поверхневої фази, залишалися нерухомими, а всі інші надлишкові атоми мали змогу дифундувати по поверхні.

Швидкість осадження. Іншим фактором, який визначає морфологію поверхні є швидкість нанесення, що залежить від густини потоку падаючих атомів. При високій швидкості росту збільшується ймовірність формування структури поверхні з підвищеною шорсткістю. Згідно з [36], зменшення швидкості осадження плівок ZnTe призводить до значного згладжування поверхні. Тонкі плівки аморфного кремнію, які вирощені зі швидкістю 1.16 нм/с, також мають відносно велику шорсткість в порівнянні з такими ж структурами, вирощеними зі швидкістю 0.10 нм/с. Автори [29] пояснили це тим, що у зразків, які вирощені з великою швидкістю осадження суттєво зменшилися розміри зерен, але значно збільшилась їх густина. Швидкість осадження також впливає на шорсткість надпровідних покриттів. Авторами в [32] показано, що пошаровий ріст відбувається при швидкості нанесення 0.01 нм/с та при низькому фоновому тиску кисню, збільшення швидкості нанесення і тиску призводить до збільшення шорсткості покриття. В свою чергу, збільшення швидкості росту плівки зменшує час перебування адатома на поверхні підкладки. Це дозволяє зменшити його довжину вільного пробігу і, як наслідок, не допустити формування трьохмірних островців на поверхні плівки. В роботі [33] показано, що при збільшенні швидкості росту плівки на підкладці GaAs від 0.46 до 1.26 МШ в секунду, кількість шарів, які вирощені пошаровим методом зростає від 7 до 12 МШ.

Структура підкладки. Якість поверхні посідає не останнє місце у процесі зародкоутворення. Оскільки дефекти, які містяться на поверхні можуть стати комітками для зародкоутворення. Якщо на поверхні присутня велика кількість дефектів, то в процесі росту отримується покриття з великими перепадами по висоті. Залежність морфології тонких плівок SrTiO_3 від якості підкладки оксиду магнію була досліджена в роботі [37]. Якість покриття змінювали за допомогою термічного відпалу. При $T=1073\text{ K}$ поверхня підкладки стала суттєво

гладкішою, але відпал при $T = 1373\text{ K}$ знову збільшував шорсткість поверхні за рахунок утворення на підкладці терасних структур.

Поверхнево – активні речовини (ПАР). Дія ПАР полягає в реалізації двовимірного пошарового росту в заміну тривимірного острівкового що пояснюється зменшенням поверхневої енергії вирощуваного шару з подальшою зміною кінетики росту. Дифузія адатомів, осаджених на ПАР зменшується. При проникненні адатому в нижні шари ПАР, він відразу уловлюється підкладкою і стає нерухомим за рахунок надлишкових зв'язків в ПАР, що унеможливорює формування тримірних острівців. Управління ростом на атомарному рівні можливо використовуючи ПАР в системі Si – Ge. В роботі [38] для регулювання росту Ge на підкладках Si(100) використовувався моношар As. В звичайних умовах при нанесенні германію на чисту поверхню кремнію, він буде рости пошарово протягом 3 – 4 МШ, а далі реалізується острівковий режим росту. Це відбувається в наслідок невідповідності кристалічних ґраток та балансу енергій граничного шару. Моношар As пасивує поверхню підкладки, і залишаючись під час росту зверху атомів германію, сприяє пошаровому росту значно товстіших покриттів (до 15 МШ). Подібний ефект спостерігається в результаті пасивації поверхні підкладки моношаром Sb при епітаксійному рості германію на Si(111) [39]. Внесення атомів Sb дозволяє отримати пошаровий метод росу протягом 40 – 50 МШ. Також використання стібію в ролі ПАР в епітаксійному рості Ge на Si(100) дозволяє уникнути формування трьохмірних кластерів та зробити поверхню більш гладкою.

На основі розрахунків та моделювання [40, 41] методом Монте – Карло встановлено, що важливою величиною, яка впливає на спосіб вирощування є енергія активації (E_a) обміну між адатомами речовини що наноситься, та атомами ПАР. Найбільш гладкі поверхні можливо отримати при температурах нижчих за $0.1E_a$. В даному випадку ПАР пригнічує утворення острівців на терасах, дозволяючи адатомам швидко дифундувати до найближчої тераси, де вони закріплюються під атомами ПАР. Якщо температура є вищою за $0.1E_a$ то отримується не гладка поверхня. Слід відмітити, що дане твердження

справедливе лише для випадку в якому реалізується повне покриття поверхні шаром ПАР.

Внутрішні напруги. Одним з факторів, що впливає на формування нерівностей на поверхні є внутрішні напруги, які формуються в системі плівка – підкладка [33]. Найбільш ефективною для зменшення деформації є шорстка плівка в якій є можливість часткової релаксації сталої ґратки в площині поверхні до її об'ємного значення. Тому релаксація пружних внутрішніх напруг, як правило, приводить до отримання поверхні з більшою шорсткістю. Виникнення внутрішніх напруг в тонких плівках зумовлено в першу чергу тим, що матеріали плівки та підкладки різні і мають невідповідність кристалічних ґраток. На поверхні підкладки існує потенціальний рельєф, який обумовлений перерозподілом атомів в вузлах ґратки. Атомам речовини, яка наноситься, енергетично вигідно осісти на потенціальних ямах, тим самим добудовуючи кристалічну ґратку підкладки. При збільшенні кількості адатомів починають збільшуватись сили їх міжатомної взаємодії. Поява даної сили на границі розділу призводить до деформації нанесеного шару та підкладки, в результаті невідповідності кристалічних ґраток. В процесі епітаксійного росту Ge на кремнієвій підкладці, через невідповідність їхніх періодів ґраток, виникають внутрішні напруги, які збільшуються з ростом товщини шару. Далі, після досягнення деякої критичної довжини (~ 4 МШ), ріст плівки Ge трансформується в острівковий [42]. В той час, формування трьохвимірних острівців призводить до релаксації енергії пружних напруг. Тому в рівноважних умовах, острівковий ріст починається після досягнення визначеної товщини. Тобто, механізм релаксації являє собою деяке переміщення центрів росту вздовж поверхні підкладки в області, що мають найменшу вільну енергію (вершини терасних структур) [34].

Надзвичайно важливим фактором для виникнення внутрішніх напруг є невідповідність коефіцієнтів теплового розширення (КТР) підкладки та осаджуваної речовини. Товщина підкладки на порядки більша ніж товщина плівки. Внаслідок цього плівка в процесі нагріву або охолодження, повинна

змінювати свої розміри, щоб відповідати розміру підкладки, який також змінюється при термічному навантаженні. Якщо КТР речовини, що наноситься буде більшим в порівнянні з підкладкою, то плівка буде зазнавати стискаючі напруги під час нагрівання та розтягуючі під час охолодження. І навпаки, коли КТР підкладки більший за коефіцієнт розширення плівки, то при нагріванні спостерігаються розтягуючі напруги, а при охолодженні – стискаючі. При охолодженні пластини Si після термічного окислення [43] на її поверхні виникають суттєві механічні напруги (стискаючі в оксиді та розтягуючі на пластині) в силу різниці коефіцієнтів теплового розширення. В реальних умовах відбувається конкуренція між невідповідностями кристалічних ґраток та КТР. В роботі [44] при осадженні молибдену на підкладку кремнію (площиною – 100) товщиною 3.20 нм спостерігалися стискаючі напруги. Збільшення товщини призводило до поступового формування на поверхні розтягуючих напруг. Як зазначалося вище, швидкість осадження також впливає на формування моно – та багат шарових структур, в тому числі і на виникнення поверхневих напруг. Згідно роботи [45] збільшення часу нанесення тонких плівок Pt на окислені кремнієві підкладки приводить до появи розтягуючих напруг. Суттєві напруги поверхневі можуть виникати в наслідок, того коли температура підкладки нижча в порівнянні з температурою речовини, що наноситься. Хімічні та структурні зміни також вносять вклад в формування механічних напруг [46].

Напруги можуть також виникнути на границі двійникування, тобто у випадку коли дві сусідні площини, які розташовані на одному рівні, контактують одна з одною. Одним з можливих варіантів для зменшення напруг є поява дислокацій на поверхні осадженого покриття. Ключ до відповіді можна знайти в дослідженнях, виконаних Масром і Рідером [47]. Вони досліджували плівки Ag висотою ~ 40 МШ на підкладках Si(111) 7×7 , які вирощувались двокроковим способом. При цьому спостерігалися часткові дислокації Шоклі. Даний результат підтверджує той факт, що в атомарних плівках Ag спостерігається ослаблення енергії напруги невідповідності, при виникненні

часткових дислокацій. У детальному СТМ дослідженні [48] повідомлялося, що часткові дислокації з високою щільністю з'являються безпосередньо після завершення формування атомарно плоскої плівки Ag. Щільність дислокацій зменшується з товщиною Ag, тоді як згладження плівки Ag поступово погіршується з утворенням моно- і багатошарових острівців. Спостережувану залежність щільності дислокацій від товщини плівки можна пояснити наступним чином: формування багатошарових острівців призводить до ослаблення впливу сил пружності, поява яких пов'язана з відмінностями в кристалічній структурі плівки і підкладки. Альтернативний спосіб ослаблення деформаційної енергії є формування дислокацій в двовимірних плівках. Формування тривимірних острівців, з енергетичних міркувань, більш імовірно через утворення дислокацій [49].

Розмір нанокластерів (фрагментація нанокластерів). Властивості нанокластерів достатньо сильно залежать від їх розмірів та як наслідок характеристики матеріалів можна прогнозувати шляхом задавання та варіювання розмірів наночастинок. Для того, щоб знайти принципи проектування нових матеріалів на основі нанокластерів, принципово важливо дослідити властивості системи, що складаються з монодисперсних частинок. Одним з перспективних підходів є осадження попередньо вибраних нанокластерів з газової фази на тверді поверхні [50]. Але в даного підходу є декілька недоліків, які заважають зберігати нанокластерам їх початковий розмір, а саме фрагментація нанокластерів при зіткненні з поверхнею [50, 51] та дифузійна агрегація (злипання) осаджених частинок на поверхні [52, 53]. Тому необхідно використовувати методи неруйнівного осадження та фіксації нанокластерів на твердих поверхнях. Потужним інструментом та універсальним методом [54, 55] для уникнення фрагментації є осадження нанокластерів на низькотемпературну плівку інертного газу, яка утворилася (конденсувалась) на поверхні підкладки шляхом охолодження її в атмосфері інертних газів (гелій (He), неон (Ne), аргон (Ar), криптон (Kr), ксенон (Xe)). Тобто при напусканні в камеру, наприклад, аргону, він буде конденсуватися на

холодній поверхні зразка та утворювати на ній тонкий шар атомів газу. Доведено, що даний метод можна застосовувати до металоорганічних [56], а також до металевих нанокластерів [55]. У цьому методі ван – дер – ваальсівська матриця атомів благородного газу при низькій температурі ефективно поглинає енергію зіткнення, що призводить до неруйнівного осадження нанокластерів на поверхню.

Видалення конденсованого газу після процесу напилення, шляхом нагрівання підкладки, призводить до утворення чистого покриття нанокластерів [55]. Однак в цьому процесі холодні нанокластери можуть адсорбувати молекули залишкового газу, такі як H_2O навіть в умовах надвисокого вакууму. Для деяких спеціальних цілей, наприклад для хімічних досліджень нанокластерів [57-62], ці адсорбати стають складними перешкодами на шляху до вивчення даних наноструктур. Тому для таких досліджень фіксація нанокластерів при кімнатній температурі була б більш сприятливою. Авторами у роботі [63] детально описано експериментальне, теоретичне та чисельне дослідження процесів втрати енергії для кластерів іонів аміаку, які стикаються з поверхнею тонкої плівки алмазу. Згідно з дослідженням, при енергії падаючого випромінювання менше 1 eV процес дисипації енергії кластерів аміаку знаходиться в “режимі непружності” в тому сенсі, що велика частина початкової кінетичної енергії втрачається на внутрішнє збудження кластерів.

В ряді робіт [64-66] було показано, що при енергіях нанесення, які перевищують питому порогову енергію, нанокластери руйнують поверхневі зв'язки та проникають в поверхню або закріплюються на дефектах, які створюються самими кластерами [67]. В роботі [68] повідомляється про дослідження металевих нанокластерів нікелю на твердій поверхні монокристалу кремнію, напилених з допомогою методу іонного розпилення при кімнатній температурі та їх безпосереднє спостереження.

Нікель і кремній були обрані для елементів нанокластерів та підкладки, так як їх границя розділу настільки хімічно активна, що призводить до утворення силіциду нікелю, тому передбачається, що нанокластери будуть

щільно прикріплені до поверхні. Автори досліджували кластери з різною кількістю атомів Ni_1 , Ni_3 та Ni_9 (один, три та дев'ять атомів на кластер). Ni_1 , Ni_3 і Ni_9 наносили на поверхню Si (111) 7×7 при дуже малих енергіях падіння, менше 0.3 eV/кластер для уникнення фрагментації. Експериментальна установка для генерації і осадження нанокластерів детально описана в роботі [68]. Нанокластери Ni наносилися методом високоенергетичного іонного травлення. Кластери Ni зіштовхувалися з атомами He, при цьому зменшувався їх розподіл за швидкостями, далі вони проходили (сепарувались) через квадрупольний мас – детектор і знову охолоджувалися газом He, та наносилися на охолоджену кремнієву підкладку, на якій була присутня тонка плівка конденсованого інертного газу. Двоступеневе охолодження має вирішальне значення для зменшення розкиду кінетичної енергії. Після кожного напилення вимірювали інтенсивність фотоелектронів на основних рівнях Ni $2p$ для оцінки відносної кількості всіх атомів Ni на поверхні Si, а потім з використанням методу скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) відбувалося безпосереднє спостереження осаджених нанокластерів.

На рис. 1.3. [68] показані XPS спектри, отримані після осадження Ni_1 (нижній), Ni_3 та Ni_9 (верхній). Піки на 853 та 870 eV вказані для $2p_{3/2}$ та $2p_{1/2}$ основних рівнів Ni відповідно. Оскільки інтенсивність фотоелектронів приблизно пропорційна числу всіх атомів Ni, які осіли на поверхні підкладки, результат однозначно показував, що ймовірність прилипання Ni_1 значно менше, ніж у Ni_3 або Ni_9 при енергії осадження 0.3 eV . Цікавим фактом було те, що мономери (Ni_1) замість того, щоб прилипати до поверхні Si (враховуючи, що Ni утворює силіцид, тобто він щільно зв'язується з Si) відбиваються від поверхні (рис. 1.3).

Тобто, ймовірність прилипання мономерів (Ni_1) значно менше ймовірності прилипання кластерів Ni_3 та Ni_9 , що також відповідало спостереженню СТМ. Але нанесення Ni_1 суттєво не руйнує поверхню підкладки. Якщо втрати енергії при зіткненні перевищують початкову кінетичну енергію, то частинки будуть захоплені в потенційній ямі в околі

поверхні зразка. В іншому випадку, оскільки частинки все ще зберігають енергію для виходу з потенційної ями, вони можуть відбитися від поверхні з кінцевою кінетичною енергією. Тому цілком можливо, що невелика ймовірність прилипання мономерів обумовлена малою ефективністю дисипації енергії.

Для кластерів Ni_3 незважаючи на те, що при СТМ дослідженнях спостерігався ряд наноструктур, автори висунули припущення, що вони не є окремими кластерами Ni_3 , а фрагментуються на більш менші кластери та дифундують на поверхні і об'єднуються в характерні нанорозмірні структури.

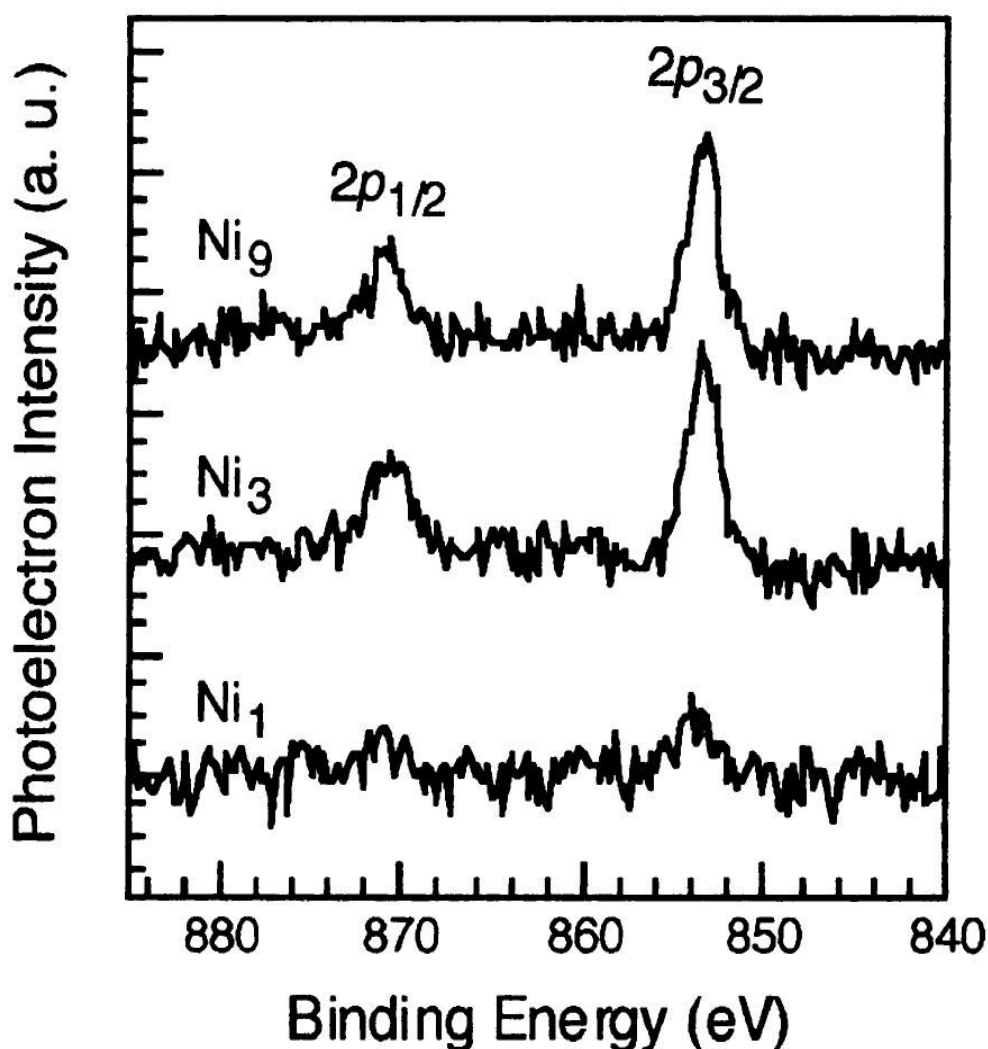


Рис. 1.3. Спектри XPS для станів $\text{Ni } 2p_{3/2}$ та $2p_{1/2}$ для осаджених нанокластерів Ni_1 , Ni_3 та Ni_9 [68].

Для Ni₉ з СТМ – зображень було видно, що на поверхні присутні окремі металеві нанокластери які відповідають Ni₉, вони окремо фіксуються в тому місці, де вони впали при напилені тобто не дифундують [68].

Отже, дані фактори займають невід’ємне місце в процесі росту моно – та багат шарових структур. Можна також виділити такі параметри, як час нанесення, відстань від кювети до зразку, тиск в камері, температура розплаву в кюветі, варіювання якими дає можливість отримувати стійкі наноструктури металів на монокристалічних поверхнях [69].

Змочування та електронна спорідненість. Головною характеристикою гідрофільності (гідрофобності) тобто змочування на поверхнях твердих тіл є крайовий кут θ . В загальних випадках вважається, що поверхня твердого тіла являє собою абсолютно гладку поверхню [70]. Але поверхня реальних твердих тіл є неоднорідною по хімічному складу та не гладкою [71, 72]. Як наслідок виникає необхідність в визначенні характеристик змочування, що обумовлена широким використанням даного явища в різноманітних пристроях та технологічних процесах [73].

Крайовий кут (крайовий кут Юнга) θ_Y визначається як кут між дотичною АВ, проведеною до поверхні змочувальної рідини, та змоченою поверхнею твердого тіла АА (рис. 1.4 [74]).

Значення θ_Y входить в усі модельні рівняння, що описують змочування рідин на реальних твердих поверхнях, тобто поверхні з певною шорсткістю та ступенем неоднорідності в системах рідина – тверде тіло. Крім того, вимірюючи θ_Y та поверхневу енергію σ_{lv} можна оцінити енергію адгезії W_a . Наприклад для золота, срібла, міді та кремнію $\sigma = 1400 \text{ мДж/м}^2$ [75], 1140 мДж/м^2 [70], 1720 мДж/м^2 [70] та 2000 мДж/м^2 [76] відповідно. W_a характеризує термодинамічну стійкість границь розділу між різнорідними матеріалами та широко використовується на практиці для прогнозування їх потенційних зв'язуючих властивостей. Протягом останніх десятиліть були зроблені значні покращення в вимірюванні контактних кутів високотемпературних систем [77].

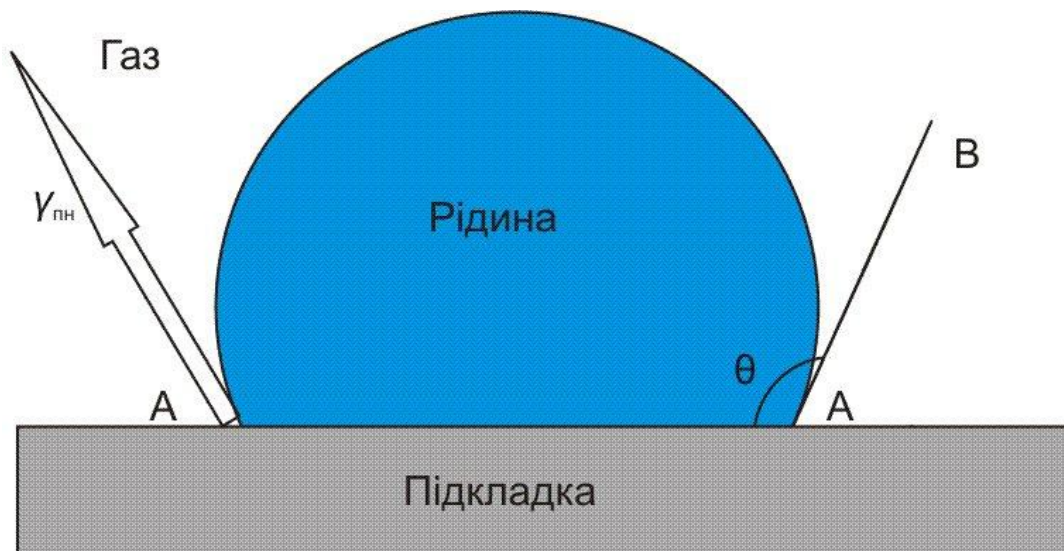


Рис. 1.4. Визначення рівноважного крайового кута θ_Y , для пласкої, гладенької та хімічно однорідної твердої поверхні [74].

Внутрішній контактний кут θ_Y в системі тверде тіло – рідина можна визначити за допомогою класичного рівняння Юнга (рівняння (1.4a)) та Юнга-Дюпре (рівняння (1.4б)) [75] :

$$\cos\theta_Y = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \quad (1.4a)$$

$$\cos\theta_Y = \frac{W_a}{\sigma_{lv}} - 1 \quad (1.4б)$$

Де величини σ_{sv} та σ_{lv} визначають відповідно поверхневу енергію твердого тіла та рідини, а σ_{sl} – поверхнева енергія розділу між твердим тілом та рідиною. W_a – енергія адгезії системи, яка визначається як енергія, що необхідна для розподілу твердого тіла та рідини, яка має спільну границю одиничної площі, створюючи дві вільні поверхні, одну тверде тіло – газ та одну рідина – газ. Отже, W_a пов'язана з поверхневими енергіями системи виразом

$$W_a = \sigma_{sv} + \sigma_{lv} - \sigma_{sl}.$$

Граничний контур (периметр основи рідини) називається лінією трифазного контакту (ЛТК). Цей термін підкреслює, що в змочуванні беруть

участь три фази: 1) тверде тіло; 2) змочувальна рідина; 3) фаза яка перебувала в контакті з твердою поверхнею до нанесення рідини [78].

Згідно з рівнянням (1.4б), контактний кут θ_Y в системі рідина – тверде тіло є результатом взаємодії двох типів конкуруючих сил [79]: (1) притягання молекул рідини до найближчих молекул тієї ж рідини на поверхні краплини (сили когезії). У розрахунку на одиницю довжини ЛТК це сила поверхневого натягу рідини γ_{nn} (mH/m), та (2) притягання тих же молекул ЛТК до найближчих молекул на поверхні тверде тіло – газ, ця сила спрямована вздовж поверхні твердого тіла в зовнішню сторону від ЛТК (адгезійна сила (в mH/m)).

Звичайні рідкі метали є рідинами з високою поверхневою енергією. Їхня поверхнева енергія σ_{lv} знаходиться між 0.5 Дж/м^2 для металів з низькою температурою плавлення, таких як Pb і Sn, та 2.0 Дж/м^2 при високих температурах плавлення для металів, таких як Fe та Mo [80]. Ці значення, які відображають високу когезію металів через їх металічний зв'язок, на один – два порядки більше поверхневих енергій рідин при кімнатній температурі, в яких зв'язок досягається слабкою міжмолекулярною взаємодією (фізичною взаємодією). Тоді відповідно до рівняння (1.4б), хороше змочування (кут контакту в кілька або десятків градусів) рідкого металу на твердій підкладці може спостерігатися, якщо енергія адгезії близька до енергії когезії рідини $2\sigma_{lv}$. Це можливо тільки в разі сильного зв'язку між поверхнями, тобто їх хімічної природи. Ця умова виконується для рідких металів на твердих металах незалежно від змішуваності між рідиною та твердим тілом, оскільки в цьому типі системи міжфазний зв'язок є металічним.

Деякі рідкі метали також можуть змочувати напівпровідники (Si, Ge або SiC), у яких не дивлячись на наявність переважно ковалентного типу зв'язку в об'ємі, поблизу поверхні переважає металевий тип зв'язку. Наприклад, гарне змочування спостерігається для рідкого Ag на твердому Si, незважаючи на відсутність будь – якої змішуваності в цій системі (табл. 1.1). Нарешті, рідкі метали також добре змочують кераміку, таку як карбіди, нітриди або бориди перехідних металів, оскільки значна частина когезії цих матеріалів

забезпечується металічними зв'язками. Тверді тіла, які не змочуються хімічно інертними рідкими металами, представлені різними формами вуглецю, іонно-ковалентними оксидами та переважно ковалентною керамікою з великою шириною забороненої зони, наприклад такі як BN. У цих незмочуваних системах адгезія забезпечується слабкою ван – дер – ваальсівською взаємодією.

Таблиця 1.1. Змочування кремнію рідкими металами

Елементи	θ°	Зразки
Au	$\gg 90^\circ$	Au/Si (111) – 137° [75]
Ag	$\ll 90^\circ$	Ag/Si (111) – $33-65^\circ$ [81]
Cu	$\ll 90^\circ$	Cu/Si (111) – 45° [82]

Рівняння (1.4. а,б) дають “Юнгівській контактний кут” θ_Y рідини на ідеально гладкій та хімічно однорідній твердій поверхні. Але в більшості випадків хімічні неоднорідності (наприклад, оксидні сполуки на металічних поверхнях) та шорсткість реальних твердих поверхонь призводять до відхилень спостережуваних крайових кутів, які можуть досягати декількох або десятків градусів [77].

Шорсткість твердї поверхні впливає на змочування за допомогою двох різних ефектів: по – перше, збільшення фактичної площі поверхні, по – друге – закріплення дефектів на лінії трифазного контакту.

Перший ефект можна описати за допомогою рівняння Венцеля [83]:

$$\cos\theta_w = s_r \cos\theta_Y \quad (1.5)$$

Де s_r це відношення фактичної площі до плоскої площі ($s_r > 1$). Згідно цього рівняння, якщо $\theta_Y < 90^\circ$, то крайовий кут Венцеля θ_w буде нижче, ніж θ_Y , і для $s_r > 1/\cos\theta_Y$ буде спостерігатися ідеальне змочування.

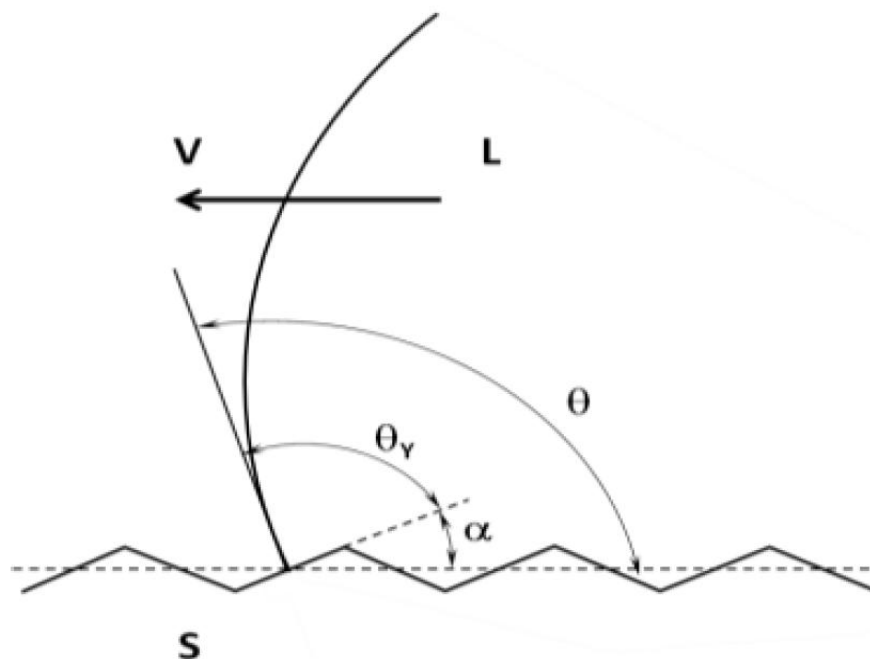


Рис 1.5. Фіксація лінії трифазного контакту при змочуванні на шорсткій поверхні [84].

Другий ефект пов'язаний з тим що дефекти можуть зв'язувати лінію трифазного контакту в положеннях, далеких від стійкої рівноваги, тобто при кутах контакту, які помітно відрізняються від θ_y .

Цей ефект схематично зображено на (рис. 1.5), де θ – макроскопічний (або спостережуваний) крайовий кут контакту, α – нахил дефекту, θ_y – мікроскопічний крайовий кут.

Ця конфігурація відповідає метастабільному стану рівноваги (локальному мінімуму повної енергії системи), де:

$$\theta = \theta_y + \alpha \quad (1.6)$$

Коли $\theta_y \gg 90^\circ$, змочування твердих тіл з високою шорсткістю приводить до часткового контакту поверхні з рідким металом та, як наслідок, низької змочуваності (рис. 1.6а).

У цьому випадку навіть незначне напруження, що виникає при охолодженні, призводить до від'єднання затверділого металу від підкладки шляхом чисто адгезійного розриву.

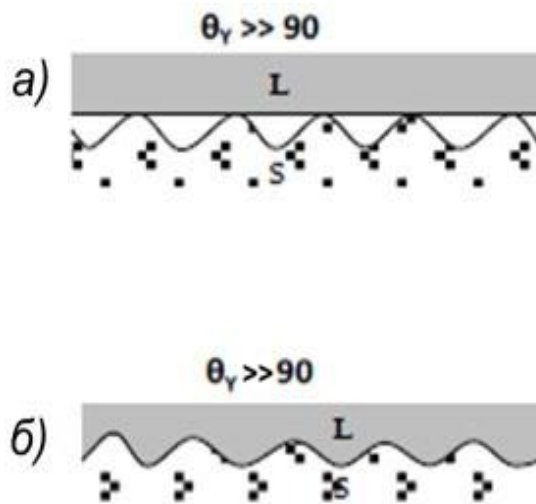


Рис. 1.6. Мікроскопічна конфігурація на границях розділу тверде тіло – рідина: (а) При $\theta_Y \gg 90^\circ$, в мікроскопічному масштабі, рідина контактує з шорсткою поверхнею твердого тіла тільки в деяких точках. Під час охолодження затверділа рідина відділяється самовільно від твердої речовини; (б) Для значень $\theta_Y \ll 90^\circ$ [84].

У системах з хорошим змочуванням ($\theta_Y \ll 90^\circ$) і при значеннях θ_Y , які близькі до 90° тісний контакт буде існувати в кожній точці підкладки (рис. 1.6б).

Рівноважний крайовий кут на гетерогенній поверхні визначають рівнянням Кессі [83]:

$$\cos\theta_c = f_a \cos\theta_a + f_\beta \cos\theta_\beta \quad (1.7)$$

де f_a частка площі поверхні матриці, f_β частка площі поверхні частинок. Це рівняння також може бути застосовано для пористих підкладок, якщо прийняти $\theta_\beta = 180^\circ$.

Характеристика змочування поверхонь рідкими металами та загальна картина росту металічних наноструктур буде також залежати від електронної спорідненості підкладки і речовини, що наноситься. Наприклад для Au та Si(111) електронна спорідненість складає 2.309 eV і 1.385 eV [85] відповідно, що може вказувати на низьку змочуваність золота на поверхні монокристала кремнію, це також підтверджується авторами в роботі [75]. Значення електронної спорідненості для кремнію, золота, срібла та міді представлені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2. Електронна спорідненість для кремнію, золота, срібла та міді [85]

Елемент	Si	Au	Ag	Cu
Спорідненість до електрона (eV)	1.385	2.309	1.304	1.235

Порівнюючи данні з таблиць 1.1 та 1.2 можна підтвердити той факт, що для даних типів матеріалів, чим ближче значення електронної спорідненості підкладки до електронної спорідненості речовини, яка наноситься, тим краще буде значення змочуваності для даних структур.

Вплив термічного відпалу на формування поверхневих наноструктур. На даний час розвиток сучасних технологій висуває жорсткі вимоги до комплексу характеристик тонкоплівкових структур, а саме стабільність їх складу та структури при довготривалому зберіганні і в процесі експлуатації. В більшості випадків тонкі плівки являють собою сильно не рівноважні системи, тобто термодинамічний потенціал Гіббса в таких системах близький до нуля. Тому в таких системах з часом відбуваються процеси масопереносу, які змінюють структуру та фізичні властивості осаджуваної речовини. Для формування поверхневої фази необхідно мати деяку концентрацію чужорідних атомів, тобто цих атомів повинно вистачити для утворення атомів «в фазі» (розділ 1) та термодинамічну рівновагу. Відомо, що на чистій поверхні кремнію в надвисокому вакуумі після відповідної температурної обробки, виникає

кремнієва поверхнева фаза Si(111) 7×7 [86]. При нанесенні моношару Al на поверхню чистої поверхневої фази кремнію при кімнатній температурі, поверхнева фаза Si – Al не утворюється, хоча формування Si – Al фази було б енергетично вигідно ніж зберігання структури Si(111) 7×7 . Такий процес пов'язаний з тим, що перед утворенням нової поверхневої фази потрібно зруйнувати стару, яка має деяку термодинамічну стійкість. Звичайно, вся система буде прагнути до термодинамічної рівноваги шляхом формування фази Si – Al. В реальних умовах для швидкого формування поверхневої фази зразок необхідно нагріти [31].

Тобто, важливу роль в дослідженні морфології моно-, багат шарових структур відіграє термічний відпал. Температурні навантаження відносять до зовнішніх факторів впливу для формування тонкоплівкових структур та напружень на їхній поверхні, адже в загальних випадках відпал відбувається після закінчення процесу осадження тонких плівок. При зміні температури в гетеросистемах виникають значні внутрішні напруги, які пов'язані в основному з неспівпадінням КТР плівки та підкладки. Отже, поверхня тонких плівок може сильно трансформуватися, за рахунок релаксації внутрішніх напруг.

Автори в роботі [35] досліджували вплив термічного відпалу на формування морфології поверхні тонких платинових плівок отриманих при 550 K за допомогою методу іонно – плазмового напилення. Відпал в атмосфері кисню при температурі ~ 873 K призводив до збільшення розміру кристалів та, як наслідок, нерівностей з 10 нм до 200 нм. Значення шорсткості монотонно спадало зі зменшенням товщини осаджуваної речовини. Зменшення впливу термічного відпалу можливо забезпечити за рахунок підвищення температури синтезу даних структур. Для платинових плівок, що отримані при температурі 800 K, термічний відпал, в діапазоні досліджуваних температур, відносно слабо впливав на зміну морфології поверхні на відміну від таких самих плівок отриманих при 550 K [35]. Аналогічне дослідження було проведено у випадку нанесення Al на кремнієві підкладки при кімнатних температурах з використанням методів магнетронного та електронно – променевого напилення

[6]. Дані структури відпалювали до 700 K і в результаті на поверхні спостерігались суттєві напруги стискання, а при подальшому охолодженні отримували напруги розтягу. Релаксація напруг стискання призводила до формування виступів на поверхні при досягненні деякої критичної температури. Для різних методів отримання металічних поверхонь вона варіювалась від 400 K у випадку електронно-променевого та 500 K – магнетронного нанесення. При збільшенні товщини тонких плівок одночасно зростало значення критичної температури. Введення домішок в тонкі металеві покриття дозволяє зменшити розмір кристалів, та під час термічного відпалу домішки можуть відтермінувати процес рекристалізації і тим самим стабілізувати структуру та морфологію тонких плівок [38].

В роботі [87] було теоретично описано вплив термічного відпалу на наноструктуровані поверхні нікелю та його подальшу трансформацію. В першому випадку (рис. 1.7, ліворуч [87]) плівку нікелю товщиною $\sim 15\text{ МШ}$ відпалювали при температурі 460 K з утворенням проміжної фази збагаченого металом силіциду Ni_2Si . Нагрів до деякої критичної температури (850 K) призводив до утворення полікристалічної поверхні дисиліциду нікелю NiSi_2 .

При перевищенні критичної температури відбувається трансформація плівки дисиліциду в острівкові структури. В другому випадку (рис. 1.7, праворуч [87]) розглядалися відносно товсті плівки нікелю ($\sim 150\text{ МШ}$) в якому значення критичної температури підвищувалось до 1000 K при якій також відбувалося формування острівкових наночастинок. Термічний відпал для товстіших плівок призводив до утворення додаткової фази силіциду нікелю при 650 K .

Також, досить цікавим методом отримання поверхневих наноструктур є дифузійне прискорення, його використовують для отримання на поверхні декількох поверхневих фаз з різною концентрацією чужорідних атомів. Цей метод полягає в тому, щоб на поверхню підкладки нанести смугу чужорідних атомів товщиною в декілька атомних шарів із подальшим відпалом.

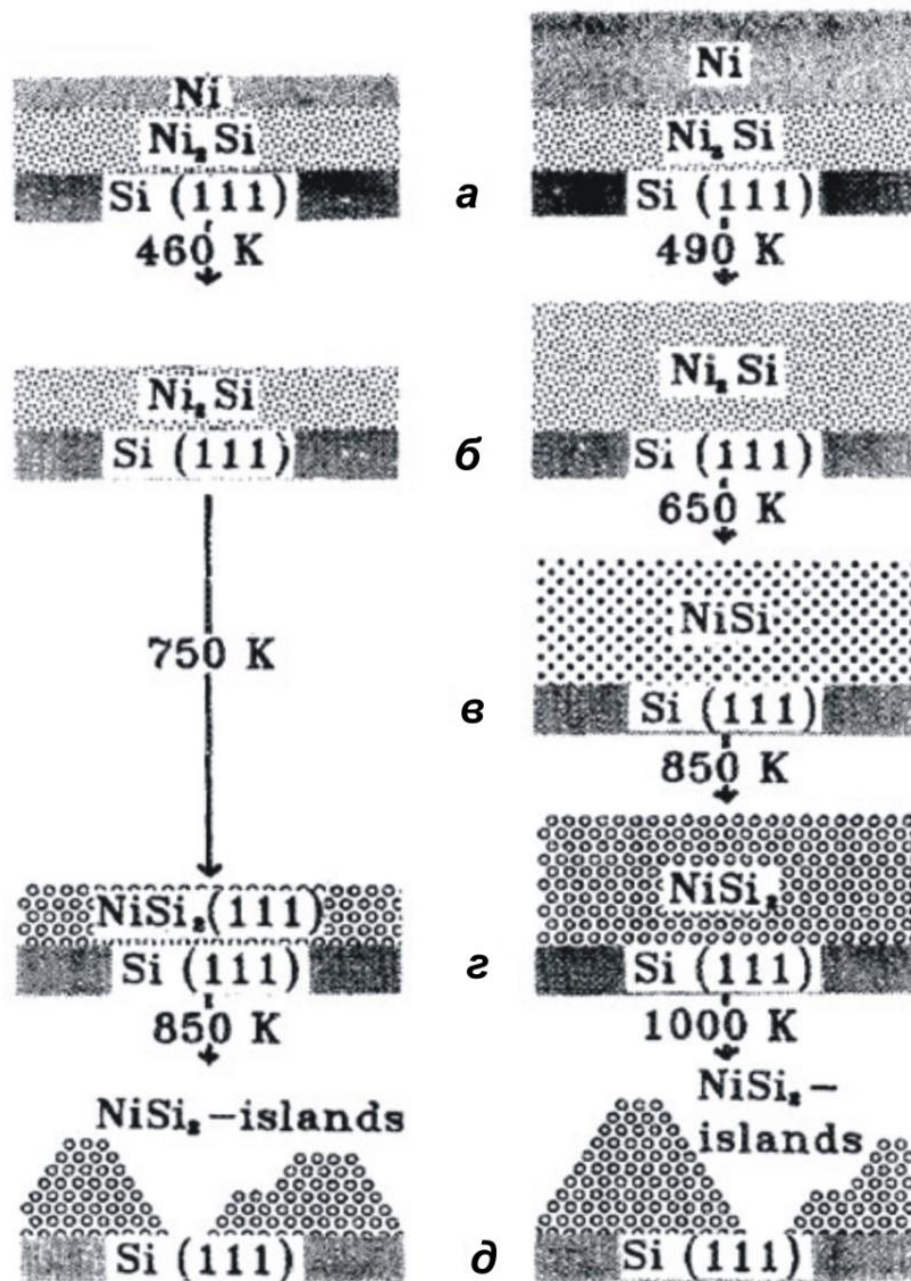


Рис. 1.7. Схематична модель формування силіциду на поверхні кремнію. Зліва - тонка плівка (~ 15 МШ нікелю). Справа - відносно товста плівка (~ 150 МШ нікелю). *а* – при кімнатній температурі, *б* – *д* при вказаних температурах [87].

Як результат, атоми чужорідної речовини будуть дифундувати по поверхні в чисті області підкладки і там де їхня концентрація досягає деякої критичної величини, що необхідна для формування тої чи іншої поверхневої фази [31].

Отже, контролюючи параметри температурного відпалу перед нанесенням та після нього, можливо отримувати структури з заданими характеристиками.

1.1.4 Електронні властивості

Авторами роботи [88] досліджена площинна дисперсія електронних станів квантових ям (СКЯ) в епітаксійних плівках Ag (111), вирощених на Si (001) і на Si (111). Дослідження проводились методом фотоелектронної спектроскопії з кутовим дозволом (ARPES).

s і p валентні електрони срібла в плівці просторово обмежені і квантуються уздовж нормалі до плівки Ag (111). Для об'ємного металу Ag (111) $E(k_{||})$ є ізотропною, однак розміри дисперсії стають значними у разі участі в гібридизації 4d станів [89, 90]. Як встановив Müller et al. [91], $m_{||}^*$ sp зони збільшується з E_v , (суцільна лінія рис. 1.8). Зміна площинної дисперсії може бути викликана поперечною деформацією плівки, яка обумовлена ґратковою невідповідністю інтерфейсу і плівки [92]. Цей ефект деформації був отриманий теоретично. Однак, це не пояснює результатів для СКЯ в Ag/Si (001) і Ag/Si (111), які суттєво відрізняються від об'ємного Ag.

При дослідженні шарів Ag на поверхні V (100) Valla et al. [93] спостерігали велику розбіжність Ag sp зонної дисперсії з об'ємною поведінкою. Valla et al. припустили сильну гібридизацію між двома електронними станами. Гібридизація з електронними станами підкладки може викликати незвичайні дисперсії СКЯ, які спостерігаються в Ag/Si (001) і Ag/Si (111). Однак, не зовсім зрозуміло, як гібридизація може впливати на площинну зонну дисперсію плівки товщиною в 14-16 МШ при відомих величинах екранування всередині металу [94, 95]. Правильний теоретичний опис вимагав знання зонної структури плівок Ag на підкладках монокристалічного кремнію.

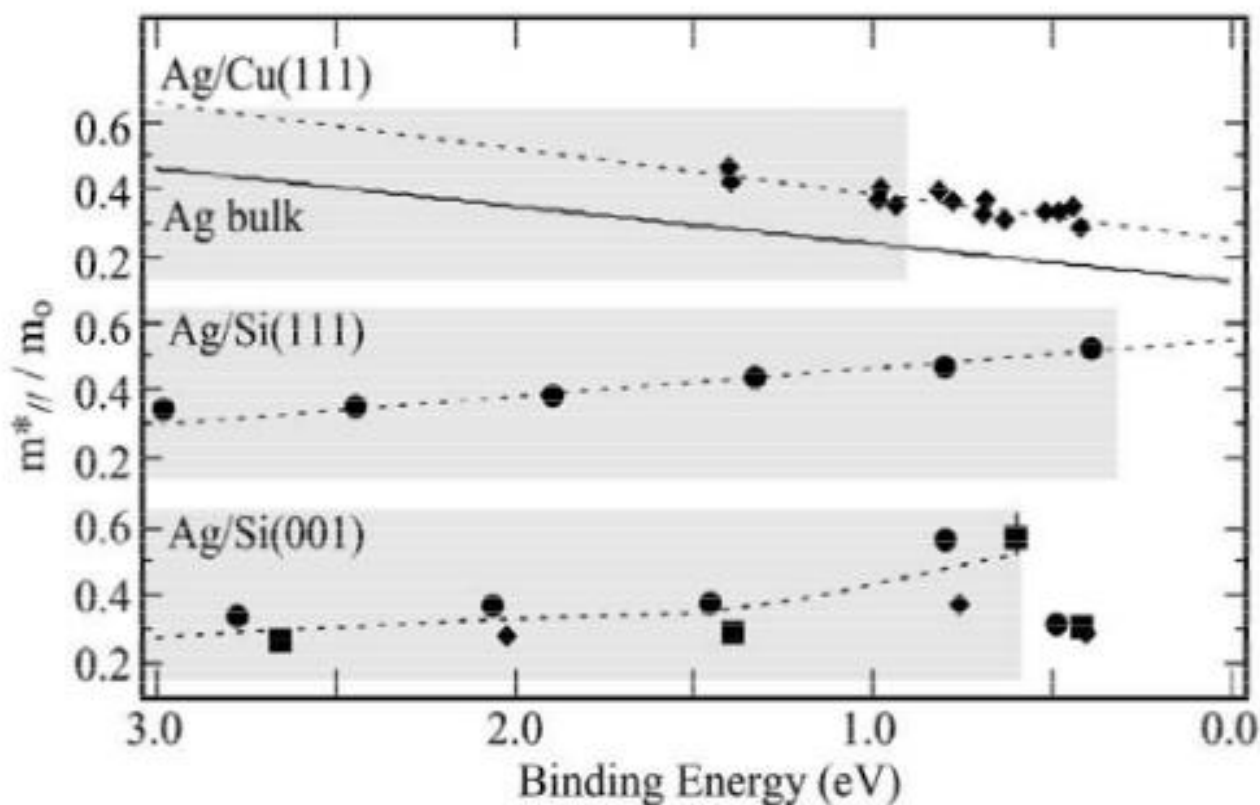


Рис. 1.8. Співвідношення (площинної) ефективної маси $m_{||}^*$ до маси вільного електрона m_0 , як функції енергії зв'язку СКЯ при $k_{||} = 0$ для плівки Ag (111) на підкладках Cu (111) [91], Si (111) і Si (001). Дані отримані при $h\nu = 22.7, 10.3$ і 9.3 eV відповідно - \bullet , \blacksquare , \blacklozenge .

Ще одним незвичайним аспектом площинної дисперсії СКЯ є той факт, що СКЯ з $n = 2$ в Ag / Si (001) має розщеплення на дві підзони зі значною дисперсією (рис. 1.9). Подібні розщеплення з меншою ймовірністю спостерігаються для великих квантових чисел, наприклад $n = 3$ [96, 97]. Можна припустити, що розщеплення може бути викликано вкладками різних частин плівки срібла, які мають різну товщину. Однак, це пояснення теж не виправдалось, так як було показано, що плівки срібла однорідні з варіацією висоти в ± 1 або 2 МШ і очікуване енергетичне розщеплення при таких варіаціях висоти набагато менше, ніж спостерігається [98, 99].

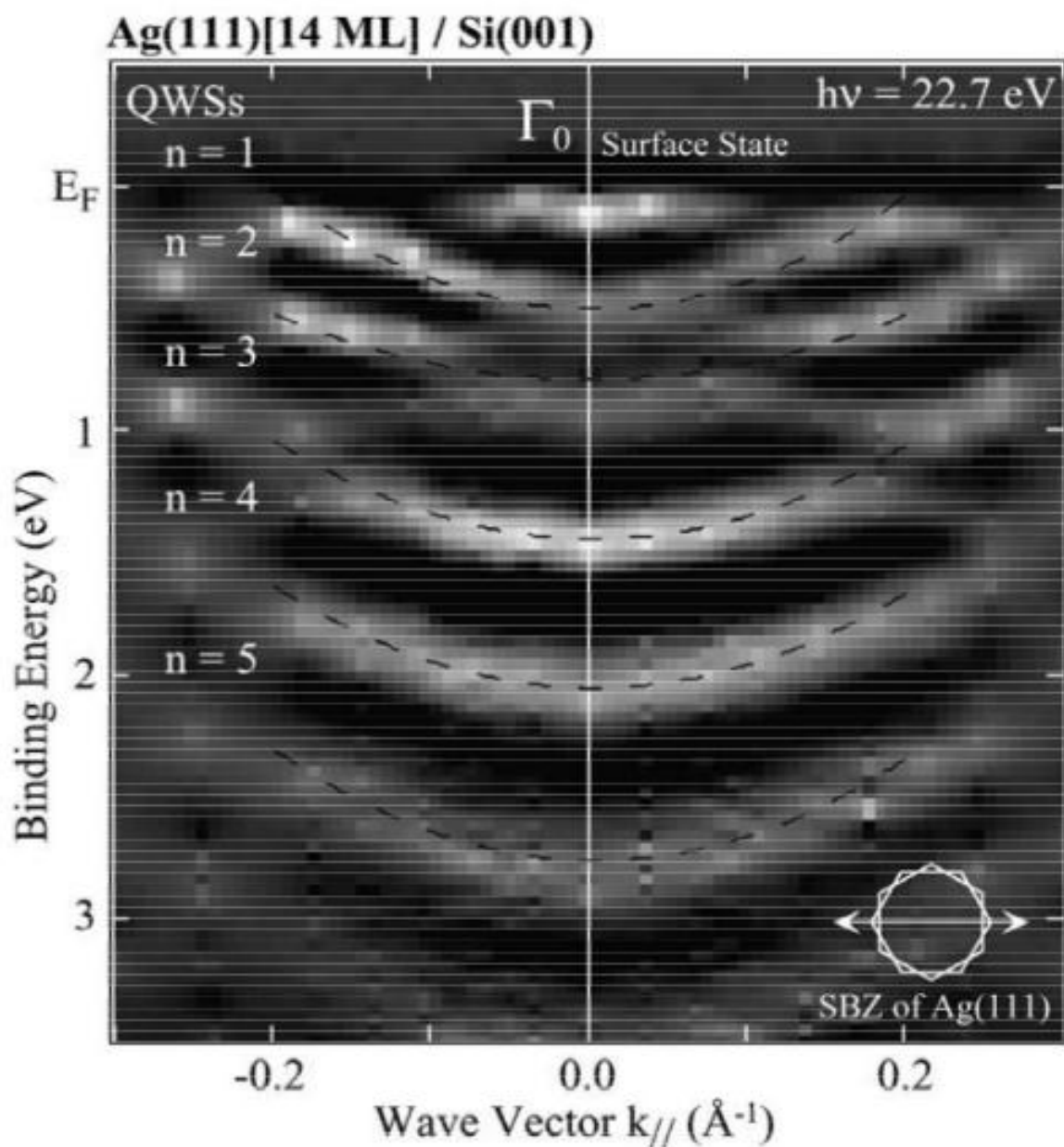


Рис. 1.9. Діаграма $E_B - k_{||}$ для тонкої плівки Ag (111) товщиною 14 МШ на підкладці Si (001) уздовж осі $[10\bar{1}]$ підкладки, отримана при $h\nu = 22.7 \text{ eV}$ [88].

Поверхневі стани Шоклі. Поверхневі електронні стани Шоклі на епітаксійних плівках срібла, отриманих поверхні Si (111) 7×7 , досліджені в роботі G. Neuhold [100]. Плівки були отримані двокроковим методом [12]. Метод ДПЕ показав, що до відпалу спостерігалися тільки розмиті плями, а

після - чітко виражені гексагони (рис. 1.10). Якщо шар срібла розглядати як квантову яму з валентними електронами, хвильові вектора стаціонарних станів в ямі мають значення, які описуються рівнянням $k_z = (n\pi/Na) + C$, де a — ширина атомного шару, N — число атомних шарів у металевій плівці, n — головне квантове число. Поправка C виникає через кінцеві висоти стінок, які формують яму. Ця величина може бути знайдена теоретично і змінюватися в деякому енергетичному діапазоні дуже незначно [101, 102]. Тому дане рівняння описує умову квантування значень k , які в силу монотонності зонної структури призводять до дискретних рівнів енергії, які вперше спостерігалися у фотоелектронній спектроскопії Wachs et al. [103].

У забороненій зоні вздовж напрямку Γ -L (заштрихована область знизу рис. 1.10) існують поверхневі стани Шоклі, які дають пік близько E_F на спектрі Ag / ВОПГ на рис. 1.10. Його енергія - 50 меВ нижче E_F при температурі 130 К [104]. Примітно, що пік відсутній в спектрі системи Ag (111)/Si (111) 7×7 , отриманої подібним чином. Була проведена експериментальна оцінка залежності енергії поверхневих станів від величини роботи виходу.

Вплив країв зон на енергію поверхневих станів, окрім іншого (деформація, різна товщина тощо), представляє пряме пояснення зсуву поверхневого стану в Ag/Si (111) 7×7 .

Група дослідників на чолі з С.-S. Jiang [105] методом СТС вивчала тонкі плівки Ag, вирощені на підкладці GaAs (110) і отримані двокроковим методом [12]. Метод СТС дозволяє вивчити незайняті електронні стани на поверхні плівок, які знаходяться вище рівня Фермі, на відміну від методу фотоелектронної спектроскопії, в якому діапазон енергій обмежувався рівнем Фермі. СТС спектри, що відображають залежність $(dI/dV)/(I/V)_{\text{середнє}}$ від напруги V , зображені на рис. 1.11.

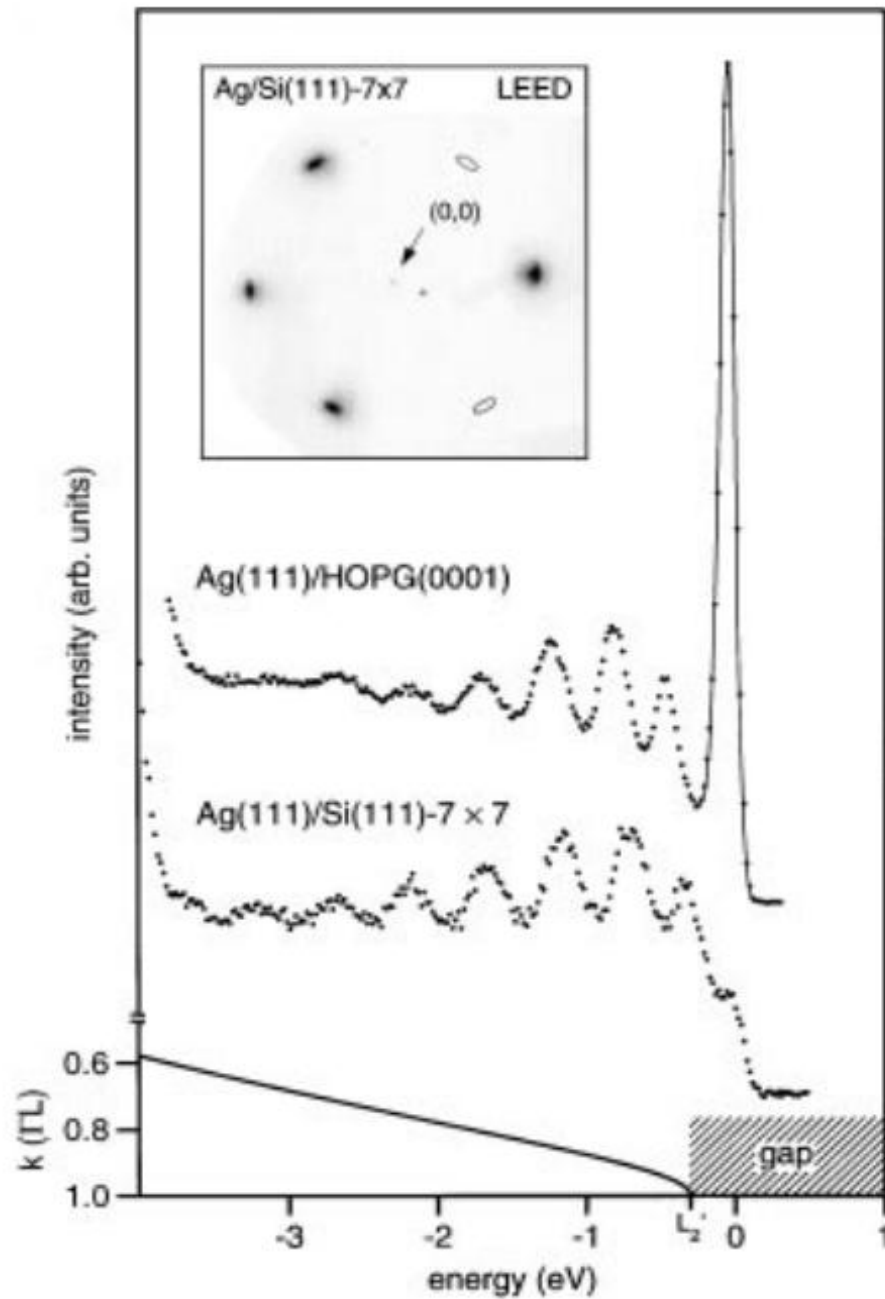


Рис. 1.10. Порівняння фотоелектронних спектрів, отриманих при енергії фотонів збудження 47 еВ і емісії по нормалі до Ag (111) товщиною ~ 50 Å на високоорієнтованому піролітичному графіті (ВОПГ) і на Si (111)7 \times 7. Вставка на рисунку демонструє ДПЕ від плівки Ag (111) на Si (111)7 \times 7 [106].

Всі спектри мають три значних піки щільності станів. Два з них пов'язані з зайнятими (V негативне) електронними станами і один - з незайнятим (V позитивне) станом. Піки, які спостерігаються нижче E_F , тобто пов'язані з зайнятими станами, змінюються при зміні товщини плівки, хоча пік вільного електронного стану не реагував на товщину плівки. Зайняті стани можуть бути пов'язані з СКЯ, що з'явилися при обмеженні по z плівки Ag, в той час як незайняті стани є поверхневим станом Шоклі (енергетично він займає позицію на рівні ~ 180 меВ).

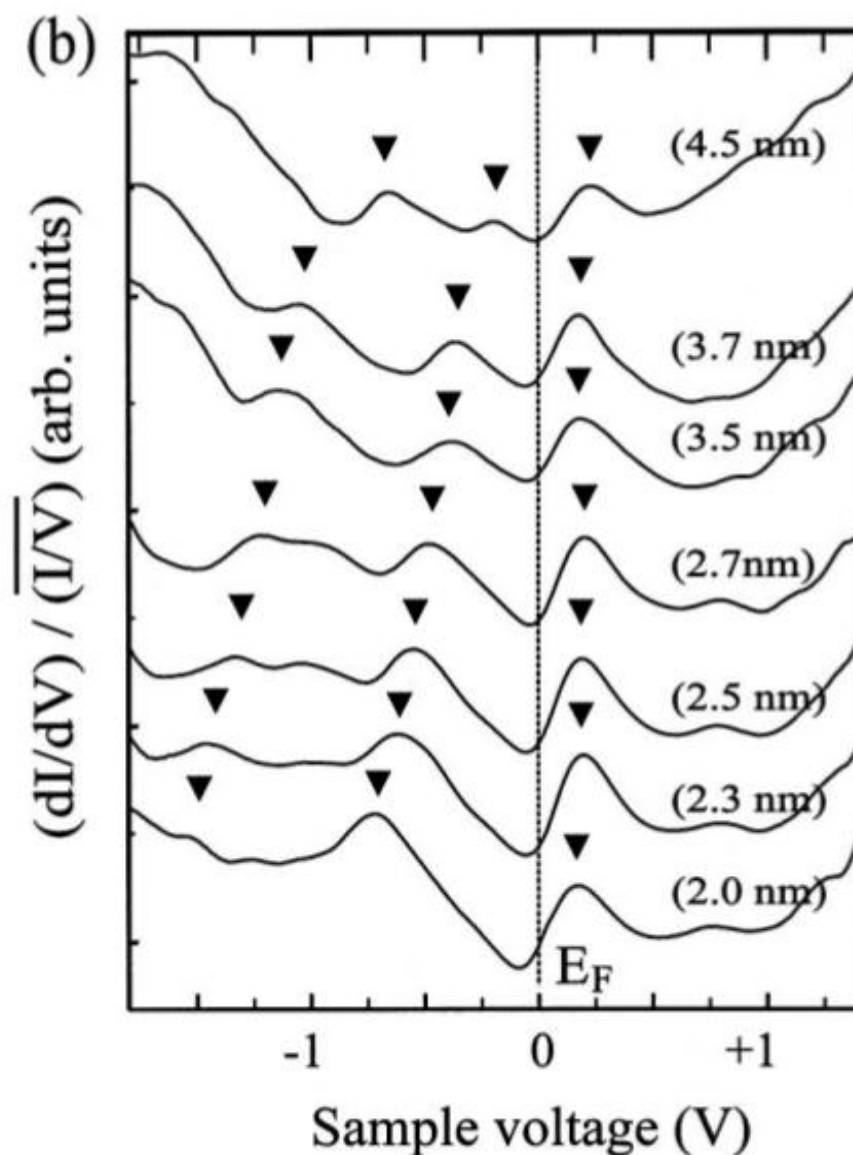


Рис. 1.11. СТС спектри плівок Ag із товщиною 2.0-4.5 нм. Спектри відображають значення $(dI/dV)/(I/V)_{\text{середнє}}$ [105].

Аналіз дозволив отримати дисперсію s-p зони в тонких плівках Ag. А зрештою команда [105] довела, чому не виникали інші незайняті стани для СКЯ. s-p зона електронів ГЦК Ag має широку заборонену зону 4.2 eВ вздовж напрямку Γ -L близько точки L [107]. Через гібридизацію передбачається, що E_0 зсувається вниз, а m^* стає все більше при зменшенні товщини. Однак в експерименті спостерігалися зворотні залежності від товщини. Тому було виключено з розгляду гібридизацію поверхневих станів, як причину спостережуваного зсуву поверхневих станів плівок Ag (111).

К. Sawa і ін. розглядали зміну в електронній структурі плівок Ag, викликану напругою [108]. Постійна ґратки для Ag на 25% менше, ніж для Si. Розрахунок з допомогою емпіричного псевдопотенціального методу (ЕПМ) продемонстрував, що площинна деформація розтягування зрушує E_0 вгору на поверхні плівки Ag (111) [108].

Дійсно, при збільшенні товщини плівки напруга невідповідності поступово слабшає в гетероепітаксійних системах [109]. З цієї точки зору можна припустити, що E_0 зсувається вгору, так як товщина плівки Ag зменшується, оскільки зменшення товщини збільшує площинну деформацію розтягування. Таке пояснення узгоджується з результатами дослідження за допомогою фотоелектронної спектроскопії та залежить від температури зсуву на поверхнях об'ємного Ag (111) [104]. При дослідженні методом фотоелектронної спектроскопії спостерігається зрушення вгору E_0 під час підвищення температури. Такий же ефект спостерігається і за рахунок напруги.

Квазіперіодичні суперструктури срібла на монокристалічних поверхнях. Зовнішній вигляд суперструктури, яка утворюється плівкою Ag на поверхні GaAs (110), вивчений Ph. Ebert в роботі [110]. Було встановлено, що на плівці утворюються одномірні квазікристали. Вони є квазіперіодичною суперструктурою з самоподібністю. Одновимірною квазіперіодичною структурою спостерігається при формуванні тонких шарів Ag товщиною від 1.5 до 1.7 нм за допомогою двокрокового методу [12]. Всі плівки Ag проявляють одновимірну

модуляцію по висоті, що приводить до появи смуг з борознами 0.05 нм на СТМ знімках (рис. 1.12).

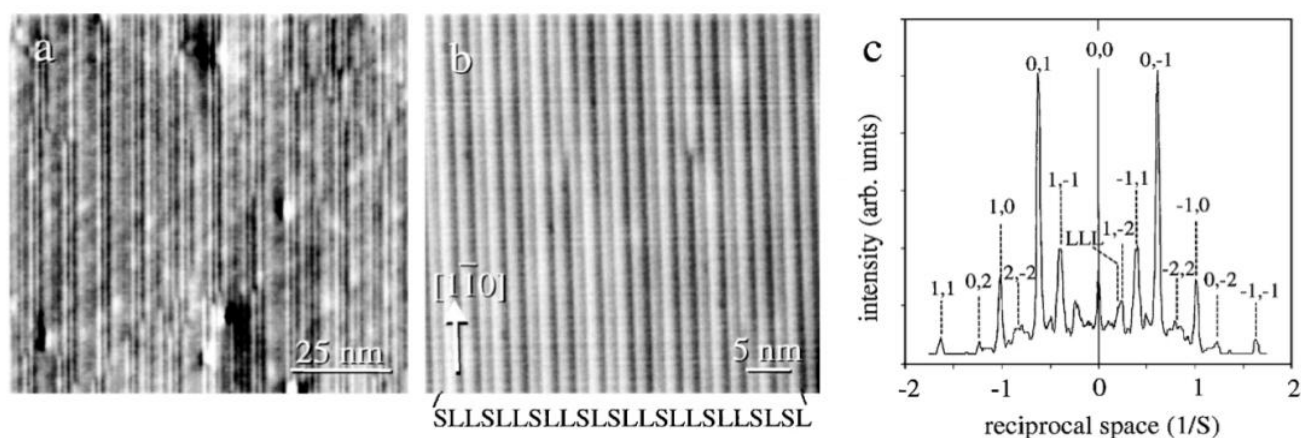


Рис. 1.12. СТМ зображення суперструктури плівки Ag товщиною 1.5 нм [12] на поверхні GaAs (110). Справа показано Фур'є-перетворення [111].

Рис. 1.12 демонструє, що смуги є чіткими, не мають одного і того ж поділу і не формують явної періодичної суперструктури. Можна виділити два різних базових інтервалу поділу з відстанями між смугами близько 1.2 ± 0.2 і 1.7 ± 0.2 нм (рис. 1.12 (b)). Автори позначили їх короткими (S) і довгими (L) ділянками відповідно. На рис. 1.12 (a) показано, що при малих збільшеннях СТМ знімки показують смуги, подібні до тих, що на рис. 1.12 (b). Проте на рис. 1.12 (a) між смугами є значно більші відстані, ніж в разі двох базових смуг. Смуги великих розмірів виникають через додаткові модуляції по висоті, яка перекривається з модуляцією базової висоти, яка призводить до появи ділянок L і S. На рис. 1.12 (c) показано Фур'є-перетворення смуг. Піки в Фур'є-перетворенні добре описані і пронумеровані [111] в базисі з двох базисних елементів, довжини яких співвідносяться між собою за принципом золотого перетину в зворотному просторі. Піки за межами $1/S$ пов'язані з субструктурою смуг і проявляють властивості, які описуються принципом золотого перетину. Завдяки Фур'є-перетворенню, а також просторовим зображенням було виявлено, що відношення довгого інтервалу до короткого в СТМ знімках

становить 1.55 ± 0.15 . Це відношення узгоджується, в рамках похибок, з відношенням двох послідовних членів послідовності Фібоначчі при великих значеннях їх номеру (F_n, F_{n+1} — члени послідовності,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{F_{n+1}}{F_n} = \varphi, \text{ де } \varphi = \frac{1 + \sqrt{5}}{2}$$

рівне 1.618... - золотий перетин). Самоподібність і Фур'є-перетворення не суперечать квазіперіодичному типу порядку.

Смуги формують послідовності з довгих і коротких ділянок. Така послідовність вказана в нижній частині рис. 1.12 (b). Було проаналізовано велику кількість таких послідовностей (з довжинами до 135 ділянок і загальною кількістю ділянок понад 1500, взятих з різних плівок Ag), щоб статистично визначити, яка структурна модель краще всіх узгоджується з експериментальними спостереженнями.

Порівняння з послідовністю Фібоначчі показує, що дані, які спостерігаються експериментально, найкраще узгоджуються з послідовністю золотого перетину Фібоначчі, так як вона має найменшу кількість невідповідних послідовностей. Найкраще спостерігається в експерименті квазіперіодична послідовність золотого перетину з довжиною когерентності приблизно 12.5 нм. Даний висновок узгоджується також з даними ДМЕ, які можуть бути добре зрозумілі за допомогою квазіперіодичного упорядкування золотого перетину. Не можна виключити, що така структура може описуватися за допомогою апроксимуючої послідовності високого порядку. Але апроксимуючі послідовності високого порядку і квазіперіодичні структури відрізняються мало, і розпізнавання на такому рівні знаходиться за межами даної статистичної точності.

Крім дислокацій все ж існують інші дефекти, які відповідальні за обмежену довжину когерентності. Рис. 1.13 показує найбільш частий дефект - фазонний дефект.

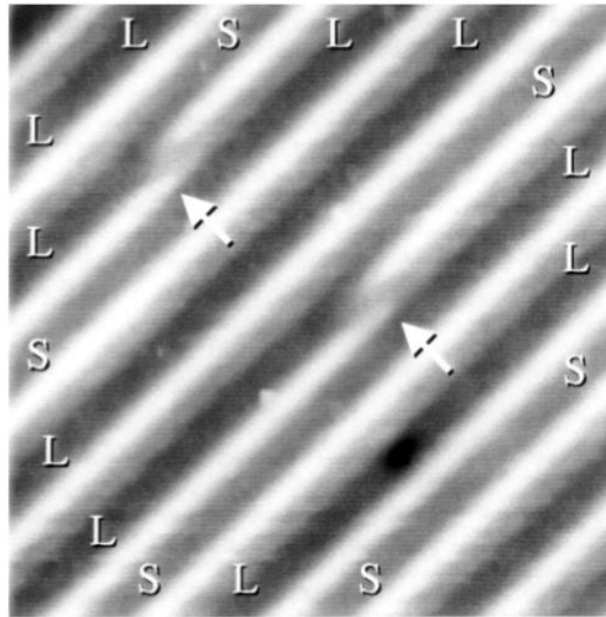


Рис. 1.13. СТМ знімок поверхні плівки Ag з фазонним дефектом.

Велика ступінь неупорядкованості обумовлена фазонними дефектами. Фазонні дефекти за визначенням є локальним зміщенням однієї позиції квазіперіодичної ґратки до іншої сусідньої позиції, порушуючи квазіперіодичну структуру. Поверхневі фазонні дефекти спостерігалися з концентрацією приблизно 10^{12} см^{-2} [111].

Значна частина фазонних дефектів не є однорідно розподіленою по поверхні. Очевидно, що фазонні дефекти виникають близько до ядра дислокації. СТМ знімок вказує, що фазонні дефекти головним чином поширюються вздовж напрямку $[001]$ від дислокаційного ядра. Автори роботи [110] знайшли, що всі порушення смуг за рахунок фазонних дефектів відбуваються в сторону, протилежну дислокаційному ядру. Таким чином, дислокації викликають орієнтовані фазонні дефекти. Появу фазонних дефектів можна пояснити з точки зору зняття напружень, близько розташованих до ядра дислокації, так як фазонні дефекти збільшують розмір міжсмугового інтервалу, що необхідно при включенні додаткової смуги при дислокації. В цьому випадку статичне поле напруг навколо дислокацій є джерелом фазонних дефектів, тоді

як ранні роботи по ікосаедрічним квазікрystalам повідомляли про те, що виникнення фазонної неупорядкованості пов'язано з рухом дислокацій [112, 113].

1.2 Наноструктуровані та 0D – вимірні системи

1.2.1 0D – вимірні системи. Наночастинки складних оксидів та металів

Мінерали і синтетичні сполуки зі структурним типом апатиту утворюють велике сімейство: $A_{10}(XO_4)_6Y_2$ ($A=Ca, Sr, Ba, Pb, Na, Mn, Cd, Fe, K, Li$, рідкоземельні елементи (РЗЕ); $X=P, Si, Ge, As, Cr, N, V, S$; $Y=F, Cl, OH, O, Br, J, CO_3$). Широке поширення в біо- і літосфері поряд з особливостями електронної та кристалічної структури визначають їх безпосередній вплив на різноманітні аспекти технічного, екологічного і біологічного застосування. За умови вирішення ряду наукових і технічних проблем по створенню апатітоподібних матеріалів з необхідними параметрами, їх використання в науці і практиці обіцяє революційні зміни. Матеріали на основі апатітоподібних сполук можуть знайти і вже знаходять своє застосування в обчислювальній техніці, при створенні квантових генераторів, в області комунікаційних засобів, *smart biosensors* та *bioelectronic devices*, в енергетиці, в наномедицині, в нанобіоніці та космічних дослідженнях. Космічним агентством NASA прийнята програма Advanced Life Support (ALS) в рамках якої комплексні дослідження апатітоподібних сполук проводяться з метою використання їх, як джерела ґрунтового фосфору і кисню, для довгострокових космічних місій і поселень на Місяці і Марсі. Сьогодні з упевненістю можна зробити висновок, що в сучасному матеріалознавстві сформувався новий напрям – **апатитознавство**.

Одним з важливих чинників, що впливає на властивості є структурний стан речовини. Становлення методології вивчення властивостей і синтезу апатітоподібних наноструктур призвело до значного прогресу в цій незорій

області. Речовина в нанометровому масштабі набуває нових властивостей в порівнянні як з окремими атомами, так і з масивним твердим тілом. Крім особливих властивостей ізольованих нанокластерів, незвичайні якості речовини виникають при об'єднанні кластерів в наноструктури або при формуванні матричних наносистем. Реальні або потенційні практичні застосування апатитів обумовлені, головним чином, особливостями їх наноструктури. Новизна властивостей нанодисперсних апатитоподібних сполук ставить ці матеріали в ряд найбільш перспективних в створенні широкого кола застосувань.

Наноструктурні матеріали як функціональні суперадсорбенти потенційно значимі для високочутливих методів контролю і очищення навколишнього середовища. Їх аномальна реакційна здатність обумовлена великою кількістю обірваних хімічних зв'язків і високою питомою поверхнею, що досягає декількох сотень квадратних метрів на грам. Така структура створюється в матеріалах з великою позитивною (нанопорошки) і негативною кривизною поверхні (нано- та мезопористі системи). У цьому ряді матеріалів апатитоподібні наносистеми займають одну з провідних позицій, так як мають широкий спектр адсорбційних властивостей, поглинаючи як легкі елементи (Н, О, С), так і важкі метали (Sr, Pb, трансуранові елементи).

Зародкоутворення. У ряді робіт, зокрема, в [115], досліджено кінетику росту кристалу Са-ГАП. Ступінчасті швидкості росту Са-ГАП в фізіологічних умовах, як функції висоти сходинки, просторового її розміщення і локального пересичення розчину, вимірювалися за допомогою МАС. Показано, що характер росту не залежить від дифузії і дегідратації, а лише від інкорпорації фрагмента на передній стороні сходинки. Кінетичний коефіцієнт нарощування сходинки виявився того ж порядку, що і для макромолекулярних вірусів і білкових кристалів, і був на кілька порядків менше, ніж у випадку неорганічних іонних кристалів. На цій підставі запропоновано, що «одиниця росту» кристала Са-ГАП є кластер, а не іонний асоціат. Передбачається [116], що швидкість зародкоутворення є функцією середньої іонної активності, а поперечна швидкість росту зародків керується концентрацією іонів кальцію. Прийнято

також в розрахунок порівняно повільне формування функціональних груп ОН з молекул води, захоплених поверхнею кристала. Використовуючи частоту дифузних стрибків, що здійснюються іонами кальцію, отримано теоретичне значення швидкості процесу рівне $1.6 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$.

Гетерогенне зародкоутворення фосфату кальцію в моношарі псевдофізіологічного розчину досліджено МАС. Наночастинки фосфату кальцію діаметром 5-10 нм формувалися вже на початковій стадії зародкоутворення (менше 3 годин) [117]. Після цієї стадії, поверхня покрилася зародками фосфату кальцію діаметром 20-30 нм. Інтерпретація даних по осадженню Са-ГАП в "мокрому" синтезі ускладнена відсутністю класичного підходу до опису зародкоутворення. Запропоновано механізм формування частинок, що включає агрегацію ядер і керований надлишком поверхневої енергії, що врівноважує сили відштовхування між частинками [118]. Сукупність агломератів формує перемички, а ріст в окремих частинках триває завдяки силам відштовхування.

Деякі нові аспекти поверхневого зародкоутворення, виявлені при зростанні і розчиненні Са-ФАП і Са-ГАП [119], привели до перегляду механізму цих процесів і формулюванню нової концепції, що використовує концентрації іонів кальцію замість середніх іонних активностей. Коефіцієнт обмеження поверхневого росту і розчинення Са-ФАП і Са-ГАП імовірно пов'язаний з тим, що іони кальцію здійснюють дифузний стрибок при одночасній частковій дегідратації. Для таких процесів експериментальні значення $v_{in}=10^5 \text{ c}^{-1}$, що узгоджується з теоретичними, крім випадку росту ФАП при рН 5.0, для пояснення якого запропонований моонуклеарний механізм в напрямку мінорної осі і багатоядерний в напрямку головної осі.

В роботі [120] описано синтез аморфного поліфосфату кальцію і вивчено зміни його молекулярного складу в ході дегідратації. Показано, що при нагріванні речовина спочатку гідролізує під впливом утримованої в ньому води з утворенням кислих моно- і дифосфатів кальцію, які при більш високій температурі знову перетворюються в поліфосфат.

Синтез аморфного поліфосфату кальцію здійснювався шляхом зливання 10% -их водних розчинів високомолекулярного поліфосфата натрію $(\text{NaPO}_3)_n$ і хлориду кальцію. Розчин $(\text{NaPO}_3)_n$ повільно при інтенсивному перемішуванні додавали до розчину CaCl_2 , кількість якого в 2 рази перевищувала рівень, необхідний для заміни іонів Na^+ на Ca^{2+} . Осад білого кольору промивали холодною водою. Метод ЯМР ^{31}P показав, що свіжоотриманий, ще не відмитий від хлоридів осад по молекулярному складу мало відрізняється від поліфосфату натрію, використаного для синтезу - в ньому немає циклічних фосфатів, зате присутня невелика кількість моно- і дифосфатів. В ході відмивання від хлоридів склад осаду не зазнає змін, незважаючи на достатню тривалість процесу.

Відмита від хлоридів речовина при кімнатній температурі поступово, протягом 100-120 год., розшаровується з утворенням прозорого гелю і шару рідини над ним. Розшарування відбувається внаслідок виділення надлишкової води, залученої в ході осадження. Процес сушіння супроводжується зміною молекулярного складу, що виражається в збільшенні в гелі вмісту низькомолекулярних форм. В ході дегідратації гель стає все більш в'язким і з часом твердне. Будучи висušеним він зовні нагадує скло, проте дуже крихкий і може бути легко растертий у порошок.

Осадження Са-ГАП з водного розчину - це масова кристалізація з утворенням безлічі дрібних кристалів в результаті хімічної реакції між фосфат-іонами та іонами кальцію. Са-ГАП є найменш розчинною при $\text{pH} > 4$ серед чотирьох модифікацій кальційфосфатних солей (Са-ГАП, ОКФ, брушит і монетит). Механізм зародження і росту кристалів Са-ГАП залишається предметом численних експериментальних і теоретичних досліджень з огляду на велику зацікавленість у створенні ефективних біоімплантатів, а також штучної кісткової тканини.

Частинки-плівки-покриття. Порожні частинки Са-ГАП можна приготувати піролізом аерозолю розчину $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{) H}_2\text{PO}_4$, при впливі ультрависокочастотного електромагнітного випромінювання [121]. Утворені

частинки необхідно відпалювати. Виявлено, що нагрів при 1050 °С призводить до росту кристалітів на поверхні частинок. Для полікристалічних частинок розмір кристалітів контролюється як функція від часу відпалу.

В роботі [122] запропонований метод синтезу сферичних частинок фосфату кальцію в процесі старіння розчину, що містить CaSO_4 , NaH_2PO_4 , сечовину (1 моль/дм³) і сурфактант при 80 і 100 °С. Розмір і форма частинок, що утворюються, залежать від концентрації реагентів і температури. Сферичні частинки Са-ГАП осаджувалися тільки у вузькій області концентрації реагентів, наприклад, при $[\text{CaSO}_4]=2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ і $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]=7.9 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ при 100 °С і протягом 3 год. представляли собою агломерати малих частинок, склад яких належав до В-типу карбонатного Са-ГАП, в якому PO_4^{3-} -іони заміщені 4.8 ваг. % CO_3^{2-} -іонами. Результати елементного аналізу і ТГ дозволили записати формулу частинки як $\text{Ca}_{8.5}\text{Na}_{1.5}(\text{PO}_4)_{5.4}(\text{CO}_3)_{0.8}(\text{OH})_{0.7} \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$. Текстура і кристалічність сферичних частинок Са-ГАП зберігалися до 1000 °С. Виявилося, що частинки проявляють здатність до вибіркової адсорбції молекул H_2O , що зростає після відпалу зразків на повітрі.

У разі сферичних частинок апатиту, приготованих методом гомогенного осадження в присутності 5 мас. % йонів магнію, іонно-обмінний тест на токсичні іони (Pb^{2+} , Cd^{2+} та Ni^{2+}) показав, що порошки апатиту, які містять іони магнію, мали кращу здатність до виведення токсинів, ніж порошки апатиту, вільного від магнію [123]. Кількість заміщуючих іонів в магнійвмісних порошках апатиту зменшується в наступному порядку: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

Приготування порошку Са-ГАП за методикою із застосуванням ультразвуку [124] надає можливість управління мікроструктурою і характеристиками пор Са-ГАП [125]. Зразки приготовані з використанням різних вихідних порошків і спікання при різних температурах і постійному тиску. Об'єм і розподіл пор за розміром істотно залежать від температури спікання і морфології вихідних порошків Са-ГАП. Фракція відкритої пористості вусоподібного порошку, що спікається при 900 і 1000 °С складала

100% і 96% відповідно. Діаметр і об'єм пор при приготуванні Са-ГАП з вусоподібного порошку були більшими в порівнянні зі сферичними і стержнеподібними порошками.

Можливість отримання Са-ГАП "вусів", витягнутих уздовж кристалографічної осі *c*, гідротермальним методом з використанням лимонної кислоти показана в роботі [126]. Вихідні розчини з двома різними концентраціями компонентів 1.7 і 4.4 ваг. %, стехіометрія яких відповідала складу Са-ГАП, приготовані методом осадження і перетворені в робочий розчин додаванням необхідного для розчинення осаду Са-ГАП кількості лимонної кислоти. Розчини об'ємом 1.0 дм³ нагрівалися в автоклаві при температурах від 180 до 220 °С протягом 0, 1, 2, 3, 5 і 10 год. Вихід кристалічної фази продуктів, згідно з даними порошкової рентгенівської дифракції, визначався концентрацією реагуючих компонентів в розчині, температури і тривалості нагріву. Утворені вуса Са-ГАП мали довжину від 10 до 30 мкм і діаметр ~ 0.5 мкм.

Плазмове напилення суспензії (ПНС) порошку Са-ГАП описано в роботі [127]. Суть ПНС полягає в тому, щоб отримувати щільні порошки сферичних частинок з суспензії дрібних (<10 мкм) або навіть ультрадрібних (<100 нм) порошків. Попередник ПНС є атомізованим в плазмі газом. Рідинне випаровування, ущільнення і спікання відбувається в процесі плазмової термообробки.

Осадження Са-ГАП в процесі мікрохвильового нагріву Са/цитрат / фосфат розчинів представлено в роботі [128]. Отримано кальційдефіцитні нанорозмірні (<100 нм) частинки ГАП з голчастою морфологією. Хімічні та морфологічні характеристики Са-ГАП не змінюються в часі і подібні до тих, які були отримані при мікрохвильовому нагріванні Са/цитрат/фосфат розчину. При цьому стійкі стани досягнуті швидше, ніж при осадженні Са-ГАП в реакторі зі стандартним нагріванням.

Двовимірно-кристалічний Са-ГАП. До теперішнього часу розроблені різноманітні способи синтезу Са-ГАП з різною формою і розміром кристалів.

Однак можливості синтезу нових форм виявилися не вичерпаними: методом швидкісного змішування розчинів реагентів в певних температурних і гідродинамічних умовах отримано Са-ГАП у двовимірно-кристалічній формі [129].

Частинки відібрані з реактора через різний час t після подачі кислоти і піддані сублімаційному сушінню. Оскільки РФА виявився неінформативним, подальше дослідження частинок проводили за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії. Виявилося, що при $t=10^4$ с всі частинки є нанопластинами і мають кристалічну ґратку Са-ГАП. Електронограма кожної окремої наночастинки є точковою, а агрегати таких частинок дають дифузійну з двома широкими кільцями картину електронної дифракції.

Згідно з даними аналізу, фаза після сушки на повітрі при температурі 293 К до постійної маси мала склад $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Оборотно її зневоднення відбувається при 400 К. Причому молекули води не входять в кристалічну решітку Са-ГАП і хемосорбовані нанопластинами. Завдяки товщині наночастинок, що дорівнює 1-3 параметрам комірки, синтезовану речовину можна назвати двовимірно-кристалічним псевдокристалогідратом зі структурою Са-ГАП або ДГАП.

Отримані дані дозволяють припустити, що фосфати кальцію можуть перебувати в граничному двовимірно-кристалічному стані, при якому всі кристали мають товщину $h=b$ при $l \gg b$.

Отриманий ДГАП ($b = 0.82$ нм) не перебував в такому стані внаслідок злипання нанопластин гранями основ. Роль злипання підтверджує виявлена в спеціальних дослідках залежність властивостей ОКФ і ДГАП від присутності колагену в реакторі. Встановлено, що якщо тропоколаген ($M=5 \cdot 10^3$) ввести в реактор разом з розчином $\text{Ca}(\text{OH})_2$, то за кількістю колагену, який пішов з твердою фазою коли її вилучили з реактора, можна визначити питому поверхню нанопластин. В умовах дослідів при $t = 40$ с питома поверхня виявилася рівною 900 ± 50 м²/г і близькою до поверхні 920 ± 20 м²/г, розрахованої з припущення, що у всіх нанопластин, розподілених за розміром, товщина

однакова і $h = b$. Це означає, що ОКФ негайно після утворення знаходився в граничному двовимірно-кристалічному стані, який стабілізувався колагеном.

За результатами дослідження розроблено технологію синтезу ДГАП, який виявився високоефективним медичним препаратом, що стимулює остеогенез при імплантації в дефекти кісткової тканини живих організмів.

1.2.2 Наноструктуровані системи. Аморфні металеві сплави

Однією із важливих проблем фізики твердого тіла та матеріалознавства є створення нових матеріалів, серед яких чільне місце займають сплави та сполуки на основі металів з заданими фізичними, електронними та магнітними властивостями. Тому найбільш актуальними залишаються питання розробки загальних підходів, фізичного формалізму і моделей, що дозволяють досліджувати й аналізувати електронну та атомну будову таких нерівноважних металевих систем як аморфні сплави, а також встановлювати взаємозв'язок між електронною будовою та фізичними властивостями таких систем.

Аморфні металеві сплави (АМС) отримано півстоліття назад, але як і раніше вони привертають увагу експериментаторів, дослідженню їх будови та властивостей присвячено велику кількість робіт, зокрема [130-139]. Відсутність дальнього порядку в розташуванні атомів в АМС призводить до змін фізичних властивостей, які важко отримати в твердому тілі з кристалічною структурою. Багато з цих властивостей виявилися важливими для практичного застосування. Так, коефіцієнт електричного опору в залежності від температури для АМС може бути близький до нуля в широкому інтервалі температур. Однак найбільший інтерес викликають магнітні властивості АМС, оскільки деякі АМС з феромагнітних компонент є магнітом'якими матеріалами, характеристики яких кращі, ніж у пермалоїв. При цьому механічна міцність вища, ніж у високотвердих сталей. Спостерігається також слабша залежність магнітних властивостей таких АМС від частоти, що дає можливість

використовувати їх в більш високочастотному діапазоні, де зазвичай застосовуються ферити.

На сьогодні найбільш перспективними для застосування в якості магнітних матеріалів серед аморфних металевих сплавів є сплави на основі заліза [132]. Аморфні Fe-Si-B сплави використовуються в якості основних матеріалів при виготовленні трансформаторів напруги, оскільки дозволяють уникнути великих втрат на перемагнічування. Проте, недоліком аморфних сплавів залишається те, що індукція насичення у них істотно нижче, ніж у 3% кремнійвмісних сталей. Хоча на сьогоднішній день існує багато досліджень, спрямованих на підвищення індукції насичення аморфних сплавів, однак, остаточно мета ще не досягнута. В аморфних Fe-Si-B сплавах підвищення концентрації заліза сприяє збільшенню індукції насичення, проте, це збільшує і втрати в осерді в результаті дестабілізації аморфного стану. Таким чином, особливо важливо для реалізації високих значень індукції насичення з низькими втратами осердя знайти спосіб стабілізації аморфного стану сплавів з високим вмістом заліза. Оскільки кристалізація аморфних сплавів ініціюється на поверхні стрічки, то при пригніченні поверхневої кристалізації, сплав повинен зберігати аморфний стан у всьому об'ємі. Тому дослідження фізико-хімічних властивостей наявних АМС системи Fe-Si-B є необхідним завданням для накопичення експериментального базису з метою спрямованого прогнозування магнітних і поверхневих властивостей аморфних матеріалів.

До теперішнього часу теорія електронної будови неупорядкованих сполук все ще далека від свого завершення незважаючи на досить велику кількість робіт, присвячених дослідженню ряду конкретних речовин згаданого типу. Ця обставина пов'язана насамперед з відсутністю переконливих систематизованих даних про характер міжатомних взаємодій, зарядові та спінові стани атомів, енергетичний розподіл валентних електронів різних симетрій і, в першу чергу, відсутністю настільки універсального підходу як теорема Блоха для речовин з дальнім порядком.

Тому дослідження електронної будови, атомного впорядкування поверхні та змін морфологічних особливостей поверхні аморфних металевих сплавів при термічному відпалі ще довго буде залишатись у фокусі інтересів наукових фахівців різного спрямування.

1.2.3 3D – нанокомпозити

Серед актуальних проблем нанонауки та матеріалознавства є створення нових матеріалів з заданими фізичними та фізико-хімічними властивостями для потреб біомедицини та екології. Одним із способів створення нових матеріалів та управління фізико-хімічними властивостями речовини є синтез нанокомпозитів з окремих наноструктурних компонент. Однак, для цілеспрямованого синтезу таких структур необхідні знання закономірностей формування електронної будови вибраних компонент в залежності від складу, умов синтезу, змін розмірності і топології ключових елементів, зв'язку між особливостями складу і структури сполук і електронною будовою. Становлення методології синтезу та вивчення властивостей різномісцевих нанокомпозитних структур є необхідною умовою наукового пошуку. Крім особливих властивостей ізольованих нанокластерів при об'єднанні кластерів в наноструктури або при формуванні матричних наносистем проявляються непередбачувані властивості.

Наноструктурні матеріали на основі нанодисперсного апатиту кальцію потенційно значимі як функціональні суперадсорбенти для високочутливих методів контролю та очищення навколишнього середовища. Їх аномальна реакційна здатність обумовлена великою кількістю обірваних хімічних зв'язків і високою питомою поверхнею, що досягає декількох сотень квадратних метрів на грам [114]. Такі структури можуть бути отримані в матеріалах з високою позитивною (*нанопорошки*) і негативною кривизною поверхні (*нано- та мезопористі системи*).

В ряду матеріалів для екологічного та біомедичного застосування апатитоподібні наносистеми займають одну з провідних позицій, через широкий спектр адсорбційних властивостей, поглинаючи як легкі елементи (водень, кисень, вуглець), так і важкі метали (стронцій, свинець, трансуранові елементи).

На сьогодні матеріали для заміни кістки на основі нанодисперсного апатиту кальцію, серед інших недоліків, зокрема, швидку розчинність, незадовільні механічні властивості та інш., володіють низькою електричною провідністю для забезпечення провідності нервових сигналів. Тому створення нових композиційних матеріалів для замінників кістки є вимогою часу.

ВИСНОВКИ

Дослідження морфології поверхонь тонких плівок до недавнього часу залишалося в значній мірі описовим внаслідок обмежених можливостей експериментального обладнання, яке використовується. Поява нових технологій отримання зображень за допомогою сканувальної тунельної та атомно-силової мікроскопії, стимулювало велику кількість досліджень в даній області.

«Квантова інженерія» вирощування плівок металів на напівпровідникових підкладках дозволяє отримувати нові форми речовини. Аналіз росту металевих плівок вказує на те, що квантові ефекти відіграють важливу роль у конструюванні атомарно гладеньких металевих шарів.

Проведений аналіз літературних даних показує, що основною причиною деградації тонкопліткових багат шарових структур є високий рівень внутрішньої напруги, що розвивається в тонких металевих плівках в процесі їх нанесення. Виникнення внутрішніх напружень в процесі синтезу плівок обумовлено відмінностями постійних ґраток та коефіцієнтів термічного розширення плівки та підкладки, нерівноважними умовами осадження плівок, а також хімічними і структурними змінами в процесі росту. Показано, що параметри нанесення, такі як температура і атомна структура підкладки, швидкість осадження, внутрішні напруги, фрагментація нанокластерів та характеристика змочування, надзвичайно впливають на формування і подальший ріст металічних поверхонь на монокристалах. Також можна відзначити такі параметри, як час нанесення, відстань від кювети до зразка, тиск в камері, температура розплаву в кюветі, варіювання якими дає можливість отримувати стійкі наноструктури металів на монокристаличних поверхнях.

Значний інтерес викликає бінарна система метал-напівпровідник. Такі системи можуть знайти застосування в оптоелектронних світловипромінювальних пристроях, інфрачервоних детекторах та пристроях

перетворення сонячної енергії та завдяки можливості інжекції спінополяризованих електронів в напівпровідниковий шар, що відкриває нові можливості для пристроїв спінтроники. Таким чином дослідження процесів формування металевих наноструктур на монокристалічних поверхнях напівпровідників є актуальним не тільки з фундаментальної точки зору, оскільки дозволяють отримати інформацію про принципи організації металевих наноструктур, зокрема, металевих однокомпонентних, а також з практичної сторони їх застосування.

На сьогодні, незважаючи на досить велику кількість робіт, теорія електронної будови нанооб'єктів та наноструктурованих сполук все ще далека від свого завершення. Ця обставина пов'язана насамперед з відсутністю переконливих систематизованих даних про характер міжатомних взаємодій, зарядових і спінових станах атомів, енергетичному розподілі валентних електронів різних симетрій і в першу чергу відсутністю настільки універсального підходу як теорема Блоха для речовин з дальнім порядком. Тому, не зважаючи майже на 50-літній період пошуку, на сьогодні до кінця недослідженою областю є наноструктуровані системи, зокрема аморфні металеві сплави. Перспектива застосувань таких речовин безпосередньо пов'язана з дослідженнями їх в нанометровому діапазоні.

Одним із способів створення нових матеріалів та управління фізико-хімічними властивостями речовини є синтез нанокомпозитів із окремих наноструктур. Однак, для цілеспрямованого синтезу таких структур необхідні знання закономірностей формування електронної будови нанорозмірних компонент композитів в залежності від складу, умов синтезу, змін розмірності і топології ключових елементів, зв'язку між особливостями складу і структури сполук і електронною будовою. Становлення методології синтезу та вивчення властивостей різновимірних структур металів та металооксидів обумовлює значний прогрес в цій неозорій області.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЛОКАЛЬНОЇ АТОМНОЇ ТА ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ НАНОСТРУКТУР

Однією з головних проблем, що вирішується фізичними методами є ідентифікація атомної та електронної будови речовини. Накопичення різномірних експериментальних даних дозволяє виявляти закономірності і встановлювати кореляції між різними характеристиками. Дані кожного методу є унікальними, але не дивлячись на досягнуту розробленість ряду методів, процес розвитку, поглиблення і розширення застосувань практично всіх методів триває. Однією з найважливіших проблем залишається оптимальний вибір методу або групи методів з урахуванням їх можливостей. Незалежно від практичної доступності того чи іншого методу постійну цінність представляють принципові можливості методів, їх освоєння має сприяти більш глибокому розумінню та ефективному вирішенню назріваючих проблем.

Використання комплексного підходу при дослідженні наносистем формує багато ракурсів уявлення про досліджувану систему. Комплексний підхід в дослідженнях може вивести на композиції складів з цікавими властивостями, однак метою препаративного пошуку і основою синтезу сполук із заданими складом, просторовою організацією та екстремальними для них властивостями може стати тільки досягнення і оволодіння механізмом ініційованих перетворень. Цілеспрямований синтез нових матеріалів можливий лише за умови глибокого і всебічного дослідження наявних у розпорядженні дослідників сполук, а також емпірично передбачених і синтезованих під час пошуку.

Згадані різноманітні властивості наносистем, як відомо, в значній мірі визначаються їх електронною будовою, внаслідок чого встановлення закономірностей формування електронної структури вже існуючих сполук є

найважливішим етапом в розробці методик отримання нових матеріалів із заданими характеристиками.

Зважаючи на важливість означеної проблеми в даний час мабуть важко вказати на ті методи, які не використовувалися б при дослідженні нанорозмірних чи неупорядкованих сполук і серед них спектральні методи є одними з найбільш ефективних у вивченні електронних властивостей речовин.

На сьогодні теорія електронної будови неупорядкованих сполук все ще далека від свого завершення незважаючи на досить велику кількість робіт, присвячених дослідженню ряду конкретних речовин згаданого типу. Ця обставина пов'язана насамперед з відсутністю переконливих систематизованих даних про характер міжатомних взаємодій, зарядові і спінові стани атомів, енергетичний розподіл валентних електронів різних симетрій і в першу чергу відсутністю настільки універсального підходу як теорема Блоха для речовин з дальнім порядком.

Аналіз літературних даних показує, що не зважаючи на великий науковий і практичний інтерес до наносистем в той же час багато проблем залишаються не вирішеними. Вирішення зазначених проблем актуально і можливо лише за умови використання комплексу методів.

Даний розділ присвячений експериментальним і теоретичним методам дослідження електронної структури і властивостей конденсованих речовин. Аналізуються можливості методів рентгенівської та електронної спектроскопії у вивченні електронних властивостей речовин, способи і прийоми інтерпретації рентгенівських емісійних спектрів. Зважаючи на складність однозначного опису атомної та електронної будови неупорядкованих систем тільки експериментальними методами, розглядаються також обчислювальні методи розрахунку електронної будови і властивостей.

Нами була використана теорія функціонала щільності (ТФЩ). Розглядаються три підходи в рамках теорії функціонала щільності: ЛППВ + ЛО метод, псевдопотенціальний підхід і PAW-метод. Розрахунки проводилися в рамках пакету WIEN, а також методики LMTO. Розглянуто питання, що

стосуються методик дослідження і апаратури, а також наведені умови синтезу зразків та їх характеристики.

2.1 Сканувальна тунельна мікроскопія

Дослідження в області нанотехнологій у багатьох відношеннях визначаються можливостями сучасних аналітичних методів, перш за все зондових. Лідируюча роль в цих дослідженнях, як і раніше відводиться методам, які використовують тунельний мікроскоп.

Основні події в становленні нанотехнологій і розвитку сканувальної тунельної мікроскопії та спектроскопії були такі:

- 1959 рік – Ричард Фейнман визначає атом як носій інформації;
- 1971 рік – створення першої моделі тунельного профілометра (R. Young);
- 1974 рік – Н. Танігуді вводить поняття «нанотехнологія» (0.1-100 нм);
- січень 1979 року - подана перша заявка на патент на СТМ;
- ніч 16 березня 1981 року - отримана перша чітка експоненціальна залежність сили тунельного струму I від відстані між зразком і вістрям s , характерна для тунелювання;
- 1982 рік – створення сканувального тунельного мікроскопа, спостереження атомних сходинок на монокристалі CaIrSn_4 (G.Binning, H.Rohrer); структура 1×2 на поверхні Au (110);
- 1983 рік – СТМ спостереження атомної структури поверхні Si (111) 7×7 (G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel);
- кінець 1983 року - спостереження ланцюжка ДНК на поверхні вуглецевої плівки;
- 1984 рік – створення СОМБП (скануючої оптичної мікроскопії ближнього поля) (D. Pohl, et al., A. Lewis et al.);
- 1986 рік – створення атомно-силового мікроскопа (АСМ) (G. Binning, C. Quate, Ch. Gerber);
- 1986 рік – Г.Біннінгу та Г.Роперу (G. Binning, H. Rohrer) присвоєна Нобелівська премія за створення СТМ;

В кінці 70-х років минулого століття Г. Біннінг і Г. Рорер займалися вивченням надпровідників в лабораторії IBM в Цюріху. Перед ними стояло завдання локального спектроскопічного дослідження плівок. Вихідна ідея полягала не в створенні мікроскопа, а в здійсненні спектроскопічних досліджень ділянок поверхні, розміри яких не перевищують 100 Å. Через деякий час вони зрозуміли, що можуть створити не тільки локальний спектроскопічний зонд, але і отримувати скануванням спектроскопічні й навіть топографічні зображення. Таким чином, відкривалася можливість створення нового типу мікроскопа. За принципом роботи він в основному нагадує профілограф, але скануючи вістря і поверхня не знаходяться в механічному контакті, а розташовуються на відстані в кілька ангстрем, контрольованому за величиною тунельного струму, що протікає між ними.

Винахід скануючого тунельного мікроскопа поклав початок нової ери в експериментальній фізиці. СТМ вимірює тунельний струм, між гострою металевою голкою і провідним зразком, що розділені тонким шаром діелектрика, зазвичай вакуумом. Головний технологічний прорив стався, коли контроль відстані між голкою і зразком досяг пікометрової точності за допомогою п'єзоелектричних перетворювачів. Крім візуалізації топографії поверхні з атомною роздільною здатністю, це дозволило зондувати локальну щільність електронних станів. Голка сканує площину x над зразком завдяки X і Y приводам, в той час як висота контролюється за допомогою Z приводу (рис. 2.1). Прикладаючи напругу зміщення між металевою голкою і зразком, і наближаючи голку на відстань кількох ангстрем, отримуємо тунельний струм. Зворотній зв'язок в електричній схемі служить для того, щоб підтримувати цей струм постійним, підлаштовуючи висоту голки.

Ключом до високої вертикальної роздільної здатності (соті частки ангстрема) є експоненціальна залежність тунельного струму I від відстані голка-зразок d .

$$I \sim e^{-2kd}, \quad \text{де} \quad k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \text{ Å}^{-1},$$

Латеральна роздільна здатність багато в чому залежить від геометрії кінчика та електронних орбіталей скануючої голки, яка обмежує тунельні електрони у вузький канал, надаючи унікальну можливість для візуалізації аж до атомних масштабів. Режим зйомки визначається набором трьох параметрів: відстанню між електродами d (зазвичай 5-10 Å), тунельним струмом I (зазвичай 1-10 нА), і напругою зсуву U (зазвичай 0.01-2 В). Параметри I і U зазвичай підбираються так, щоб тунельний опір $R=U/I$, було в інтервалі $G\Omega$. Важливий момент полягає в тому, що виміряний тунельний струм - це згортка електронної щільності станів голки і зразка. Щоб вивчити властивості зразка, необхідно використовувати вістря з щільністю станів без особливостей і поверхнею Фермі (в ідеалі сферичною). Матеріали, що найбільш часто використовуються для голки - Au, W, Ir и PtIr. В дисертаційній роботі були використані вістря на основі вольфраму.

а) Отримання зображення при постійному струмі. В цьому режимі тунельний струм I підтримується постійним шляхом безперервного підлаштування вертикального положення голки під час сканування через зворотній зв'язок (рис. 2.1, а). Так як тунельний струм інтегрується по всіх станах вище або нижче E_F , аж до енергії, що рівна тунельній напрузі, топографія постійного струму відповідає профілю постійної інтегральної щільності електронних станів. Оскільки голка повторює нерівності поверхні на постійній відстані, швидкість сканування обмежена пропускну здатністю ланцюга зворотного зв'язку, яка зазвичай знаходиться в кілогерцевому діапазоні.

б) Отримання зображення при постійній відстані. В цьому режимі зразок сканує голка, встановлена на фіксованій висоті (рис. 2.1, б). Для ідеальної голки і зразка, модуляція тунельного струму $I(x, y)$ залежить тільки від змін відстані голка-зразок і запис струму, як функції від відстані, буде відображати топографію поверхні. Цей режим дозволяє швидке сканування, але обмежений областю поверхні, де нерівності не перевищують кілька ангстрем, що б уникнути зіткнення голки з великими виступами поверхні.

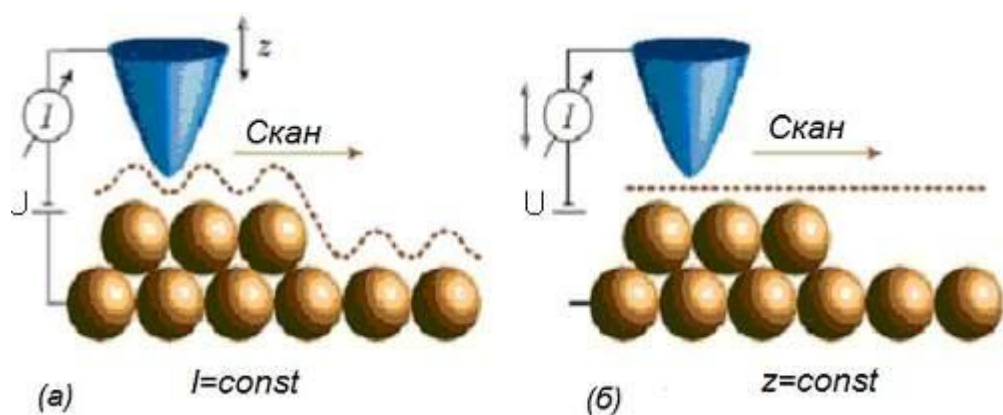


Рис. 2.1. Режими роботи: (а) - постійного струму; (б) - постійної висоти.

В даній роботі дослідження нанорельєфу поверхонь проводилися на тунельному мікроскопі JSPM-4610 (Японія). Робочий вакуум в процесі експерименту був не гірше 10^{-8} Па. Підготовка монокристалічних поверхонь кремнію проводилась за стандартною методикою. Спочатку через пластину пропускався струм ~ 0.2 А протягом 24 годин. Зразок при цьому нагрівався до температури $\sim 250^\circ\text{C}$. Після цього струм через зразок піднімався до 3.0 А і витримувався 30 с, що відповідало температурі зразка близько 950°C . Після охолодження були отримані тунельні знімки поверхонь (111) і (110) - рис 2.2. Всі дослідження на тунельному мікроскопі проводились в режимі постійного струму.

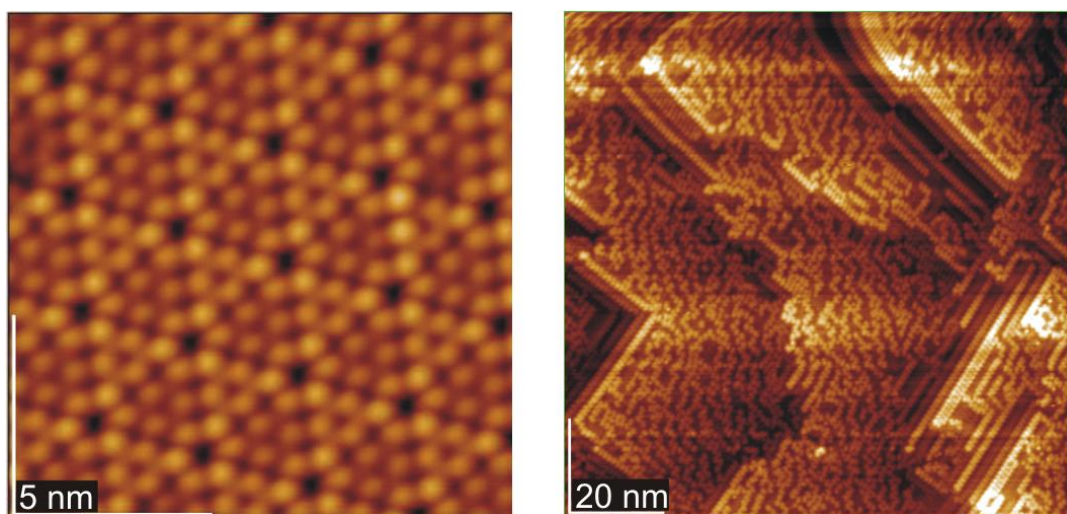


Рис. 2.2. СТМ зображення поверхні монокристала кремнію:
а) Si (111); б) Si (110).

Нанесення металів на препаратіваним таким чином поверхні проводилося методом термічного напилення. Розпилювач був із вольфрамової спіральної кювети з навіскою металу. Відстань від розпилювача до зразка становила ~ 7 см. Отвір розпилювача становив 2 мм. В процесі напилення через вольфрамову спіраль пропускали струм ~ 5.0 А, що відповідало температурі близько 100 градусів вище температури плавлення металу. Час нанесення становив від декількох секунд до хвилин. Середня швидкість нанесення становила ~ 0.5 МШ/с. Нанесення металу на монокристалічну поверхню проходило без підігріву або охолодження зразка.

СТМ та СТС дослідження проводилися при кімнатній температурі, нагріві та охолодженні до температури рідкого азоту.

2.2 Локальна тунельна спектроскопія

Тунельний ефект широко використовується у фізиці твердого тіла для спектроскопії електронних станів. В основі методу лежить залежність тунельного струму від числа станів які утворюють тунельний контакт матеріалах в інтервалі енергій від 0 до 3 еВ, відлік яких ведеться від рівня Фермі E_F . Тунельний мікроскоп дозволяє отримувати ВАХ тунельного контакту зонд-поверхня у будь-якій точці поверхні і, отже, досліджувати локальні електричні властивості зразка. Тунельний струм (рис. 2.3) залежить від числа електронних станів, що утворюють тунельний контакт провідників в інтервалі енергій від рівня Фермі:

$$I \sim \int_{\mu - eU}^{\mu} \rho(E) dE \quad (2.1)$$

Вираз для тунельного струму в наближенні квазінеперервних станів електронів в певній точці r_0 на поверхні зразка з урахуванням щільності електронних станів вістря може бути представлено в наступному вигляді:

$$I(r_0, U) \sim \int_0^{eU} \rho_T(E) \rho_S(r_0, E) D(r_0, E) dE, \quad (2.2)$$

де $D(r_0, E)$ - прозорість бар'єру, $\rho_T(E)$ - щільність електронних станів зонда, $\rho_S(r_0, E)$ - щільність електронних станів зразка в точці r_0 .

Таким чином, тунельний струм являє собою згортку щільності станів зонда і зразка. Однак, як правило, стани зразка домінують в спектрі. У найпростішому випадку прямокутного бар'єру при низьких температурах і в припущенні, що щільність станів поблизу рівня Фермі в металі зонда практично постійна, вираз (2.2) для струму можна записати у вигляді:

$$I(r_0, U) \sim \int_0^{eU} \rho_S(r_0, E) dE.$$

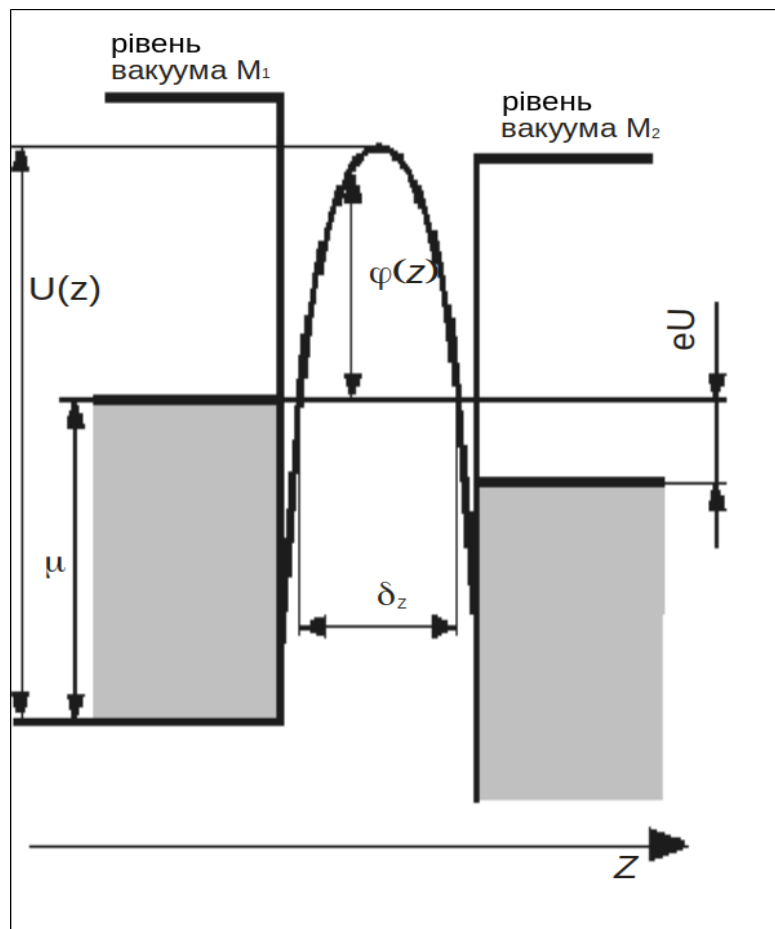


Рис. 2.3. Модель потенційного бар'єру довільної форми в системі метал-діелектрик-метал. Позитивний потенціал прикладений до правого металу.

У цьому випадку залежність тунельного струму від напруги визначається, в основному, щільністю станів в енергетичному спектрі зразка. На практиці

величину $\rho_S(r_0, E)$ оцінюють за величиною похідної тунельного струму по напрузі:

$$\rho_S(eU) \sim \frac{\partial I}{\partial U}.$$

Особливості в щільності станів матеріалу вістря так само відображаються на провідності, але в деяких випадках, наприклад для пари вольфрам - напівпровідник, найбільш цікаві особливості в спектрі об'ємних або поверхневих станів напівпровідника лежать в діапазоні енергій $E_F = 1 - 2$ эВ, де щільність станів вольфраму не має особливостей.

Отже, тунельна вольтамперна характеристика відображає число електронних станів і їх розподіл в енергетичному спектрі електродів, що утворюють тунельний контакт.

Напівпровідникові зразки мають складну структуру енергетичного спектра електронів. Наявність забороненої зони і домішкових рівнів в спектрі напівпровідникових матеріалів робить ВАХ тунельного контакту метал-напівпровідник сильно нелінійною.

Тунельні спектри дозволяють визначити положення країв зони провідності і валентної зони щодо рівня Фермі, а також ідентифікувати спектральні піки, пов'язані з домішковими станами в забороненій зоні напівпровідників.

Локальна тунельна спектроскопія є найбільш складним додатком, що можна реалізувати на СТМ. Щільність електронних станів може бути отримана, якщо записувати тунельний струм $I(U)$ при зміні напруги і зафіксованому вертикальному положенні голки. Якщо позитивна напруга зсуву прикладається до зразка (рис. 2.4), електрони будуть тунелювати в незаповнені стани зразка, в той час як при негативній напрузі зсуву вони будуть тунелювати із зайнятих станів зразка. Хоча інтерпретація спектру може виявитися досить складною, можна показати, що при ідеальних умовах тунельна провідність $dI/dU(U)$ дійсно дає величину локальної густини електронних станів зразка. Цей прямий спосіб інтерпретації експерименту використовується в більшості СТМ / СТС досліджень.

dI/dU спектр може бути отриманий як чисельним диференціюванням кривих $I(U)$, так і за допомогою синхронного підсилювача. Як правило, невелику змінну модулюючу складову $U_{ac}\cos(\omega t)$ накладають на напругу зміщення U , і вимірюють відповідну модуляцію тунельного струму. Розкладаючи тунельний струм в ряд Тейлора,

$$I = I(U) + \left(\frac{dI}{dU}\right)U_{ac}\cos(\omega t) + O(U_{ac}^2),$$

знаходимо, що член при частоті ω пропорційний $dI/dU(U)$. Цей вираз справедливий тільки якщо $U_{ac} \ll U$ і якщо $I(U)$ досить гладка. Для оптимальної роздільної здатності по енергії, U_{ac} не повинна перевищувати кілька сотень μU . Перевагою методики синхронного підсилювача є те, що частота ω може бути обрана за межами частот механічної вібрації або електричного шуму, що істотно підвищує чутливість вимірювань.

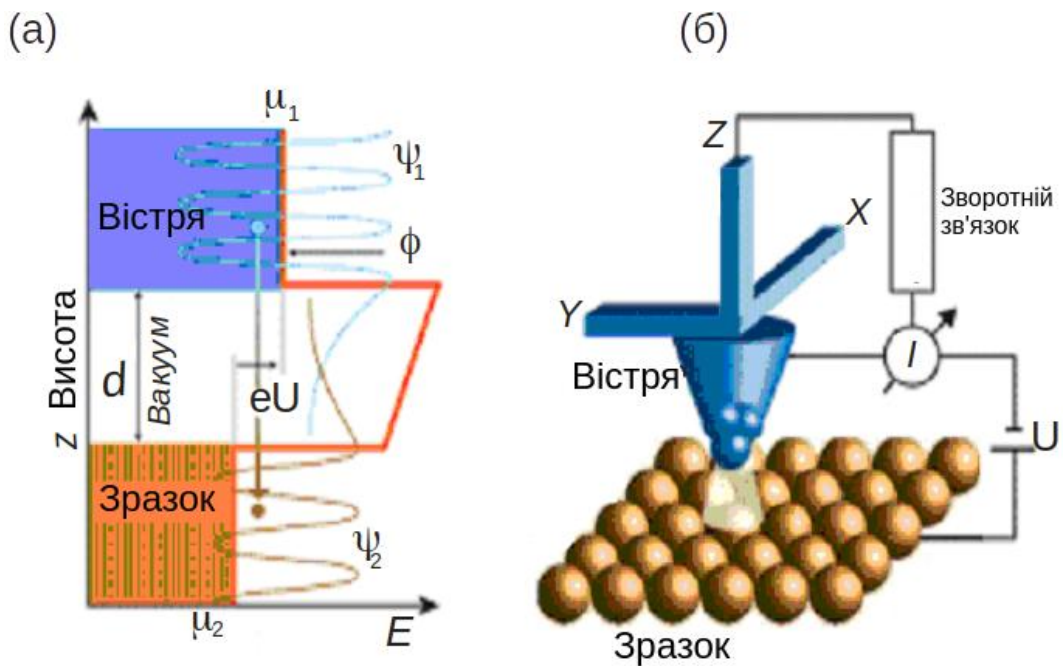


Рис. 2.4. Процес тунелювання між голкою і зразком. При напрузі зсуву (+) на зразку, електрони тунелюють з вістря на зразок.

Ймовірність тунелювання через потенційний бар'єр визначається прозорістю бар'єру, щільністю станів електронів по одну сторону бар'єру і ймовірністю того, що по іншу його сторону ці стани вільні. У металі щільність станів p поблизу енергії фермі- E_F постійна $p=const$ і тунельний струм I

пропорційний напрузі U , що прикладається до "берегів" переходу (в області малих напруг). Якщо на одному з берегів щільність станів $\rho(E)$, тоді диференціальна провідність контакту dI/dU і, отже, тунельний струм при досить низьких температурах прямо пропорційний $\rho(E)$.

Тунельна спектроскопія дозволила продемонструвати наявність енергетичної щілини в надпровідниках і показати, що виникнення надпровідності відбувається за рахунок електрон-фононної взаємодії.

Дослідження морфологічних особливостей поверхні і субшорсткості.

Дослідження субшорсткості може забезпечити нове розуміння теорії тертя, змащення і зносу. Термін субшорсткість характеризує дуже гладенькі поверхні, шорсткість яких відноситься до нанометрового масштабу.

Морфологічні особливості поверхні зразків у даній роботі досліджено за допомогою сканувального зондового мікроскопа фірми JEOL (JSPM-4610). Термічний вплив на зразок під час отримання тунельних знімків поверхні здійснювався за допомогою керамічного нагрівача на якому розташовувався зразок. Струм нагріву керамічного нагрівача змінювався в межах від 0.2 А до 0.7 А. Температура зразка визначалася по навантажувальних кривих нагрівача і пірометрично. Точність температури поверхні зразка була не гірше 3 К. Швидкість нагріву зразка становила 2 К/хв. Знімки були отримані після 15 хв витримки при зазначених температурах при напрузі зсуву до ± 3.0 В і тунельному струмі ~ 2 пА. Робочий вакуум був не гірше 10^{-7} Па.

Параметри субшорсткості визначалися по знімках тунельного мікроскопа. Для кількісної оцінки шорсткості поверхні нами використані наступні параметри:

Середнє арифметичне відхилення профілю y від середньої лінії в межах базової довжини l .

R_a — середнє арифметичне відхилення абсолютних значень профілю в межах базової довжини l :

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx, \text{ де } y - \text{відхилення профілю.}$$

R_q — середньоквадратичне значення відхилень профілю в межах базової довжини l :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l y^2(x) dx},$$

R_{zjis} — сума середніх абсолютних значень висот п'яти найбільших виступів профілю і глибин п'яти найбільших западин профілю в межах базової довжини:

$$R_{zjis} = \frac{\sum_{i=1}^5 |y_{pi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{vi}|}{5},$$

де y_{pi} — висота i -го найбільшого виступу профілю, y_{vi} — глибина i -й найбільшої впадини профілю.

R_z — максимальна різниця між виступами і западинами по десяти точках:

$$R_z = Z_{\max} - Z_{\min},$$

де Z_{\max} і Z_{\min} значення виступів і западин відповідно.

Також було розраховано співвідношення площ аналізованої області в разі ідеально рівній поверхні до повної площі поверхні аналізованої області.

$$S_{ratio} = \frac{S}{S_0},$$

S_0 - площа аналізованої області в разі ідеально рівної поверхні.

S - повна площа поверхні аналізованої області.

2.3 Фізичні основи методу РФЕС

Поверхня твердого тіла є частиною об'єму матеріалу, що володіє структурою і властивостями, відмінними від таких же характеристик речовини в об'ємному стані за деякими фізико-хімічними причинами. По-перше, дані відмінності відбуваються через некомпенсованість валентних зв'язків атомів, які знаходяться на поверхні, а по-друге, має місце спотворення кристалічної структури, що також може призводити до підвищеної реакційної здатності і

знаходженню на поверхні різних адсорбованих молекул. Така величина, як товщина поверхневих шарів, зазвичай складає $3 \div 50 \text{ \AA}$, не є універсальною і може сильно залежати від взаємодій на поверхні і природи матеріалу. В даний час електронно-спектроскопічні дослідження властивостей поверхні є областю знань, що має велике значення для сучасного матеріалознавства, фізики нанорозмірних і молекулярних структур, фізики і хімії твердого тіла і тонких плівок. Одним з найбільш інформативних методів, що дозволяє проводити комплексні дослідження плівок нанорозмірної товщини, є рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС). Висока поверхнева і елементна чутливість роблять РФЕС незамінним інструментом дослідження плівок, товщина яких не перевищує декількох нанометрів, саме такі плівки користуються найбільшим попитом для використання в сучасній нанотехнології та наноелектроніці. При товщині плівок, що не перевищує декількох моносарів, РФЕС дозволяє також досліджувати границю розділу плівка-підкладка і реакції, які протікають там під час температурних і радіаційних впливів. Подібні дослідження необхідні, наприклад, в наноелектроніці, де формування небажаних сполук на границі розділу суттєво впливає на електричні характеристики отриманих структур.

Метод РФЕС застосовується до речовини в газоподібному, рідкому і твердому станах, і дозволяє досліджувати як зовнішні, так і внутрішні електронні оболонки атомів і молекул, рівні енергії електронів в твердому тілі (зокрема, розподіл електронів в зоні провідності). Для молекул енергії зв'язків електронів у внутрішніх оболонках, створюючих їх атомів, залежать від типу хімічного зв'язку (хімічні зсуви), тому РФЕС успішно застосовується в аналітичній хімії для визначення складу речовини і у фізичній хімії для дослідження хімічного зв'язку.

У хімії метод фотоелектронної спектроскопії відомий під назвою ESCA - електронна спектроскопія для хімічного аналізу (ESCA - electronic spectroscopy for chemical analysis). В якості основних додатків методу можна назвати наступні:

- Якісний і кількісний аналіз поверхні (всі елементи, починаючи з He);
- аналіз зарядового і хімічного станів виявлених елементів;
- вивчення зонної структури твердого тіла (можливий аналіз валентної зони);
- дослідження розподілу хімічних станів по глибині (профілювання);
- і по поверхні (картирування); вивчення реакцій на поверхні, зокрема, каталізу;
- аналіз домішок і дефектів та ін.

Метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії був запропонований шведським фізиком Каєм Зігбаном в середині 60-х років минулого століття, роботи якого згодом (1981р.) були відзначені Нобелівською премією. В основі цього методу лежить явище фотоэффекту. Кінетична енергія фотоелектронів E_{kin} , що реєструються в експерименті, визначається рівнянням: $h\nu = E_b + E_{kin} + \phi$. Енергія зв'язку E_b може розглядатися як різниця енергій між основним і кінцевим станом атома після того, як фотоелектрон покинув атом, ϕ - робота виходу спектрометра (в разі провідного зразка). Існує деякий розподіл ймовірності можливого кінцевого стану атома після іонізації, що призводить до відповідного розподілу в кінетичній енергії емітованих електронів. Різниця в перетині іонізації різних рівнів відбивається в інтенсивності лінії спектру фотоелектронів.

При іонізації рівнів p, d, f відбувається поділ кінцевого стану по енергії в залежності від спин-орбітального моменту ($p_{1/2}$, $p_{3/2}$, $d_{3/2}$, $d_{5/2}$, $f_{5/2}$, $f_{7/2}$), що призводить до роздвоєння відповідних ліній спектру (дублети).

Спектр фотоелектронів, що отримується в експерименті, містить різні групи електронів, які утворюються як в результаті взаємодії рентгенівського випромінювання з атомами речовини, так і в результаті взаємодії фотоелектронів з енергетичною структурою твердого тіла в процесі їх руху до поверхні. До першої групи належать характерні лінії фотоелектронів, отримані при іонізації внутрішніх електронних оболонок атомів і валентної зони зразка, а також утворених в результаті Оже-процесів (від імені французького фізика

Pierre Auger, який запропонував модель цього процесу). Оже-процес – триступеневий процес, що виникає при іонізації однієї з внутрішніх оболонок атома (I-й ступінь), рекомбінації вакансії електроном з більш високоенергетичної оболонки або з валентної зони (II-ступінь), передачею різниці в енергії третьому електрону, який також покидає атом і реєструється в експерименті (III-ступінь). Таким чином, Оже-електрон отримує енергію рівну різниці енергій між початковим іоном і двічі іонізованим кінцевим станом. На третьому ступені Оже-процес може завершитися випромінюванням рентгенівського кванта, однак імовірність цього процесу для твердого тіла значно менша ймовірності емісії електрона. На другий і третій ступені Оже-процесу найбільш часто задіюються електрони валентної зони у зв'язку з чим результуючий вид Оже-спектру представляє собою згортку розподілу електронної щільності рівнів, які беруть участь та мають складну багато компонентну структуру. Таким чином, фотоіонізація створює два емітованих електрона - фотоелектрон і Оже-електрон. Сума кінетичних енергій емітованих електронів не може перевищувати енергії іонізуючого випромінювання.

До другої групи належать «плазмони» і сателіти струсу. «Плазмони» – особливості спектра, зумовлені втратами енергії фотоелектронів на збудження колективних коливань електронів в зоні провідності зразка. Відповідно, вони розташовуються на спектрі після основної лінії з боку високих енергій зв'язку. Сателіти струсу представляють собою результат процесів релаксації атома зі стану збудженого іона в основний стан, при якому енергія фотоелектронів зменшується на відповідну величину. Положення та інтенсивність сателітів істотно залежить як від сорту атомів, так і від особливостей взаємодії атомів між собою. Електрони, що відчували багаторазове непружне розсіювання на шляху до поверхні, формують характерний фон, зростаючий поступово в бік збільшення енергії зв'язку після кожної лінії спектру. Імовірність взаємодії електрона з речовиною значно перевершує імовірність для фотонів, що призводить до суттєвої різниці між глибиною проникнення іонізуючого випромінювання (мікрони) і глибиною виходу фотоелектронів (десятки

ангстрем). Таким чином той факт, що лише фотоелектрони, що виникли в тонкому шарі в кілька десятків ангстрем мають ненульову ймовірність залишити тверде тіло без розсіювання, визначає суто поверхневу чутливість РФЕ-спектроскопії. Важливою характеристикою методу РФС є глибина відбору аналітичної інформації. Оскільки глибина проникнення рентгенівського випромінювання в РФС на багато більше глибини виходу емітованих електронів, ефективна глибина відбору аналітичної інформації визначається останнім фактором. Критерієм в даному випадку служить середня довжина вільного пробігу (СДВП) фотоелектрона. За визначенням, СДВП – це відстань, при проходженні якого пучком електронів в твердому тілі число електронів з цією енергією в даному пучку зменшується в e раз. СДВП електрона в твердому тілі – це складна функція природи матеріалу, його хімічного складу і структури. Для «розріджених матриць» (наприклад, полімерних матеріалів) глибина відбору аналітичної інформації становить 5-10 нм, а для «щільних матриць» (наприклад, металів) - 2-3 нм. Настільки мала глибина відбору аналітичної інформації обумовлює високу чутливість методу РФЕС до стану поверхні зразка: розподілу елементів по глибині, наявності забруднень, шорсткості поверхні. Інтенсивність фотоелектронної лінії в спектрі зростає зі збільшенням значення СДВП електрона.

Однією з найбільш важливих можливостей методу РФС є можливість визначення хімічного стану атомів на поверхні зразка зі зміною величини енергії зв'язку лінії (хімічний зсув). Існує велика кількість спроб розрахунку хімічного зсуву і абсолютної енергії зв'язку, однак на практиці недостатнє знання чисельних значень великого числа параметрів необхідних для розрахунку призводить до необхідності базуватися на експериментальних даних, отриманих на стандартних зразках. Основним експериментальним фактом можна вважати те, що хімічний зсув лінії елемента залежить від ступеня окислення цього елемента в досліджуваній сполуці, або точніше сказати від того наскільки сильно електронна щільність перерозподіляється між досліджуваним атомом і його сусідами (величини заряду на досліджуваному

атомі). Оскільки енергія зв'язку внутрішнього електрона залежить від потенціалу створюваного як усіма електронами даного атома, так і найближчого оточення, то для величини зміни енергії зв'язку в порівнянні з випадком вільного атома можна отримати такий вираз: $\Delta E_b = (e_2 / r) q_a + E_{\text{mad}}$, де q_a – ефективний заряд атома, E_{mad} – енергія Маделунга, що визначає вплив сусідніх атомів. Зі збільшенням ступеня окислення хімічний зсув, як правило, зростає. На розподіл електронної щільності і величину заряду на атомі істотний вплив можуть надавати найближчі сусіди атома. При однакових ступенях окислення позитивне зрушення енергії зв'язку збільшується зі збільшенням електронегативності найближчих атомів. При цьому енергія зв'язку для атомів в функціональних групах мало залежить від хімічної сполуки, куди входить функціональна група, особливо це стосується органічних сполук. Таким чином, визначення хімічного стану досліджуваного атома може бути зведено до визначення величини хімічного зсуву і співвіднесення його з наявними довідковими даними для цього атома в послідовному ряду сполук з різним ступенем окислення.

Для визначення хімічного стану атома на поверхні в умовах електростатичної зарядки може бути корисним використання Оже-параметра, що визначається як різниця положення фотоелектронної лінії і Оже-лінії на спектрі:

$$\alpha = E_{kA} - E_{kP} = E_{bP} - E_{bA}, \quad (2.3)$$

де E_{kA} і E_{kP} – відповідно кінетичні енергії Оже-лінії і фотоелектронної лінії, E_{bP} і E_{bA} – відповідно енергії зв'язку фотоелектронної і Оже-лінії. Оскільки хімічний зсув для Оже-лінії проявляється сильніше, ніж для фотоелектронної лінії, а електростатичне зсув внаслідок зарядки однаково, то Оже-параметри можуть бути ефективнішими малих хімічних зсувів. Для визначення відносної кількості атомів різного сорту на поверхні використовуються експериментальні дані про площі лінії і фактора елементної чутливості. Цей параметр несе в собі інформацію про фотоелектронний перетин даної атомної орбіталі, глибину виходу фотоелектронів, ефективності процесів фотоіонізації для нормальної

енергії фотоелектронів і апаратної функції. У той час як більшість параметрів процесу фотоemisії істотно залежать від матеріалу, їх відношення близьке до постійного значення, тому частку атомів даного сорту C_x в зразку можна визначити як:

$$C_x = I_x S_x / \sum I_i S_i \quad (2.4)$$

де I – інтенсивність лінії, S – фактор елементної чутливості. Оскільки останній включає в себе параметри апаратної функції, то набір факторів елементної чутливості необхідний для кожного джерела рентгенівського випромінювання з різним кутом між джерелом і енергоаналізатором [140].

Рентгенівські фотоелектронні спектри зразків аморфних сплавів були отримані на фотоелектронному спектрометрі фірми JEOL “XPS-9200” з використанням монохроматичного $Mg K_{\alpha}$ (1253.6 eV) рентгенівського джерела. Робочий вакуум був не гірше 10^{-7} Па. Точність визначення піків становила 0.1 eV. Калібрування спектрів проводилось по Au 4f лінії $E = 83.8$ eV.

Іонне травлення проводилось в атмосфері аргону з режимом 3 кВ, 30 мА. Тривалість кожного травлення складала 15 хв.

Для всіх досліджуваних рентгенівських ліній кількість сканів становила не менше 200. Аналіз поверхневого вмісту елементів проводився з урахуванням однакових режимів отримання спектрів і перетинів розсіяння.

2.3.1 Рентгенівська emisійна спектроскопія

В істотній мірі незалежною від властивостей поверхні зразків є інформація, що отримується в рамках рентгеноспектральної методики, що визначається значною проникаючою здатністю рентгенівського випромінювання.

Рентгенівська спектроскопія як метод вивчення складу речовин і їх електронної структури до теперішнього часу виявляється в значній мірі розробленим. Його основні ідеї, теорія, численні приклади використання в дослідженнях електронної будови атомів, молекул, твердих тіл містяться у відомих

монографіях М.А. Блохіна, И.Б. Боровського, В.В. Немошкаленко, Р.Л. Баринського, В.И. Нефедова, Л.И. Мазалова, Е.А. Жураковського, А.Т. Шуваєва [141-149].

Характеристичне рентгенівське випромінювання, яке відображає електронну структуру речовин, виникає в процесі внутрішньоатомної іонізації при їх опроміненні потоками високоенергетичних заряджених частинок або рентгенівських квантів і подальшому заповненні утвореної електронної вакансії. Використання рентгенівських променів в якості джерела збудження цього випромінювання є в ряді випадків більш кращим через їх практично неруйнівний вплив на речовину і відсутності зарядки зразка. У даній роботі із зазначених причин і був використаний цей, так званий вторинний або флуоресцентний, метод збудження рентгенівських емісійних спектрів сполук.

Рентгенівські емісійні смуги містять інформацію про стани валентної зони і зони провідності кристала. На відміну від електронної питомої теплоємності і парамагнітної сприйнятливості, за допомогою яких можна оцінити щільність електронних станів на рівні Фермі, вивчення розподілу інтенсивності в рентгенівських емісійних смугах дозволяє, в принципі, досліджувати як весь енергетичний спектр електронів речовини, так і електронну структуру кожної з його компонент.

Інтенсивність рентгенівських емісійних смуг може бути виражена інтегралом

$$I(\nu) = \nu^2 \int_{S(E)} \frac{|(eM_{0\nu})|^2}{|\nabla E(k)|} dS \quad (2.5)$$

по ізоенергетичній поверхні $S(E)$, де для квадрата модуля матричного елемента ймовірності переходу (валентна зона, зона провідності - основні стани) можна використовувати дипольне наближення в якому

$$P_\nu = |(eM_{0\nu})|^2 = A \int \psi_\nu(k,r) (eE) \psi_0(k,r) dV, \quad (2.6)$$

де \mathbf{e} - напрямок вектора потенціалу $\mathbf{A}=\mathbf{Ae}$, $\psi_v(k,r)$ - хвильова функція зовнішнього електрона, а $\psi_0(k,r)$ - хвильова функція електрона основного стану. Інтеграл у формулі (2.6) визначається тільки тією областю зміни зонної хвильової функції $\psi_v(k,r)$, в якій $\psi_0(k,r)$ помітно відрізняється від нуля. Якщо величина P_v для різних ізоенергетичних поверхонь $S(E)$ є функцією, що не залежить від \mathbf{k} в межах кожної ізоенергетичної поверхні, то у формулі (2.5) її можна винести за знак інтеграла:

$$I(E) = v^2 |eM_{ov}|^2 \int_{S(E)} \frac{dS}{|\nabla E(k)|}, \quad (2.7)$$

де $\int_{S(E)} \frac{dS}{|\nabla E(k)|} = N(E)$ - щільність станів, і тоді:

$$I(E) = v^2 P(E) N(E) \quad (2.8)$$

У зв'язку з тим, що розподіл інтенсивності в рентгенівських емісійних смугах залежить від двох параметрів, виникло два напрямки в інтерпретації рентгеноспектральних даних. Відповідно до першого напрямку передбачається, що немонотонний хід енергетичної залежності інтенсивності в смугах обумовлюється складним характером розподілу зовнішніх електронів по енергіях. Остаточного питання про правильність того чи іншого підходу може бути вирішене тільки на основі широкого зіставлення форми рентгенівських емісійних смуг з результатами відповідних теоретичних розрахунків. Крім того, зіставлення спектрів різних серій як за формою, так і за основними параметрами - спектральному положенню, ширині, асиметрії, інтенсивності - дозволяє, якщо не виключити, то, у всякому разі, врахувати вплив ймовірності переходу. При наявності досить повних і надійних даних використання цього методу для з'ясування електронної структури може виявитися вельми корисним.

Вплив індивідуальних особливостей хімічного зв'язку молекул, комплексів, кристалів відображається насамперед на енергетичному положенні

$K_{\alpha 1}$ -лінії. Атом в конденсованому середовищі відрізняється від вільного атома. Вступ атома в хімічний зв'язок призводить до змін в його електронній щільності, особливо чутливо змінюється валентна електронна щільність.

Енергії внутрішніх рівнів i , відповідно, енергії рентгенівських ліній сильно залежать від величини результуючої електронної щільності на атомі. Відповідно, параметри будь-якої внутрішньої лінії можна використовувати для ідентифікації хімічного стану атомів в речовині. Зазвичай для цього використовуються хімічні зсуви $K_{\alpha 1}$ -лінії того чи іншого атома в ряду досліджуваних сполук, так як це дозволяє проаналізувати характер змін електронної щільності і зв'язати їх з певним станом атома.

Зокрема, в загальному випадку, $K_{\alpha 1}$ -лінія розщеплюється на 4 компоненти. При цьому підрівень з максимальним j сильно зміщується в короткохвильову сторону, пропорційно кількості неспарених $3d$ -електронів, що пояснюється індексом асиметрії (більше одиниці) для $K_{\alpha 1}$ -лінії, а його залежність пропорційна числу неспарених $3d$ -електронів.

Отже, енергетичний зсув $K_{\alpha 12}$ - і $K_{\beta 13}$ - ліній несе інформацію про перерозподіл електронів в атомі при його вступі в хімічний зв'язок.

Емісійні $K_{\beta 2,5}$ -смуги рентгенівських спектрів несуть інформацію про стани валентної зони. Спектральний розподіл інтенсивності цих смуг визначається не тільки щільністю станів, а й імовірністю відповідного переходу. Тому відтворити форму кривої щільності станів $N(E)$ в загальному випадку майже неможливо.

До сьогодні не існує єдиної думки про походження $K_{\beta 2,5}$ -смуги. Фридман А.Ж. [150, 151] вважає, що $K_{\beta 5}$ -смуга виникає внаслідок чистого квадрупольного $d \rightarrow 1s$ - переходу, а розподіл інтенсивності в ній відображає розподіл станів d -симетрії валентної смуги. Інтенсивність $K_{\beta 5}$ -смуги значно більша за ту, яку слід очікувати внаслідок ймовірності квадрупольних переходів.

Немнонов С.А. і Меньшиков А.З. [151, 152] дають таке пояснення механізму її виникнення. $K_{\beta 2}$ - смуга відображає розподіл електронів d -симетрії в

валентній смузі, але її інтенсивність є більшою за інтенсивність, що відповідає чистому квадрупольному $d \rightarrow 1s$ переходу, внаслідок незначної домішки р-станів і гібридизації станів spd -симетрії. Наявне припущення про деякий внесок р-станів - внаслідок чого збільшується інтенсивність $K_{\beta 5}$ -смуг перехідних металів.

Нікольський А.П. і Жураковський Е.А. [151, 153] зробили спробу оцінити ступінь участі квадрупольних переходів в механізмі утворення $K_{\beta 5}$ - смуги, а також використати квадрупольне наближення для пояснення немонотонної поведінки інтенсивності смуги зі зростанням порядкового номера елемента. Показано, що включення в механізм $K_{\beta 5}$ -смуги квадрупольних переходів $3d \rightarrow 1s$ дає можливість встановити зв'язок між спіновим моментом атома і інтенсивністю $K_{\beta 5}$ -смуги.

Найбільш достовірним підходом при інтерпретації $K_{\beta 2,5}$ -смуги кальцію автору видається твердження Немошкаленко В.В. про те, що $K_{\beta 5}$ -смуга пов'язана своїм походженням з дипольним $p \rightarrow 1s$ - переходом і відображає розподіл р-станів у валентній смузі. Стани р-симетрії відсутні у відповідних вільних атомах і проявляються лише при утворенні кристалічної решітки внаслідок перекриття s, p і d-зон. Це припущення підтверджують Блохін М.А., Никифоров І.Я. [153, 154] та ін. Для підтвердження своєї інтерпретації Немошкаленко В.В. проводить зіставлення К- і L-смуг. Якщо форма $K_{\beta 5}$ -смуги відображає розподіл станів d-симетрії, то вона повинна збігатися з формою L-смуги, яка є чистим дипольним переходом. Невелика домішка станів s-симетрії не може істотно вплинути на форму смуги.

Цінну інформацію про електронну структуру дає зіставлення в єдиній енергетичній шкалі спектрів всіх компонент сполук.

EXAFS-спектроскопія (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Явище далекої тонкої структури рентгенівських спектрів поглинання відомо з 30-х років минулого століття. Однак теорія була розроблена до початку 60-х років. В середині 80-х років нове коло завдань, нові експериментальні можливості, що з'явилися завдяки широкому використанню синхротронного випромінювання

зробили EXAFS - спектроскопію одним з методів вивчення локальної атомної структури, що найбільш розвиваються. Область EXAFS починається від енергій 30÷40 еВ і простягається до 400÷1000 еВ за краєм, так як в області 10÷40 еВ вибитий електрон має ще не дуже велику кінетичну енергію. Теорії опису далекої від краю тонкої структури можна розділити на "long-range order" (LRO) - або "short-range order" (SRO) — теорії. Перший метод був розроблений Кронігом в рамках LRO- теорії. За його уявленням мінімуми в перерізі поглинання з'являються коли фотоелектрон в решітці відчуває брегівське відбиття, тобто коли хвильовий вектор фотоелектрону виявляється на краю зони Бріллюена. Отже, ця теорія EXAFS- модуляцій заснована на залежності щільності станів для квазіімпульсів вище рівня Фермі і вимагає існування порядку. Однак вона не описувала EXAFS в неупорядкованих тілах. В теорії фактично нехтують домінуючим ефектом матричного елемента переходу. Сучасне уявлення про EXAFS ґрунтується на SRO – теорії, яка сформульована в роботі [155].

Для повного опису (k) К-країв поглинання 3d-металів ми використовували вираз [156]:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| \sin(2kR_j + \varphi_j(k)) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\gamma(k)},$$

де k-модуль хвильового вектора фотоелектрона,

$$|\vec{k}| = k = \frac{\sqrt{2mT}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m(h\nu - E_i)}}{\hbar}.$$

R_j - відстань до j-го атома; $f_j(k, \pi)$ - амплітуда розсіювання назад j-м атомом для електрона з хвильовим вектором k.

Під знаком синуса стоїть фазовий зсув. Різниця $2kR_j$ складається з зсуву фаз між вихідною і відображеної хвилями на шляху до j-го атома і назад, фазового зсуву при поширенні електрона з $l = 1$, в потенціалі власного атома $2\delta_1(k)$ і фазового зсуву зворотного розсіювання на j-м атомі $\varphi_j(k)$. Таким

чином, результуюча, різниця фаз визначається сумою: $2kR_j + 2\delta'_1(k) + \phi'_j(k)$. Зсув фаз $\phi_j(k)$ дорівнює сумі $2\delta'_1(k)$ і $\phi'_j(k)$.

Істотно, що оскільки k порівняно велике, при великих R_j в сумі з'являються члени, які характеризуються швидкою осциляцією в k -просторі. Такі осциляції не можуть спостерігатися в реальному експерименті, так як вони згладжуються. Тому в сумі по j враховується тільки найближче до атому оточення.

Так як для EXAFS області ($E > 50$ eV) для пружного зворотнього розсіювання необхідний сильний потенціал, розсіювання відбувається переважно на іонних основах атомів, в той час як валентні електрони, на які впливає хімічне оточення, практично не беруть участь в цьому процесі. Отже, для $f(k, \pi)$ та $\phi(k)$ не залежать від характеру хімічного зв'язку і легко обчислюються [157]. Для обробки експериментальних результатів була використана методика Фур'є-перетворення з теоретичними значеннями функцій зсуву фаз і амплітуд розсіювання (Фур'є-перетворення з фазою). Використано теоретично розраховані функції амплітуд і фаз McKale [157]. Множник $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$ введений для врахування теплових коливань.

Множник $\exp(-2R_j/\gamma(k))$ описує процес непружного розсіювання фотоелектрона оточенням поглинаючого атома при проходженні відстані $2R_j$. $\gamma(k)$ – довжина вільного пробігу фотоелектрон, що залежить від його модуля хвильового вектора.

Виділення нормалізованого EXAFS-спектра - $\chi(k)$ з експериментального спектра поглинання проводилося за стандартною методикою, використовуючи такий вираз:

$$\chi(k) = (\mu(k) - \mu_0(k)) / (\mu_0(k) - \mu_1(k)),$$

де k – модуль хвильового вектора фотоелектрона; $\mu(k)$ – експериментальний коефіцієнт поглинання зразка; $\mu_1(k)$ – коефіцієнт поглинання, що виникає через усі інші процеси, за винятком фотоіонізації досліджуваної електронної оболонки атома (іонізація більш високо розташованих електронних рівнів,

іонізації інших хімічних елементів, розсіювання); $\mu_0(k)$ —коефіцієнт поглинання, який спостерігався б у разі відсутності сусідніх атомів близько поглинаючого.

Для знаходження $\mu_1(h\nu)$ використовувалася екстраполяція $\mu(h\nu)$ при $h\nu < E_0$ на область $h\nu > E_0$. При цьому $\mu_1(h\nu)$ знаходився в вигляді поліномів Вікторина $C(h\nu)^{-3} + D(h\nu)^{-4}$. Аналогічна процедура застосовувалася для знаходження $\mu_0(h\nu)$

Ускладнюючим фактором є та обставина, що E_0 не є потенціалом іонізації в загальноприйнятому сенсі, а відповідає енергії щодо внутрішнього рівня, отримавши яку електрон може, долетіти до сусіднього атома з нульовою кінетичною енергією. Очевидно, що ця енергія може не збігатися з енергією необхідної для видалення електрона на нескінченність, що відповідає звичайному визначенню потенціалу іонізації. Більш того, ця енергія може бути різною для різних координаційних сфер, так як залежить від форми міжатомних потенціалів в напрямку на атом, що розсіює.

Зважаючи на це E_0 може не збігатися з точкою перегину краю поглинання і бути або більшим або меншим. При проведенні моделювання E_0 береться в якості вільного параметра. При цьому він може не збігатися на ± 30 eV.

Якщо переписати $\chi(k)$ з урахуванням функції радіального розподілу атомів (ФРРА), то для n- компонентної системи нормована осцилююча частина К спектра поглинання рентгенівського випромінювання атомами i- го сорту $\mu(k)$ представляється у вигляді інтегрального рівняння EXAFS:

$$\chi_i(k) = 4\pi\rho_0 \sum_{j=1}^n c_j \frac{f_j(k)}{k} \int_0^{\infty} g_{ij}(R) \sin(2kR + \varphi_{ij}(k)) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R/\gamma(k)} dR,$$

де ρ_0 – середня атомна щільність; c_j – концентрація елемента.

Радіальний розподіл атомів навколо поглинаючого атома в такому випадку визначається з функції $g(R)$, що одержана перетворенням Фур'є $\chi(k)$:

$$g(R) = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k) k^n e^{-2ikR} dk,$$

Величини k_{\max} і k_{\min} в цій формулі задають інтервал, в якому ведеться аналіз експериментальних даних причому k_{\max} визначається верхньою межею експериментальних даних, а k_{\min} вибирається так, щоб був мінімальний внесок

в $\chi(k)$ від ближньої тонкої структури спектра поглинання. Зазвичай вибирають $k_{\min}=2.0\div4.0 \text{ \AA}^{-1}$, а $k_{\max}=10.0\div16.0 \text{ \AA}^{-1}$. Множник k^n в вводився для компенсації зменшення χ з ростом k (зазвичай $n = 1-3$). Необхідно відзначити, що наявність цього множника не впливає на одержувані параметри структури.

$$g(R) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(k) k^n P(x) e^{-2ikR} dk.$$

Вплив обмеженості інтервалів обробки описується в рамках функції вікна $P(k)$. Для зменшення вкладу помилкових максимумів було використано вікно у вигляді функції Гаусса [156]. При цьому використовується вікно не вносить спотворень в одержувані результати, принаймні, в інтервалі $0 - 5 \text{ \AA}$.

На сьогодні існує багато методик EXAFS-експерименту з використанням синхротронного випромінювання (CI), зокрема: методика на пропускання, методика флуоресцентної EXAFS спектроскопії (FEXAFS), методика поверхневої EXAFS-спектроскопії (SEXAFS), EXAFS-спектроскопія оптичної люмінесценції (XEOL), EXAFS -спектроскопія повного зовнішнього відбивання. У даній роботі EXAFS - експеримент був проведений за методикою на пропускання з використанням синхротронного випромінювання [156].

2.4 Методики квантовомеханічних розрахунків електронної будови та властивостей систем з дальнім порядком

2.4.1 Теорія функціоналу щільності і рівняння Кона-Шема

Теорія функціонала щільності [158-161] базується на двох теоремах Хоенберг-Кона і зводить задачу про систему взаємодіючих електронів до фіктивної системи не взаємодіючих електронів. При цьому сума квадратів модулів хвильових функцій фіктивної системи Кона-Шема дає точне значення для функції розподілу електронної щільності в просторі координат, а енергія

фіктивної системи дорівнює енергії системи взаємодіючих частинок [162, 163]. Система Кона-Шема не дає хвильових функцій, які відповідають системі взаємодіючих електронів згідно її побудови. Але на практиці різні спектроскопічні характеристики, які були отримані за допомогою фіктивних хвильових функцій, в більшості випадків прекрасно узгоджувалися з експериментальними даними. Наприклад, в [164, 165] було показано, що різниці між енергіями збуджених станів системи Кона-Шема знаходяться в хорошому узгодженні з експериментальними даними.

Існують два граничних випадки, коли наближення не взаємодіючих електронів не дає доброго узгодження з експериментом: це випадок слабкої взаємодії (ван-дер-вальсова взаємодія), а також випадок сильно корельованих електронних систем. Останній виникає, коли досліджуване з'єднання містить оксид перехідного 3d металу (причому більшою мірою це характерно для «пізніх» 3d елементів, таких як, Cu або Ni) або містить елемент з частково заповненою f-оболонкою.

Теорія функціонала щільності є найбільш використаною методикою не тільки для розрахунків з перших принципів електронної структури матеріалів, але і властивостей основного стану. У зв'язку з цим розширення теорії функціонала щільності до теорії збурення функціонала щільності (ТЗФГ) відкриває доступ для розрахунків таких фізичних величин як діелектричні тензори, функції залежності діелектричних констант від частоти, ефективні заряди Борна, фононні коливання і їх дисперсійні залежності, тензори міжатомних силових взаємодій і константи пружності, п'єзоелектричні тензори. Всі ці характеристики знаходять шляхом розрахунку похідних другого порядку від енергії по зсуву окремого атома уздовж обраного напрямку (фононне обурення), постійному зовнішньому електричному полю, зовнішній механічній напрузі.

У розрахунках в рамках теорії функціонала щільності використовують наближення Борна-Оппенгеймера [166] або адіабатичне наближення. Отже, електронну задачу можна розглядати у полі нерухомих ядер, тобто

Гамільтоніан системи можна розділити на дві незалежні частини: електронну та ядерну.

Ідея Кона-Шема полягає в тому, що систему взаємодіючих електронів зводять до системи Хартрі-Фока (до системи в якій відсутня кореляція між електронами) [167-169]. Таким чином, функціонал енергії запишеться у вигляді

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{ext}[\rho]. \quad (2.9)$$

Тут $T_0[\rho]$ - функціонал кінетичної енергії системи некорельованих електронів, $E_H[\rho]$ -функціонал Хартрі, $E_{xc}[\rho]$ – функціонал обмінно-кореляційної енергії, $E_{ext}[\rho]$ - функціонал енергії взаємодії електронів з полем ядер. Пошук екстремуму цього функціоналу автоматично призводить до рівнянь Кона-Шема.

$$H_{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.10)$$

Тут

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (2.11)$$

У рівнянні (2.10) хвильова функція, яка знаходиться в правій частині рівняння, є хвильовою функцією квазічастинки, але не одноелектронною хвильовою функцією. У той же час сума квадратів модулів цих хвильових функцій дорівнює електронній щільності. Аналогічно ε_i не є енергією одноелектронної іонізації. Оскільки ліва частина рівняння (2.10) залежить від електронної щільності складним чином, то її рішення здійснюється за наступною схемою. Спочатку розраховується електронна щільність, яка відповідає ізольованим атомам. Для цієї щільності розраховується обмінно-кореляційний потенціал, а потім і хвильові функції, вирішуючи рівняння (2.10). Після цього розраховується електронна щільність, як сума квадратів модулів хвильових функцій. На наступному кроці знову вирішується рівняння (2.10) виходячи з нової розрахованої щільності і так до настання самоузгодження.

Проблемним пунктом рівнянь (2.10) і (2.11) є те, що явний вид обмінно-кореляційного потенціалу для них залишається невідомим. Тому

використовуються різні апроксимації як для обмінної частини, так і для кореляційної. В рамках наближення локальної щільності обмінна енергія має вигляд [170]

$$E_x^{LDA}[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int d^3r n(r)^{4/3}. \quad (2.12)$$

Обмінний потенціал, який фігурує в рівнянні Кона-Шема, можна записати у вигляді

$$v_x^{LDA}[n](r) = \frac{d\varepsilon_x}{dn} \Big|_{n=n(r)} = -\left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n(r)^{1/3}. \quad (2.13)$$

Здавалося б, обмінна енергія у вигляді (2.12) повинна бути справедливою лише для слабо неоднорідних електричних полів, але на практиці вона може бути застосована при вирішенні більшості квантовомеханічних задач. Проте, для систем кінцевих розмірів, таких як ізольований атом, молекула або кластер, обмінний потенціал прагне до нуля по експоненті при видаленні від системи на нескінченну відстань, а повинно бути $v(x) \rightarrow 1/|r|$ при $|r| \rightarrow \infty$. Кореляційну частину потенціалу апроксимують, використовуючи різні точні методики, які лежать за межами теорії функціонала щільності, наприклад, використовуючи методику Монте-Карло [171, 172]. Для неї існують різні параметризації, серед яких найбільш поширеними є параметризації Пердью-Зунгера (Perdew-Zunger) [173], Воско, Вілка і Нуссара (Vosko, Wilk and Nussar) [174], Барта і Хедіна [175]. В рамках узагальненого градієнтного наближення апроксимують як обмінну частину, так і кореляційну. Використовують апроксимації Пердью-Венга 86 (PW86) [176, 177], Пердью-Венга 91 (PW91) [178], Бекке 88 (B88) [179], Пердью-Бурке-Ернзерхофа (PBE) [180, 181]. Остання апроксимація є такою, що найбільш використовується в рамках узагальненого градієнтного наближення і використовувалася в даній роботі. Обмінна частина функціоналу Пердью-Бурке-Ернзерхофа по-перше задовольняє умові масштабування, по-друге коректно описує умову однорідного електронного газу. По-третє, правильно описує лінійний відгук у межах однорідного електронного газу. По-четверте задовольняє умові локальної межі Ліеба-Оксфорда [182]. Кореляційна

частина потенціалу задовільняє наступним властивостям. По-перше, правильно відтворює другий член розкладання за ступенями градієнта в слабо неоднорідному полі. По-друге, в межах, що швидко змінюються вона прагне до нуля. Ця умова є наслідком правила сум для обмінно-кореляційної дії. По-третє, кореляційна енергія зростає лінійно при електронній щільності, що монотонно збільшується.

2.4.2 Вибір k-сітки, параметра зрізу кінетичної енергії і трактування напівостовних орбіталей

Рівняння Кона-Шема для валентних станів вирішується в періодичному зовнішньому електричному полі, що призводить до того, що електронні хвильові функції мають блохівський вигляд

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i2\pi\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.14)$$

де функція $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ має періодичність зовнішнього потенціалу ядер.

Таким чином, хвильова функція валентних електронів залежить від параметра \mathbf{k} , отже, рівняння Кона-Шема має вирішуватися для кожного значення хвильового вектора \mathbf{k} , що належить першій зоні Бріллюена. На практиці це рівняння вирішується на сітці рівновіддалених \mathbf{k} -точок (Монкхорст-Пек сітці). Наприклад, сітка a_1 - a_2 - a_3 (де a_1, a_2, a_3 – натуральні числа) означає, що масив з \mathbf{k} -точок має вигляд $\mathbf{K}_i = (n_1/a_1) \cdot \mathbf{k}_1 + (n_2/a_2) \cdot \mathbf{k}_2 + (n_3/a_3) \cdot \mathbf{k}_3$, де n_1, n_2, n_3 можуть приймати довільні натуральні значення $n_1 < a_1, n_2 < a_2, n_3 < a_3$ та нулі. У більшості розрахунків у даній роботі в рамках повнопотенціального ЛППВ + ЛО, псевдопотенціального з базисними плоскими хвилями і PAW методів використовувалася сітка 2-2-3. Аналогічна \mathbf{k} -сітка використовувалася при розрахунках в рамках лінійного відгуку. Розрахунок повних і парціальних густин станів виконувався на сітці 3-3-5. У всіх випадках використовувалася сітка без зсуву.

Розкладання хвильової функції по базисним плоским хвилям вимагає обриву нескінченної суми згідно (2.15)

$$\psi(\mathbf{k}, \nu) = \sum_{|\mathbf{k}+\mathbf{G}| \leq K_{\max}} c_{\mathbf{k}\nu}^G \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}] \quad (2.15)$$

В рамках повнопотенціального ЛППВ + ЛО методу використовувався параметр $R_{k_{\max}}=7$. Оскільки в більшості випадків радіус найменшої МТ-сфери дорівнював 1.14 \AA , то $K_{\max}=6.14$ відн. од. У розрахунках за допомогою псевдопотенціального і PAW методів параметр зрізання кінетичної енергії брався набагато більшим, $E_{\text{cut}}=72$ Рідберга, що відповідає значенню $K_{\max}=12.0$ відн. од.

Використання повноелектронних методик має на увазі рішення рівнянь Кона-Шема для всіх електронів, остовних і валентних. При цьому слід розуміти, що поділ на остовне і валентні електрони в даному випадку досить умовне, оскільки останні складаються з власне валентних електронів і «напівостівних». До останніх відносять електрони, які в деякій мірі віддалені щодо ядер, тобто їх енергетичне положення не менше, ніж мінус кілька одиниць Рідберга. Таким чином, електронна щільність запишеться у вигляді:

$$n(\mathbf{r}) = n_{\text{val}}(\mathbf{r}) + n_{\text{sc}}(\mathbf{r}) + n_{\text{c}}(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

Незважаючи на те, що при використанні методики ЛППВ + ЛО рівняння Кона-Шема вирішуються для всіх електронів граничні умови для остовних і валентних електронів різні. Для валентних і напівостівних електронів використовуються періодичні граничні умови, в той час як хвильові функції остовних електронів обмежені МТ-сферою, тобто їх амплітуди за межами МТ-сфер дорівнюють нулю. При використанні псевдопотенціальних і PAW методик використовується наближення замороженого остова, тобто остовно електронна щільність фіксується і не змінюється в процесі Гартрі циклу. При цьому формула (2.16) залишається справедливою, тому вибір «напівостівних» орбіталей також залишається актуальним. Вибір напівостовних орбіталей для псевдопотенціальних і PAW методик для отримання електронної та атомної будови досліджуваних структур визначається конкретними умовами розрахунку.

2.4.3 Повнопотенціальний ЛППВ + ЛО, псевдопотенціальний і RAW-методи

Повнопотенціальний ЛППХ метод походить від ППХ методу, запропонованого Слеттером [183-185]. Істотне розвиток ця методика отримала при введенні Андерсеном концепції лінійних методів [186-190]. У повнопотенціальному ЛППХ + ЛО методі використовується розбиття простору МТ-сферами, при цьому всередині МТ-сфер і за її межами використовується різний базис.

$$\begin{aligned}\psi_G(k) &= \exp(i(k+G)r) && \text{- у проміжній області} \\ \psi_G(k) &= \sum_{l,m} a_{l,m}^{\mu,G}(k) u_l^\mu(r) + b_{l,m}^{\mu,G}(k) \dot{u}_l^\mu(r) Y_{lm}(\hat{r}) && \text{- всередині МТ-сфер (2.17)}\end{aligned}$$

За межами МТ-сфер як базис використовуються пласкі хвилі, в той час як всередині МТ-сфер використовуються «атомні» хвильові функції і їх похідні. Значення для коефіцієнтів $a_L^{\mu,G}(\mathbf{k})$ та $b_L^{\mu,G}(\mathbf{k})$ визначаються з умов безперервності хвильових функцій і їх радіальних похідних на кордонах МТ-сфер.

Включення напівостовних орбіталей в базис вимагає додаткового параметра E_1 . Вирішення цієї проблеми здійснюється одним з трьох наступних способів: зменшенням радіуса МТ-сфери [191] (це призводить до злиття зон допустимих значень для E), т.зв. двовіконний розрахунок [192] або ж використанням локальних орбіталей [193], згідно (2.18).

$$\begin{aligned}\phi_{a,LO}^{lm}(\vec{r}) &= 0 && \text{- за межами МТ-сфер} \\ \phi_{a,LO}^{lm}(\vec{r}) &= A_{lm}^{a,LO} u_l^a(r, E_{1,1}^a) + B_{lm}^{a,LO} \dot{u}_l^a(r, E_{1,1}^a) + C_{lm}^{a,LO} u_l^a(r, E_{2,1}^a) Y_{lm}(\hat{r}) && \text{- в МТ-сферах (2.18)}\end{aligned}$$

Тут енергія $E_{1,1}$ – це енергія валентного стану, а $E_{2,1}$ – напівостівного стану, яка відповідає такому ж значенню квантового числа l . Невідомі коефіцієнти $A_{lm}^{a,LO}$, $B_{lm}^{a,LO}$, $C_{lm}^{a,LO}$ повністю визначаються з наступних трьох умов: умова нормування і умови рівності нулю даної орбіталі і її похідної на кордоні МТ-сфери. Потенціал Кона-Шема можна записати в такий спосіб.

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad \text{- у проміжній області}$$

$$V(\mathbf{r}) = \sum_L V_{MT}^L(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad \text{- всередині МТ-сфер} \quad (2.19)$$

У проміжній області потенціал розкладається по пласким хвилям. При цьому перший член, який відповідає $\mathbf{G} = 0$, є постійною складовою, а решта визначають відхилення від неї. Підсумовування проводиться для всіх значень $G \leq G_{\max}$. Параметр відрізки G_{\max} при відсутності атомів водню в сполуці брався рівним 16 відн. од. При розрахунку електронної структури гідроксоапатитів кальцію і кадмію G_{\max} дорівнював 20 відн. од.

На сьогоднішній день псевдопотенціальна методика з плоскими хвилями в якості базису є найпоширенішим способом вирішення завдання Кона-Шема. Використання псевдопотенціалу автоматично має на увазі наближення «заморожених» остовних орбіталей. При цьому кулонівський потенціал замінюється більш слабким псевдопотенціалом, оскільки остовні електрони екранують взаємодію валентних електронів з ядром. На сьогодні існують два різні підходи для отримання псевдопотенціалу («збереження норми») - це схема Хаманна [194] і Трюллієр-Мартінса [195]. Псевдопотенціали виводяться з вихідного атомного стану з вимогою рівності по амплітуді повноелектронних атомних хвильових функцій і псевдофункцією за межами радіуса остова r_c (отже, і рівності електронної щільності), а також з рівності власних значень для псевдопотенціалу і «істинного» кулонівського потенціалу. Термін «зберігають норму» означає, що сумарний електричний заряд, який відповідає псевдофункції, всередині радіусу остова дорівнює заряду в цій області. Термін «зберігають норму» також означає виконання наступного співвідношення, де $\psi(\varepsilon, r)$ – хвильова функція, яка є рішенням рівняння Шредінгера як для справжнього потенціалу, так і для псевдопотенціалу (ε не обов'язково має бути власним значенням).

$$-\frac{1}{2} r^2 |\psi(\varepsilon; r)|^2 \frac{d}{d\varepsilon} \left\{ \frac{d}{dr} \ln \psi(\varepsilon; r) \right\} \Bigg|_{r=r_c, \varepsilon=\varepsilon'} = \int \int_0^{r_c} |\psi(\varepsilon; r)|^2 r^2 dr d\Omega \quad (2.20)$$

Запропонована в 1994 Блоклом [196], RAW-методика є альтернативним шляхом до псевдопотенціального методу, а також ЛППХ методикам вирішення проблеми, яка викликала через швидку осциляцію хвильових функцій валентних електронів в областях, безпосередній близькості до ядер. При застосуванні RAW-методики як правило використовують наближення заморожених остовних електронів, хоча це не є обов'язковою вимогою. При використанні RAW-методу інформація про хвильових функціях поблизу ядер не губиться, на відміну від псевдопотенціальних методик. Таким чином, даний метод, як і ЛППВ, дає можливість розраховувати такі характеристики матеріалів як градієнт електричного поля, ізомерні зрушення і т.д. Крім того, через те, що генерування проекторів і гладких парціальних хвиль походить від ультрам'якої псевдофункції, то RAW-методика як правило проявляє кращу збіжність щодо кількості базисних функцій, ніж псевдопотенціальні методики.

Основною ідеєю RAW-методики є використання лінійного оператора \hat{T} , який плавну функцію перетворює в неплавну хвильову функцію валентних станів (яка є рішенням рівняння Кона-Шема):

$$|\psi_n\rangle = \hat{T}|\tilde{\psi}_n\rangle \quad (2.21)$$

Тут індекс n - це комбінація номера зони v і хвильового вектора **k**.

$$\hat{T}^+ \hat{H} \hat{T} |\tilde{\psi}_n\rangle = \varepsilon_n \hat{T}^+ \hat{T} |\tilde{\psi}_n\rangle \quad (2.22)$$

Оператор \hat{T} перетворює хвильову функцію тільки в безпосередній близькості до якої-небудь МТ-сфери та залишає функцію незмінною на відстанях досить віддалених від всіх МТ-сфер. Тому його зручно представити в наступному вигляді.

$$\hat{T} = 1 + \sum_a \hat{T}^a \quad (2.23)$$

Тут оператор \hat{T}^a , не дорівнює нулю тільки всередині МТ-сфери a, тобто якщо $|\mathbf{r}-\mathbf{R}^a| < r_c^a$, де \mathbf{R}^a – це положення атома a, r_c^a – радіус сфери аугментації. Формалізм RAW має на увазі відсутність перетинання МТ-сфер, хоча на практиці невелике перетинання допускається без втрати точності розрахунку.

Наприклад, обсяг області перетину не повинен перевищувати 5% від обсягу меншою з двох пересічних МТ-сфер. Усередині сфер аугментації справжня хвильова функція розкладається по парціальним хвилям $\tilde{\phi}_i^a$, для яких можна записати наступні співвідношення.

$$\left| \phi_i^a \right\rangle = (1 + \hat{T}^a) \left| \tilde{\phi}_i^a \right\rangle \leftrightarrow \hat{T}^a \left| \tilde{\phi}_i^a \right\rangle = \left| \phi_i^a \right\rangle - \left| \tilde{\phi}_i^a \right\rangle \quad (2.24)$$

Плавні парціальні хвилі формують повний набір базисних функцій всередині сфер аугментації, тому плавну повноелектронну хвильову функцію можна по ним розкласти.

$$\left| \tilde{\psi}_n \right\rangle = \sum_i P_{ni}^a \left| \tilde{\phi}_i^a \right\rangle, \quad \left| \mathbf{r} - \mathbf{R}^a \right| < r_c^a \quad (2.25)$$

Оскільки перехід від гладких хвильових функцій до хвильових функцій Кона-Шема здійснюється згідно (2.21), то розкладання хвильової функції по парціальним хвилям буде таким же.

$$\left| \psi_n \right\rangle = \hat{T} \left| \tilde{\psi}_n \right\rangle = \sum_i P_{ni}^a \left| \phi_i^a \right\rangle, \quad \left| \mathbf{r} - \mathbf{R}^a \right| < r_c^a \quad (2.26)$$

Оскільки оператор \hat{T} – лінійний, то коефіцієнти P_{ni}^a повинні бути лінійними функціоналами гладкої хвильової функції $\tilde{\psi}_n$. Тому їх можна записати через проектори гладких функцій \tilde{P}_i^a згідно (2.27).

$$P_{ni}^a = \left\langle \tilde{P}_i^a \left| \tilde{\psi}_n \right\rangle = \int d\mathbf{r} \tilde{P}_i^{a*}(\mathbf{r} - \mathbf{R}^a) \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

У роботі використовувалася структурна релаксація, яка знаходить положення атомів в елементарній комірці, мінімізуючи енергію елементарної комірки, використовуючи алгоритм роботи [197]. В роботі структурна оптимізація в рамках повнопотенціальної ЛППВ + ЛО методики виконувалася тільки при фіксованих, експериментальних параметрах елементарної комірки, в той час як для псевдопотенціальної і PAW методик виконувалася як релаксація при фіксованих параметрах елементарної комірки, так і релаксація з одночасною мінімізацією механічної напруги, що діє на елементарну комірку

(таким чином, розраховувалися параметри решіток сполук апатитового ряду) [200, 201].

Розрахована електронна щільність в просторі координат в рамках повнопотенціального ЛППВ + ЛО методу використовувалася для подальшого аналізу Бадера. Суть останнього полягає в тому, що простір координат розбивається поверхнями на області з центрами на кожному атомі, точками, які задовольняють умові $\bar{\nabla}n(\vec{r})=0$. Інтегрування об'єму кожної області дає ефективний об'єм, який він обіймав кожним іоном окремо. При інтегруванні заряду всередині кожної області ми отримуємо ефективний заряд валентних електронів кожного іона [202-205].

ВИСНОВКИ

Інстальовано методику сканувальної тунельної спектроскопії на базі серійного тунельного мікроскопу фірми JEOL, що надала змогу дослідити електронні стани нанооб'єктів на прикладі моношарових плівок благородних металів, атомарно чистої поверхні монокристалу InSe та нанокompозитів. Розроблено методику синхронізації сигналу з накладанням малої струмозмінної модульованої напруги до напруги зміщення зразка. Досліджено dI/dV характеристики моношарових плівок металів та спектри густин електронних станів аморфних сплавів на основі заліза.

Розроблений підхід для дослідження ВАХ може бути використаний, наприклад, для технологічного неруйнівного контролю виробництва наноматеріалів з унікальними властивостями, зокрема, для нанoeлектроніки, сенсорних елементів різного призначення, різних систем технологічного контролю та дослідження транспорту біологічно активних компонентів в медицині.

Проведено оцінку спотворюючого впливу на топографічні СТМ-зображення форми зонда. Встановлено залежності вольт-амперних характеристик тунельного переходу від розмірів та форми кінця вістря зонду.

РОЗДІЛ 3

НАНОСТРУКТУРИ Cu, Ag, Au, Ni ТА In НА МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОВЕРХНЯХ КРЕМНІЮ ПРИ ЇХ ТЕРМІЧНОМУ НАНЕСЕННІ

В останні роки досягнуто значних успіхів у розвитку фундаментальних досліджень і розробки технологій створення 2D- металевих структур. На сьогодні значимість таких матеріалів позначилася в багатьох сферах, зокрема, як зазначалось в електроніці, в науці про поверхню, освоєнні космосу, біології, наномедицині та інш. Актуальність наукового пошуку обумовлена зростаючим спектром практичного застосування наноматеріалів. За умови вирішення ряду наукових і технічних проблем зі створенню 2D-структур металів з необхідними параметрами і виготовлення необхідних елементів і конструкцій, їх використання в науці і практиці обіцяє революційні зміни. Матеріали на їх основі можуть знайти застосування в обчислювальній техніці, при створенні квантових генераторів, в космічних дослідженнях, в області оптичних комунікацій, в енергетиці тощо. Специфіка хімічних зв'язків і похідні від них особливості структурного стану наноструктурованих і 2D-структур металів обумовлюють унікальну сукупність їх фізичних властивостей, в ряді випадків не мають відомих аналогів. Все це робить наноструктуровані і 2D-структури металів цікавими об'єктами в фізиці і хімії твердого тіла і викликає до них великий теоретичний і практичний інтерес.

Розгляд фізичних структурних моделей наноструктурованих і 2D-структур металів в теорії конденсованих середовищ часто дозволяє сформулювати ряд загальних і точних результатів, вірність яких в свою чергу може бути експериментально обґрунтована при дослідженні реально синтезованих наноструктурованих і 2D-структур металів. При цьому в термінах структурної самоподібності, інваріантності для таких структур досягається шляхом множинного набору таких випадків, при яких реалізується реальна картина експерименту. Становлення методології вивчення властивостей і

синтезу наноструктурованих і 2D-структур металів привело до значного прогресу в цій неозорій області. Наноструктуровані і 2D-структури металів представляються складними об'єктами, умови формування, стабільність, фізичні і хімічні властивості яких визначаються не тільки атомним остовом і типом упорядкування, але і наявністю різного роду недосконалостей: домішкових центрів, поверхневих станів та ін. Тому, методи, що претендують на адекватний суворий опис реального матеріалу, повинні враховувати все різноманіття чинників, що впливають на набуття властивостей. У цьому сенсі, фізичні методи дослідження є одними з найважливіших інструментів вивчення структури речовини. Створення нових матеріалів із заданими властивостями неможливо без широкого використання нових фізичних методів дослідження речовин і методів квантовомеханічного моделювання їх електронної структури. Арсенал сучасних фізичних методів настільки великий, а застосування їх настільки різноманітно, що потрібен систематичний розгляд поряд з теоретичними засадами і вдосконаленням технічного здійснення повноважень їх практичного використання.

Наноструктури благородних металів використовуються у багатьох споживчих технологіях, які експлуатують їх фізичні властивості, зокрема, оптичні, електропровідні, антибактеріальні та інші. [16-19]. Так, використання наночастинок срібла ефективно застосовується при конструюванні елементів оптичних приладів, що поглинають світло [206].

Однією з головних проблем які вирішуються фізичними методами є ідентифікація і встановлення будови речовин. Інформація про речовину залежить від способу впливу на нього в процесі експерименту в результаті чого система переходить в деякий збуджений стан, подальший розпад якого забезпечує появу за межами системи фотонів, електронів і молекулярних іонів. Реєстрація спеціальною апаратурою продуктів розсіювання дає різного роду спектри, що вивчаються. Визначення змін випромінювання після взаємодії з речовиною, що володіє сукупністю фізичних властивостей - пряме завдання, однак більш важливим є рішення оберненої задачі - визначення фізичних

властивостей і параметрів на основі зазначених змін. Інтеграція різних методів дослідження збільшує їх можливості у визначенні фізичних параметрів і здійсненні діагностики. Накопичення різнорідних даних дозволяє виявляти закономірності і встановлювати кореляції між різними характеристиками. Дані кожного методу є унікальними, але не дивлячись на досягнуту розробленість ряду методів, процес розвитку, поглиблення і розширення застосувань практично всіх методів триває. Однією з найважливіших проблем залишається оптимальний вибір методу або групи методів з урахуванням їх можливостей. Незалежно від практичної доступності того чи іншого методу постійну цінність представляють принципові можливості методів, їх освоєння має сприяти більш глибокому розумінню та ефективному вирішенню назріваючих проблем.

Поява в останні десятиліття нових зондових методів дослідження локальної атомної та електронної будови – зондової тунельної мікроскопії та спектроскопії, зондової атомно-силової мікроскопії формують новий підхід до вивчення речовин в нанометровому діапазоні.

Використання комплексного підходу при дослідженні задає ієрархічне розуміння ракурсів уявлення про досліджувану систему та в дослідженнях може вивести на композиції складів з цікавими властивостями, однак метою препаративного пошуку і основою синтезу сполук із заданими складом, просторовою організацією та екстремальними для них властивостями може стати тільки досягнення і оволодіння механізмом ініційованих перетворень. Направлений синтез нових матеріалів можливий лише за умови глибокого і всебічного дослідження наявних у розпорядженні дослідників сполук, а також емпірично передбачених і синтезованих під час пошуку.

Різнманітні властивості 2D-структур металів як відомо значною мірою визначаються їх електронною будовою, внаслідок чого встановлення закономірностей формування електронної структури вперше синтезованих сполук є найважливішим етапом в розробці методик отримання нових матеріалів аналогів із заданими характеристиками. Зважаючи на важливість означеної проблеми в даний час мабуть важко вказати на ті методи, які не

використовувалися б при дослідженні неупорядкованих сполук і серед них спектральні методи є одними з найбільш ефективних у вивченні електронних властивостей речовин.

На сьогодні, незважаючи на досить велику кількість робіт, теорія електронної будови неупорядкованих сполук все ще далека від свого завершення, присвячених дослідженню ряду конкретних речовин згаданого типу. Ця обставина пов'язана насамперед з відсутністю переконливих систематизованих даних про характер міжатомних взаємодій, зарядових і спінових станах атомів, енергетичному розподілі валентних електронів різних симетрій і в першу чергу відсутністю настільки універсального підходу як теорема Блоха для речовин з дальнім порядком.

Питанням локалізації електронних станів, електронно-енергетичної будови валентних смуг, взаємозв'язку атомної та електронної будови, а також функціональними властивостями 0-, 2D та 3D-структур присвячений цей розділ.

3.1 Упорядковані наноструктури благородних металів на поверхнях Si (111) та Si (110) при їх термічному нанесенні

3.1.1 Наноструктури золота

Нанесення золота на підготовлені атомарно чисті поверхні кремнію (111) та (110) (рис. 3.1) проводилось методом термічного запорошення. Час нанесення складав від декількох до десятків секунд. Нанесення металу на монокристалічну поверхню проходило без підігріву чи охолодження зразка. Дослідження отриманих наноструктур проводились за трьома схемами - при нагріванні, кімнатній температурі та температурі рідкого азоту. Всі зображення на тунельному мікроскопі JSPM-4500 проводились у режимі постійного струму.

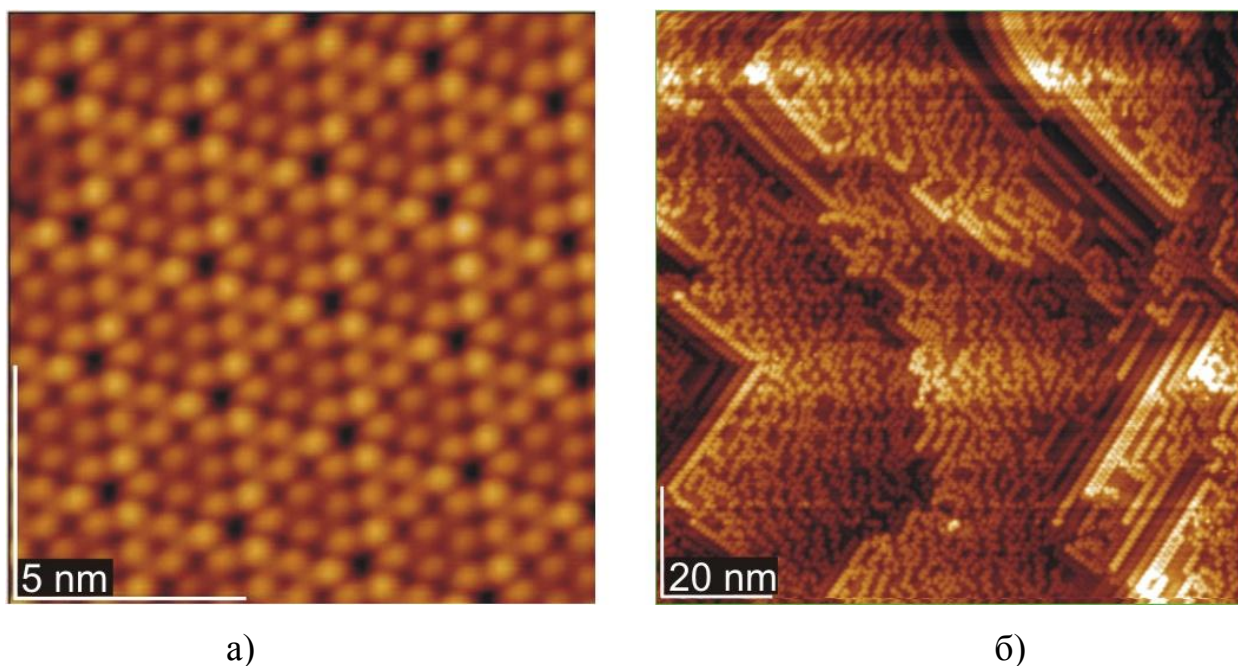


Рис. 3.1. СТМ зображення поверхонь монокристалу кремнію: а) Si (111); б) Si (110).

Варіюванням параметрами нанесення, а саме, часом запорошення, відстанню від кювети до зразка, тиском у камері, температурою розплаву у кюветі можна отримувати різноманітні наноструктури благородних металів, які наведено на рис. 3.2 [207]. Можна отримати гексагональне упорядкування кластерів із мономодальним розподілом за розміром ~ 4.0 нм та стороною шестикутника ~ 5.0 нм (рис. 3.2, а). Форма таких кластерів близька до сферичної, а геометрія самого впорядкування близька до геометрії монокристалічної поверхні Si (111) 7×7 (рис. 3.1). На (рис. 3.2, б) наведено впорядкування кластерів приблизно таких же розмірів та дещо зміненою формою до овальної у вигляді ланцюжків. При деяких технологічних умовах ми отримували листоподібні наноструктури золота (рис. 3.2, і, рис. 3.3). Спостережувана картина утворення та росту таких структур носить фрактальний характер. При цьому значна частина поверхні продемонструвала кластерний консерватизм. Деталі нерівностей поверхні наведені на рис. 3.2.

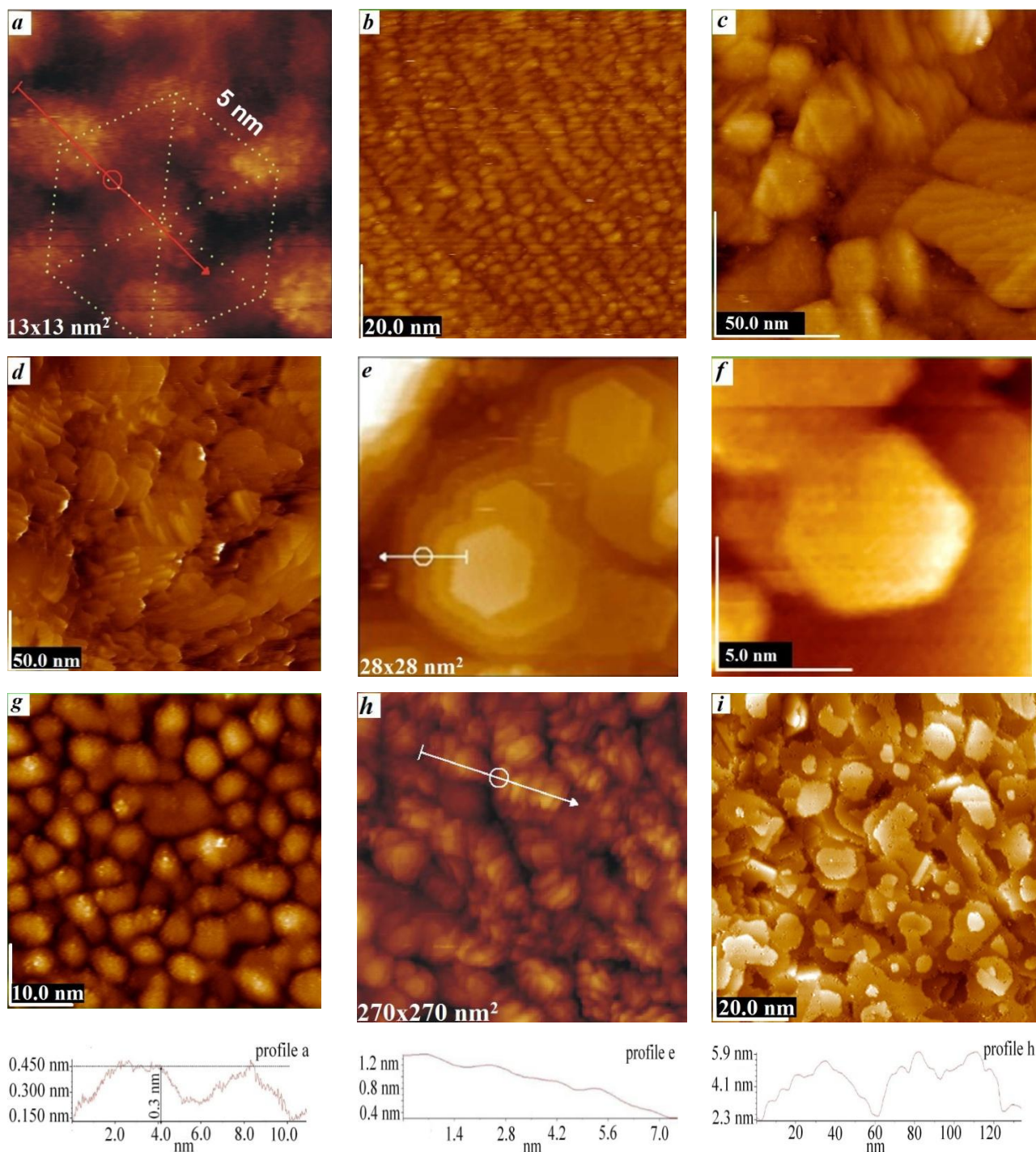


Рис. 3.2. Наноструктури золота на поверхні Si (111) (a-i).

Тривалі проміжки часу нанесення (близько 1 хвилини) призводили до росту голкоподібних кристалів (рис. 3.2, d). Середній розмір у довжину таких голкоподібних кристалів складав ~ 20.0 нм, а діаметр ~ 7.0 нм. Спостерігалось незначне упорядкування (текстурування) нанокристалів за обраним напрямком.

Розміри кристалів вказували на наявність значної частини поверхневих атомів – близько 18 %. Нерівності поверхні при оцінці перепаду висот складали не більше 3.0 нм, що характерно для росту нанокристалів.

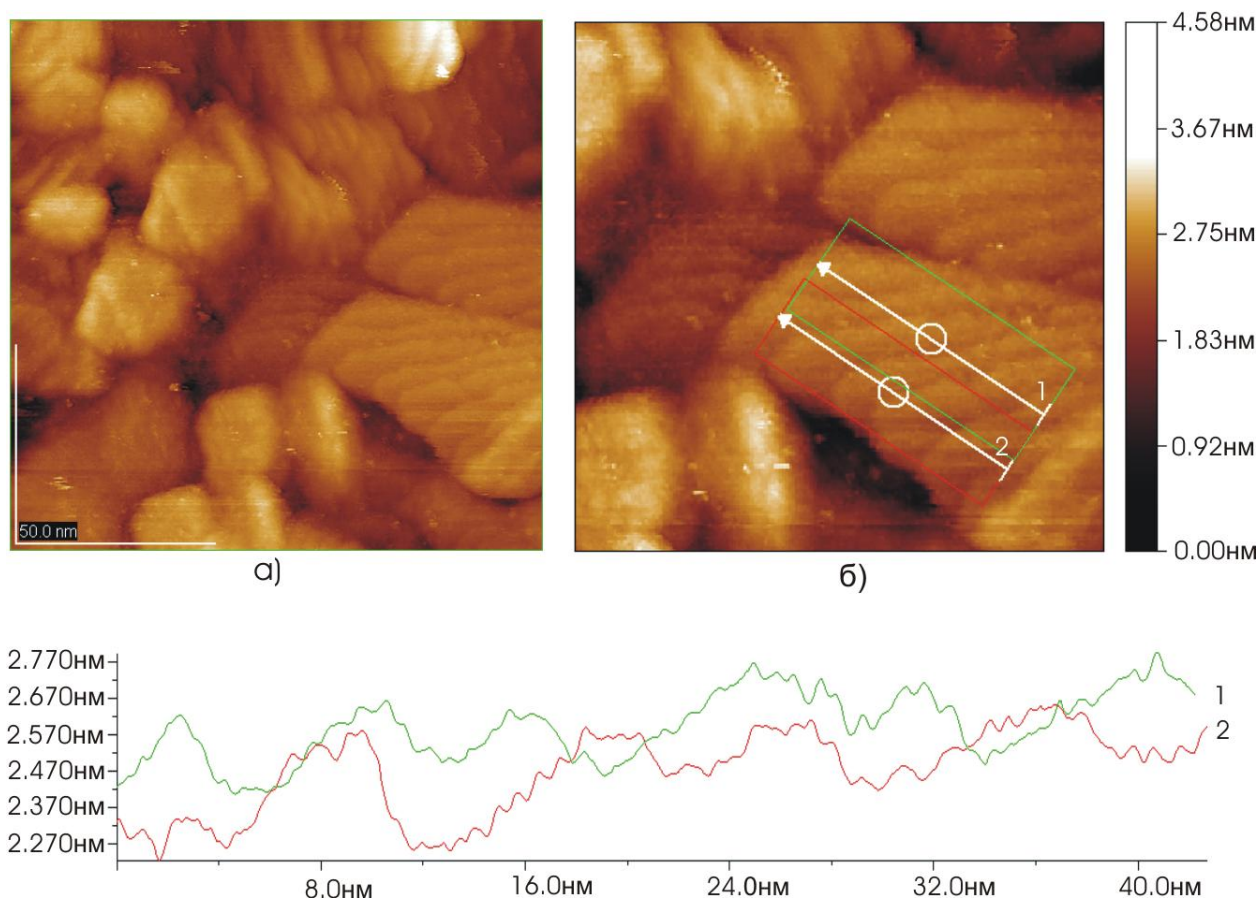


Рис. 3.3. СТМ зображення поверхні золота: а) 133x133 нм²; б) 83x83 нм².

Одним із цікавих результатів стало стійке отримання гексагонально-пірамідальних структур (рис. 3.2, е). Гексагонально-пірамідальні утворення по усій площині зразка мали різну висоту та площу верхньої площини, що пояснюється нерівномірним потоком сорбційних частинок на поверхню кристалу. Однак, доволі часто спостерігалось співпадіння їх висот (як, наприклад, наведено на рисунку). Бічна грань піраміди формується за фрактальним принципом, що характерно для випадку утворення наноструктур в умовах далеких від рівноважних.

Для більш детального аналізу гексагонально-пірамідальних нанотворень розглянемо виділені області на рис. 3.4а. Область А (рис.3.4) містить інформацію про один з таких утворень і її візуалізація наведена на рис. 3.5а, де видно, що піраміда має висоту ~ 0.6 нм і складається з 8 сходинок. Отже середня висота сходинки зростання становить близько 0.07 нм, що відповідає товщині одного атомного шару. У той же час бічна грань піраміди має протяжність близько 25 нм. Отже, візуалізація зазначених ділянок наводиться з різним масштабом по X, Y і Z (рис. 3.5а, 3.5б, 3.5в).

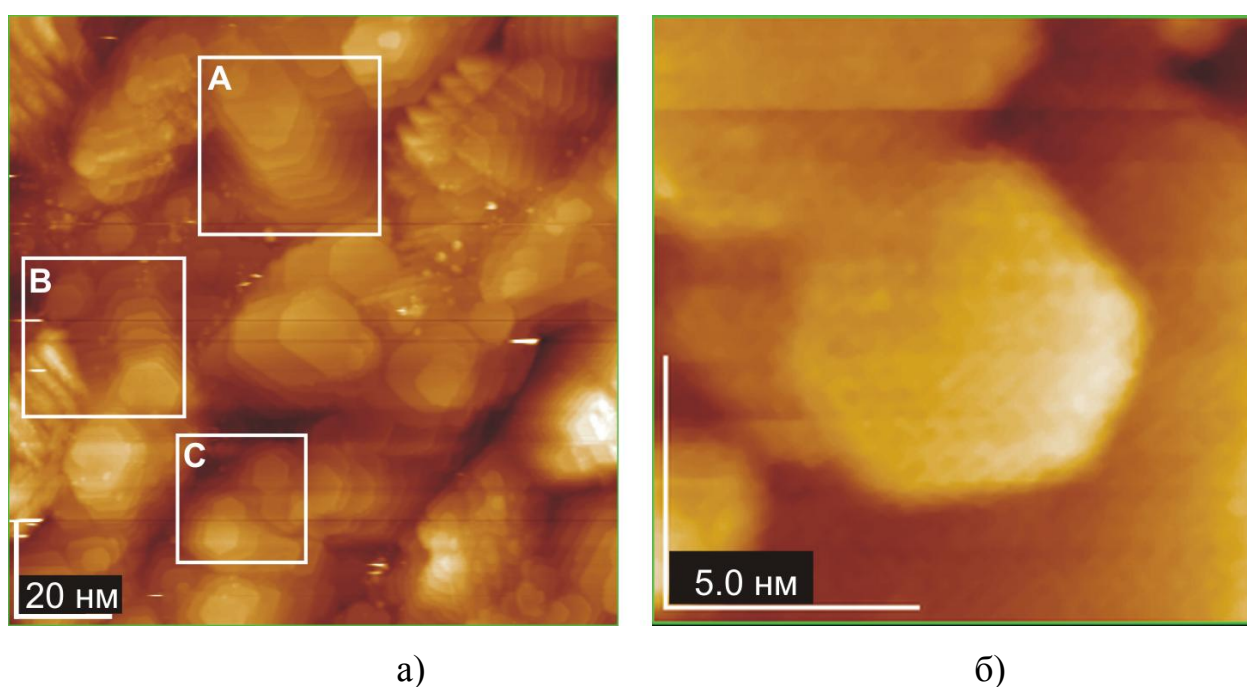


Рис. 3.4. СТМ зображення поверхні золота, нанесеного на монокристал кремнію: а) Si(111); б) Si(110).

Правильна шестикутна форма спостерігалася для всіх пластин. На вершині гексагонально-пірамідального утворення розташована горизонтальна тераса. Характерною особливістю якої є збереження однакової орієнтації шестикутних пластин в межах однієї упаковки – відповідні сторони пластин зберігають паралельність. При цьому вершини шестикутників утворюють ребро піраміди.

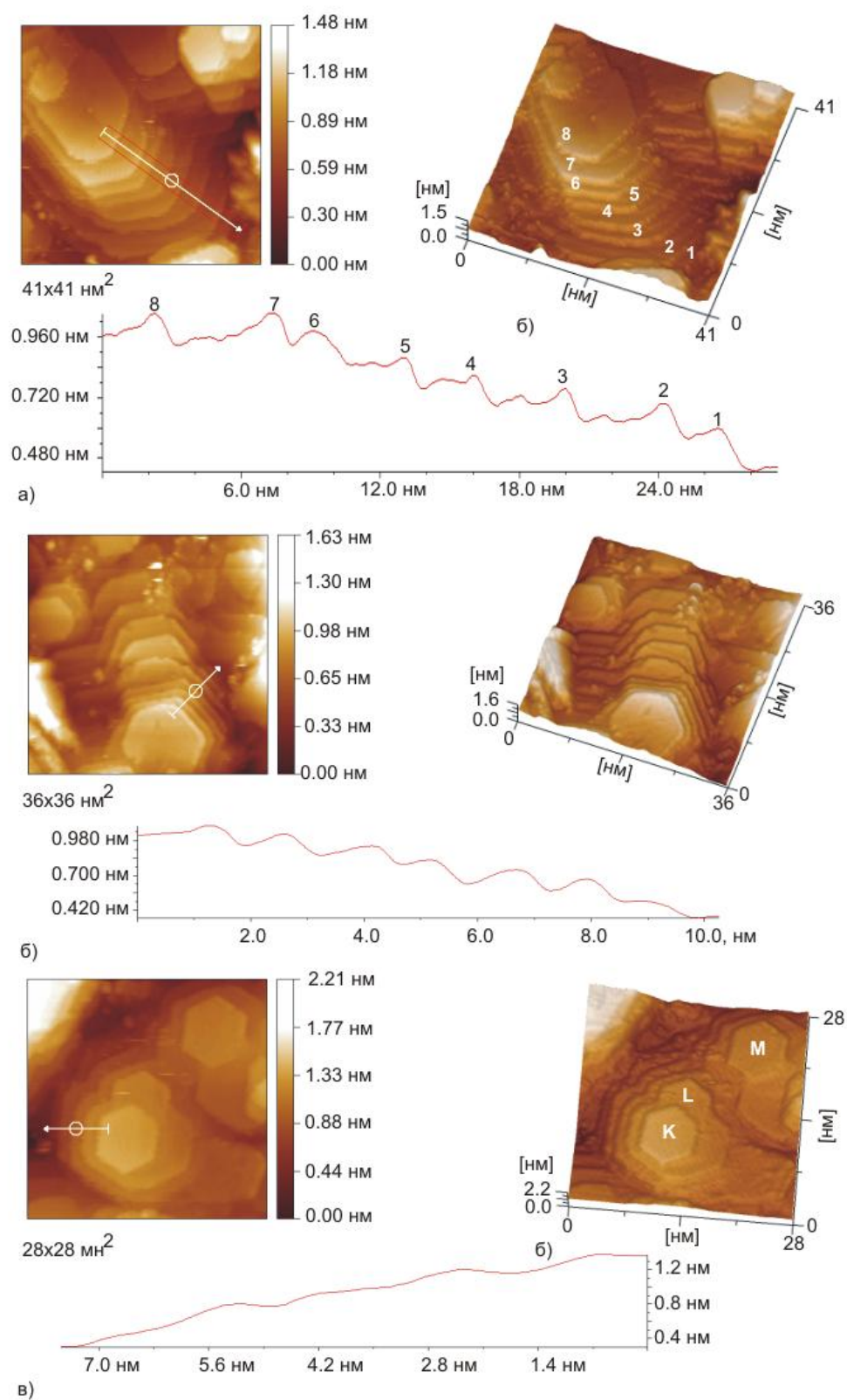


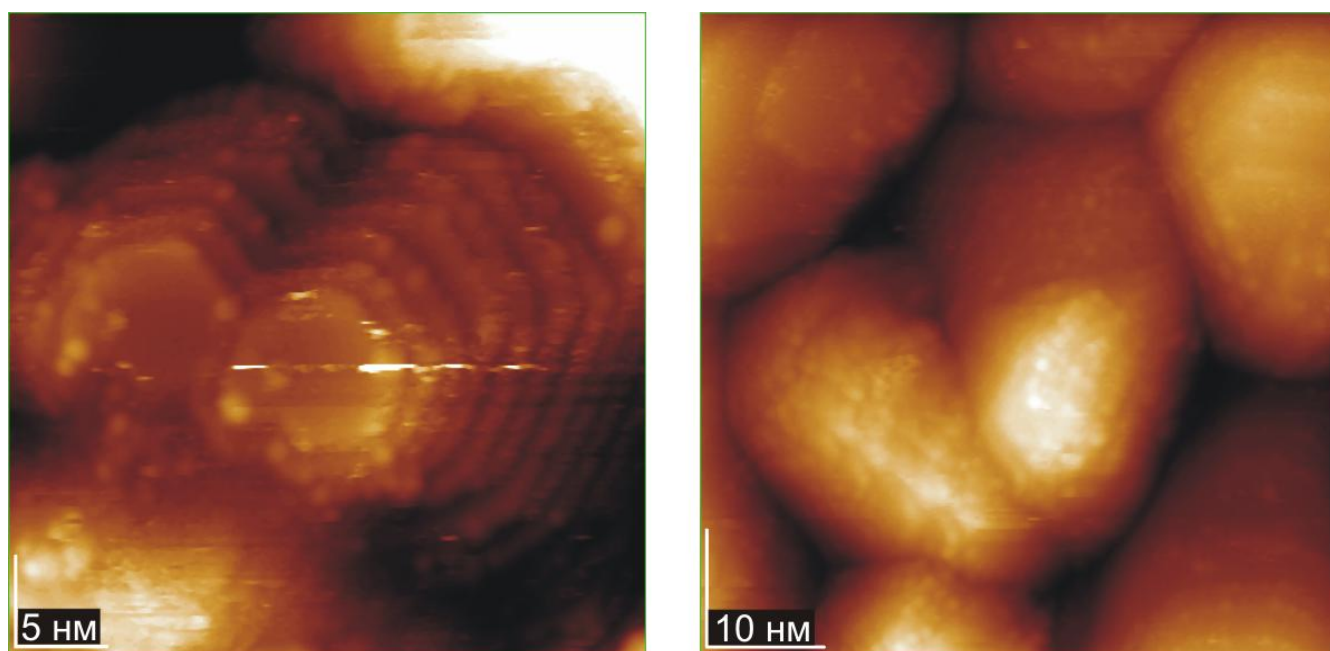
Рис. 3.5. СТМ знімок поверхні, просторова візуалізація і профіль поверхні фрагментів А, Б, С, виділених на рис. 3.4 а) область А, б) область Б, в) область С.

Форма профілю бічної грані піраміди відображає розподіл щільності електронних станів на краю всіх моно шарів золота (рис. 3.5a). За рахунок крайових ефектів на краю шестикутників атоми знаходяться в більш високому енергетичному стані ніж внутрішні атоми площині, що демонструє профіль - рис. 3.5 (б). Початок кожної атомної площини, як видно з рисунка, характеризується незначним топологічним максимумом, який відображає збільшення щільності електронних станів в передкрайовій області. Просування всередину площини супроводжується зменшенням висоти спостережуваного піку до певного значення, з якого починається ріст наступної сходинки. Найбільш характерна відстань від початку площини склала близько 3 нм. Отже зростання наступної площини починається не з краю, а з деякої відстані від краю, що і визначає пірамідальну форму утворень. Зростання кристалів золота при цьому відбувається тільки в площині ХУ, в той час як с напрямок залишається блокованим.

Як уже зазначалося, в деяких випадках, шестикутні структури напиляного золота мали однакові розміри і чітку впорядкованість на поверхні монокристала кремнію (відповідні сторони всіх трьох фігур паралельні між собою) - області К, L і М рис. 3.5в. Впорядкування і форма утворень, виходячи з усього, пояснюється впливом підкладки (рис. 3.1a), яка задає пріоритетні напрямки росту структури і має подібні геометричні мотиви.

На рис. 3.6a приведена гексагонально-пірамідальна область поверхні, на якій крім пірамідальних утворень, спостерігаються кластери золота із середнім розміром до 1.0 нм. Відомо, що наночастинки золота мають переважно негативний заряд. Можливо, що зарядові флуктуації на краях моноатомних площин приводить до Кулонівського осадження в цих точках. Таким чином енергетично вигідна локалізація кластерів на краях площин. Можна припустити, що формування кластерів золота на краях та верхній площині піраміди з характерним розміром до 1.5 нм може відбуватися за рахунок двох процесів: по-перше за рахунок надлишку атомів золота на краю росту моношару, і по-друге

при розігріві навіски золота відбувається утворення нанокластерів золота при випаровуванні.



а)

б)

Рис. 3.6. а) Нанокластери золота на поверхні Si (111), б) Області кластерної організації наноструктур золота на поверхні Si (111).

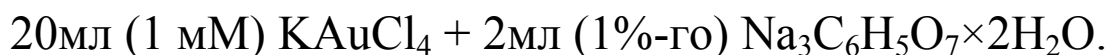
Іноді на топологічному зображенні поверхні нанесень золота формуються області наведені на рис. 3.6б, які характеризуються наночастинками з розміром близько 10 нм без видимої кристалічної організації. На деяких частинках у верхній частині спостерігаються області початкового етапу зародження кристалічних площин.

Процес утворення просторових структур золота на монокристалічній площині Si (110), як видно з рис. 3.4 б, має ті ж риси, які характерні для площини (111), хоча спостерігаються деякі особливості. Як нами було показано в роботі [207], гексагонально-пірамідальні структури золота стійко отримуються тільки на площині Si (111), у той час як на площині Si (110) нами отримані структури, наведені на рис. 3.2, f, які характеризуються наявністю шестикутників без утворення пірамід.

Це можна пояснити тим, що в процесі формування наноструктур золота задіяні два основні механізми: вплив матриці підкладки і властивості самого золота. У випадку монокристалла Si (111) симетрія реконструйованої поверхні і наноутворень золота збігаються і, як наслідок, механізми формування підсилюють один одного, в результаті чого на поверхні спостерігаються гексагонально-пірамідальні острівкові наноутворення, а в разі Si (110) моношарова структура.

При незначній кількості золота в навісці після першого напорошення протягом 30 с за допомогою тунельного мікроскопа були отримані знімки поверхні - рис. 3.7. Ландшафт характеризувався нерівностями до 3.0 нм, що свідчило майже про рівномірне нанесення наночастинок золота на поверхню. Як видно з малюнка всі частинки мали довгасту форму і утворювали грона, що складаються з 10-15 кластерів. Поздовжні розміри частинок знаходилися в межах від 15 до 20 нм, а поперечні розміри склали 5-10 нм. В межах грон кластери мали однакову орієнтацію.

Аналогічна картина формування грон з кластерів отримана нами при дослідженнях частинок золота на поверхні монокристала кремнію (площину (111)), отриманих методом хімічного синтезу при кип'ятінні розчину тетрахлороаурата калію з додаванням розчину цитрату натрію за схемою:



Перемішування велося до появи червоного кольору розчину, що відповідало максимуму плазмонного оптичного поглинання. На відміну від термонанесення на поверхні спостерігаються поодинокі грона.

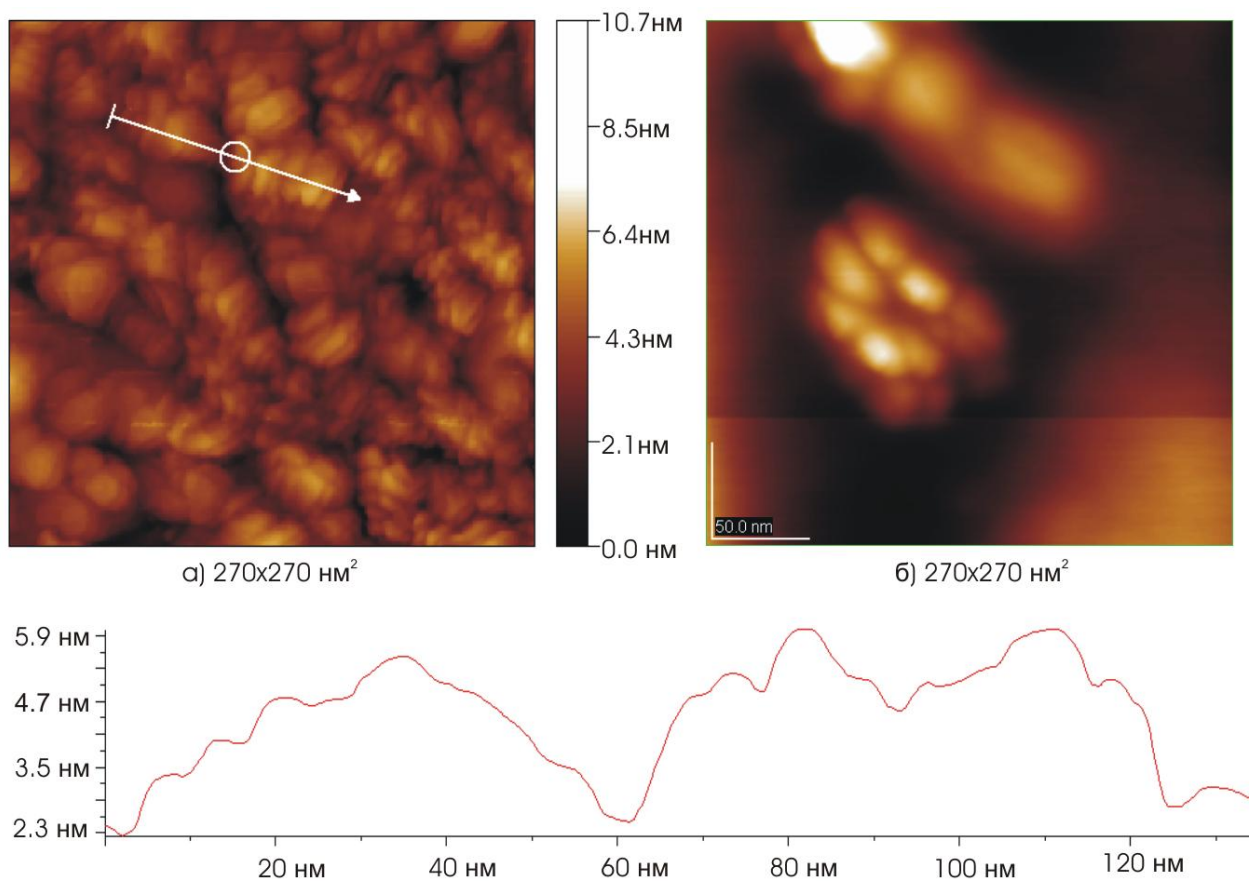


Рис. 3.7. СТМ зображення поверхні кремнію Si (111) після напорошення золота - 5 хв - (а); знімок наночастинок золота на поверхні кремнію, отриманих мокрим синтезом. - (б).

Подальше нанесення протягом 30 с призводило до нанорельєфу поверхні, представленого на рис. 3.8.

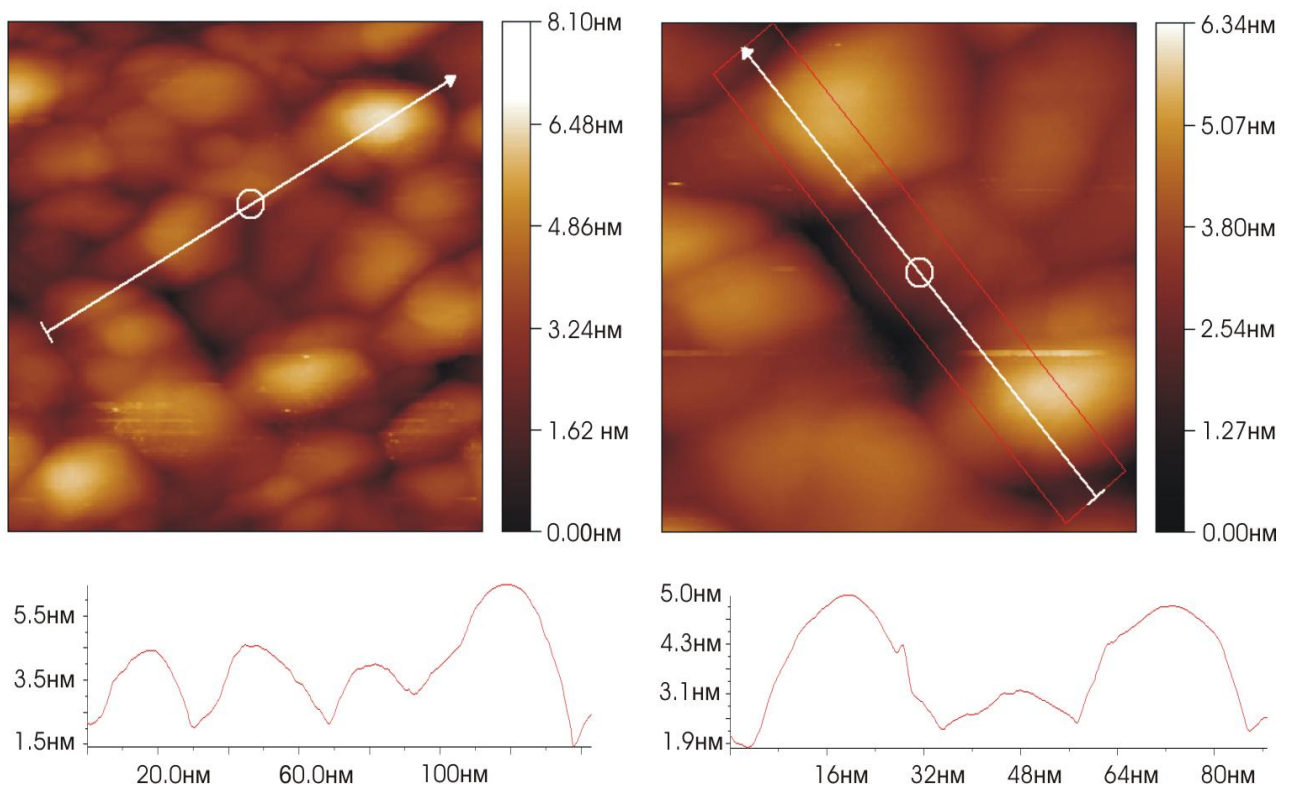


Рис. 3.8. СТМ зображення нанорельєф поверхні Au покриття:

а) розмір 144x144 нм²; б) розмір 77x77 нм².

Таким чином, найбільш характерний ландшафт поверхні при термічному нанесенні на поверхні монокристалу кремнію при незначних проміжках часу нанесення і вакуумі до 10^{-6} Па наведений на рис. 3.2, г. Спостерігається утворення кластерів із малим розкидом по розміру в інтервалі $6 \div 8$ нм. Збільшення часу нанесення у такому випадку призводило до утворення конгломератів кластерів (рис. 3.2, h). Подібні метаморфози характеризувались трансформацією окремих ансамблів кластерів у одну частинку із характерним розміром близько 60.0 нм (профіль h). Перепад висот по поверхні, як і раніше, був у межах 3.0 нм.

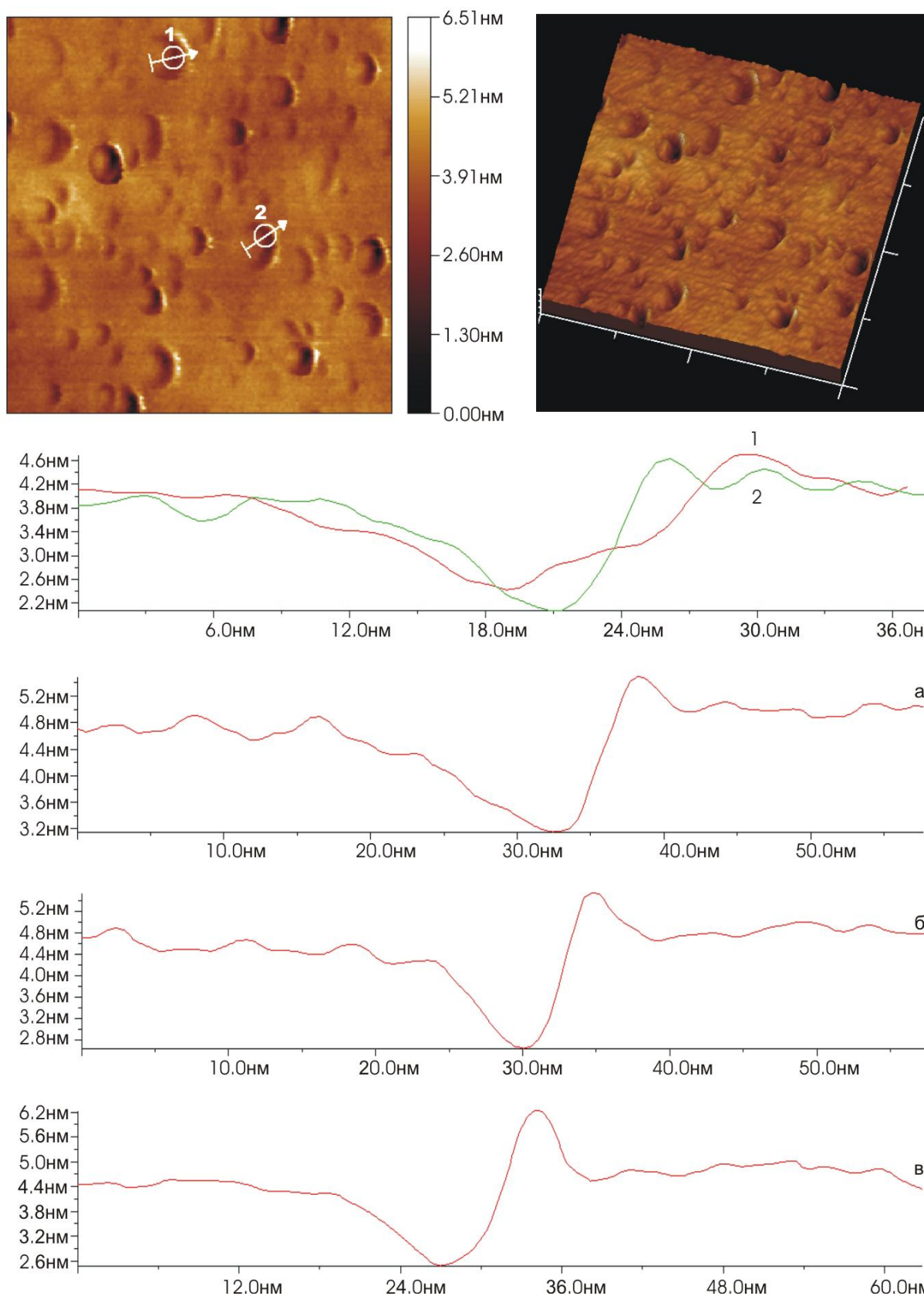


Рис. 3.9. САСМ знімок поверхні золота - $300 \times 300 \text{ nm}^2$ - зверху.

Характерні профілі “кратерів” – знизу.

При бомбардуванні сформованої поверхні золота потоком кластерів від розпилювача нами зафіксована морфологія поверхні, що наведена на рис. 3.9. Утворилися нанократери різного діаметру із середнім розміром близько 10-15 нм. Як видно з профілів кратерів, їх глибина знаходиться в області 2.2-2.4 нм. Походження кратерів пояснюється перегрівом залишків золота. Спостерігаються також характерні особливості в областях за кратерами - далекими від розпилювача. Видима періодична субструктура рельєфу з характерним періодом 5 нм (рис. 3.9 (1)) може характеризувати застигання розплаву за кратером або, що швидше за все, відбувалося ще й накладення деформації матеріалу матриці при ударі (пружні хвилі). Більш детальний аналіз спостережуваних особливостей з урахуванням, наприклад, діаметра і маси налітаючих частинок, загасання осциляції і параметрів середовища міг би дати інформацію, зокрема, про пружні характеристики середовища.

Необхідно також відзначити, що профіль заглиблень не завжди спостерігався хвилеподібним (рис. 3.9 (а-в)). Осциляції спостерігалися приблизно в 50% випадків, що ускладнило постановку методичної частини і інтерпретацію однозначної природи осциляцій.

Однак, найбільший науковий інтерес викликає отримання та дослідження моношарових металічних покриттів за більш високого вакууму. У результаті методичної роботи нами підібрані режими технологічного нанесення, при яких були отримані лусочкоподібні наноутворення золота (рис. 3.2, і). Видно, що лінійні розміри лусочок знаходяться в інтервалі 5.0÷30.0 нм. Більш детальна картина таких наноутворень наведена на рис. 3.10. Спостерігається доволі висока вакансійна дефектність лусочок (рис. 3.10). Детальний аналіз орієнтації лусочок показує, що багато з них мають не зовсім горизонтальне положення, як це наведено на профілі лінії рисунку 3.10, а. Лусочка у центрі рисунку із протяжністю ~ 8.0 нм одним краєм виступає на ~ 0.16 нм над площиною лусочки, яка розташована нижче. Такий виступ може свідчити про те, що верхня лусочка сформована з одного шару атомів. Другий край лусочки виходить на

площину, яка знаходиться на тій же висоті, що і нижня лусочка та сформована наступною лусочкою.

У лівій верхній частині рисунку 3.10, а спостерігається область не до кінця сформованої лусочки. В тілі вказаної лусочки існують значні області, не заповнені атомами. Враховуючи це і той факт, що атомні вакансії у значній мірі спостерігаються на краю лусочок рис. 3.10, b, можна припустити, що самозбірка лусочок здійснюється за рахунок двох механізмів — атомів, які осіли на зразок, через механізм теплового дрифту та потоку атомів від розплаву, який не до кінця заповнює вакансії. І тому, в цілому сформовані лусочки, як уже відмічалось, характеризуються дуже високою вакансійною дефектністю.

На рис. 3.10 b наведено поперечний профіль лусочки, аналіз якого показує суттєвий прогин лусочки в її центрі, що нагадує висохлий лист. Різниця висот по середній та крайнім точкам профілю складає 0.09 нм при ширині лусочки близько 8.0 нм. Показово, що такого роду прогин нами спостерігався здебільшого у лусочок, які орієнтовані горизонтально. При цьому перепади висот між найближчими лусочками, як уже відмічалось вище, складали близько 0.16 нм. Такого роду результат може наштовхувати на вельми важливе та інтригуюче питання про можливість вільного провисання країв лусочок. Оскільки існує складність визначення цього методом тунельної мікроскопії, то це може бути предметом подальших досліджень. При цьому необхідно відмітити, що варіант вільного існування металічного моно атомного шару протирічить канонам фізики твердого тіла.

Аналіз заглиблень (рис. 3.10, b), які мають форму заглиблень з діаметром ~ 0.5 нм свідчить про наявність точкових дефектів. Скоріш за все, в цих позиціях відсутні 1-3 атома золота. Такий розмір дефектів є найбільш розповсюдженим для даних зразків. Детальний аналіз глибин вакансій (рис. 3.10, c) дає значення 0.11 нм, що є близьким до розмірів атома. Електронні стани в таких заглибленнях можуть мати специфічні особливості, зокрема, вони можуть квантуватися по принципу квантових точок. На рис. 3.10, d показано, що одночасно з дефектами діаметром ~ 0.5 нм існують дефекти з діаметром

приблизно в 3 рази менше (особливості А, рис. 3.10, d), що відповідає розміру атома золота. Окрім цього спостерігаються особливості, наведені на рис. 3.10, b, e та f (особливості В, світлі плями), які пов'язані з особливостями щільності електронних станів у результаті накладання електронних станів верхнього шару й атомів, які знаходяться нижче.

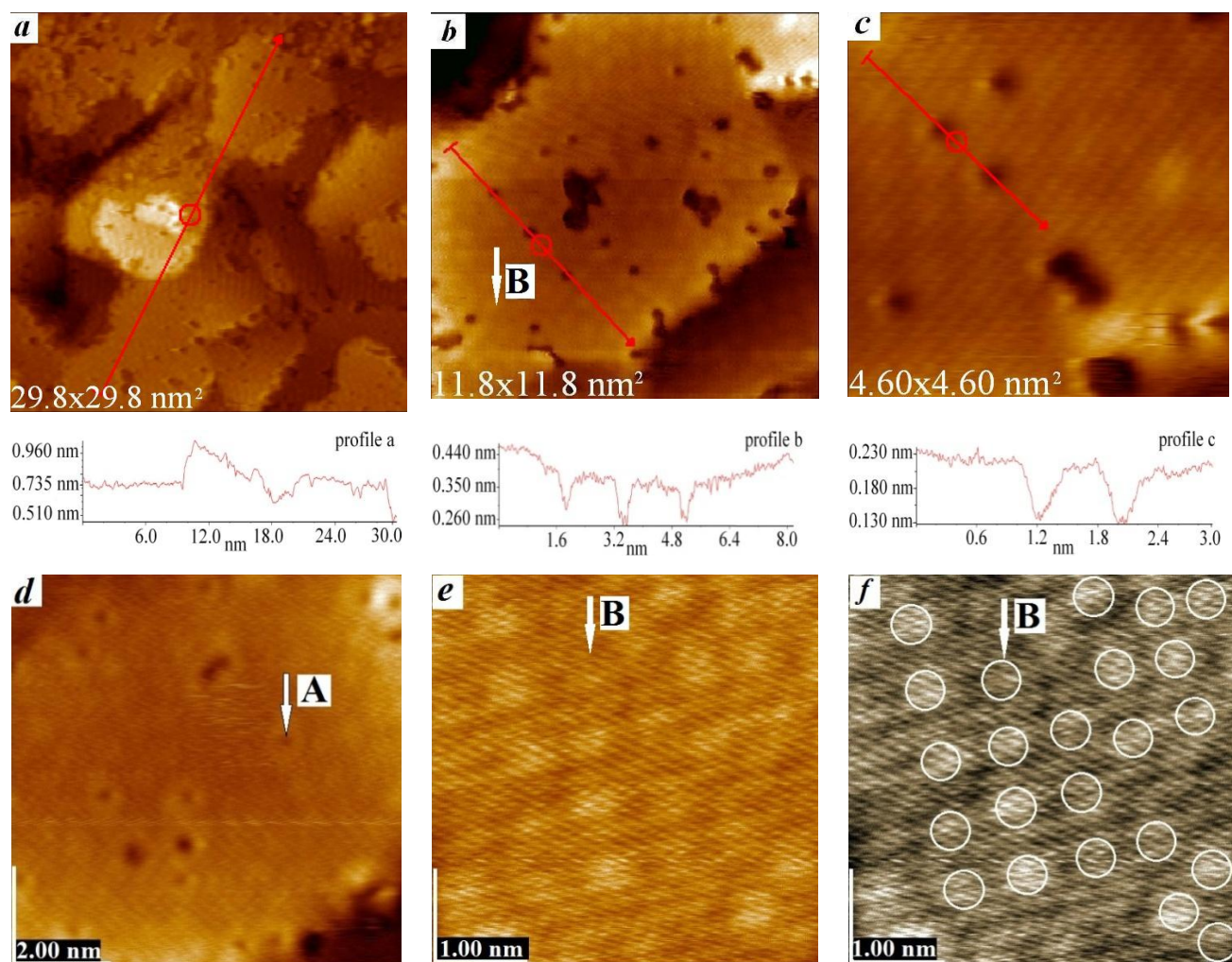


Рис. 3.10. Наноструктури золота на поверхні Si (111).

Як приклад, такого роду ефекти мають місце при формуванні структури типу Si (111) 7×7 . З огляду на відсутність упорядкування вказаних особливостей, можна зробити висновок, що площинні структури є далекими від

кристалічного упорядкування і, скоріш за все, має місце слабо впорядкована структура атомів золота у досліджуваних моношарах.

Викладене може вказувати на те, що укладка атомарного газу золота у спостережувані структури не може бути повністю описана згаданими схемами формування нанорельєфу. Динамічна картина стійкого потоку атомів рівна різниці потоків до поверхні та від неї. Змінюючи технологічні параметри нанесення ми можемо отримувати ту чи іншу морфологічну картину поверхні.

3.1.2 Моно– та багатошарові наноструктури срібла на монокристалічних поверхнях кремнію

Зовсім інша картина спостерігалась при дослідженні нанесення срібла при тих же технологічних умовах на поверхню Si (111) [208]. Динаміка росту срібних кластерів на напівпровідниковій поверхні кремнію при кімнатній температурі була вивчена Р. Коса́н у роботі [209] за допомогою методу сканувальної тунельної мікроскопії. Виявилось, що при осадженні атомів Ag на поверхню монокристалу кремнію частинки достатньо швидко дифундують по поверхні та шукають спочатку придатні місця для утворення структур зі збільшеною адсорбційною енергією. Такими місцями є краї різноманітних виступів, уже утворені островки срібла та різного роду дефекти. У роботі детально досліджена динаміка процесу напорошення Ag на поверхню Si (111) 7x7 [209]. Більш ранні дослідження вказують на те, що атоми срібла довільно захоплюються та утримуються половинками елементарних комірок, із яких складається реконструйована поверхня Si (111) 7x7, причому швидка дифузія спостерігається всередині цих половинок елементарних комірок [210, 211], однак міжкоміркові стрибки відбуваються дуже рідко, що підтверджується великим часом життя частинок всередині половинок елементарних комірок [212]. Matsuda et al. [88] при дослідженні метастабільних плівок Ag, вирощених на поверхні Si (111) 7x7 при низьких температурах, показали, що морфологія

росту плівок із низьким ступенем покриття не узгоджується із загальноприйнятою моделлю електронного вирощування.

У роботі [213] показано вплив температури осадження на морфологію росту таких структур, а також вплив деяких параметрів на механізм електронного росту. Показана неможливість отримання пласких плівок Ag при кімнатній температурі навіть за критичної товщини. Незважаючи на те, що поверхня плівки локально пласка, кожна пласка область розділюється канавками.

Нами після першого нанесення при кімнатній температурі на протязі 2 с та температурою розплаву близько 100 градусів вище точки плавлення, були отримані двовимірні кластери на поверхні монокристалу (рис. 3.11, а), які складались із 3-4 моношарів срібла, оскільки перепад висот, як видно із профілю (рис. 3.11, б), склав близько 0.7 нм. Як видно з рисунку (рис. 3.11, а), на ступенях обриву площин монокристалу кремнію не виявляється кластерів срібла. Двовимірні кластери повністю покривають площини і не спостерігається жодного кластера, який розташований одночасно на двох площинах монокристалу, оскільки така ситуація є енергетично невигідною.

Нанесення срібла при тих самих технологічних режимах на протязі 3-4 с призводило до ситуації, наведеної на рис. 3.11, с, де спостерігалось близько 6-7 моношарів металу. На відміну від рисунків *a* та *b*, на рисунках *c*, *d*, *f* спостерігається злиття двовимірних кластерів у великі кластери із чіткими міжзеренними границями. З метою пониження загальної енергії двовимірних зерен на багатьох із них спостерігаються дислокації. Детальний аналіз яких показує, що топологічно вони утворюють заглиблення близько 0.05 нм.

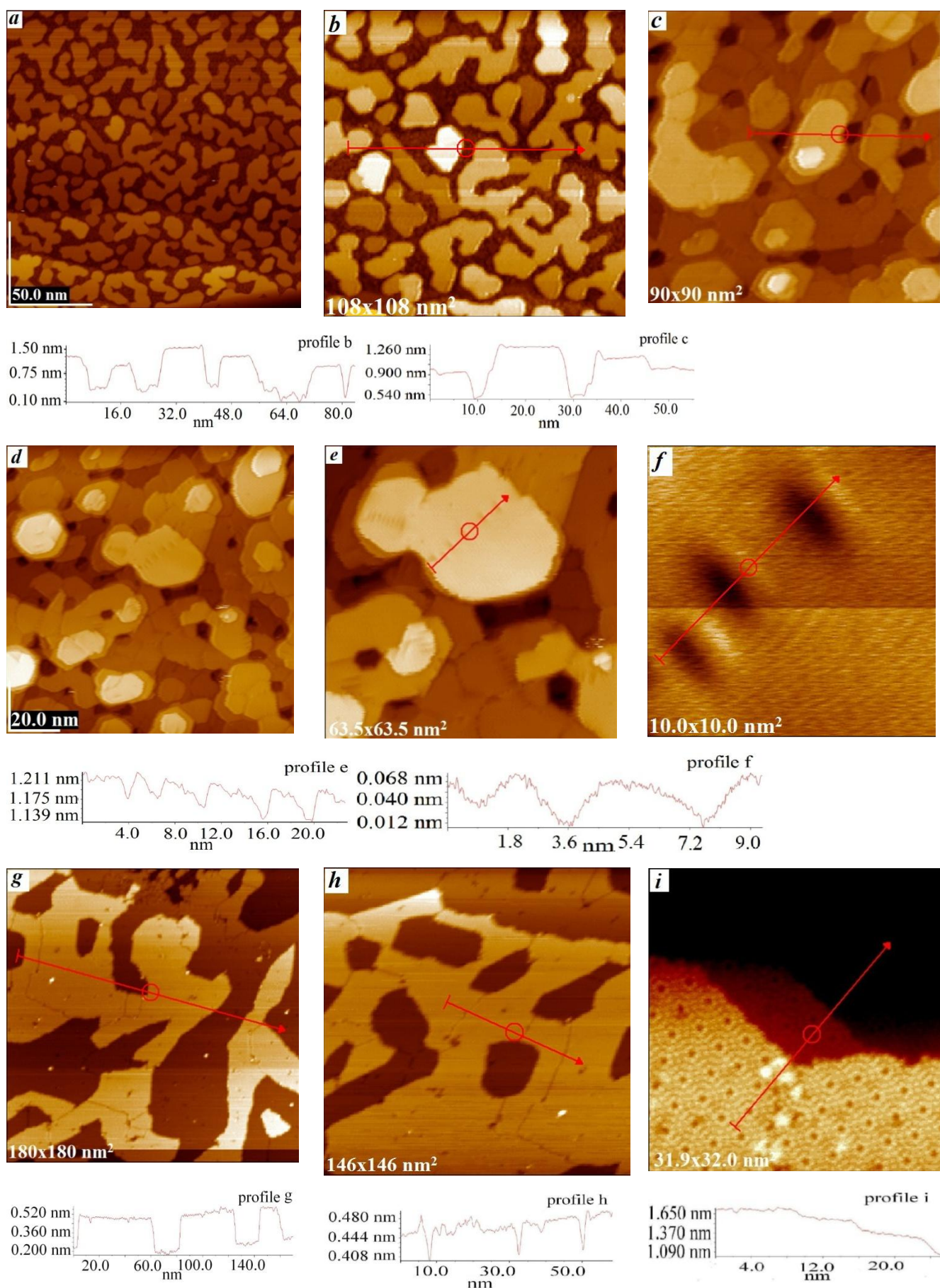


Рис. 3.11. Наноструктури Ag на поверхні Si (111).

Після нетривалого прогріву на протязі 2 хвилин і температурі близько 350 градусів Цельсія такого зразка спостерігається ефект ковдри ("*carpet*" *effect*). Відбувалося злиття малих двовимірних кластерів у великі рис. 3.11, г. Подальший прогрів на протязі 2 хвилин при тій самій температурі призводив до трансформації у майже суцільне покриття рис. 3.11, h. У межах однієї площини спостерігається перколяційний ефект. Іноді при дослідженнях таких зразків спостерігались заманливі структури рис. 3.12, де можна спостерігати багато цікавих об'єктів (пентагон, серце, птах і т.д.).

На останній стадії досліджень ми проводили нагрів зразка при температурі близько 600 °C на протязі декількох хвилин. У результаті відбувалося випаровування нанесеного срібла та спостерігалась реконструйована поверхня монокристалу кремнію (111) 7x7 (рис. 3.11, i). Це свідчить про те, що моношарові покриття мають гранично слабку хімічну взаємодію з поверхнею монокристалу, і запропонований метод можна використовувати для захисту монокристалічних поверхонь від руйнування.

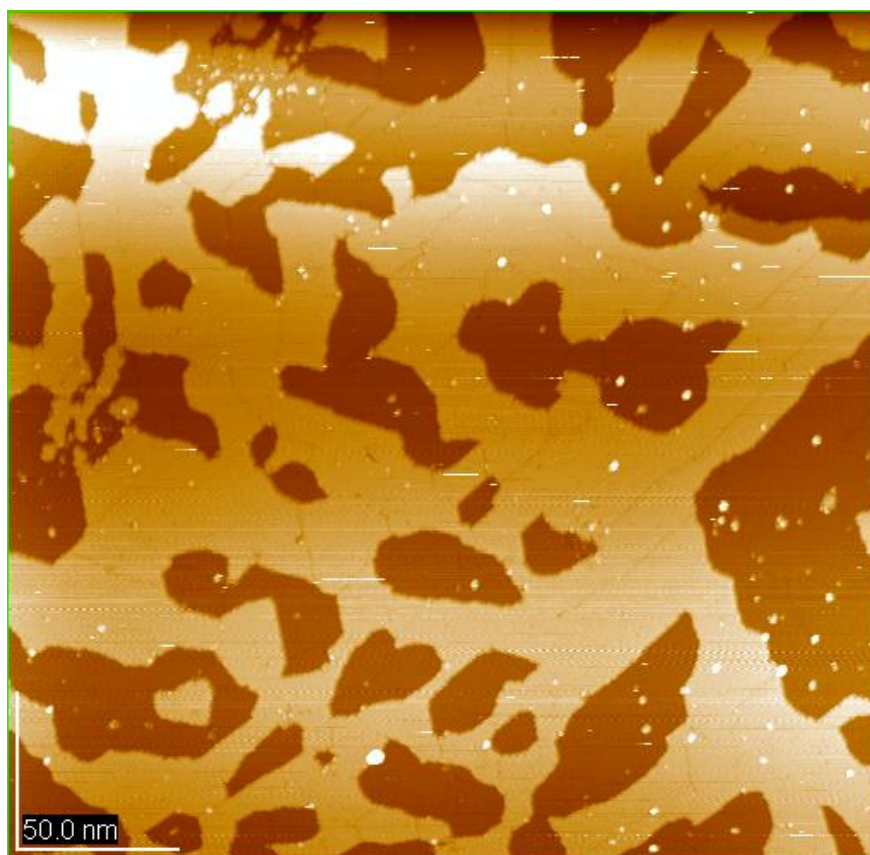


Рис. 3.12. Наноструктури Ag на поверхні Si (111) (*nanoart*).

Розглянемо тепер більш детально картину нанесення срібла. Отже, впродовж 3 секунд на поверхню монокристалу кремнію (111) було здійснено напорошення срібла, при цьому до вольфрамової спіралі розпорошувача була підведена потужність 12 Вт (3 А, 4 В). Після цього були отримані СТМ знімки нанорельєфу поверхні (рис. 3.13а).

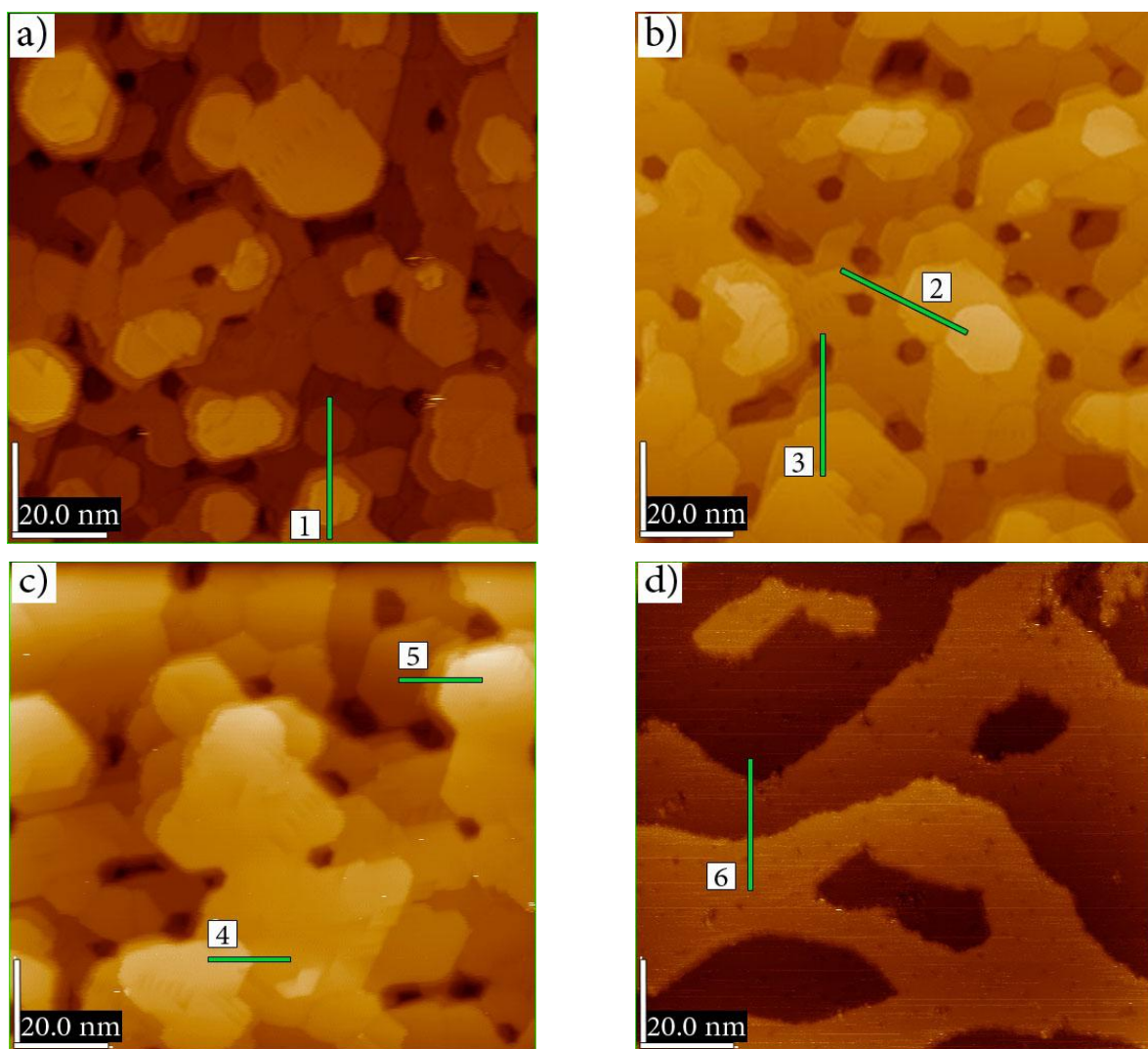


Рис. 3.13. СТМ знімки наноструктур Ag, напиленого на поверхню Si (111): а) кімнатна температура (перше напорошення); б) температура рідкого азоту; в) кімнатна температура (після охолодження); г) нагрівання зразка до температури 300 °С. Розмір знімків 100x100 нм².

Далі зразок був охолоджений до температури рідкого азоту, результати СТМ досліджень представлені на рис. 3.13б. По мірі викіпання азоту (повільний нагрів) в кріостаті, зразок нагрівався до кімнатної температури. Коли температура зразка досягала кімнатної, були отримані знімки нанорельєфу поверхні (рис. 3.13в). Наступним кроком було нагрівання зразка резистивним способом до температури $\sim 300^{\circ}\text{C}$, при цьому через зразок протікав струм $I = 0.2\text{ A}$ ($V = 14\text{ V}$). Нагрівання проводилося протягом двох хвилин. Після охолодження зразка до кімнатної температури, були отримані знімки поверхні (рис. 3.13г).

Було встановлено, що охолодження зразка до температури рідкого азоту, практично не змінює морфологію поверхні.

Четвертим етапом було нагрівання зразка, протягом двох хвилин, до температури 450°C , при цьому до монокристалу була прикладена потужність 5 Вт ($I = 0.5\text{ A}$; $V = 10\text{ V}$). Після охолодження зразка до кімнатної температури були отримані СТМ знімки, на яких знову спостерігалась реконструйована поверхню кремнію Si (111) 7x7 (рис. 3.14).

Таким чином, після четвертої стадії нагріву зразка протягом 2 хв при температурі $T = 400^{\circ}\text{C}$ відбувається відтворення реконструйованої поверхні монокристалу 7x7, що свідчить про те, що нанесення срібла не приводить до руйнування поверхні.

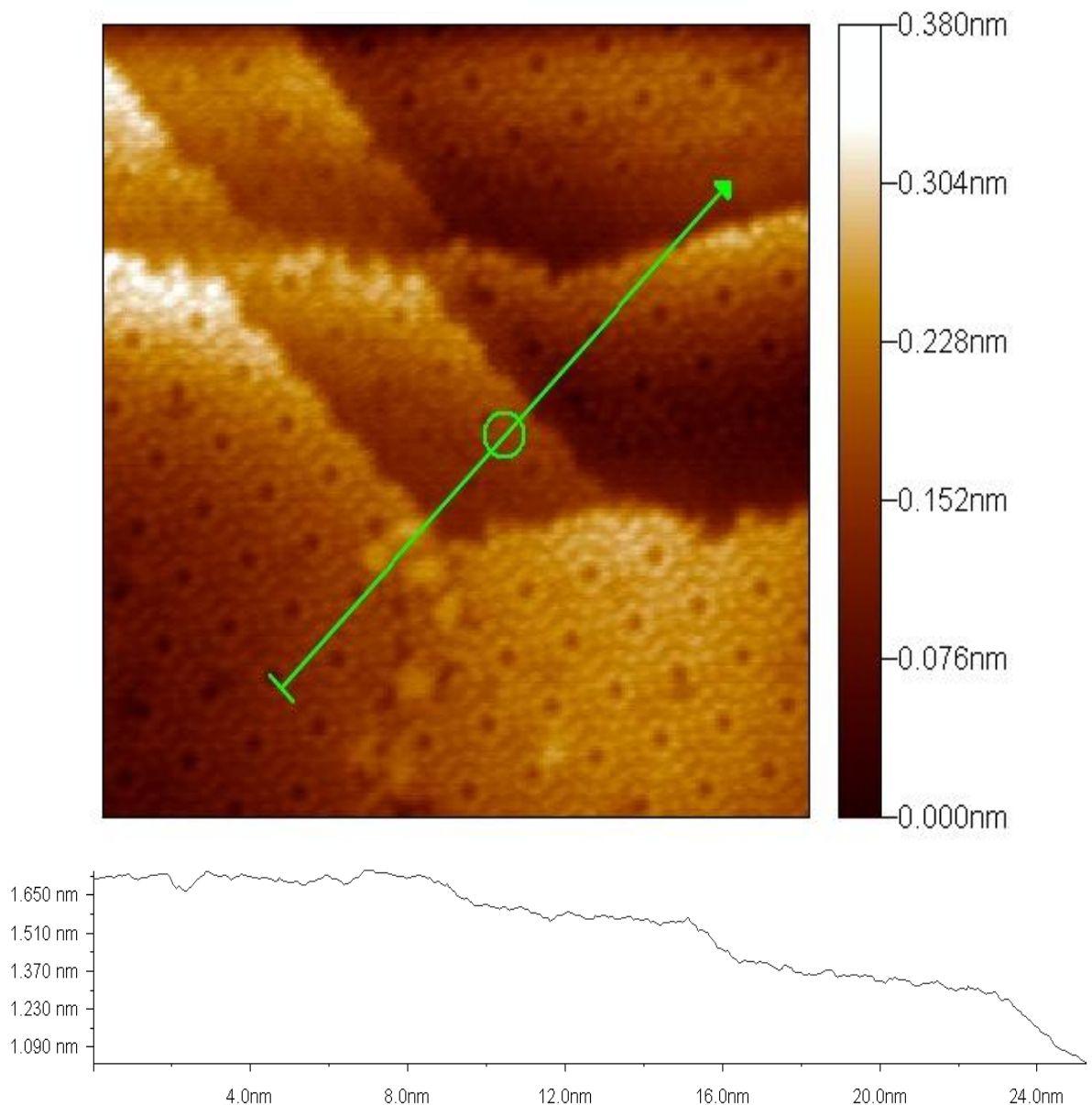


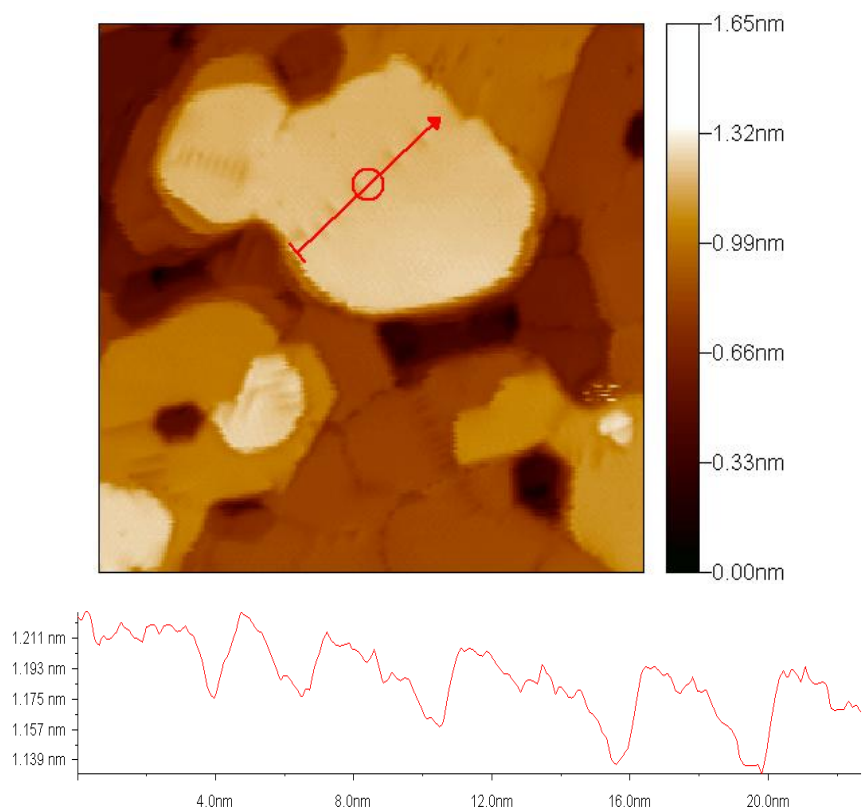
Рис. 3.14. Поверхня монокристалу кремнію зі структурою 7x7 після четвертої стадії нагріву при температурі 400 °С.

Структури у вигляді моношарів вищезазначеним методом, можуть бути отримані лише за певних умов. Таких як високий вакуум, як в процесі напорошення, однорідність потоку металу що напилюється, швидкість осадження речовини, температура і структура самої підкладки і т.д. Незначне недотримання даних умов, призводить до значної зміни морфології поверхні отриманих наноструктур металів. Підбором технологічних параметрів випарника (час напорошення, потужність струму в ланцюзі спіралі, відстань від

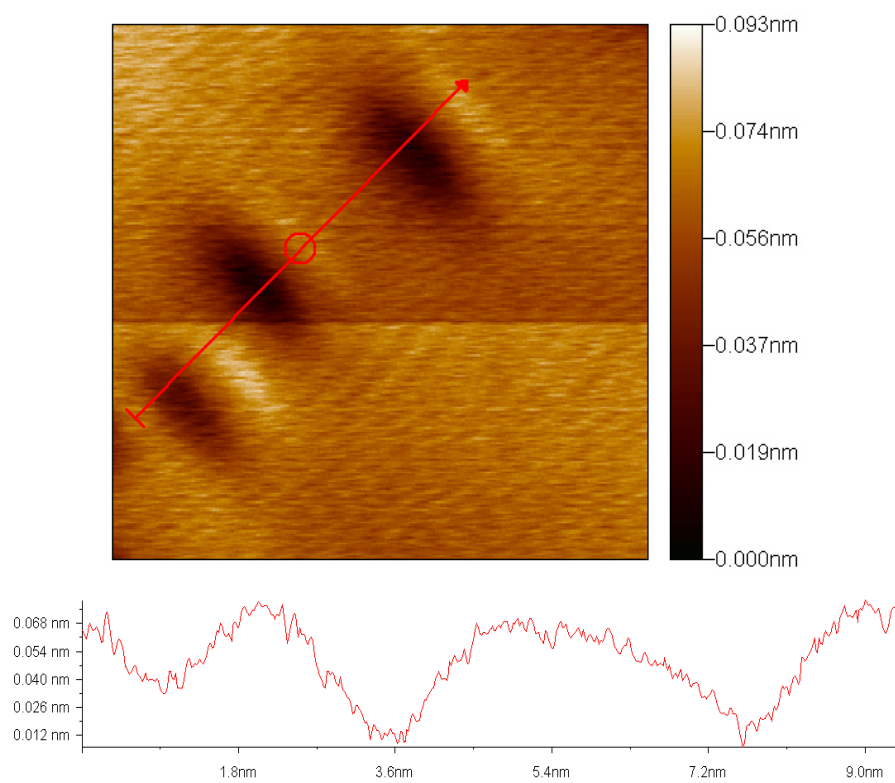
зразка до випарника) на поверхні монокристала Si можуть бути отримані: поодинокі атоми, кластери, конгломерати наночастинок металу, наноструктури у вигляді шарів, і як одна з вищих ступенів самоорганізації самовпорядковані гексагонально-пірамідальні утворення [214].

Цікавою особливістю СТМ знімків представлених на рис. 3.13 (а-в) є присутність заглиблень шестикутної форми. Особливо це яскраво виражено на СТМ знімку представленому на рис. 3.13 б, який був отриманий при охолодженні зразка до температури, близької до температури кипіння рідкого азоту. Довжина сторони шестикутника складає ~ 3 нм. Поглиблення завтовшки з моноатомний шар можуть формуватися як в одному шарі, так і у формуванні заглиблень можуть брати участь кілька моноатомних шарів осажденного Ag (рис. 3.13 б). При цьому, найімовірніше, заглиблення, що виникло в нижньому шарі, істотно впливає на формування верхнього шару, осаженного атомами Ag, які в процесі напорошення не заповнюють поглиблення, а формують наступний шар. Шари срібла, які формуються в процесі осадження, як правило є досить гладкими. На рис. 3.15б представлений профіль поверхні у вигляді хвилястої лінії, з періодом ~ 2 нм, і амплітудою ~ 0.05 нм. Очевидно, такі структури можуть виникати при контакті двох сусідніх площин при нагріванні.

Якби зв'язок між плівкою і підкладкою був досить сильним, то в металевій плівці повинно було б спостерігатися напруження, оскільки Ag і підкладка Si мають різні параметри ґратки (25% невідповідності). Значне напруження в нанесеній плівці, викликане різною кристалічною структурою цих двох матеріалів, слабшає при утворенні тривимірних острівців. Напруга може бути ефективно знята поблизу верхівок тривимірних наноострівкових утворень [215].



a)



б)

Рис. 3.15. СТМ зображення та профілі: а) наноструктури Ag на поверхні Si (111); б) зображення та профіль злиття 2D-кластерів. Розмір знімка $21 \times 21 \text{ нм}^2$.

Однак плівки Ag зберігають атомарно пласку морфологію, незважаючи на велику різницю параметрів кристалічної ґратки підкладки і осажденої плівки. Повну енергію даної системи можна розглядати як суму електронної енергії та енергію деформації ґратки. Передбачення теорії електронного вирощування, в якій не враховується енергія деформації, досить непогано узгоджуються з результатами експерименту. Можливо, зв'язок між металевою плівкою і напівпровідниковою підкладкою в даному випадку достатньо слабкий, що дає можливість не враховувати релаксацію плівки Ag, як у випадку плівки Ag (111) на підкладці Ni (111) [216]. Іншою можливістю зняття напруги є виникнення дислокацій. Ключ до відповіді можна знайти в СТМ дослідженнях, виконаних Маєром і Рідером. Вони досліджували відносно товсті (40 МШ) плівки Ag на підкладках Si (111) 7×7 , які вирощувались двокроковим способом [217]. При цьому спостерігалися часткові дислокації Шоклі. Даний результат підтверджує той факт, що в атомарних плівках Ag спостерігається ослаблення енергії напруги невідповідності при виникненні часткових дислокацій. У СТМ дослідженні [48] повідомлялося, що часткові дислокації з високою щільністю з'являються безпосередньо після завершення формування атомарно плоскої плівки Ag. Щільність дислокацій зменшується з товщиною Ag, тоді як згладження плівки Ag поступово погіршується з утворенням одиничних і багат шарових острівців. Спостережувану залежність щільності дислокацій від товщини плівки можна пояснити наступним чином: формування багат шарових острівців призводить до ослаблення впливу сил пружності, поява яких пов'язана з відмінностями в кристалічній структурі плівки і підкладки. Альтернативним способом ослаблення деформаційної енергії є формування дислокацій в двовимірних плівках. Формування тривимірних острівців, з енергетичних міркувань, більш імовірно через утворення дислокацій.

Однак в системі Ag/Si механізм росту, що реалізується при електронному вирощуванні, примушує плівку бути атомарно пласкою при критичній товщині. Електронний внесок достатньо сильний, щоб зробити плівку атомарно пласкою,

але це призводить до зростання деформаційної енергії. Таким чином, в якості альтернативи методу утворення багатошарових острівців плівка Ag створює часткові дислокації, щоб послабити деформаційні явища і зберегти пласку морфологію. Проте електронний вклад стає слабкішим для великих покриттів. Таким чином, плівка може знову зменшити енергію деформації за допомогою формування багатошарових острівців, при цьому зменшується щільність дислокацій. Атомарно пласкі тонкі металеві плівки схильні утворювати ряд металів, зокрема: Ag [213], Au [218, 219], Cu [218], Pb [220].

При підвищенні температури зразка до 300 °C було зафіксовано зменшення кількості моношарів металу до трьох (рис. 3.13d). При цьому відсутні фігури правильної форми, висота рівня зростання наноструктур зберігається, а срібло повністю покриває поверхню кремнію. При повільному збільшенні температури зразка вище 450 °C, має місце десорбція срібла, і відновлення поверхні Si (111) 7x7. Цей факт свідчить на користь твердження, що зв'язок між підкладкою і напорошеним металом слабкий. Срібло в процесі осадження при кімнатній температурі не проникає в структуру Si.

Варіюванням параметрами нанесення, а саме, часом нанесення, відстанню від кювети до зразка, тиском в камері, температурою розплаву кювети або охолодженням зразка можна стійко отримувати наноструктури срібла і золота, які наведені в роботах [207, 219 - 223].

У роботі [207] нами висловлено припущення про можливість вільного провисання країв лусочки. Однак, тільки 3D-мікроскопія може дати відповідь на це питання.

Аналіз видимих вакансій (діаметр ~ 0.5 нм) свідчить про відсутність 1-3 атомів золота, однак, існують і вакансії, де відсутній один атом.

3.2 Наноструктури міді на поверхнях монокристалу кремнію при її термічному нанесенні

Характер поведінки наноструктур міді при тих самих технологічних параметрах нанесення, що і для золота, дуже близький до вищеписаних морфологічних особливостей для золота. Гексагонально-пірамідальні наноутворення міді наведені на (рис. 3.16).

Із наведеного рис. 3.16 видно, що при термічному нанесенні міді на Si (111) утворюються самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури так само як і при напиленні золота.

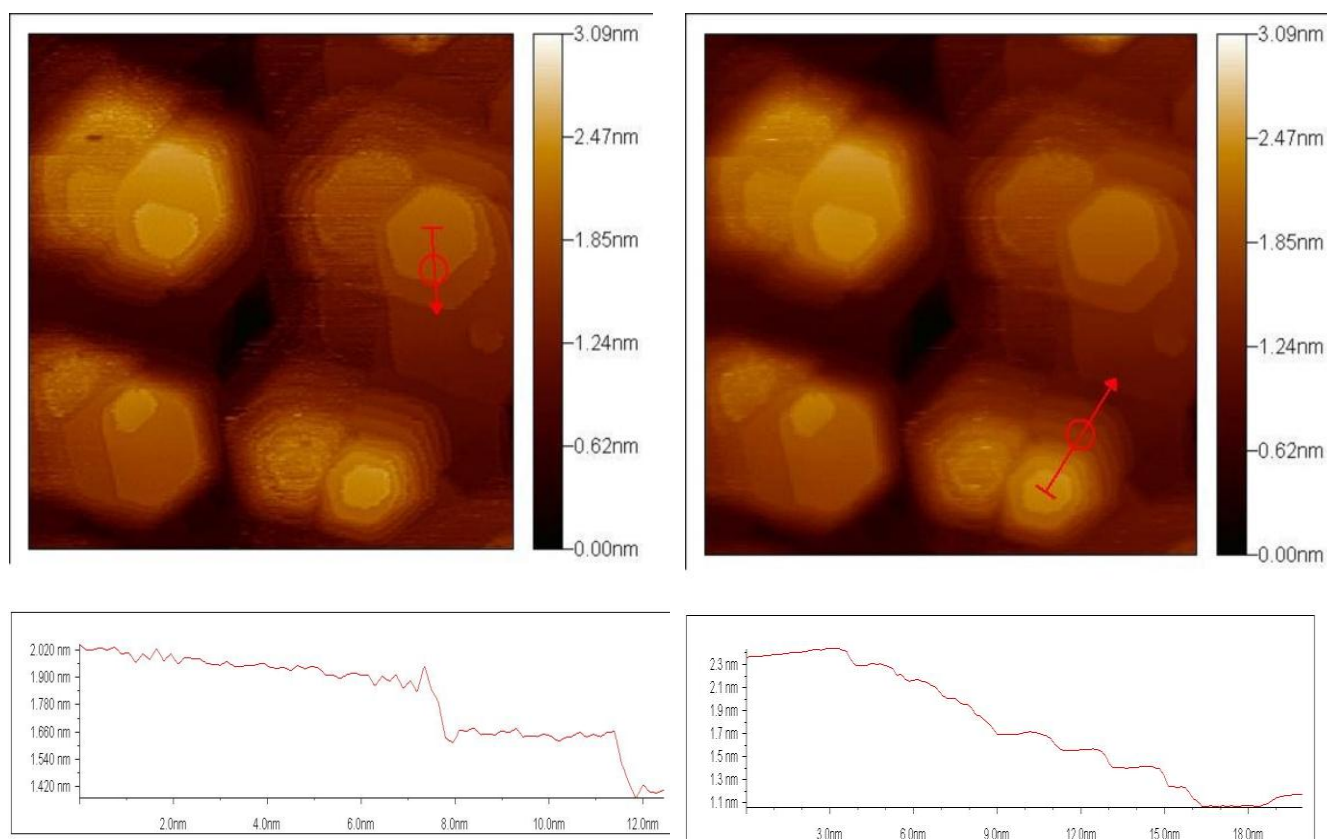


Рис. 3.16.

Продовження рис. 3.16.

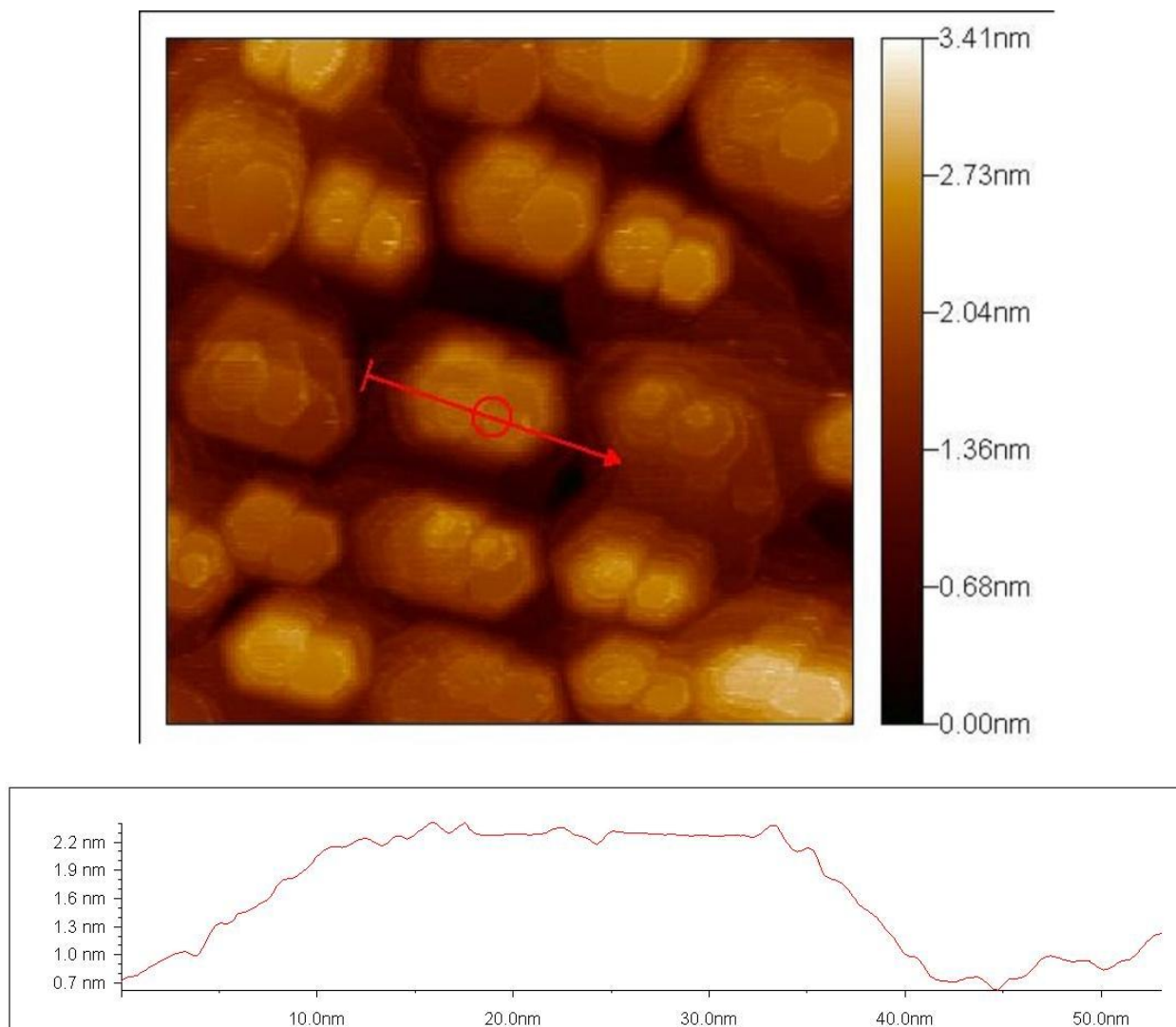


Рис. 3.16. Наноструктури міді на поверхні Si (111).

Упорядкування характеризується паралельністю відповідних сторін біпіраміди міді, а також відповідною їх орієнтацією по відношенню до сторін шестикутника 7×7 структури кремнію.

Із наведених векторних профілів видно, що висота біпірамідальних утворень знаходиться в межах від 1.0 до 1.5 нм. Сходинки росту мають товщину ~ 0.15 нм, що відповідає товщині атома.

На всіх наведених рисунках спостерігається "текстурованість", тобто всі біпіраміди мають однакову орієнтацію по відношенню до інтерфейсної структури основи.

Відтак, спостережувані сходинки росту відповідають атомним площинам. Характерна відстань від початку площини до росту наступної, як і у випадку золота [219] ~ 3 нм. Як і у випадку золота, атомам міді енергетично більш вигідно почати формування наступної площини з цієї відстані.

При нанесенні міді на монокристалічну поверхню кремнію (110) спостерігається аналогічна картина нанорельєфу, як і при нанесенні золота. Мідь, як і золото, на поверхні Si (110) не утворює пірамідальних наноструктур.

Вищевикладене може вказувати на те, що укладання атомарного газу міді і золота у спостережуваних структурах не може бути повністю, а всього лише частково описане традиційними схемами формування нанорельєфу. Динамічна картина стійкого потоку атомів дорівнює різниці потоків до поверхні та від неї. Змінюючи технологічні параметри нанесення ми можемо отримувати ту чи іншу морфологічну картину поверхні благородного металу.

3.3 Синтез та властивості моно– та багат шарових плівок Ni при їх термічному отриманні

Однією з важливих характеристик при аналізі поверхнево нанесених наноструктур є субшорсткість, яка відноситься до наногеоетрії покриття і визначає його важливі експлуатаційні властивості, зокрема, зносостійкість, міцність, хімічну стійкість та інші властивості. Субшорсткість визначається за допомогою прецизійних методів та засобів дослідження, таких як сканувальна зондова мікроскопія з атомною роздільною здатністю. Природа субшорсткості визначається внутрішньою структурою твердого тіла, її дефектами та процесами взаємодії поверхні з навколишнім середовищем. В результаті збільшення часу напорошення параметри початкової субшорсткості можуть змінюватися внаслідок релаксаційних процесів в структурі, що супроводжується процесами

росту та трансформації кластерів. При цьому відбувається сегрегація елементів до поверхні, змінюючи електронну структуру та властивості поверхні.

Термін субшорсткість вживають для дуже гладких поверхонь, шорсткість яких відноситься до нанометрового масштабу. Вона описує найтонші деталі реальної поверхні. Вивчення субшорсткості може дати нове розуміння теорії тертя, змащування і зношення [224].

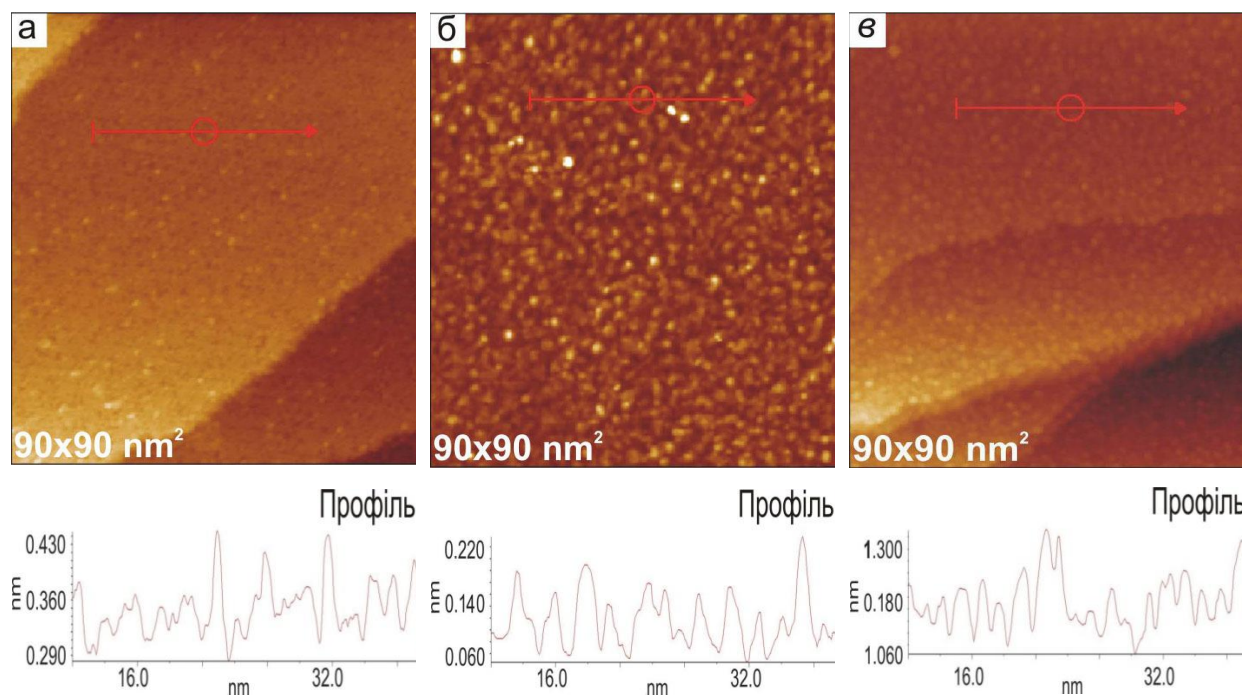


Рис. 3.17. СТМ зображення: а) 1 с, б) 3 с, в) 5 с напорошення Ні на поверхню Si(111).

На СТМ-зображеннях поверхні Si (111) після осідження Ні на протязі 1,3 та 5 с спостерігаються наночастинки, які не мають кристалічної огранки (рис. 3.17, а, б, в). Масиви цих частинок характеризуються широким розкидом за геометричними розмірами при різних стадіях нанесення. Висота поверхневого профілю не перевищує 0.30 нм, а латеральний розмір кластерів менше 3 нм (профілі 1а, 1б та 1в). Така форма характерна для рідких крапель металу, які сплющуються при зіткненні з підкладкою [225]. На рисунку 3.17, а,б та в, можна побачити, що наночастинки неоднорідно розподілені по поверхні

підкладки і утворюють окремі скупчення. На поверхні Si(111) спостерігаються горби і западини, характерні для деформованих поверхонь шаруватих кристалів.

Деформаційні процеси, які спостерігаються при осадженні металів перехідної групи на цю поверхню [226], пов'язані з протіканням хімічних реакцій [227] і з руйнуванням верхніх шарів Si(111) [228].

Після першого напорошення на протязі 1 с були отримані знімки на яких спостерігались поодинокі наночастинки нікелю на поверхні Si(111). Двовимірні кластери на поверхні монокристала (рис. 3.18.) які, як видно з профілю (рис.3.17. а) склалися з 2-3 моношарів нікелю, оскільки перепад висот був близьким до 0.8 нм. Нанотворення на поверхні кремнію мають хаотичне розташування та характеризуються розміром від 1.71 до 2.01 нм і висотою біля 0.11 нм (профіль рис. 3.18).

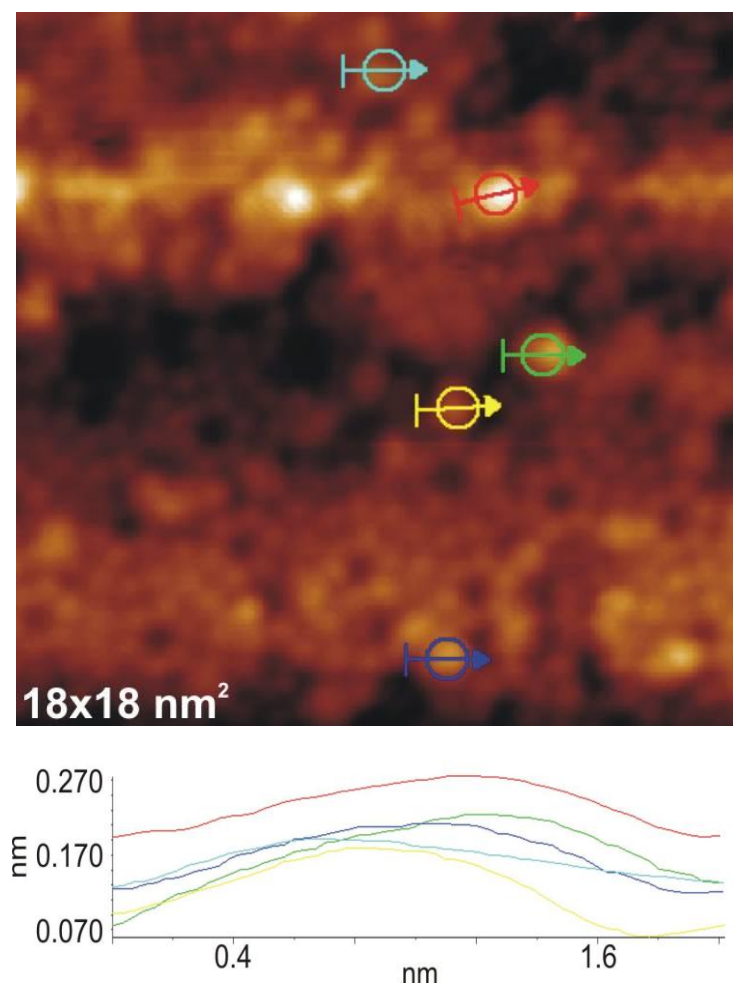


Рис. 3.18. Наноструктури Ni при напыленні 1 с на поверхню Si (111).

Осадження нікелю при технологічних режимах осадження срібла та золота на протязі 3 с приводило до формування кластерів, що склалися з 4-5 моношарів металу (рис. 3.19.) [230]. Ландшафт поверхні характеризувався нерівностями до 0.3 нм, що свідчило про майже рівномірне нанесення наночастинок нікелю на поверхню. Як видно з рисунка всі частинки мали близьку до сферичної форму і утворювали кластери, що складаються приблизно з 5-10 наночастинок. Подовжні розміри часток знаходилися в межах від 2.01 до 2.32 нм та мали висоту близько 0.17 нм (профіль рис. 3.19). В межах кластерів наночастки мали однакову орієнтацію.

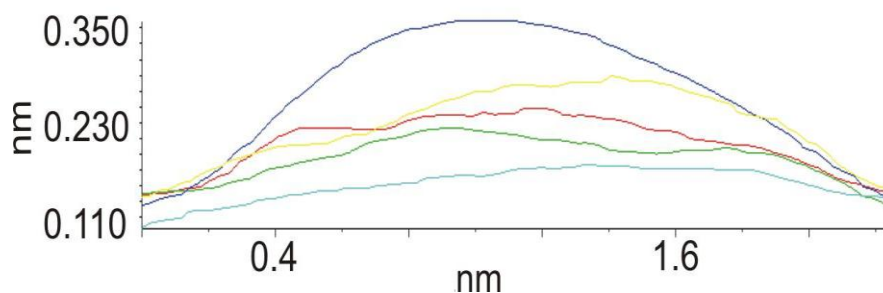
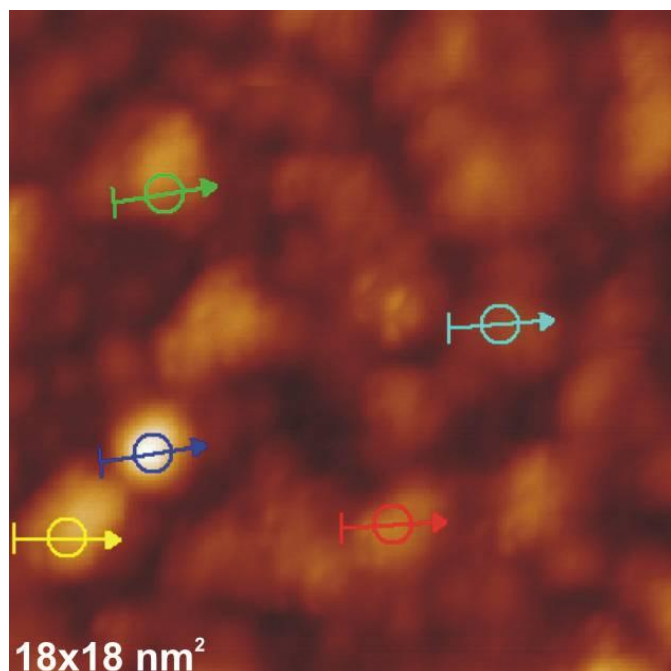


Рис. 3.19. Наноструктури Ni при напыленні 3 с на поверхню Si(111).

Кластери з наночасток були в цілому випадковим чином орієнтовані на поверхні, при цьому вони мали приблизно однаковий розмір. Заповнення всієї поверхні кластерами дозволяє зробити висновок, що перколяційний ефект настає вже після другого напорошення, на відміну від випадку з нанесенням срібла на Si(111) при якому даний ефект не спостерігається [207]. Після третього етапу нанесення (рис. 3.20) спостерігається збільшення висоти поверхневих профілів майже в два рази у порівнянні з першим нанесенням до 0.27 нм.

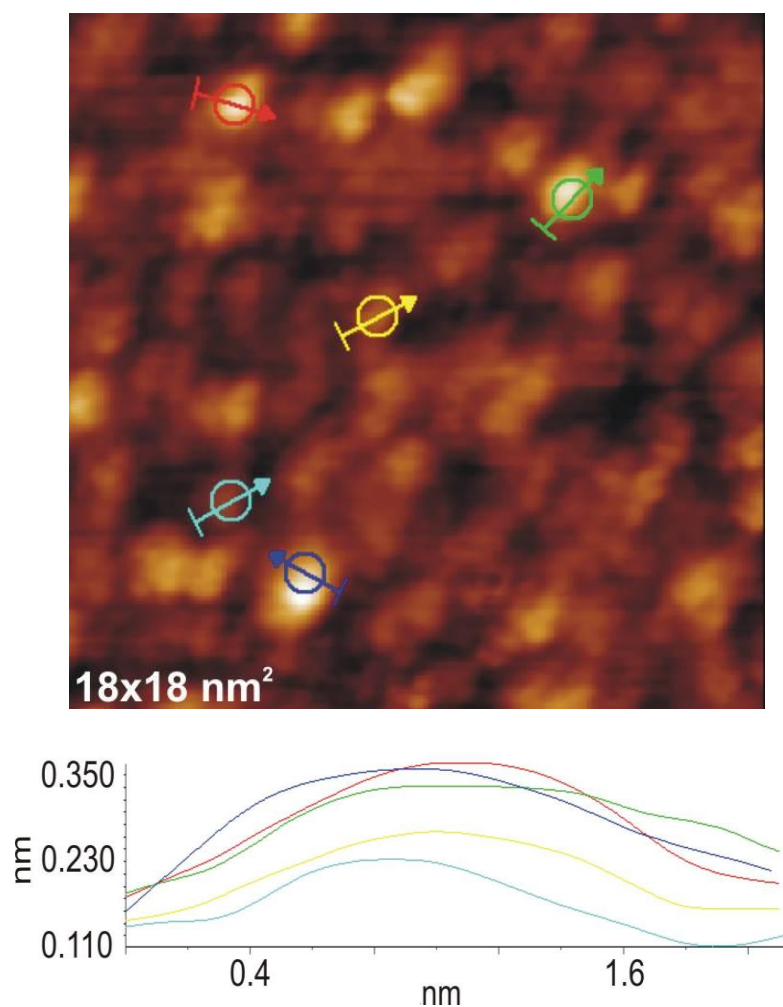


Рис. 3.20. Наноструктури Ni при напыленні 5 с на поверхню Si(111).

При цьому поздовжні та поперечні розміри залишилися практично без суттєвих змін до 2.01 нм (профіль рис. 3.20). Товщина поверхнево нанесених наноструктур була близькою до 5-7 моношарів металу.

Для кількісної оцінки субшорткості були використані такі параметри як: R_a , R_q , R_{zjis} , R_z , S_{ratio} — середнє арифметичне абсолютних значень відхилень профілю в межах базової довжини, середньоквадратичне значення відхилень профілю в межах базової довжини, сума середніх абсолютних значень висот п'яти найбільших виступів профілю і глибин п'яти найбільших впадин профілю в межах базової довжини, різниця між виступами і впадинами по десяти точках, співвідношення площ аналізованої області в випадку ідеально рівної поверхні до повної площі поверхні області що аналізується [229].

Виходячи з наведених знімків (рис. 3.17 та табл. 3.1), можна стверджувати, що в інтервалі напорошення від 2-7 МШ металу спостерігається монотонне збільшення параметра R_z — максимальної різниці між виступами та впадинами по десяти точкам. При цьому майже не змінюються параметри R_a - середнє арифметичне абсолютних відхилень та R_q - середнє квадратичне значення відхилень профілю за винятком області 4-5 МШ, що відповідає трьом секундам нанесення при якому спостерігається перколяційний ефект, що також підтверджують знімки на рис. 3.17 та рис. 3.18.

Таблиця 3.1. Зміна параметрів субшорткості від часу нанесення Ni на підкладку Si(111).

t,c	R_a , нм	R_q , нм	R_{zjis} , нм	R_z , нм	S_{ratio}
1	0.044	0.061	0.494	0.529	1.01
3	0.035	0.045	0.334	0.442	1.00
5	0.058	0.075	0.632	0.749	1.01

Очевидно, що має місце суттєве зростання розміру кластерів при загальному збереженні тенденції зростання параметра R_z для останніх двох нанесень, оскільки при першому напыленні спостерігалось тільки часткове осадження наночастинок нікелю на поверхню Si (111).

Авторами роботи [87] було теоретично показано, що при нанесенні приблизно 15 МШ нікелю на підкладку Si (111) найбільш ймовірно отримати

проміжну фазу NiSi_2 при температурі відпалу 476°C . Підвищення температури до 576°C призводить до формування NiSi_2 островців на поверхні монокристалу кремнію. Крім того, в даному інтервалі температур спостерігалось зменшення кількості дефектів, таких як границі доменів та кількість сходинок.

Для дослідження зазначеного явища нами було проведено нагрів першого зразка, що відповідає 2-3 моношарам нікелю, до температури 1150°C продовж декількох хвилин та його подальшим охолодженням до кімнатної температури. Були отримані тунельні знімки морфології поверхні (рис. 3.21.а).

Температурне навантаження призвело до десорбції нікелю та часткового відновлення поверхні Si (111), як видно з рис. 3.21. Наступним етапом було отримання морфології поверхні при зміні знаку напруги до -2 В тієї ж області. На двох знімках (рис.3.21) можемо бачити реконструйовану поверхню кремнію на якій спостерігаються скупчення наночастинок приблизно однакової форми та розміру. Таке розташування є енергетично вигідним, адже при нагріванні поверхні кремнію відбувається рух дислокацій та площин.

Отже, наноострівці могли сформуватися на дефектах внаслідок переміщення площин. Оскільки при даному відпалі не спостерігалось повністю реконструйованої поверхні кремнію, можна зробити висновок, що взаємодія моношарових покриттів Ni з підкладкою є досить значною.

Наноутворення на поверхні кремнію мали досить невеликий розкид за розмірами та висотою (рис. 3.22). Довжина складала близько 1.21 нм , а висота наночастинок $\approx 0.12\text{ нм}$ (рис. 3.22 профіль 1), що відповідає розміру і висотам частинок які були отримані при нанесенні нікелю на монокристал кремнію продовж 1 с .

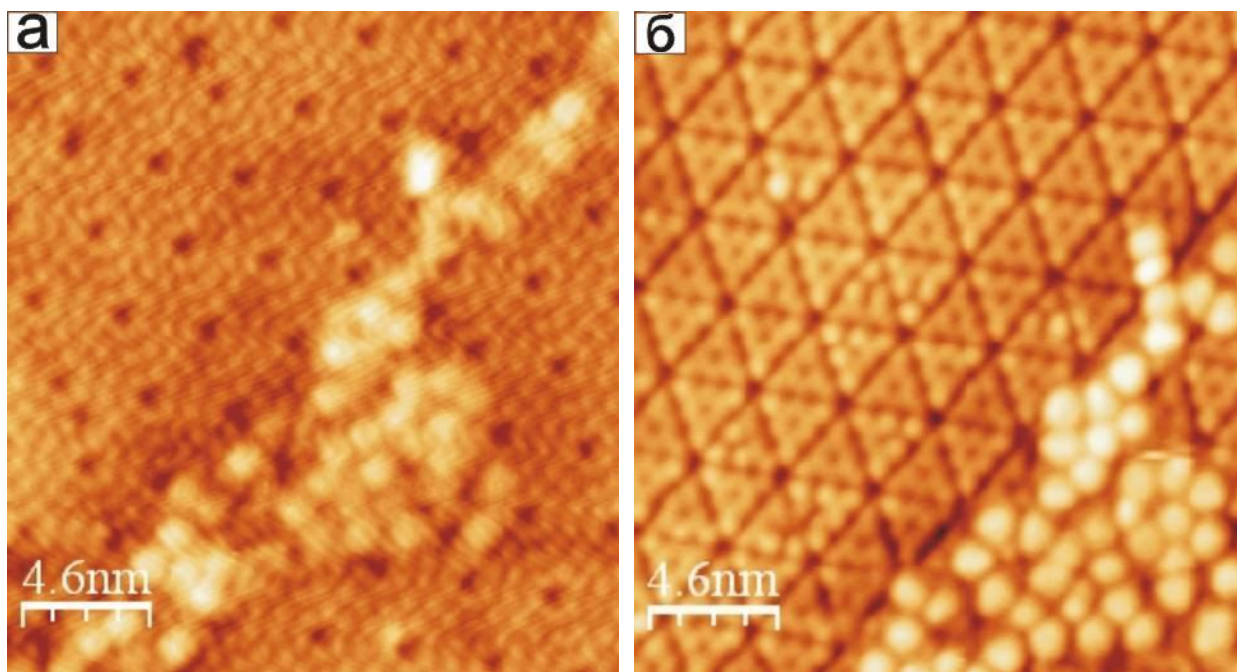


Рис. 3.21. СТМ зображення наноострівців Ni на поверхні монокристалу Si(111) після відпалу (при $T=1550\text{ }^{\circ}\text{C}$), які отримані при напрузі а) 2 В, б) -2 В.

Скоріш за все, під час першого напорошення морфологія поверхні складалася з наночастинок нікелю, які були хаотично розподілені на поверхні, (характерно для рідких крапель металу), що сплющуються при зіткненні з підкладкою.

Після нагріву зразка до 1150°C та його подальшого охолодження до кімнатної температури, частинки нікелю сформувалися в острівці за рахунок температурного дрейфу площин монокристалу та, скоріше за все, як було описано вище, утворилася проміжна фаза NiSi_2 .

В цілому утворення силіцидів перехідних металів на монокристалічних поверхнях є важливою проблемою для мікроелектроніки. Серед багатьох цікавих технологічних властивостей можна відзначити їх важливість у зв'язку з утворенням кремній-силіцид границі розділу фаз в контакті Шотткі [206].

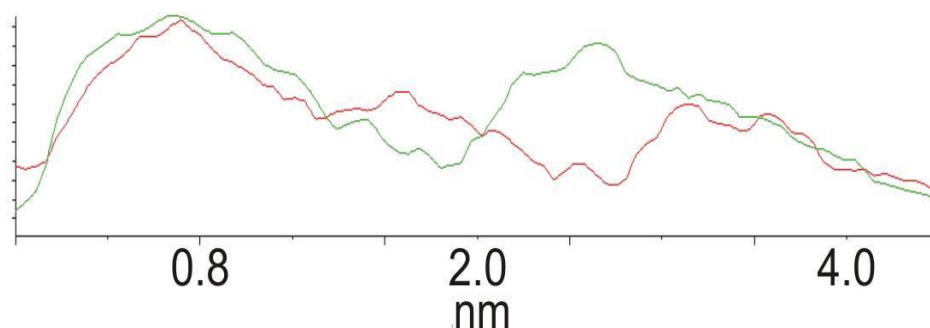
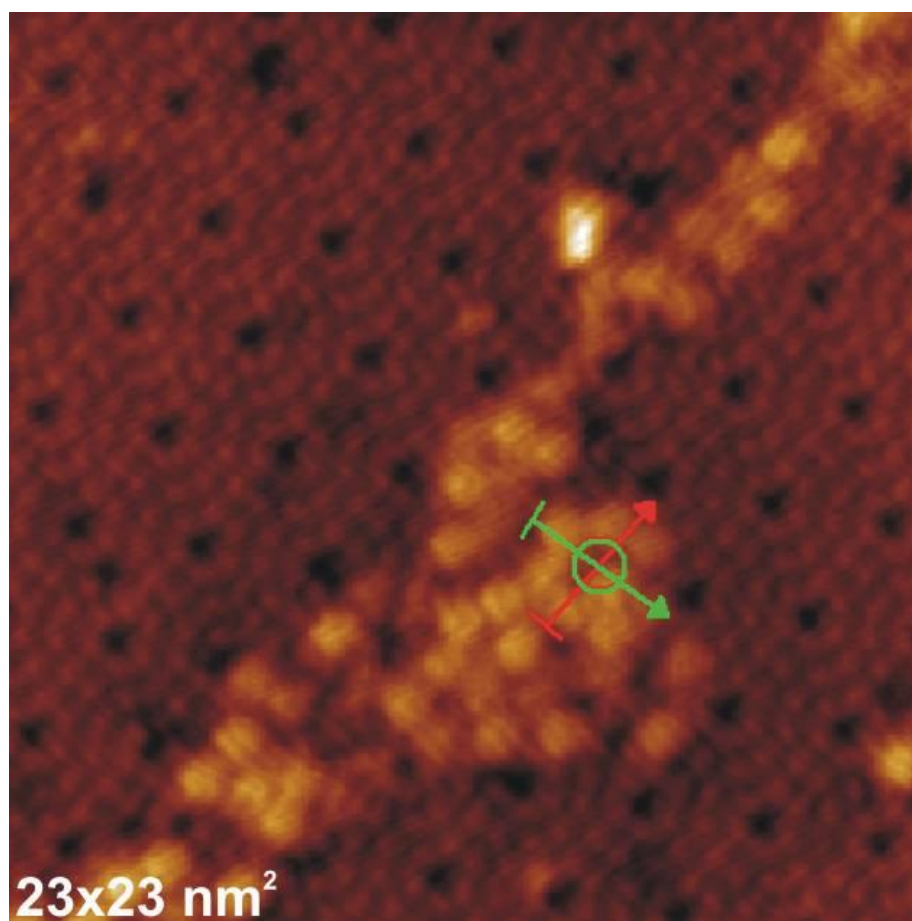


Рис. 3.22. Нанотворення нікелю на Si(111) при $T=1150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.4 Наноструктури індію на монокристалічній поверхні Si (111) і Si (110)

Зовсім інший механізм формування наноструктур реалізується при нанесенні індію на монокристалічні поверхні (111) і (110) кремнію (рис. 3.23) [222]. За малих часів нанесення (1-3 с) спостерігається формування в основному сферичних кластерів індію. Крім цього, можна спостерігати кластери, близькі

до прямокутної або шестикутної форми (рис. 3.23 а). Збільшення часу нанесення до 5 с призводило до формування шестикутних кластерів на поверхні безформених кластерних утворень (рис. 3.23). Крім цього, з наведеного рисунку видно позиціонування квадратних і прямокутних кластерів. Утворення кластерів правильної симетрії однозначно вказує на формування нанокристалів індію.

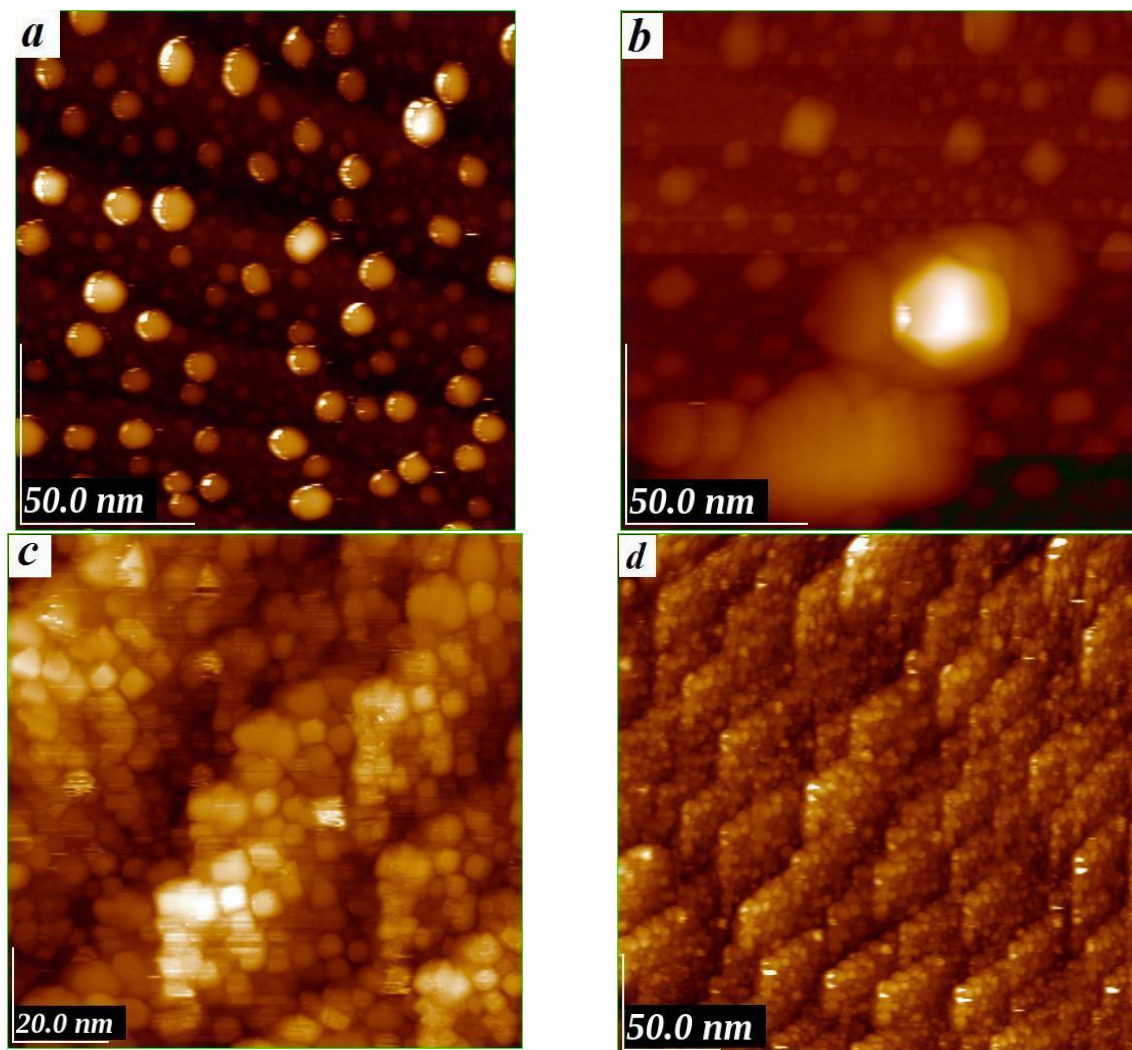


Рис. 3.23. Наноструктури індію на поверхні Si (111).

Індій, у порівнянні із золотом та міддю, має набагато меншу температуру плавлення — 156.6 °С. Застосовуючи ті ж технологічні параметри нанесення, що і для міді та золота, ми отримували у багато разів перегрітий розплав індію, що

в процесі нанесення на неохолоджувану поверхню монокристалічного кремнію призводило до згортання у кластери із зазначеною вище формою.

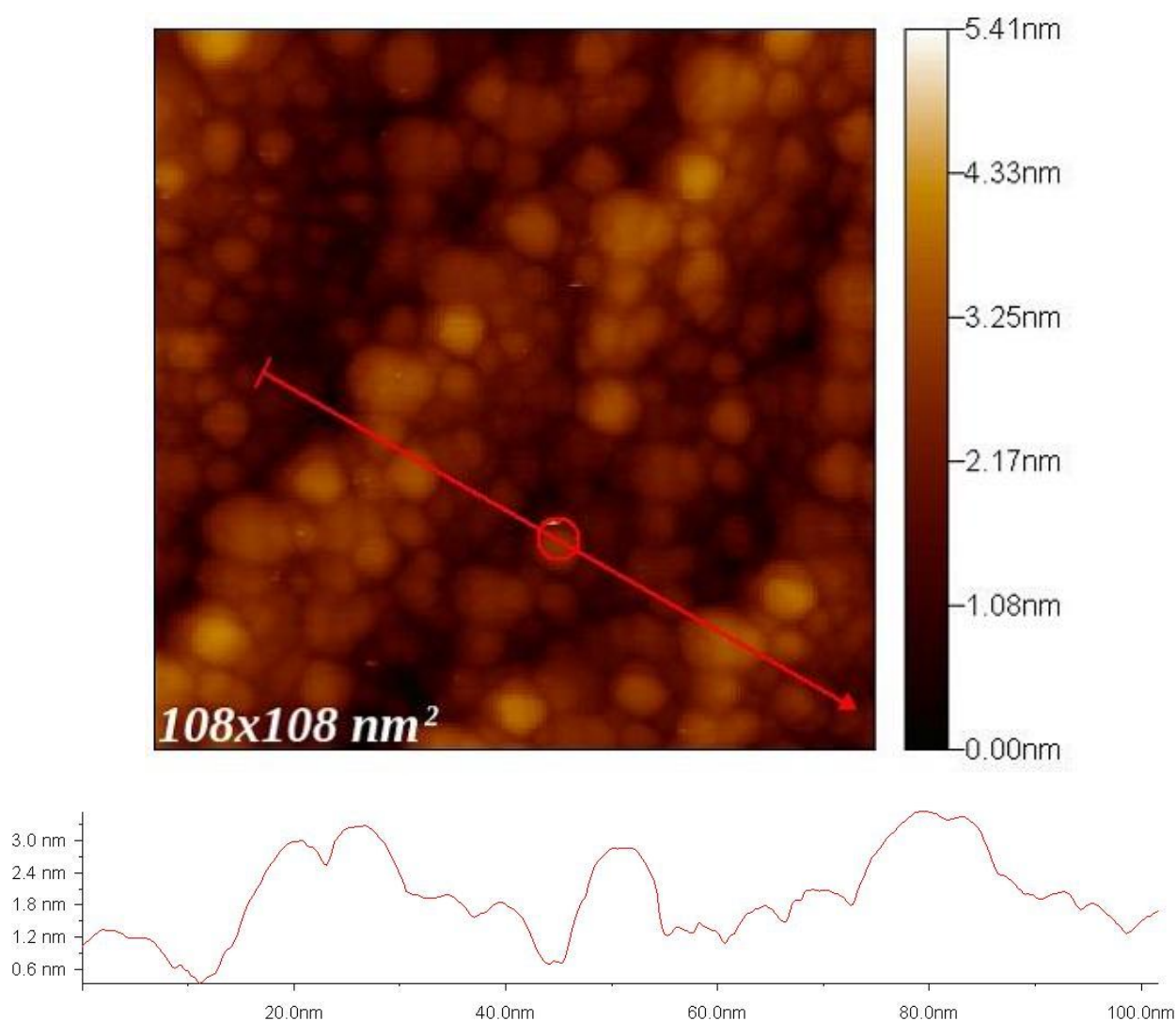
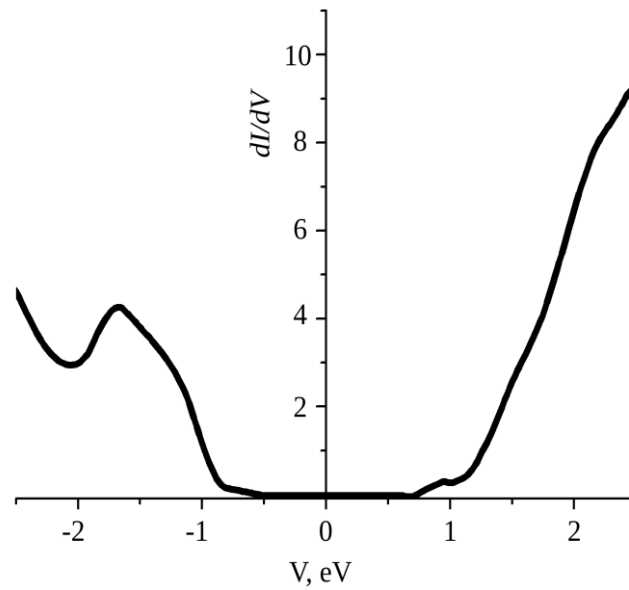


Рис. 3.24. Профіль нерівностей індію на поверхні Si(111).

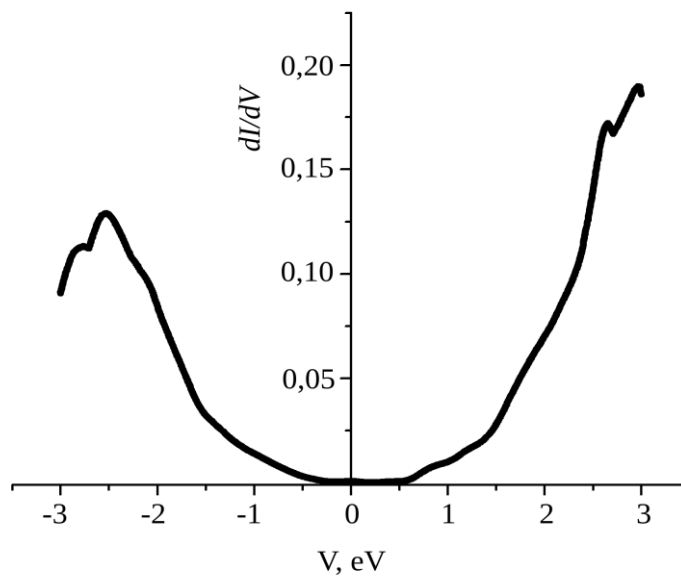
Подальше збільшення часу нанесення вище 5 с призводило до утворення грон з кластерів переважно кубічної форми (рис. 3.23 d). Розкид середнього розміру сторони таких кубічних утворень склав 4-5 нм.

Примітно, що профіль нерівностей для такого роду зразків характеризується розкидом висот від 0.6 до 3.0 нм (рис. 3.24). При цьому

спостерігається періодична субструктура рельєфу у вигляді ліній грон (рис. 3.23 д).



а)



б)

Рис. 3.25. Щільності електронних станів для областей рис. 3.23, а (окремий кластер) та рис. 3.23,д (суцільне покриття).

На рис. 3.25 наведені тунельні спектри для двох зразків. Крива на рис 3.25, а характеризує щільність електронних станів одного з кластерів,

представленого на рис. 3.23, а. Як видно, щільність електронних станів характеризує не зовсім металевий кластер, зважаючи на наявність деякої щілини на "рівні Фермі". Відтак, можна припустити, що в кластерах In із розміром ~ 10 нм не до кінця сформовані зони. Перехід до морфології поверхні з повністю заповненою гронами кластерів призводить до трансформації щільності електронних станів, наведеної на рис. 3.25, б. Крива щільності електронних станів значно ближча до такої у металічному In. Перші піки в області зайнятих станів характеризують p -стани індію. Якщо для окремого кластера вони мають вузький пік і локалізовані на ~ 1.8 еВ, то при переході до покриття цей максимум зсувається в область високих енергій зв'язку і має майже ненульове значення в області нульових енергій зв'язку. Область вільних станів має ті ж тенденції трансформації кривої станів.

3.5 Тунельна спектроскопія наноструктур металів

Вольт-амперні характеристики (ВАХ) тунельних спектрів металевих наноструктур отримані за допомогою тунельного мікроскопа JSPM-4610. В процесі тунелювання брали участь електрони, які мають різні енергії (з зони провідності, валентної зони і локалізованих станів). Отримані за допомогою скануючого мікроскопа ВАХ тунельного контакту з поверхнею в довільній точці дозволяють досліджувати локальні електричні властивості. Вираз для тунельного струму в наближенні квазінеперервного спектру електронів в певній точці r_0 на поверхні зразка може бути представлено в наступному вигляді:

$$I(r_0, U) \approx \int_0^{eU} \rho_T(E) \rho_S(r_0, E) D(r_0, E) dE$$

де $D(r_0, E)$ — прозорість потенціального бар'єру, $\rho_T(E)$ — щільність електронних станів зонду, $\rho_S(r_0, E)$ — щільність електронних станів зразка в точці r_0 .

Таким чином, тунельний струм являє собою згортку щільності станів зонда і зразка. У припущенні, що щільність станів поблизу рівня Фермі в металі зонда практично є постійною величиною, вираз для струму наведений вище можна записати у вигляді:

$$I(r_0, U) \approx \int_0^{eU} \rho_s(r_0, E) dE$$

У цьому випадку залежність тунельного струму від напруги визначається, в основному, щільністю станів в енергетичному спектрі зразка. На практиці величину $\rho_s(r_0, E)$ оцінюють за величиною похідної тунельного струму по напрузі:

$$\rho_s(eU) \approx \frac{\partial I}{\partial U}.$$

Тому, тунельна вольт-амперна характеристика відображає число електронних станів і їх розподіл в енергетичному спектрі зразка.

На рис. 3.26 представлені спектри тунельної спектроскопії, розрахункові дані щільності електронних станів методом ТФЩ (теорії функціоналу щільності, пакет *Wien2k*), а також дані УФС (ультрафіолетової спектроскопії) моношарів золота на поверхні кремнію.

Порівняльний аналіз даних про щільності електронних станів зайнятої та вільної частини валентної смуги показує гарне узгодження наведених методів. Спостерігаються більш істотні відмінності в кривих щільності електронних станів масивного зразка і моношару золота. При цьому в області зайнятих станів від -4.0 до \sim -1.0 еВ для моношару видно чіткий збіг піків кривої експериментальних даних і отриманої методом ТФЩ.

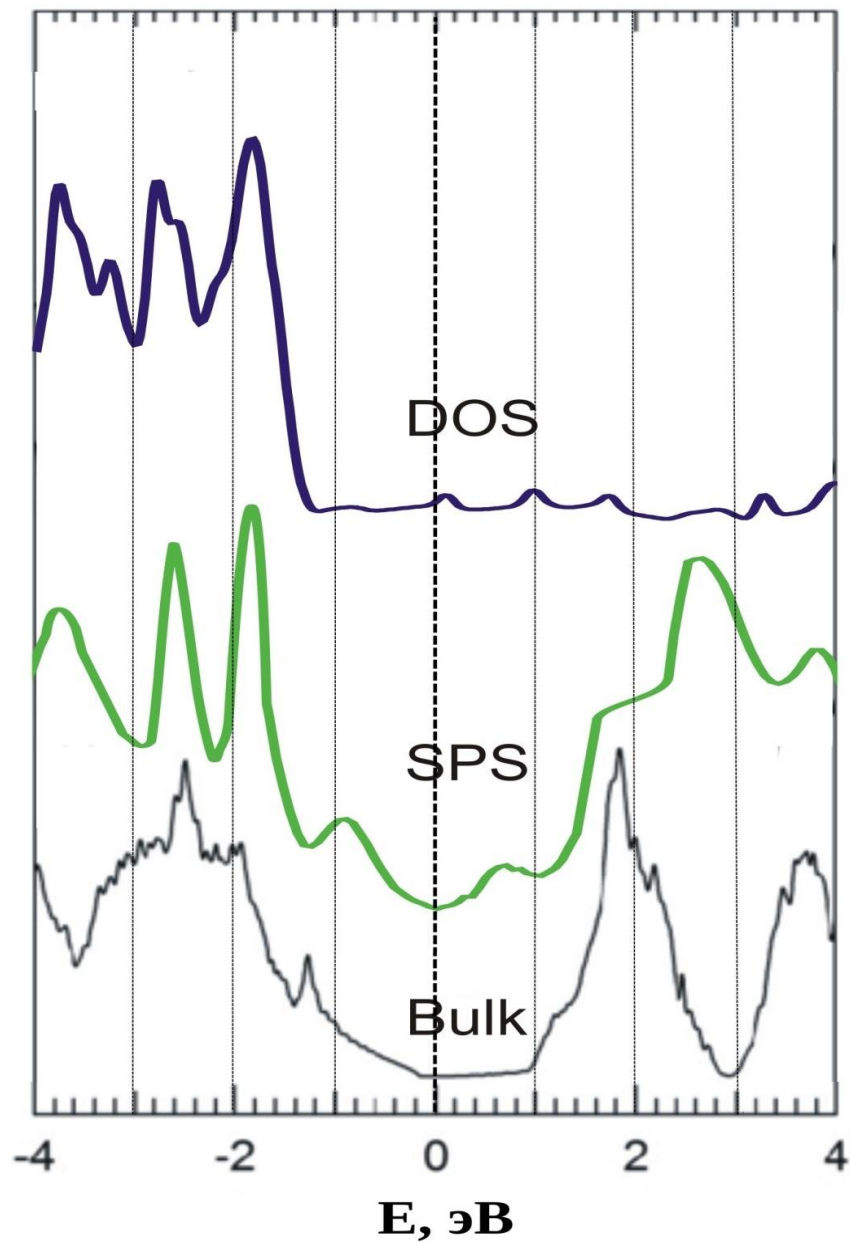


Рис. 3.26. Повна щільність електронних станів наночарів і масивного золота:
 DOS - квантовомеханічні розрахунки 1 моношару (МШ) золота,
 SPS - тунельна спектроскопія 1 МШ золота,
 РФС - масивного куска золота (РФС - рентгенівська фотоелектронна спектроскопія).

ВИСНОВКИ

Експериментально та теоретично досліджено механізм формування наноструктур благородних металів, нікелю та індію на поверхнях монокристалу кремнію Si (111) та Si (110) при багатостадійному термічному нанесенні. Досліджено картини нанорельєфу поверхні на кожному етапі напорошення та зафіксовані основні стадії морфологічної трансформації. Ріст металевих структур на напівпровідниковій підкладинці без її охолодження та наявності в робочому об'ємі інертних газів призводить до складних механізмів зародження та росту наноструктур Cu, Ag та Au, які відрізняються від загальновідомих механізмів. Змінюючи технологічні параметри нанесення можна отримати досліджені в роботі різноманітні картини самовпорядкованих наноструктур із дуже чіткими та правильними геометричними формами.

Показано, що при термічному нанесенні золота на поверхню монокристалу кремнію Si (111) 7x7 початкова стадія наноутворень золота носить фрактальний характер. Подальший механізм росту полягає в утворенні конгломератів із наночастинок із перетворенням їх в еліпсоїдальні частинки з кінцевим формуванням голкоподібних нанокристалів. Наступна стадія трансформації голкоподібних нанокристалів характеризується утворенням кристалографічних площин.

Вперше отримані самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури міді та золота, бічна поверхня яких сформована моношаровими сходинками росту піраміди, кожна з яких має протяжність ~ 3 нм відносно початку росту попередньої площини.

Механізм формування гексагонально-пірамідальних структур золота та міді визначається особливостями поведінки електронної густини на краях моноатомної сходинки росту. Крайні атоми площин мають значно більш високий енергетичний стан і тому як наслідок ріст кожної наступної моноатомної площини починається не від краю площини, а з характерної відстані ~ 3 нм від неї. Відстань ~ 3 нм забезпечує релаксацію неоднорідностей

щільності електронних станів на такій відстані, що і визначає пірамідальну форму утворень.

Симетрія поверхні інтерфейсу монокристалічної площини Si (111) 7×7 є детермінуючою в механізмі росту гексагонально-пірамідальних структур міді та золота. Висота гексагонально-пірамідальних структур міді та золота детермінована лінійними розмірами шестикутників основи піраміди та характерною відстанню відступу початку росту наступної шаблони піраміди (~ 3.0 нм), що визначає характерну висоту піраміди в інтервалі від 2.0 до 3.0 нм.

Самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури золота та міді при вакуумному термічному нанесенні формуються лише на Si (111) площині, тоді як для площини Si (110) спостерігаються лише моношарові гексагональні утворення.

За умов близьких до рівноважних були отримані лусочкові моношарові структури золота. Самозбірка лусочок здійснюється за рахунок двох механізмів — атомів, які осіли на зразок, через механізм теплового дрейфу та потоку атомів від розплаву, який не до кінця загоює вакансії. Наявність точкових дефектів в ламелях визначається необхідністю мінімізації енергії.

Методами зондової мікроскопії та спектроскопії показана можливість вільного існування моношарових структур благородних металів без інтерфейсу. Агломерації наночастинок золота в процесі термічного напилення і при "мокрому" хімічному синтезі показують однакову картину нанорельєфу з утворенням грон з декількох кластерів.

Виявлені трансформації нанорельєфу плівки поверхні золота після бомбардування кластерами різного розміру описуються квантоворозмірним ефектом, що визначає різний агрегатний стан нанокластерів золота – твердий чи рідкий.

Срібло, осажене термічним способом за один цикл напорошення при кімнатній температурі у високому вакуумі, може утворювати атомарні 2D кластери. Нанотворення можуть мати вигляд правильних шестикутників, які складаються з кількох моношарів срібла. При цьому спостерігається

самоорганізація наноструктур правильної форми. При підвищенні температури зразка до 300 °C відбувається зміна морфології поверхні, при цьому кількість шарів срібла зменшується та спостерігається майже повне покриття поверхні. При збільшенні температури до 450 °C, має місце десорбція срібла. Утворення ефекту "ковдри" описується механізмом електронного вирощування.

Встановлено слабку взаємодію моношарових покриттів Ag із підкладкою, що при незначному прогріві (580 K) дозволяє очищувати монокристалічну поверхню від металу із відтворенням реконструйованої поверхні Si (111) 7x7. Запропонований метод можна використовувати для захисту монокристалічних поверхонь від руйнування.

Атомарно пласка плівка Ag не може бути отримана на напівпровідниковій підкладці монокристалу Si (111) за допомогою термічного нанесення при кімнатній температурі. Відбувається утворення 2D кластерних утворень, прогрів яких при кількох сотнях градусів Цельсія призводить до їх консолідації в атомно рівне покриття поверхні. Трансформація "двовимірних" границь зерен при відпалі призводить до появи топологічних неоднорідностей глибиною до 0.04 нм.

Досліджено механізм формування нанорельєфу нікелю на поверхні Si (111) при термічному випаровуванні в вакуумі. Після першого циклу нанесення (1 с) нікель формує атомарні островці висотою близько 0.11 нм. Збільшення в три рази часу нанесення приводило до перколяційного ефекту, при цьому наночастинки нікелю повністю покривають кремнієву підкладку. При збільшенні часу напорошення до 5 с спостерігається збільшення висоти наночастинок майже в два рази, при цьому поздовжні та поперечні розміри залишилися майже без суттєвих змін.

Симетрія кластерних утворень 3d-металів при вакуумному термічному нанесенні на реконструйовану поверхню Si (111) повторює симетрію підкладки. Нанесення нікелю *(без охолодження зразка та інертних газів)* на поверхню монокристалу Si (111) 7x7 з подальшим відпалом приводить до утворення кластерів NiSi₂ з характерним розкидом за розміром навколо 1.0 нм

та областю локалізації вздовж границі двійникування.

Встановлено механізм впорядкування наноструктур нікелю на монокристалічних поверхнях. Визначальним фактором виступають границі двійникування, які ініціюють утворення лінійних наноструктур нікелю.

Встановлені нанотрибологічні параметри субшорсткості R_a , R_q , R_{zjis} , R_z , S_{ratio} для трансформованих поверхонь нікелю і благородних металів, та їх залежності від технологічних параметрів нанесення. При багатостадійному нанесенні має місце зростання розміру кластерів при загальному збереженні тенденції зростання максимальної різниці між виступами та впадинами.

Досліджено морфологічні особливості поверхні індію при його термічному нанесенні на поверхню Si (111) і Si (110). Спостерігається утворення кластерів правильної кубічної форми, що свідчить про формування нанокристалів індію. Встановлена трансформація щільності електронних станів In від окремого кластера (розміром ~ 10 нм) на поверхні Si (111) до гронового покриття поверхні монокристала з товщиною покриття не більше 30 - 40 нм, що характеризується відсутністю ширини забороненої зони для масивного зразка.

РОЗДІЛ 4

НАНОСТРУКТУРИ Cu та Au НА МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОВЕРХНЯХ InSe та GaSe ПРИ ЇХ ТЕРМІЧНОМУ НАНЕСЕННІ

Дослідження процесів формування наноструктур міді і золота при їх термічному нанесенні на монокристалічні поверхні напівпровідників є актуальним не тільки з фундаментальної точки зору, оскільки дозволяє отримати інформацію про принципи організації металевих наноструктур, зокрема, металевих однокомпонентних, а й з практичного боку. Сьогодні, наноструктури благородних металів використовуються в багатьох споживчих технологіях, які експлуатують їх фізичні властивості, зокрема, оптичні, електропровідні, антибактеріальні та ін. При варіюванні термодинамічних параметрів ріст плівок може не зовсім відповідати відомим механізмам, що описані в роботі [11].

У даному розділі досліджені морфологічні особливості формування нанорельєфу Cu, Ag і Au на поверхнях монокристалів InSe та GaSe при термічному випаровуванні.

4.1 Зондова мікроскопія та спектроскопія площини (0001) InSe

На рис. 4.1 наведено зображення СТМ поверхні монокристала InSe (0001). Монокристал InSe є ван-дер-ваальсовим, тобто в кристалі існує слабкий ван-дер-ваальсовий зв'язок між шарами. Згідно баз структурних даних, сталі ґратки InSe рівні $a = 0.40$ нм, $b = 0.40$ нм, $c = 4.0$ нм, довжини зв'язків In-In складають 0.280 нм, а In-Se 0.269 нм. Загальна товщина шару, що визначається відстанню Se-Se в напрямку перпендикулярному поверхні становить 0.536 нм. Відтак, спостережувані на рис. 4.1 міжатомні відстані 0.45 нм характеризують відстані між атомами селену на поверхні шару.

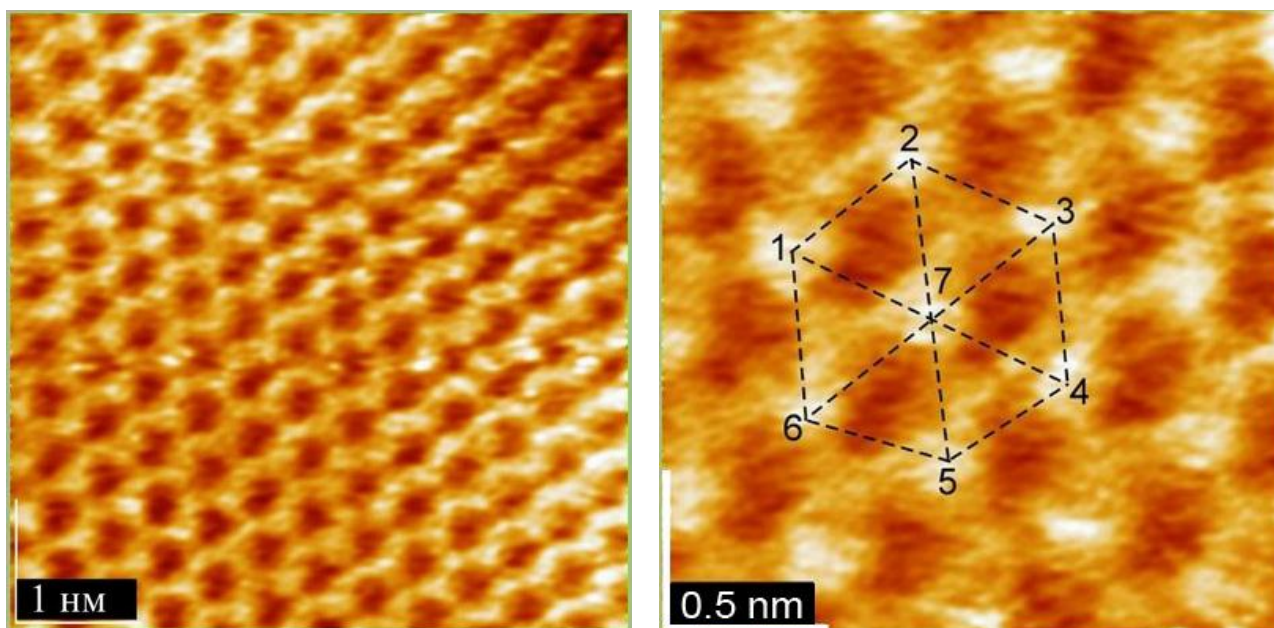
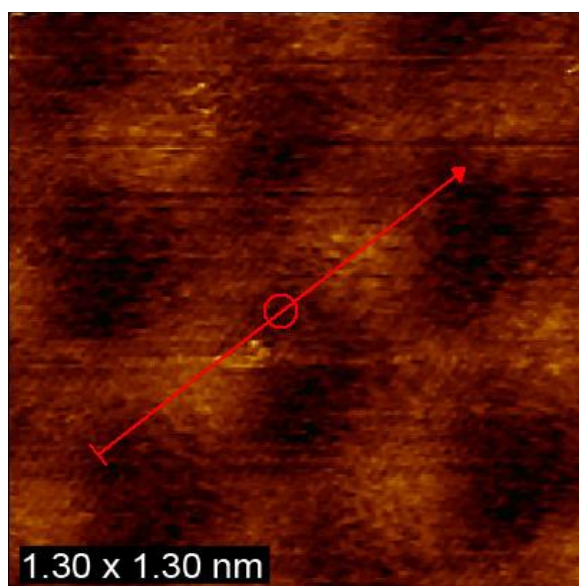


Рис. 4.1. СТМ зображення поверхні монокристалів InSe (0001)

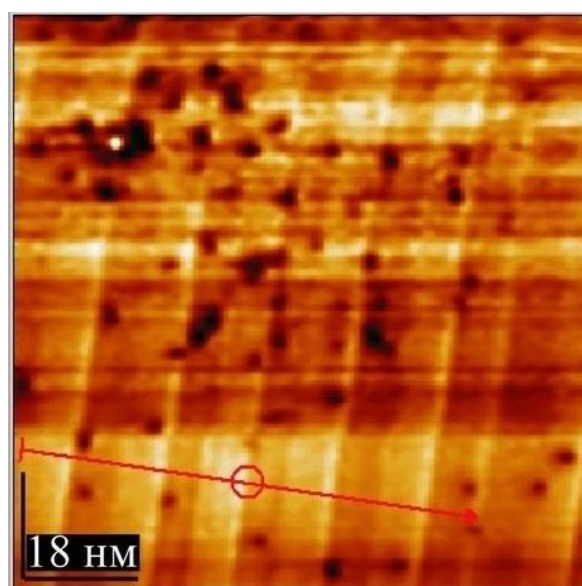
Вертикальний профіль атомарно чистої поверхні InSe (0001) наведено на рис. 4.2 а. Його аналіз показує, що перепади висот становлять ~ 0.05 нм, що пропорційно з радіусом атома. Спостережувані топологічні розміри атомів знаходяться в межах 0.1 нм (рис. 4.1).

Нестабільність термодинамічних параметрів під час синтезу для деяких зразків монокристалів призводить до наявності на поверхні границь двійникування (рис. 4.2 б). Границі двійникування мають особливість в щільності електронних станів з висотою ~ 0.15 нм. На наведеному рисунку спостерігається кілька паралельних границь двійникування з майже однаковою відстанню між ними.

Як видно з рис. 4.2, в процесі такого росту кристалів утворюється також ряд точкових дефектів приблизно однакового розміру з діаметром до 2.0 нм. Методом тунельної спектроскопії нами було показано, що характер поведінки даних дефектів близький до квантових точок, що, мабуть, і забезпечує їх довготривалу стійкість.



а)



б)

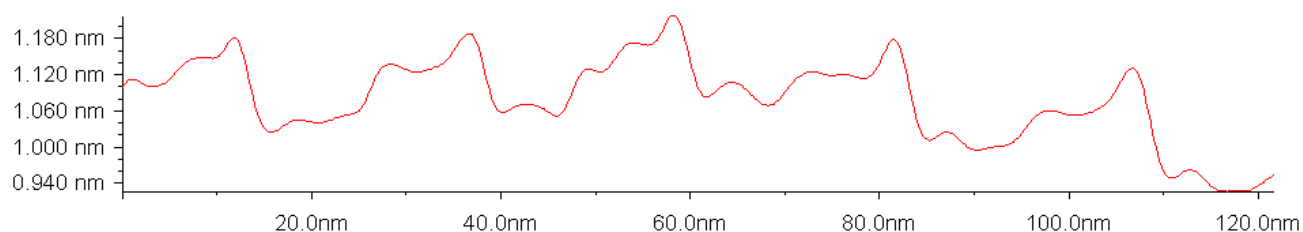
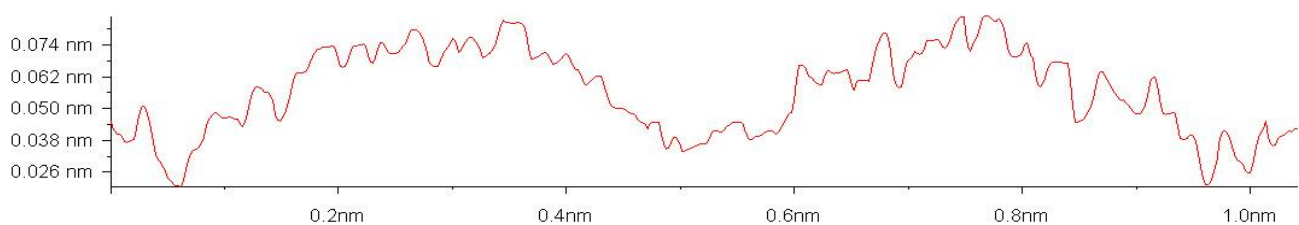


Рис. 4.2. Профілі поверхні монокристалу InSe (0001):

а) СТМ зображення окремих атомів;

б) СТМ зображення границь двійникування та профіль поверхні.

Вольт-амперна характеристика тунельного переходу наведена на рис. 4.3 а. Оскільки криві ВАХ виходили досить гладкими, то автори обмежилися лише першою похідною при отриманні кривих повних щільностей зайнятих і вільних станів монокристалів InSe. Ширина забороненої зони атомарно чистої поверхні монокристала InSe (0001), виміряна методом

тунельної спектроскопії продемонструвала відхилення ~ 0.2 eV від інших методів (~ 1.4 eV проти ~ 1.2 eV), що обумовлено поверхневим ефектом. Основний пік в області зайнятих станів (~ 1.0 eV) відображає, судячи з усього, $5p$ -стани індію. Область вільних станів без додаткових досліджень важко інтерпретувати.

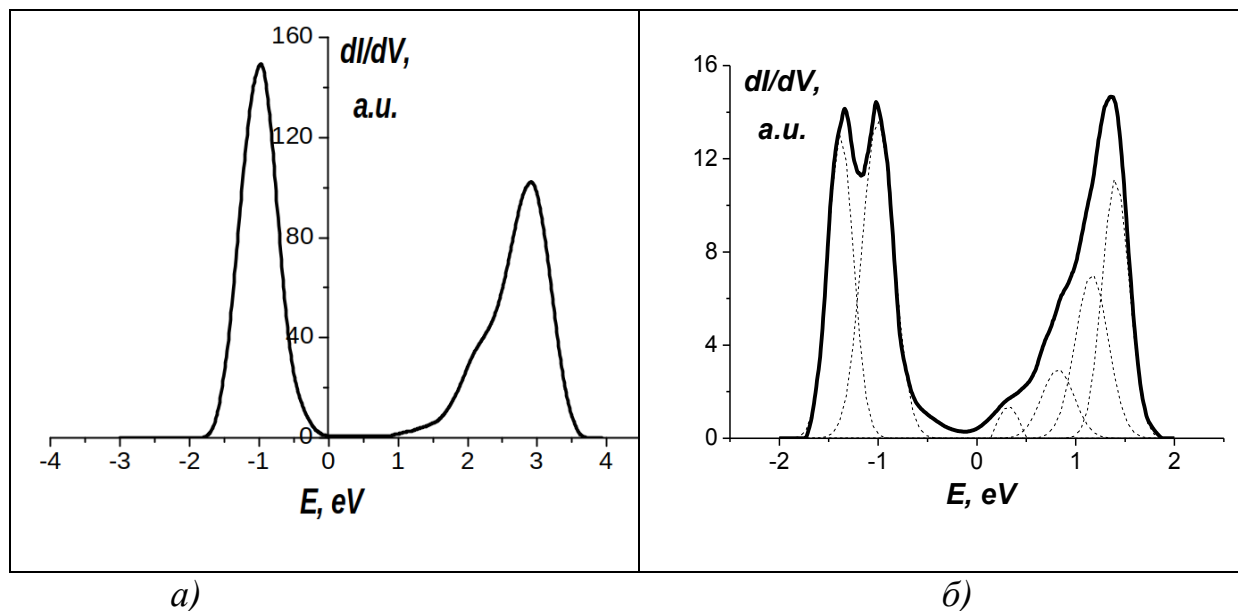


Рис. 4.3. Спектри тунельної спектроскопії InSe (0001) при а) кімнатній температурі та б) 77 К.

Досить цікавими були спектри тунельної спектроскопії, отримані при низьких температурах. Так при температурі рідкого азоту на поверхні монокристала InSe (0001) відбуваються істотні зміни. В області зайнятих станів поряд з основним піком на -1.0 eV з боку високих енергій зв'язку з'являється додатковий пік приблизно такої ж інтенсивності. Ширина лінії тунельної спектроскопії InSe (0001) на -1.0 eV при кімнатній температурі дорівнює 0.6 eV, а аналогічної компоненти розкладання (рис. 4.3 б) 0.3 eV. Відтак, при низьких температурах відбувається звуження ліній і, як наслідок, в експерименті ми спостерігаємо розщеплення лінії на дві компоненти, відстань між піками яких також становить 0.3 eV. Спостерігається також істотне зменшення відстані між

першими максимумами в області зайнятих і вільних станів. При кімнатній температурі воно становить 4.0 eV , а при криогенних температурах 2.4 eV . Відбувається істотне наближення вільних станів до зони зайнятих станів. Можна припустити, що при низьких температурах інтенсивніше відбувається утворення поверхневих Таммовських електронних станів. Судячи з усього, енергетичний рівень в області вільних станів близько 0.4 eV (низькоінтенсивна компонента розкладання) є рівнем Шоклі. В цілому крива щільності вільних електронних станів зберігає свою форму з деяким просіданням в бік області зайнятих станів і зменшенням протяжності.

4.2 Наноструктури золота на поверхні монокристалу InSe, отримані методом термічного нанесення

Геометрично правильні структури Au на поверхні монокристала InSe представлені на рис. 4.4. Варіюванням параметрами нанесення, а саме, часом нанесення, відстанню від кювети до зразка, тиском в камері, температурою розплаву кювети можна отримувати різні наноструктури золота, деякі з яких наведено нижче. На відміну від поверхні монокристала кремнію, на поверхні монокристала InSe спостерігається топографування лусочок золота на однаковій висоті, а не їх нашарування - рис. 4.4, *a*.

Утворюються шестикутні структури (рис. 4.4, *б*) із середнім розміром по діагоналі до 15 нм. Наведений профіль шестикутних утворень характеризується кількома шарами. Як видно, верхній шар є моноатомним. У порівнянні з Si(111) на поверхні InSe важко отримати об'ємні пірамідальні структури. Рис. 4.4 *a* демонструє впорядковані структури на поверхні (0001) InSe, які зустрічаються найчастіше. Спостерігаються переважно трикутні і шестикутні структури. Даний факт корелює з утворенням кристалографічної площини золота (111). Іноді можна спостерігати п'ятикутні утворення, що характерно для росту в умовах, далеких від рівноважних. Наявність осі п'ятого порядку свідчить про можливий ріст квазікристалів. Найбільш поширеним

морфологічним мотивом була картина, представлена на рис. 4.5. Існування чітких меж між кластерами вказує на наявність суттєвої поверхневої енергії кластерів. Характерний розмір кластерів перебуває в межах до 20 нм. Параметр дисперсності таких структур можна віднести до монодисперсних систем.

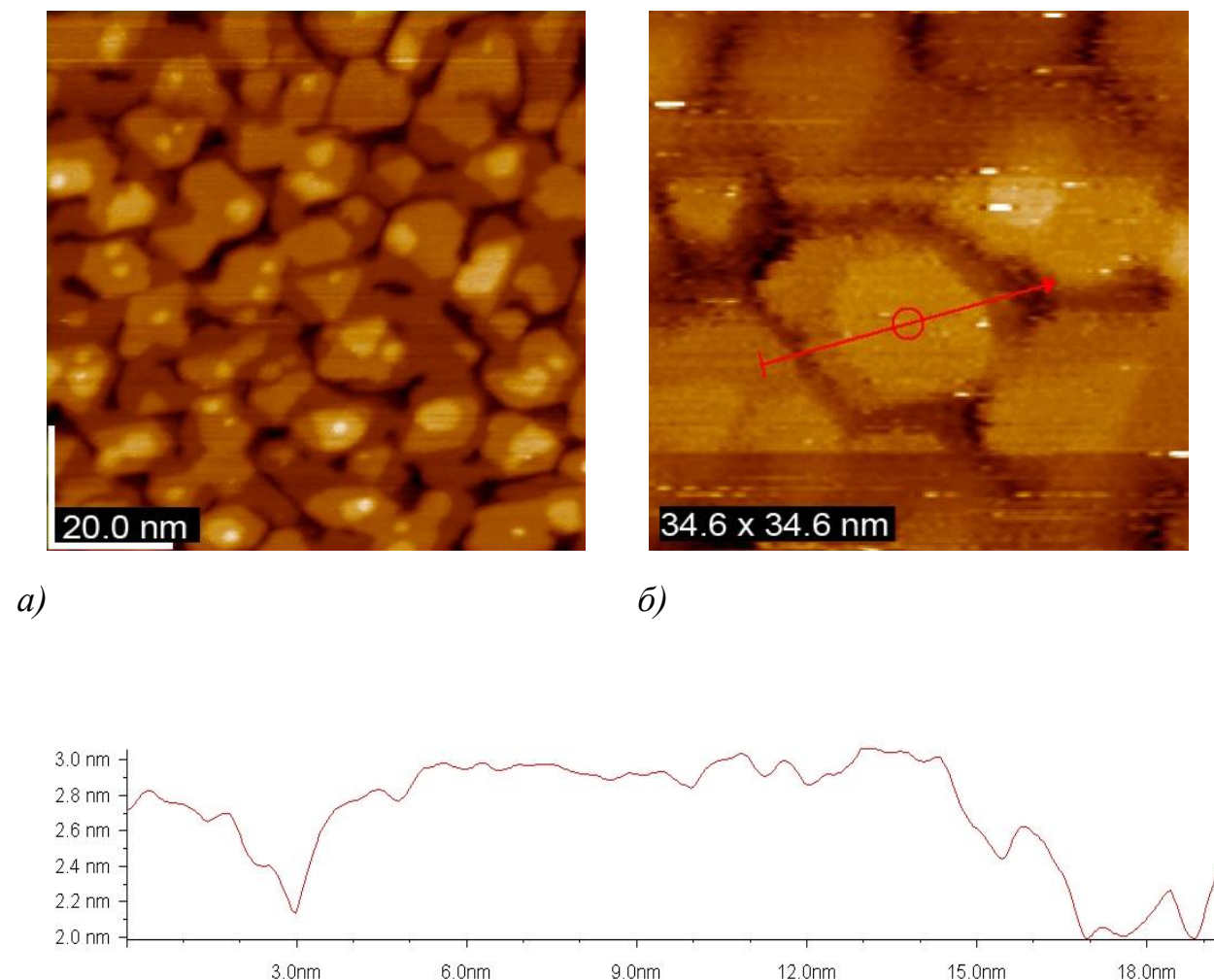


Рис. 4.4. Наноструктури золота на поверхні монокристала InSe.

Відтак, вакуумне термічне нанесення золота (без охолодження зразка і інертних газів) на поверхню монокристала InSe (0001) при одних і тих же умовах нанесення демонструє різні механізми осадження з атомарної металевої газової фази. Характерний майже моноmodalний розкид розмірів кластерів. За умови утримання стабільними термодинамічних параметрів на поверхні

монокристала InSe (0001) можна стійко отримувати вищеописані моношарові структури золота.

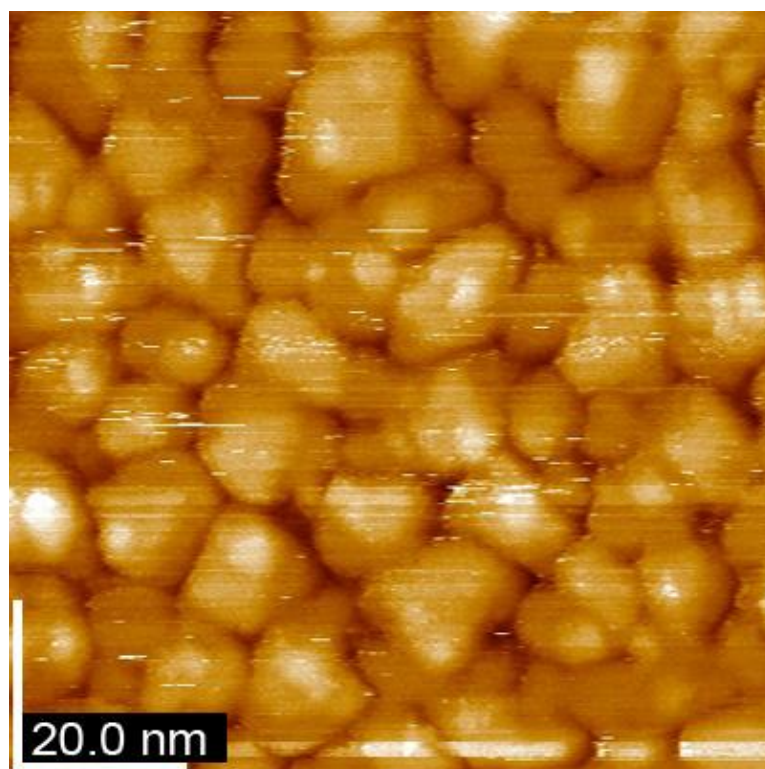


Рис. 4.5. Характерний фрагмент рельєфу Au на поверхні монокристалу InSe.

4.3 Наноструктури золота на поверхні монокристалу GaSe, отримані методом термічного нанесення

Після напилення за допомогою тунельного мікроскопа були отримані знімки поверхні золота на (0001) GaSe (рис. 4.6). Ландшафт поверхні характеризувався нерівностями до 1.0 нм, що свідчило про майже рівномірне нанесення наночастинок золота на поверхню. Кластери, в цілому, випадковим чином орієнтовані на поверхні, при цьому вони мали розкид розмірів до ~18.0 нм (рис. 4.6 б). Через повне заповнення всієї поверхні напилення кластерами можна зробити висновок, що перколяційний ефект настає вже після першого напилення.

Спостерігалися області, в яких на вершинах кластерів формувалися рівні площинки, іноді у вигляді моношарів (рис. 4.6, *a*). Топологічні розміри таких моношарових областей не перевищували 10.0 нм. Відтак, ріст кластерів золота з атомарної фази в кінцевому результаті завершується утворенням моношарових структур у верхній частині кластерів.

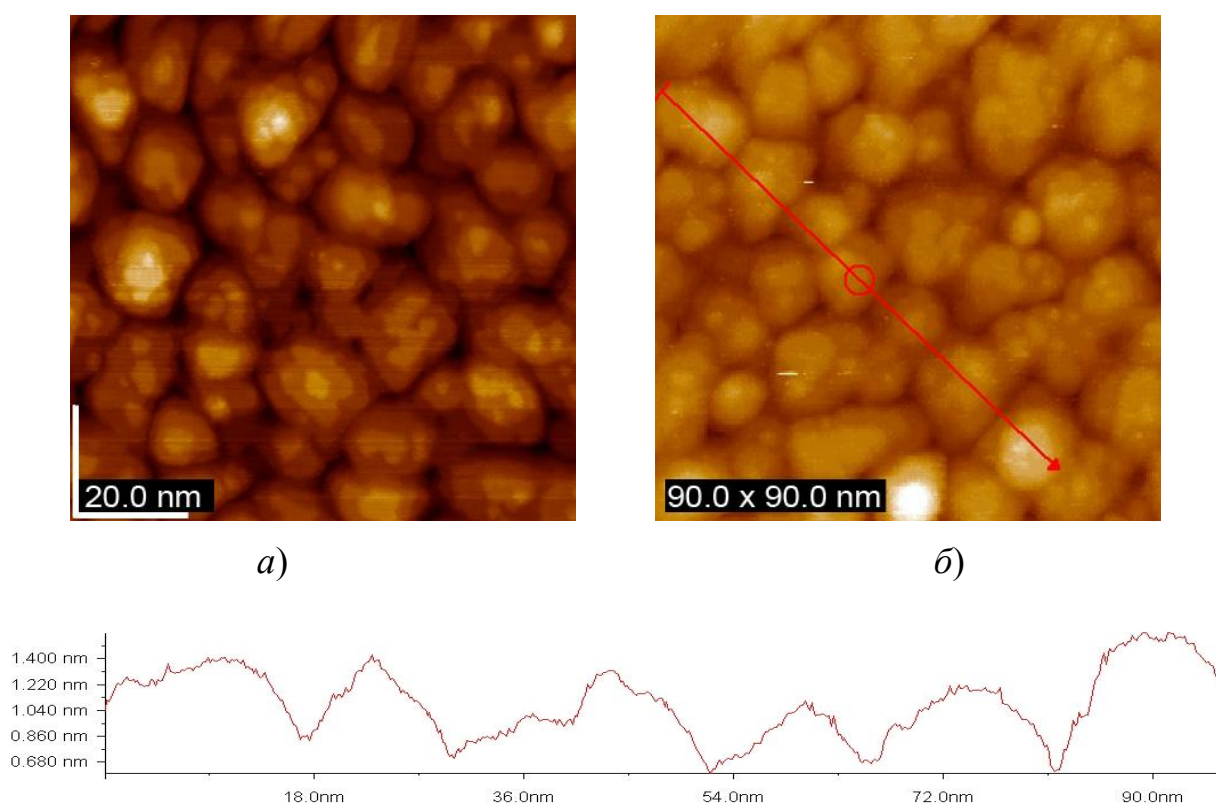


Рис. 4.6. Кластерні структури золота на поверхні монокристала (0001) GaSe.

При повільному рості наноструктур золота (більше 5 с), кімнатній температурі та тиску не нижче 10^{-7} Па формуються грона з продовгуватих кластерів золота (рис. 4.7). Характерною морфологічною особливістю таких утворень є спостережувана "текстурованість" грон. Відтак, в таких технологічних умовах золоту вигідніше формування продовгуватих кластерів із подальшим об'єднанням їх в грона. Причину цієї текстурованості важко визначити, хіба що припустити, що через вертикальне розташування зразка під час нанесення могла позначитися сила тяжіння. Оскільки продовгуватість є результатом росту металевих грон з газової атомарної фази, а не деформація

рідкої краплі, то попередня теза може бути ґрунтовною тільки за умови, що ґроно в процесі росту було рідиною.

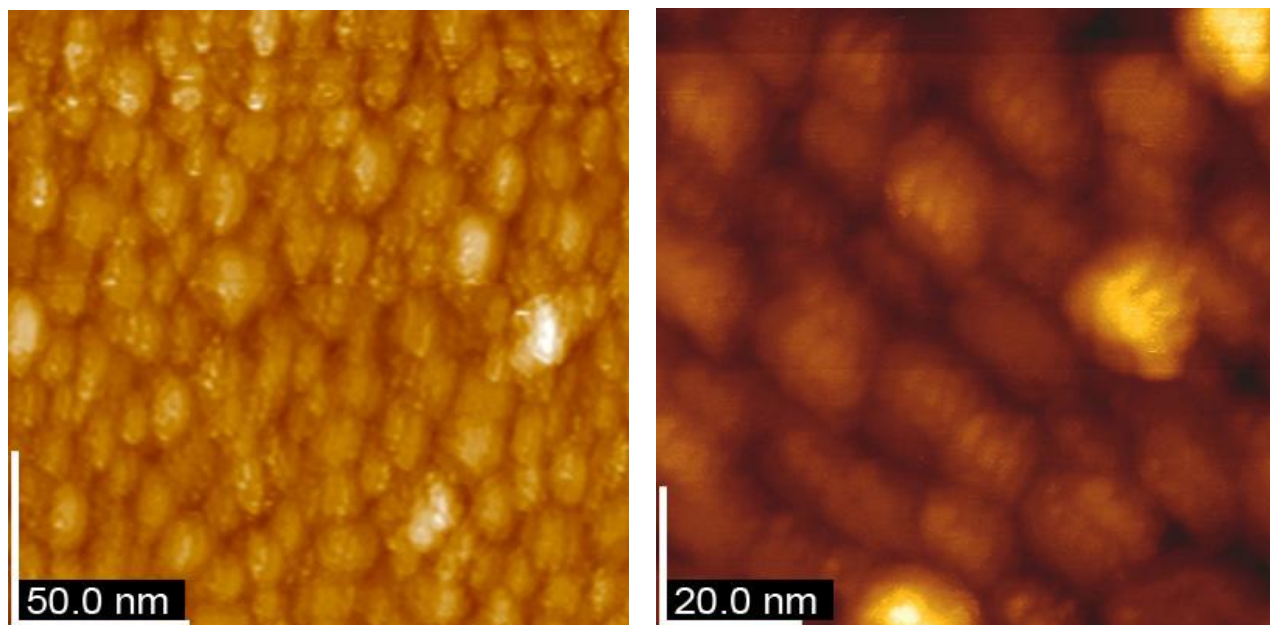


Рис. 4.7. Ґрона з кластерів золота на поверхні монокристала GaSe.

4.4 Нанорельєф міді на поверхні монокристала InSe (0001) після термічного нанесення

Як видно з рисунка 4.8, при часах нанесення більше 5 с, усі кластери мають продовгувату форму і сформовані з наночастинок. Поздовжні розміри частинок знаходяться в межах до 50.0 нм, а поперечні до 25.0 нм. Спостерігається суттєве впорядкування кластерів за обраним напрямком. Такий "текстурований" характер нанорельєфу визначається початковими процесами зародження і росту, судячи з усього, в умовах гравітації. Оскільки ріст відбувався протягом декількох секунд, що не повинно було привести до градієнту температур на поверхні інтерфейсу, то теза про вплив гравітаційної складової може мати місце. Такого роду текстуровані структури виходять при

магнетронному нанесенні діелектричних структур, де є значні електромагнітні поля.

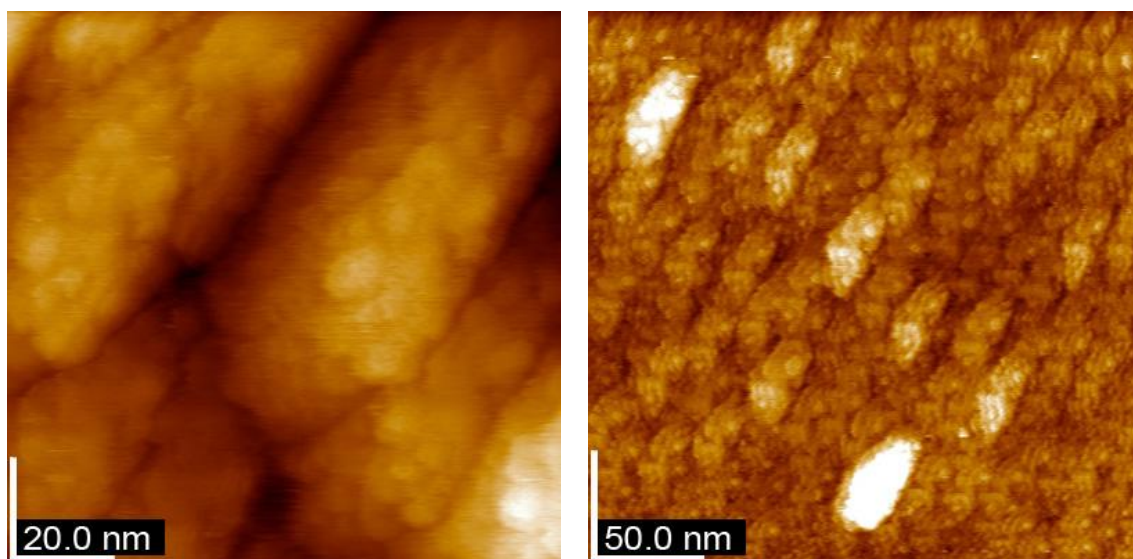


Рис. 4.8. Тунельно-мікроскопічний знімок поверхні міді на InSe (0001).

За часів нанесення до 2-3 с були отримані наноструктури міді, наведені на рис. 4.9. Спостережувана витягнутість кластерів і їх орієнтація в заданому напрямку визначається, швидше за все, зовнішнім впливом під час нанесення. Як уже згадувалося вище, це може бути пов'язано з гравітаційним впливом на краплі, які під час росту можуть перебувати в рідкому стані. При малих потоках атомів металу на поверхню формуються майже сферичні кластери міді, для яких спостерігається чітка тенденція до утворення лінійних наноструктур. Швидше за все, мозаїка кластерів міді має характер самовпорядкування (рис. 4.9 в, г). Частина з кластерів має квадратну форму, що свідчить про утворення нанокристалів міді з середнім розміром сторони до 5 нм (рис. 4.9, б).

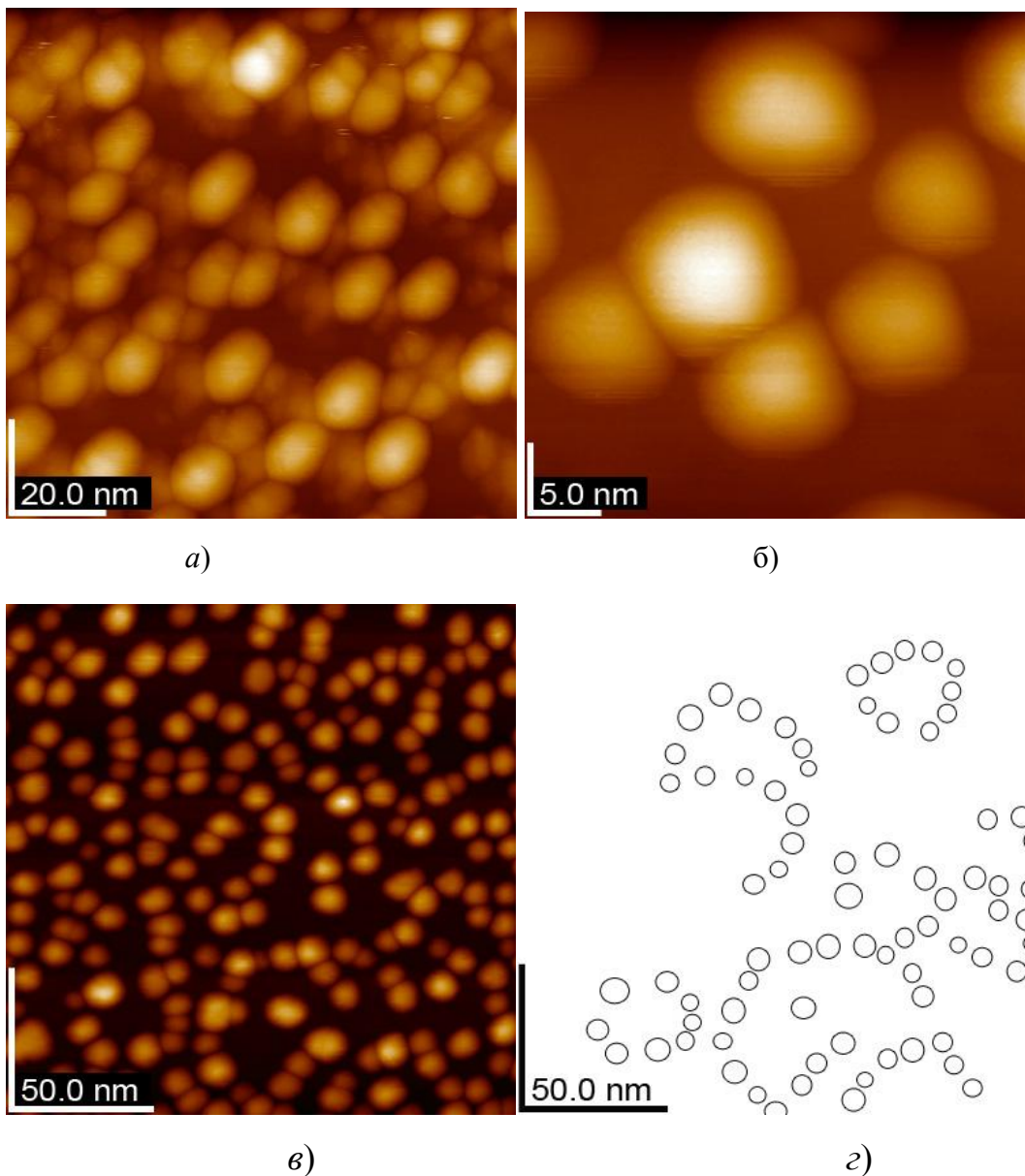


Рис. 4.9. Кластерно-лінійні структури міді на поверхні (0001) InSe:

- а) - повне покриття поверхні кластерами;
- б) – утворення нанокристалів кубічної форми;
- в) – лінійне впорядкування кластерів міді;
- г) – лінії впорядкування.

ВИСНОВКИ

Розроблена технологія отримання моно- та багатошарових наноструктур металів Cu та Au на поверхнях монокристалів InSe та GaSe. Встановлено, що через незмочуваність поверхні монокристалу InSe наночастинки благородних металів, як правило, отримуються у вигляді сферичної форми.

Досліджено механізм формування нанорельєфу міді і золота на ван-дер-ваальсових поверхнях напівпровідникових монокристалів. Вакуумне термічне нанесення Cu і Au (без охолодження зразка і інертних газів) на поверхню монокристала InSe (0001) при одних і тих же умовах нанесення демонструє різні механізми осадження з атомарної металевої газової фази. Для міді характерний мономодальний розкид розмірів кластерів, в той час як для золота формуються моношари лускатої структури.

Встановлено особливості формування наноструктур з частинок Cu та Au та вивчено механізми їх агломерації і утворення конгломератів. Встановлено, що при досягненні кількості напилених частинок на поверхні деякого критичного значення, відбувається трансформація кластера, який складається з декількох наночастинок, в одну частинку, що супроводжується зникненням границь між частинками та вільного об'єму між ними. При подальшому збільшенні кількості напилених частинок на поверхні механізм утворення конгломератів протікає за схемою: початкова стадія кристалічного росту, що носить фрактальний характер \rightarrow зародження голкоподібних наноутворень, з впорядкуванням нанокристалів за обраним напрямком. Механізм росту, в цілому, відповідає механізму Странскі-Крастанова.

Встановлено малий вплив симетрії поверхні інтерфейсу на геометрію і симетрію утворюваних наноструктур міді і золота. Процеси утворення наноструктур міді і золота при зазначених умовах важко описуються відомими механізмами росту.

Ширина забороненої зони атомарно чистої поверхні монокристала InSe (0001) виміряна методом тунельної спектроскопії демонструє відхилення ~ 0.2 eV від інших методів (~ 1.4 eV проти ~ 1.2 eV), що обумовлено поверхневим

ефектом. Показано, що низькі температури забезпечують надійніше дослідження поверхневих енергетичних рівнів — рівні Шоклі.

Показано задовільну відповідність кривих щільності електронних станів, отриманих експериментально методом тунельної спектроскопії і методом теорії функціоналу густини.

Спектри СТС поверхні InSe мають суттєву залежність від температури. При низьких температурах відбувається звуження ліній і, як наслідок, спостерігається розщеплення лінії на компоненти. Спостерігається істотне зменшення відстані між першими максимумами в області зайнятих і вільних станів. При кімнатній температурі воно становить 4.0 eV , а при криогенних температурах 2.4 eV . За низьких температур має місце істотне наближення спектральних максимумів, що характеризують вільні стани до зони провідності. Крива щільності вільних електронних станів зберігає свою форму з деяким зсувом в бік області зайнятих станів.

РОЗДІЛ 5

МОРФОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕРХНІ, ЕЛЕКТРОННА БУДОВА ТА ПРОЦЕСИ РЕЛАКСАЦІЇ В НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

Дослідження аморфних металевих сплавів (АМС) залишається важливим напрямком експериментальної фізики. Перехід кристала в аморфний стан супроводжується зміною цілого ряду фізико-хімічних властивостей, зокрема, різкою зміною в'язкості, густини, температурного коефіцієнта розширення, модуля пружності, теплоємності та ін. Такого роду зміни близькі до фазового переходу другого роду. В температурному інтервалі склування сповільнюється перебудова структури ближнього порядку рідини, а нижче температури склування структурні перетворення в речовині припиняються зовсім. Частинки здатні лише до коливальних і обертальних рухів. Трансляційна рухливість, характерна для рідкого стану, втрачається. Різниця у властивостях рідкого і аморфного стану визначається характером теплового руху частинок. Термодинамічні параметри скловидного аморфного стану визначаються не тільки температурою і тиском, але залежать також від передісторії зразка, зокрема, швидкості охолодження. По електричних, магнітних, механічних характеристиках, корозійній та радіаційній стійкості АМС є більш вигідними порівняно з традиційними матеріалами. Будучи магнітом'якими феромагнетиками, АМС застосовуються як осердя трансформаторів, в системах зв'язку, використовуються при створенні різноманітних електромагнітних компонентів в електроніці. Таким чином, АМС мають цілий комплекс унікальних фізико-хімічних властивостей.

У сучасних комерційних магнітних дисках з великою щільністю запису з недавнього часу отримала застосування "система перпендикулярного магнітного запису". Для досягнення високого відношення сигналу до шуму в таких дисках використовується підкладка з магнітом'якого матеріалу, що

володіє невеликим значенням коерцитивної сили [231-235]. Застосування в якості підкладки магнітних дисків аморфних плівок, гарантує не тільки гарні магнітом'які властивості, але і забезпечує менше значення імпульсних завад завдяки відсутності доменних стінок. Особливий інтерес у зв'язку з цим, викликає вивчення поверхні плівок отриманих із аморфних сплавів, так як саме приповерхнева область буде надавати основний вплив на якість магнітного диска.

Сьогодні аморфні магнітом'які матеріали здебільшого виробляються на основі системи Fe-B-Si, з додаванням ряду елементів для досягнення необхідних властивостей. Наприклад, для металевого скла $(\text{Co}, \text{Fe})_{71} (\text{Si}, \text{B})_{29}$ втрати на частоті 1 МГц при 0.1 Тл складають 1.8 Вт/см^3 , що істотно менше, ніж для Mn-Zn феритів. Пояснення ряду фізичних властивостей ґрунтується на знанні електронної структури, яка може бути найбільш прямо вивчена методами рентгенівської фотоелектронної, емісійної і тунельної спектроскопії. Для розуміння особливостей електронної будови аморфних сплавів і, зокрема, інтерпретації рентгеноелектронних і рентгеноемісійних спектрів важливе знання атомної будови цих речовин. Будь-які зміни в аморфній структурі призводять до флуктуацій величини обмінної взаємодії і, відповідно, до зміни її магнітних властивостей. Визначальний вплив на магнітні властивості таких матеріалів має розмір нанокристалів, які формують їх структуру. Така поведінка зазначених матеріалів може бути пояснена на основі моделі, запропонованої G. Herzer [236], згідно з якою зменшення розміру нанокристалів до розмірів, менших довжини магнітної обмінної кореляції, призводить до просторового усереднення магнітної анізотропії та як наслідок до істотного зниження коерцитивної сили.

Необхідна структура аморфного матеріалу досягається зазвичай в процесі відпалу. Так відпал аморфного сплаву при температурі 550 °C протягом однієї години, призводить до утворення нанокристалів розміром близько 15 нм [237-238]. Відпал аморфних плівок при температурах нижче температури кристалізації супроводжується також суттєвим поліпшенням їх властивостей,

що пов'язано з тим, що аморфні феромагнітні плівки, отримані за допомогою швидкого охолодження, є термодинамічно нестабільними і прогрів таких плівок супроводжується структурною релаксацією, спрямованою на досягнення більш стабільної структури. Структурна релаксація в даному випадку здійснюється у вигляді композиційного і топологічного впорядкування на малих відстанях [130, 239-243].

У зв'язку з тим, що структурна релаксація впливає на різні фізичні, хімічні та механічні властивості, вивчення феномена релаксації викликає певний інтерес не тільки по відношенню до технічного застосування аморфних плівок, але і з точки зору більш глибокого розуміння природи аморфної структури.

Зважаючи на вищевикладені складнощі, на сьогодні не існує однозначного підходу в прогнозуванні дизайну фізичних властивостей АМС при синтезі або подальшій термообробці. Тому дослідження фізико-хімічних властивостей наявних АМС є необхідним завданням для накопичення експериментального базису з метою побудови теорії неупорядкованого стану складних металевих систем, а також спрямованого прогнозування властивостей аморфних матеріалів.

У даному розділі методами високовакуумної тунельної мікроскопії атомної роздільної здатності, тунельної та XPS спектроскопії досліджено морфологічні особливості та електронну будову аморфного металевого сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при термічній обробці в широкому діапазоні температур — від кімнатної температури (КТ) до 700°C , а також субшорсткість (*надалі шорсткість*). Методом EXAFS-спектроскопії досліджено ближній порядок в АМС на основі заліза.

5.1 Електронна будова аморфних металевих сплавів на основі заліза

5.1.1 Електронна будова аморфного металевого сплаву $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$

Рентгенофотоелектронні дослідження зразків без попереднього іонного очищення поверхні показали наявність на поверхні значної кількості кисню,

вуглецю і заліза. Спектри бору після тривалого (500 сканів) накопичення були гранично малої інтенсивності, що свідчить про те, що в умовах експлуатації АМС на поверхні (до $\sim 40 \text{ \AA}$) присутні малі концентрації бору і його сполук. Виходячи із значної інтенсивності піків рентгенофотоелектронних спектрів кремнію видно, що поверхнева сегрегація кремнію в досліджуваному сплаві досить істотна (рис. 5.1).

Як видно з наведеного рисунку, головний максимум лінії $1s$ вуглецю знаходиться близько 284 eV , що є характерним для $C-C$ зв'язків, хоча спостерігається уширення лінії $C 1s$ в область більш високих енергій. Високоенергетичний пік близько 287 eV вказує на наявність складних вуглецевих сполук із характерним подвійним зв'язком $C=O$, що, можливо, пов'язано з високотемпературним прогрівом розплаву при отриманні сплавів, так як після іонного травлення цей пік зникає. Розкладання $C 1s$ спектру на компоненти показало (рис. 5.2), що співвідношення сполук зі зв'язками $C=O$, $C-O$ і $C-C$ становить відповідно близько $1.0 : 1.4 : 8.5$. Отже, можна зробити висновок, що вуглець на поверхні досліджуваного аморфного металевого сплаву знаходиться в основному в слабко окисненому стані.

Пік кисню характеризується значним розмиттям, що свідчить про присутність значної кількості кисню в різних станах. Дослідження декількох зразків даної стрічки показали нестехіометричний розподіл елементів по довжині стрічки, що, напевно, пов'язано з різним ступенем окиснення плівки по довжині, а також зі станом розплаву, з якого отримували стрічку. У термінах хімічної самоподібності складу сплаву, його інваріантність досягається шляхом усереднення множинного набору випадків, при яких реалізується реальна картина експерименту відповідна до складу сплаву.

Перше іонне травлення протягом 5 хвилин і режимом 3 кВ , 30 мА показало, що окиснений шар має товщину більше, ніж вдалося зняти за допомогою іонного травлення. Спостерігається, як і раніше, значна інтенсивність лінії кисню (рис. 5.3). Як і для неочищеної поверхні, характерна

відсутність бору. Подальше очищення поверхні показало значно менші кількості кисню і вуглецю.

Показовим фактом є те, що при значних часових проміжках травлення - більше 30 хв і вищевказаних параметрах, спостерігалися малоінтенсивні лінії вуглецю і кисню, що свідчить про те, що при заданих технологічних параметрах отримання аморфних стрічок важко досягти повної неокисненості елементів.

Інтенсивності рентгеноспектральних ліній елементів, при одних і тих самих режимах зйомки, після двох іонних травлень (рис. 5.3) істотно відрізняються, що вказує на збільшення концентрації заліза і зменшення концентрації вуглецю та кисню. Однак, для Si 2p-ліній зберігається сталість інтенсивностей, що пов'язано зі збереженням сталості концентрації кремнію по товщині стрічки. Формування морфологічних особливостей поверхні аморфної плівки у процесі швидкого загартовування супроводжується утворенням різних фаз [244-245]. У результаті чого відбувається утворення твердого розчину α -Fe (Si) і сполуки Fe₂B. Утворення на поверхні аморфної плівки α -Fe (Si), певно, відбувається як наслідок атомарної дифузії на короткі відстані, так і за допомогою злиття окремих нанокластерів. При цьому, у зв'язку з тим, що міжатомна відстань Fe-Si більше відстані Fe-B і близька до відстані Fe-Fe дифузія призводить до того, що атоми Si при формуванні кристалічної структури займають місця атомів заліза [130]. Швидше за все, це один з можливих механізмів поверхневої сегрегації кремнію. Отже, у процесі структурної релаксації відбувається більший перерозподіл атомів бору у порівнянні з атомами Fe та Si.

Такий перерозподіл призводить до того, що атоми бору, які були розташовані в енергетично несприятливих місцях, рухаються до енергетично більш вигідних позицій. Все це говорить про те, що формування структур, які призводять до впорядкованості на середніх відстанях, є одним зі способів локальної стабілізації в процесі швидкого загартовування [131]. Мікроструктура такої поверхні являє собою щільну упаковку з нанокристалічних зерен α -Fe (Si) що знаходяться в аморфній матриці борида заліза.

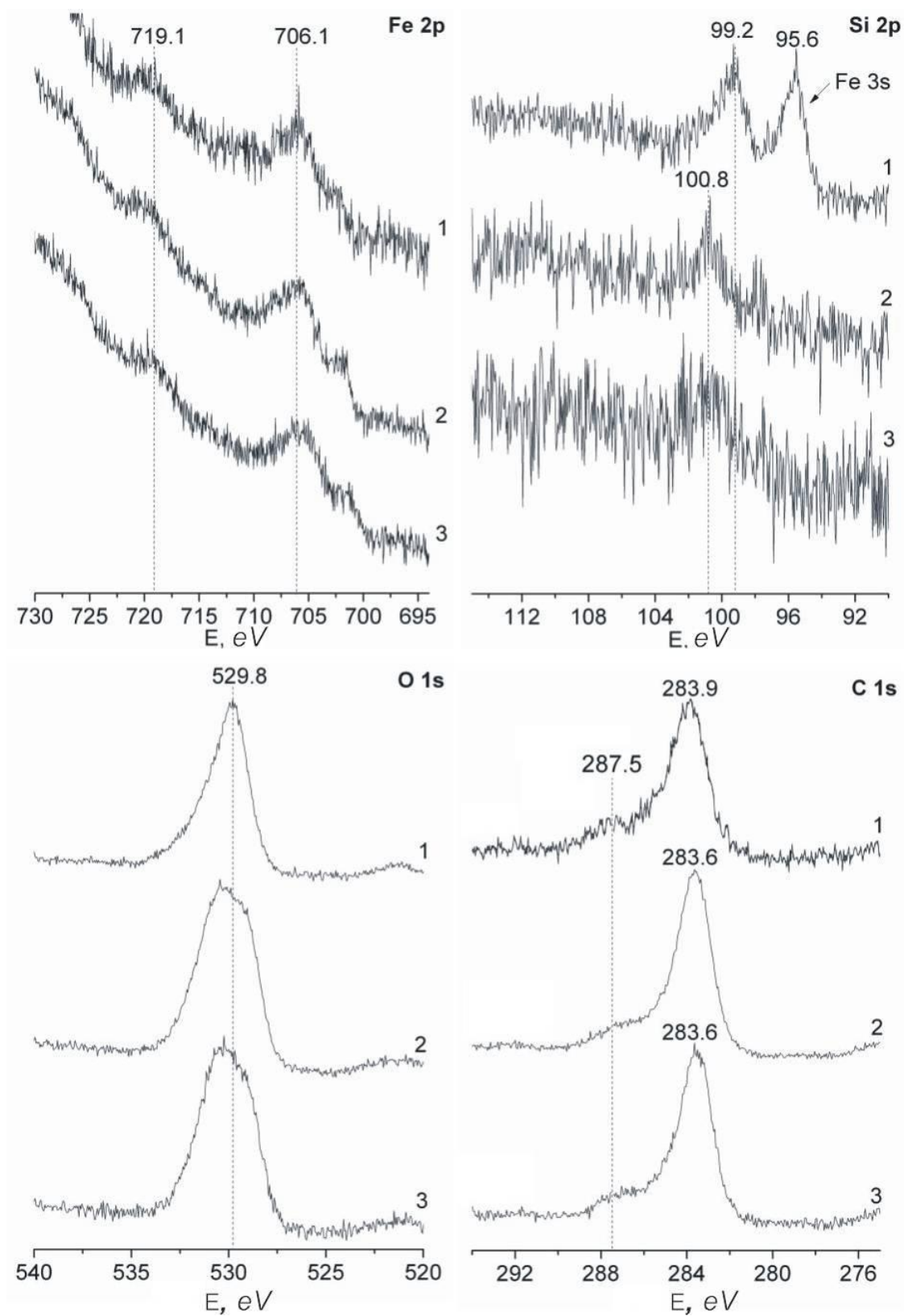


Рис. 5.1. Рентгенівські фотоелектронні спектри АМС $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ (1-3 різні ділянки аморфної стрічки).

Наявність характерного піку на спектрі $C\ 1s$ в області близько $281.9\ eV$ вказує на присутність фази Si-C. Розкладання $C\ 1s$ спектра на компоненти показало (рис. 5.2), що відношення карбіду кремнію до інших сполук вуглецю приблизно $1.4 : 1.0$.

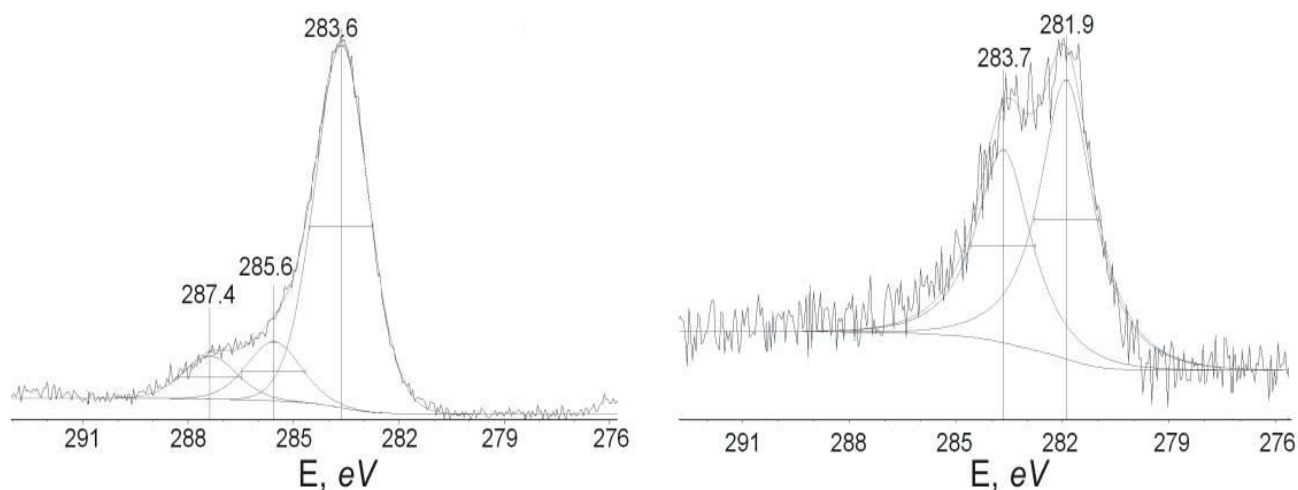


Рис. 5.2. Розкладені на компоненти рентгенівські фотоелектронні спектри $C\ 1s$ АМС $Fe_{77}Si_8B_{15}$ (до іонного травлення — ліворуч; після останнього іонного травлення — праворуч).

У ряді випадків схильність до аморфізації ув'язується з певною електронною концентрацією в сплаві — теорія Нагеля-Таука [246]. Методом тунельної спектроскопії отримано розподіл щільності електронних станів в околі рівня Фермі (рис. 5.4). В області зайнятих станів спостерігається три піки, які характеризують d -стани заліза. Швидше за все, зазначені піки відповідають трьом різним сполукам заліза. Основний пік на $\sim 2.5\ eV$ відповідає α -Fe, піки ліворуч і праворуч від нього характеризують сполуки заліза з кремнієм і бором. Як видно з наведеного рисунку, рівень Фермі відповідає мінімуму щільності електронних станів. В області вільних станів також спостерігається тонка структура смуги, що є наслідком утворення різних комплексів заліза.

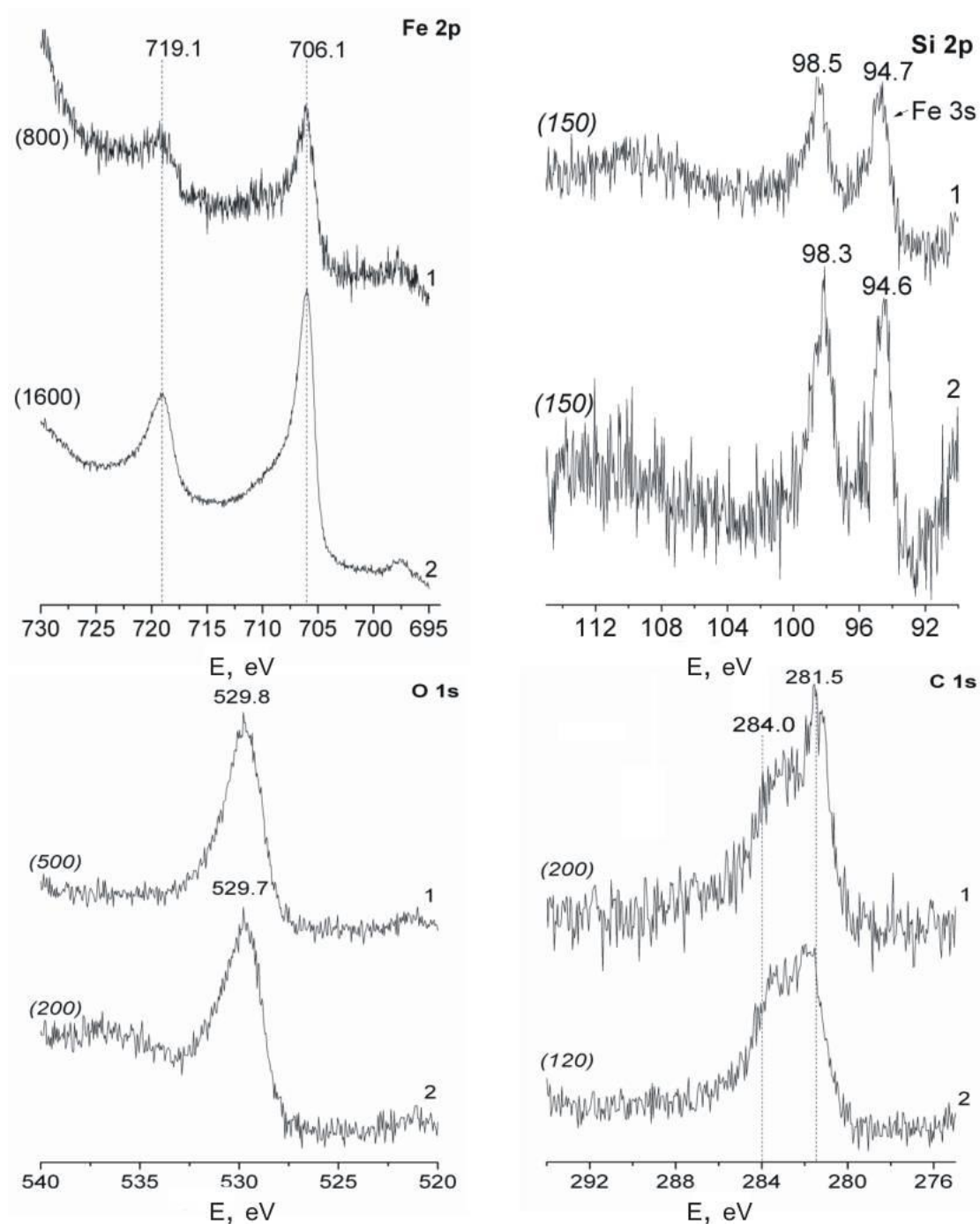


Рис. 5.3. Рентгенівські фотоелектронні спектри АМС $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ після іонного травлення (1 – перше травлення - 5 хв; 2 – друге травлення - 15 хв; на спектрах ліворуч вказані інтенсивності).

Вважається, що аморфізації сприяє також відмінність в електронегативності компонентів. Однак, сучасні теорії (в.т.ч. теорія Нагеля-

Таука [246]) все ж не дають можливості пояснити багато експериментальних даних. Досить велика кількість систем елементів може бути отримана в аморфному стані. Дослідниками було зроблено багато спроб визначити фактори, які сприяють аморфізації та які детально узагальнені в роботах [247-253]. Однак, до теперішнього часу це питання залишається відкритим. Серед обговорюваних факторів, крім електронного фактора, необхідно назвати наступні. Перш за все це розмірний фактор, в рамках якого передбачається, що схильність до аморфізації мають сплави, компоненти яких відрізняються за атомними радіусами на деяку критичну величину (близько 15 %). Хоча для деяких сплавів, що аморфізуються, наприклад, Pd-Si, відношення атомних радіусів близько до 1. Другий фактор описується особливостями діаграми стану компонентів. Сплави, у яких температура плавлення (T_0) знижена, а інтервал T_0 - T_g (температура склування) малий, схильні до аморфізації в більшій мірі. Наприклад, евтектичні сплави зі складами в області «глибокої» евтектики з різким зниженням температури ліквідусу в цьому концентраційному інтервалі.

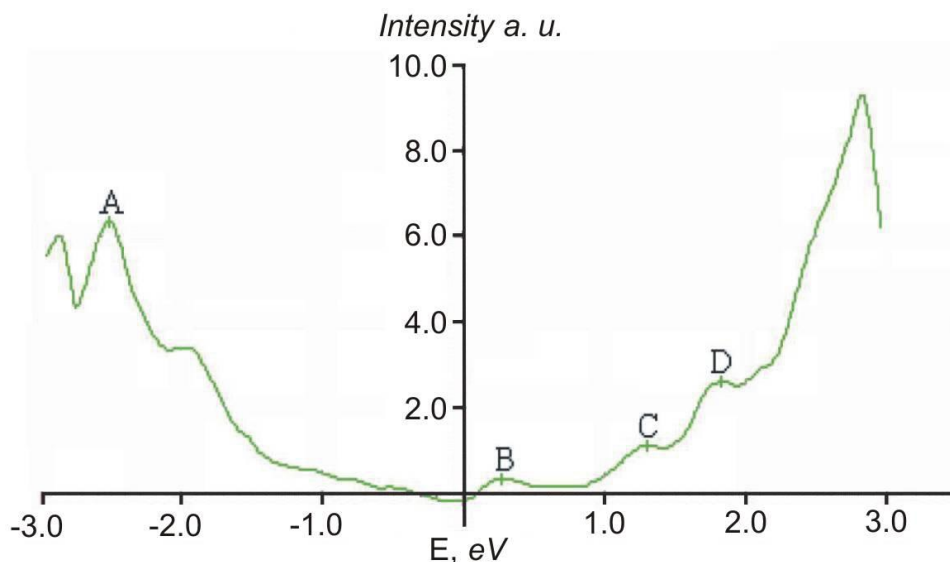


Рис. 5.4. Щільність вільних і зайнятих електронних станів в прифермієвській області (± 3 eV) АМС $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$.

Крім інших, необхідно згадати кристалохімічний фактор, який визначає зв'язок між схильністю до аморфізації і типом фаз, які формуються в даному сплаві. Передбачається, що можливість утворення аморфної фази залежить від характеру топологічного і хімічного ближнього порядку в розплаві, що забезпечує схильність сплаву до аморфізації. Багато сплавів аморфізуються в області складів, яким на діаграмі стану відповідають фази Лавеса, σ -фази і споріднені з ними, а також β - і γ -фази Юм-Розері. Структура всіх цих фаз може бути представлена у вигляді упаковки «неправильних» тетраедрів. Відомо, що відповідно до моделі Бернала, тетраедрична координація атомів є основною в структурі аморфної речовини.

На даний момент представляється найбільш доцільним комплексний підхід до питання про схильність сплаву до аморфізації, в т.ч. такий, що враховує таку важливу характеристику як енергія змішування компонентів. Як зазначалося вище, для сплавів, що аморфізуються характерно утворення проміжних фаз. Навіть у системах із «евтектикою» (Au-Si, Au-Ge), в яких при звичайних умовах кристалізації не утворюються якісь проміжні фази, в умовах загартування з рідини спостерігається формування β - і γ -фаз Юм-Розері, наприклад, фази Au_4Si (зі структурою γ -латуні). Формування проміжних фаз свідчить про негативну енергію змішування компонентів. Виходячи з викладеного можна зробити висновок, що досліджуваний сплав задовольняє більшості викладених факторів.

5.1.2 РФС дослідження сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$

Рентгенофотоелектронні дослідження зразків аморфного металевого сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ без іонного очищення поверхні показали наявність на поверхні значної кількості кисню, вуглецю і заліза в різних ступенях окиснення. Спостерігається незначна кількість бору і азоту з енергіями В 1s близько 191.3 eV та N 1s 399.4 eV, що згідно [254] свідчить про наявність поверхневих комплексів зі зв'язками В-N (рис. 5.5, 5.6).

Аналіз інтенсивностей піків рентгенофотоелектронних спектрів кремнію показав, що поверхнева сегрегація кремнію в досліджуваному сплаві не настільки виражена як в сплаві $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ (рис. 5.6). Спектр $1s$ електронів вуглецю вихідної поверхні має два піки (рис. 5.7) з енергіями 284.4 eV і 288.3 eV , які характеризують C-C і O-C=O зв'язки відповідно. Розкладання спектра на компоненти показало також наявність ліній з енергією близько 285.7 і 287.4 eV , які відображають одинарний і подвійний зв'язок вуглецю і кисню, C-O і C=O відповідно.

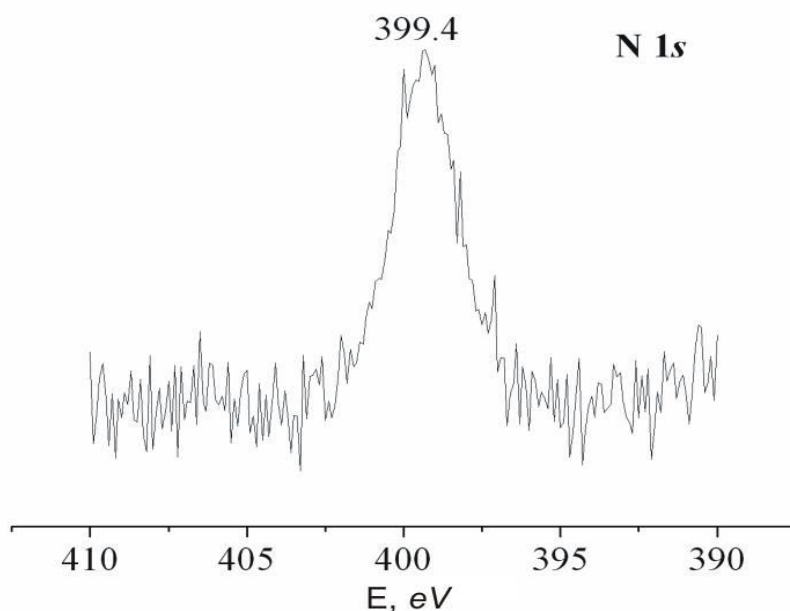


Рис. 5.5. Спектр N $1s$ АМС $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ (початковий стан зразка)

На поверхні зразка до травлення спостерігаються оксиди заліза (рис. 5.6), а також не спостерігається зв'язку вуглецю з кремнієм (рис. 5.7). Відомо, що кремній в аморфному сплаві з високим вмістом заліза легко окислюється на поверхні, що може призвести до зменшення концентрації розчиненого кремнію в аморфному сплаві і, отже, до зміни властивостей сплаву [133, 134]. У зв'язку з цим в даній роботі було застосовано іонне травлення з метою пошарового аналізу складу поверхні зразка. На поверхні не травленого зразка кремній знаходиться в основному в зв'язку Si-N (рис. 5.6).

Перше іонне травлення протягом 15 хвилин і режимом 3 кВ, 30 мА показало, що окиснений шар має значну товщину і його не вдається видалити протягом малого часу іонного травлення. Як і раніше спостерігається значна інтенсивність 1s лінії кисню (рис. 5.6), при цьому інтенсивність піку зменшується в 6 разів. Інтенсивність лінії Fe 2p, при тих же режимах зйомки, збільшилася приблизно у 8 разів.

Друге іонне травлення поверхні показало значно менші кількості кисню і вуглецю (рис. 5.6, 5.7). Головний максимум лінії 1s вуглецю (рис. 5.7) розташований близько 282.7 eV, що характерно для Si-C зв'язків. Швидше за все, карбід кремнію формується під час високотемпературного прогрівання навіски при приготуванні. Спостерігається суттєва асиметрія лінії з високоенергетичним її розширенням. Друга особливість на спектрі близько 284.0 eV вказує на наявність C=C зв'язків. Пік близько 285.8 eV вказує на наявність складних вуглецевих сполук з киснем C-O, що, можливо, пов'язано з високотемпературним прогріванням розплаву при отриманні, так як після іонного травлення цей пік має малу інтенсивність. Незначна інтенсивність компоненти близько 288.5 eV характеризує малу присутність сполук зі зв'язками C=O та O-C=O.

Розкладання C 1s спектра на компоненти показало, що співвідношення інтенсивностей ліній, що характеризують різні зв'язки істотно змінюється у початкового і очищеного зразків (таблиця 5.1). Основний пік спектра C 1s початкового зразка відображає C=C зв'язки, в той час як для спектра очищеного зразка основний пік характеризує Si-C зв'язок. Отже, вуглець на поверхні досліджуваного аморфного металевго сплаву знаходиться в основному в окисненому стані, в той час як у об'ємі він знаходиться у вигляді сполук із кремнієм, швидше за все, у вигляді карбиду кремнію. В цілому інтенсивність лінії 1s електронів вуглецю в порівнянні з початковим спектром зменшилася більш ніж в 6 разів.

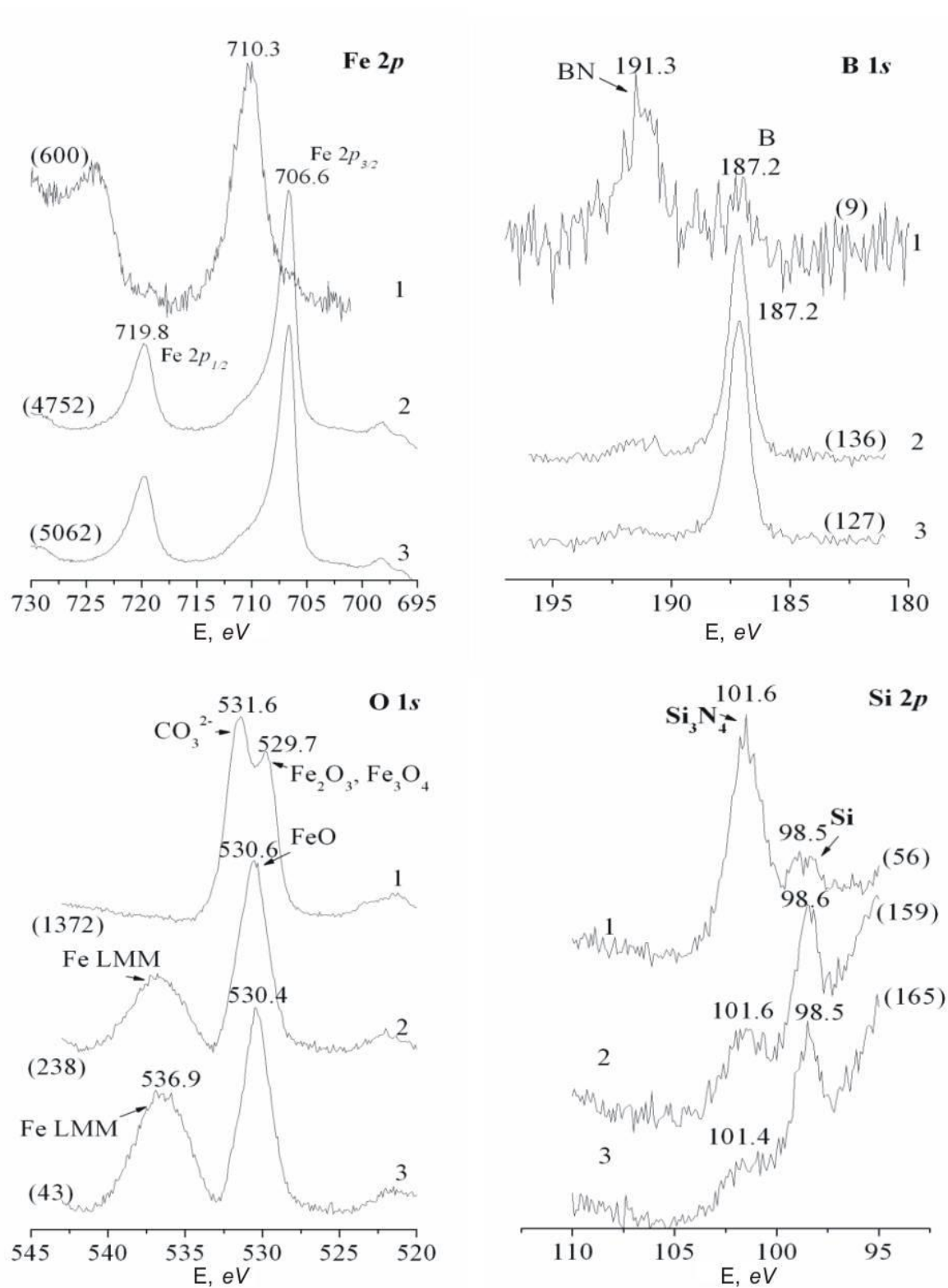


Рис. 5.6. Рентгенівські фотоелектронні спектри АМС $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$: 1 – початковий зразок, 2 – перше іонне травлення - 15 хв; 3 – друге іонне травлення – 15 хв; в дужках вказані інтенсивності.

Аналіз рентгенівських фотоелектронних спектрів аморфного сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ показав, що на поверхні утворюються оксиди кремнію, інтенсивність спектрів яких значно слабшає після першого іонного травлення і має слабкий пік після другого іонного травлення. У той же час зростає інтенсивність піків, відповідних неоксидованому стану кремнію (рис. 5.6). Це узгоджується з результатами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії наведеними в роботі [255], де на поверхні $\text{Fe}_{83}\text{Si}_2\text{B}_{15}$ спостерігалися лінії Si 2*p* у вигляді оксидів в області до 100 Å, неоксидний стан Si 2*p* знаходиться на глибині 60 Å. Лінія Si 2*p* для зразка в початковому стані і після травлення практично не зсувається і знаходиться в області 98.5 eV, однак ширина лінії істотно більше в початковому стані (2.8 eV), що свідчить про більшу кількість нееквівалентних положень атомів кремнію.

Інтенсивності рентгеноспектральних ліній елементів, при одних і тих самих режимах зйомки, після двох травлень іонами аргону істотно відрізняються, на що вказує збільшення концентрації заліза і зменшення концентрації вуглецю і кисню. Однак, для Si 2*p*-ліній зберігається сталість інтенсивностей, як для першого так і для другого травлення, що вказує на суттєву поверхневу сегрегацію кремнію і збереження його концентрації по товщині стрічки. Один з можливих механізмів сегрегації для сплавів Fe-Si-B вище описаний для сплаву $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$. Процес швидкого загартування супроводжується утворенням різних фаз. В результаті відбувається утворення твердого розчину $\alpha\text{-Fe (Si)}$ і сполуки Fe_2B . Утворення на поверхні аморфної плівки $\alpha\text{-Fe}$ в результаті атомарної дифузії. Необхідно відмітити, що відстань Fe-Si більше відстані Fe-B і близько до відстані Fe-Fe. У зв'язку з цим дифузія призводить до того, що атоми Si при формуванні кристалічної структури займають місця атомів заліза.

Пік кисню початкового зразка характеризується двома піками, засвідчуючи присутність значної кількості кисню в різних станах. Інтенсивність рентгенофотоелектронних ліній кисню зменшується багаторазово після двох наступних іонних травлень (рис. 5.6, табл. 5.1).

Таблиця 5.1. Енергія зв'язку (eV) і ширина (в дужках, eV) ліній основних рівнів атомів $Fe_{82}Si_4B_{14}$.

$Fe_{82}Si_4B_{14}$	Fe 2p _{3/2}	O 1s	Si 2p	B 1s	C 1s	N 1s
Початковий стан зразка	710.3 (3.2)	529.7 (1.6) 531.6 (1.8)	98.5 (2.8) 101.6 (1.8)	191.3 (2.0) 187.2 (1.6)	284.4 (1.4) 285.7 (1.4) 287.4 (1.4) 288.3 (1.4)	399.4 (1.2)
Після 1-го іонного травлення	706.6 (1.3) 707.7 (1.3) 709.0 (1.8) 711.0 (1.8)	530.6 (2.0)	98.6 (1.3) 101.6 (2.0)	187.2 (1.0)	282.8 (1.2) 284.1 (1.4) 285.6 (1.4) 288.0 (1.4)	
Після 2-го іонного травлення	706.6 (1.3) 707.7 (1.3) 709.0 (1.8) 711.1 (1.8)	530.4 (2.0)	98.5 (1.4) 101.4 (2.8)	187.2 (1.0)	282.7 (1.2) 284.0 (1.4) 285.8 (1.4) 288.5 (1.4)	
Fe [255]	706.9					
FeB [255]	707.4			187.9		
FeB ₂ [255]	707.3					
FeO [255]	709.6	529.8				
Fe ₃ O ₄ [255]	710.8					
Fe ₂ O ₃ [255]	710.9	530.1				
Si [255]			99.4			
SiC alpha [255]			100.4		282.5	
SiO ₂ [255]			103.5			
B [255]				186.5		
B ₂ O ₃ [255]		533.2		193.6		

Примітним фактом є те, що при значних часах травлення — більше 30 хв, спостерігалися малоінтенсивні лінії вуглецю і кисню, що свідчить про те, що при заданих технологічних параметрах отримання аморфних стрічок важко досягти неокиснюваності елементів.

Як видно з рис. 5.6 на РФС спектрах В 1s присутній також пік, відповідний нітриду бору, інтенсивність якого знижується при іонному травленні. Наявність на поверхні нітриду бору імовірно обумовлена технологією отримання. Спектри РФС, отримані після іонного травлення для бору свідчать про добре розчинення атомів бору в структурі сполуки. Інтенсивність відповідних піків зростає. Процес структурної релаксації характеризується значно більшим перерозподілом атомів бору в порівнянні з атомами заліза і кремнію. Наноструктура такої поверхні являє собою щільну упаковку з нанокристалічних зерен α -Fe (Si), що знаходяться в аморфній матриці борида заліза.

Як видно з рис. 5.6 положення лінії Fe $2p_{3/2}$ для зразка в початковому стані знаходиться в області 710.3 eV, тоді як положення основної лінії Fe $2p_{3/2}$ для зразка після травлення зсувається на 3.7 eV і розташовується в області 706.6 eV. Це може пояснюватися утворенням на поверхні зразка в початковому стані Fe₃O₄, положення лінії для якого — 710.8 eV [255].

Лінія Fe $2p_{3/2}$ для зразка після 1-го і 2-го травлення складається з декількох компонент (рис. 5.7). Розкладання спектра заліза на компоненти вказує на наявність наступних фаз: FeB і FeB₂ (707.7 eV), FeO (709.0 eV), Fe₂O₃ і Fe₃O₄ (711.0 eV). Утворення на поверхні аморфної плівки α -Fe (Si), певно, відбувається як в наслідок атомарної дифузії на короткі відстані, так і за допомогою злиття окремих нанокластерів.

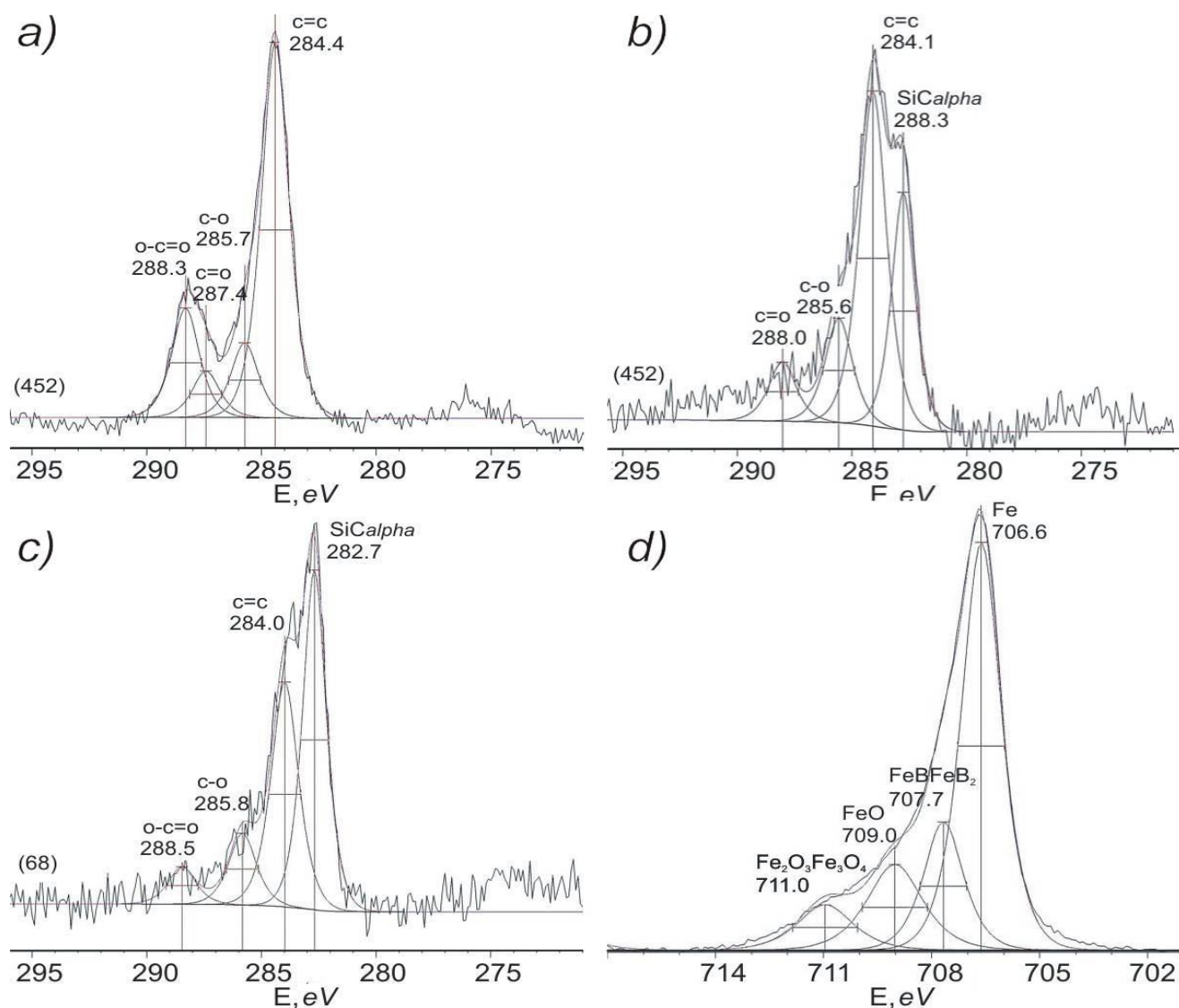


Рис. 5.7. Розкладений на компоненти рентгенівський фотоелектронний спектр $\text{C } 1s$ $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$: а – початковий зразок, б – перше іонне травлення - 15 хв; с – друге іонне травлення – 15 хв, d – розкладений на компоненти рентгенівський фотоелектронний спектр $\text{Fe } 2p$ $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ після другого іонного травлення.

Відстань між основними лініями $\text{Fe } 2p_{3/2}$ і $\text{Fe } 2p_{1/2}$ в даному аморфному металевому сплаві рівна 13.2 eV, для чистого заліза ця величина складає 13.1 eV [255].

5.1.3 Визначення кількісного складу поверхні АМА сплавів за даними РФС

Використовуючи метод РФС проведена інтегральна оцінка кількісного складу поверхні, описана в [256, 257]. Відношення атомних концентрацій досліджуваних елементів знаходилося за формулою:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{I_1}{I_2} \frac{S_1}{S_2}$$

де C_1 , C_2 — атомна концентрація, I_1 , I_2 — інтегральна інтенсивність рентгеноелектронної лінії, S — коефіцієнт елементної чутливості. Відношення S_1/S_2 визначалося за формулою [256]:

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{T_1 \sigma_1 \lambda_1}{T_2 \sigma_2 \lambda_2}$$

де T — коефіцієнт пропускання спектрометра, σ — переріз фотоіонізації, λ — глибина виходу фотоелектронів для даного атомного рівня 1-го або 2-го елемента. При розрахунках використовувалися значення σ_1 , наведені в роботі [258]. Передбачалось, що $\lambda \sim (E_k)^{1/2}$, оскільки для всіх аналізованих ліній справедливо $E_k > 150 \text{ eV}$ [256]. Для визначення складу використовувалися широко рознесені по енергії лінії Fe $2p_{3/2}$ та В $1s$, тому нехтувати відношенням T_1/T_2 було не можна. Знаходження загального вигляду функції $T = f(E_k)$ в усій її області визначення є складним технічним завданням. Запропонований для цього метод описаний в роботі [259] полягає у вимірюванні потоків пружно відбитих електронів від мідного зразка в обраних діапазонах енергії і кутів за допомогою рухомого аналізатора напівсферичного типу з атестованою енергетичною залежністю пропускання. Однак це не просто реалізувати на практиці. Тому, в даній роботі використовувався значно простіший і досить ефективний метод знаходження відношення значень функції пропускання при двох енергіях, що цікавлять. Для знаходження значення невідомого коефіцієнта n в залежності $T \sim (E_k)^n$ визначались відношення $I(\text{Fe } 2p_{3/2}) / I(\text{Fe } 3p)$ та $I(\text{Co } 2p_{3/2}) / I(\text{Co } 3p)$, отримані від чистих кристалічних Fe і Co після чистки поверхні іонами Ar^+ протягом 30 хв.

Таблиця 5.2 містить дані по складам поверхні кристалічних FeB, Fe₂B та аморфних сплавів Fe₇₅B₂₅, Fe₈₅B₁₅ і Fe₈₂Si₄B₁₄ після іонної чистки протягом 60 хв, отримані з використанням знайденого відношення коефіцієнтів елементної чутливості.

Таблиця 5.2. Елементний склад поверхні сполук

Склад	C _{Fe} , ат %	C _B , ат %
FeB	48.7	51.3
Fe ₂ B	67.6	32.4
Fe ₇₅ B ₂₅	73.8	26.2
Fe ₈₅ B ₁₅	87.0	13.0
Fe ₈₂ Si ₄ B ₁₄	84.0	12.0

Із наведеної таблиці видно, що для АМС Fe₈₂Si₄B₁₄, як це зазначалося вище, спостерігається відповідність концентрації кремнію формулі сплаву.

5.1.4 Вплив концентрації другого перехідного металу на енергію зв'язку основних рівнів в АМС Fe-B

Легування АМС системи Fe-B кобальтом призводить до суттєвих зсувів основних рівнів. Так в аморфних сплавах системи Fe-Co-B при заміщенні Fe на Co відбувається збільшення енергії зв'язку В 1s електронів при збільшенні концентрації Co, що досягає 0.5 eV при повному заміщенні атомів заліза атомами кобальту.

При цьому спостерігається зростання енергії зв'язку Fe2p_{3/2} і зменшення енергії зв'язку Co2p_{3/2} зі збільшенням вмісту Co. Відмічено збільшення енергії зв'язку Fe 2p_{3/2}, Co 2p_{3/2} рівнів в аморфних сплавах всіх складів відносно чистих елементів.

Порівняння отриманих залежностей енергії зв'язку Fe $2p_{3/2}$ і енергії зв'язку Co $2p_{3/2}$ для скла системи Fe-Co-B і залежностей енергії зв'язку Fe $2p_{3/2}$, Ni $2p_{3/2}$ [260] для аморфних сплавів системи Fe-Ni-Si-B також виявляє аналогічний характер зміни енергії зв'язку Fe $2p_{3/2}$ та (перехідний метал, ПМ $2p_{3/2}$) в залежності від концентрації ПМ = Co, Ni.

В результаті, можна констатувати, що характер зміни енергії зв'язку основних рівнів $2p_{3/2}$ електронів Fe, Co, Ni і $1s$ електронів B в концентраційних рядах аморфних сплавів систем Fe-Co-B, Fe-Co-Si-B та Fe-Ni-Si-B аналогічний. Заміщення частини атомів B атомами Si в аморфному сплаві Fe-Co-B не впливає на поведінку енергії зв'язку B $1s$, що може свідчити про те, що атоми бору в першій координаційній сфері мають лише атоми перехідного металу. Поведінка енергії зв'язку Fe $2p_{3/2}$, ПМ $2p_{3/2}$, B $1s$ і енергії зв'язку Si $2s$ в аморфних сплавах Fe-ПМ-B-Si не залежить від виду другого перехідного металу ПМ = Co, Ni і монотонно зростає при збільшенні його концентрації.

Важливо відзначити, що енергія зв'язку B $1s$ електронів більш чутлива до типу перехідного металу ПМ = Fe, Co, Ni, ніж енергія зв'язку Fe $2p_{3/2}$, Co $2p_{3/2}$ та Ni $2p_{3/2}$ електронів, про що говорить велика величина зсуву енергії зв'язку B $1s$ електронів. Величини зсуву енергії зв'язку B $1s$ електронів в кристалізованих АМС Fe-Co-B відносно аморфних сплавів помітно переважають над величинами зсувів Fe $2p_{3/2}$ та Co $2p_{3/2}$ електронів. Це свідчить про те, що характер найближчого оточення атомів бору (координаційне число і радіус координаційної сфери) більш чутливі до переходу сплаву з аморфного стану в кристалічний, ніж характер найближчого оточення атомів заліза і кобальту.

5.1.5 Багатоелектронні ефекти в аморфних сплавах

Одним з проявів багатоелектронних властивостей є параметр асиметрії основних електронних рівнів атомів металів. Параметр асиметрії містить інформацію про парціальну щільність електронних станів певного атома сплаву в околиці рівня Фермі [261].

Параметри асиметрії основних рівнів Fe $2p_{3/2}$ і Co $2p_{3/2}$ наведені в табл. 5.3

Таблиця 5.3. Параметри асиметрії основних рівнів Fe $2p_{3/2}$ і Co $2p_{3/2}$

Склад	Параметр асиметрії	
	Co $2p_{3/2}$	Fe $2p_{3/2}$
Fe	-	1.9
Co	1.7	-
Fe ₇₀ Co ₁₅ B ₁₅	1.4	2.2
Fe ₆₀ Co ₂₅ B ₁₅	1.3	2.6

Із наведених даних видно, що асиметрія Co $2p_{3/2}$ електронного рівня при збільшенні концентрації Fe зменшується, тоді як симетрія Fe $2p_{3/2}$ електронного рівня збільшується, що свідчить про зменшення і збільшення електронної щільності на рівні Фермі в місцях розташування атомів Co і Fe відповідно.

5.1.6 Особливості хімічного зв'язку в аморфних сплавах системи Fe-Co-B за даними РФС

Спостережувані зміни в електронній структурі системи АМС Fe-Co-B безсумнівно пов'язані зі змінами в структурі ближнього оточення атомів сплаву, в першу чергу атомів В, що відбуваються при зміні концентрації атомів Со.

Для досліджуваних аморфних сплавів з ростом концентрації атомів Со спостерігається зменшення і одночасне збільшення параметрів асиметрії Co $2p_{3/2}$ і Fe $2p_{3/2}$ рівнів відповідно, що свідчить про зменшення парціального вкладу d -електронів Fe і збільшенні вкладу d -електронів Со в загальну щільність станів на рівні Фермі. Таким чином, зі збільшенням концентрації атомів Со в досліджуваних сполуках відбувається "відтягування" d -щільності

Со на зв'язок Со-В, що є наслідком більш бажаного зв'язку бору з кобальтом, ніж з залізом.

Отже, згідно з отриманими даними можна стверджувати, що пріоритетність взаємодії бору з ПМ в АМС збільшується в ряду Fe-Co-Ni.

Представляє самостійний інтерес питання, яке пов'язане зі станом зарядової щільності в даних сполуках. Одна група авторів займає крайні позиції: або модель переносу заряду [262-266], або модель ковалентного зв'язку [267-272]. Інша інтерпретація результатів експерименту і розрахунку використовує і ті, і інші уявлення [273-275]. Майже всі автори робіт сходяться в одному: у відсутності суттєвого переносу заряду порядку 1 ел./атом з атома металу на атом ПМ. Таким чином, наявні в літературі експериментальні та теоретичні дані по переносу заряду в аморфних системах ПМ-В носять суперечливий характер.

Аналіз сукупності отриманих в даній роботі рентгеноелектронних даних підтвердив відсутність спрямованого переносу заряду. Спостережуване ж зміщення основних рівнів і валентних смуг в концентраційних рядах можна пояснити просторовим перерозподілом електронної щільності. Очевидно, що зменшення зарядової щільності на атомах бору призводить до збільшення енергії зв'язку $1s$ -рівня В. Однак, при розгляді експериментальних даних зі збільшенням концентрації атомів Fe спостерігається одночасне збільшення енергії зв'язку як s - так і p -електронних станів бору, що є результатом зростання локалізації d -електронів ПМ на зв'язку, що приводить до збільшення "екранування" атомів бору і як наслідок, збільшення частки ковалентної складової у зв'язку ПМ-В.

5.2 Субшорсткість і морфологічні особливості поверхні аморфного сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при термічній обробці

Субшорсткість визначається за допомогою прецизійних методів і засобів дослідження поверхонь, таких, як скануючий тунельний і атомно-силовий мікроскопи, які володіють атомною роздільною здатністю. Субшорсткість

формується поверхневими нерівностями з характерними розмірами нанометрового порядку, по висоті до 100 нм і по кроку — до 1000 нм. Природа субшорсткості визначається внутрішньою структурою твердого тіла, її дефектами, а також процесами взаємодії поверхні твердого тіла з навколишнім середовищем (окислення, адсорбція).

Субшорсткість відноситься до наногеометрії твердого тіла і визначає його найважливіші експлуатаційні властивості. Перш за все зносостійкість від тертя, міцність, герметичність з'єднань, хімічна стійкість і т.д. Вихідна субшорсткість є наслідком технологічного процесу отримання аморфних сплавів.

В результаті нагрівання параметри вихідної шорсткості, як правило, змінюються. Цьому може бути декілька причин, однією з основних є релаксаційні процеси в аморфному зразку, які супроводжуються процесами росту і трансформації кластерів. При цьому також відбуваються процеси сегрегації елементів до поверхні, що призводять до хімічної неоднорідності складу, яка зумовлює зміну електронної структури і властивостей поверхні.

Аморфні металеві сплави досліджуються досить давно і всебічно, однак тема залишається до кінця не дослідженою і цікавою. Для дослідженої серії сплавів авторами написано ряд статей, зокрема [276-279]. Тут ми розглянемо результати досліджень методами високовакуумної тунельної мікроскопії та спектроскопії атомної роздільної здатності шорсткості, морфологічних особливостей і електронної будови аморфного металевого сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при термічній обробці в широкому діапазоні температур — від кімнатної температури (КТ) до 700 °C.

На рис. 5.8 наведені знімки тунельного мікроскопа поверхні аморфного металевого сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при температурах 350 °C, 375 °C, 400 °C, 425 °C, 450 °C, 475 °C.

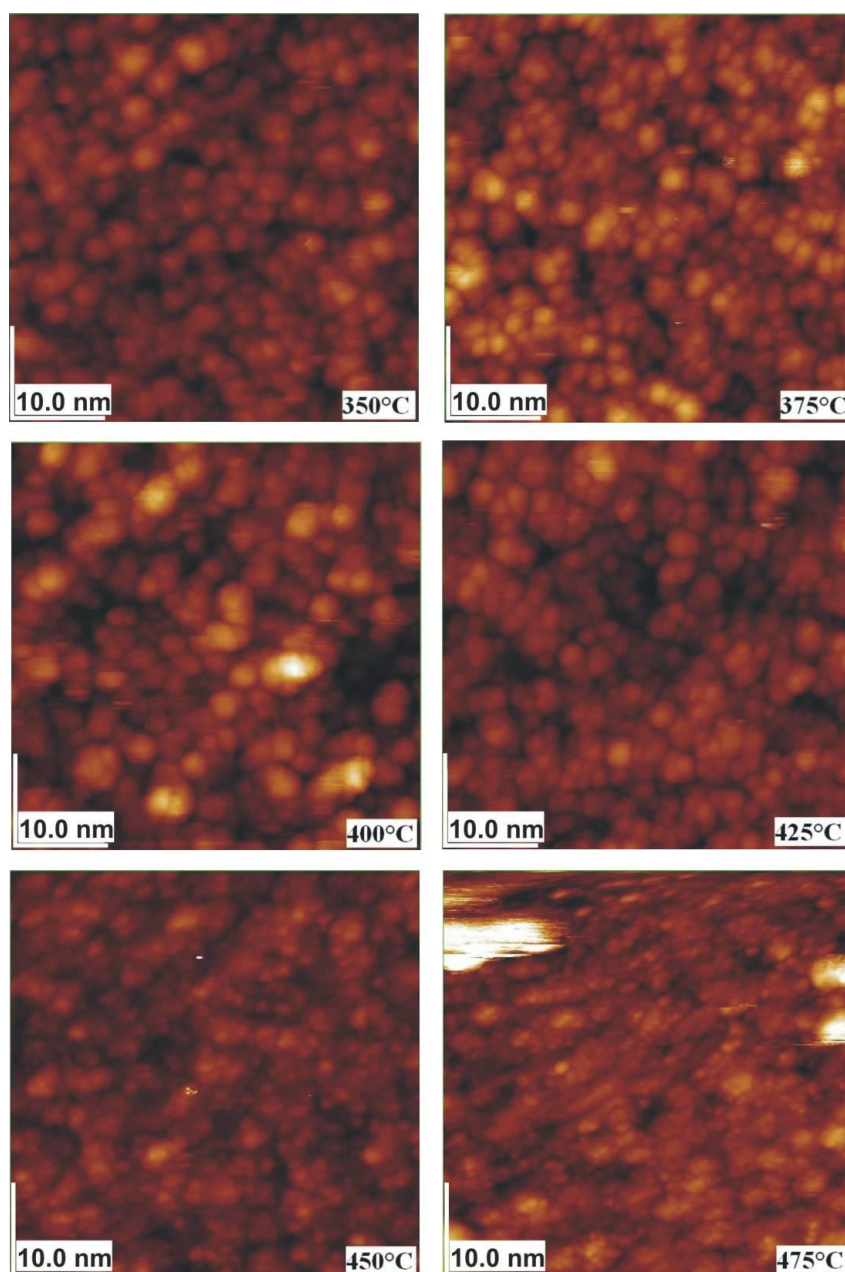


Рис. 5.8. СТМ-зображення $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ за різних температур нагріву.

Як видно з рис. 5.8, знімок поверхні при 400 °С характеризується збільшенням розміру частинок. Однак при підвищенні температури спостерігається зменшення середнього їх розміру з істотним розкидом їх просторових параметрів. Якщо врахувати, що розпад частинок малоймовірний, то зменшення розміру частинок можна пояснити за рахунок поверхневої сегрегації кластерів малих розмірів до ~ 5 нм.

Виходячи з наведеного рис. 5.8 і табл. 5.4, можна стверджувати, що в інтервалі температур до 475 °C відбувається монотонне збільшення параметра R_z — максимальної різниці між виступами і западинами по десяти точках. При цьому зберігаються значення параметрів R_a — середнього арифметичного абсолютних значень відхилень і R_q — середнього квадратичного значення відхилень профілю, за деяким винятком в області температур близько 400 °C. Швидше за все, має місце суттєве зростання розміру кластерів при загальному збереженні тенденції зростання параметра R_z . Температура 400 °C для даного сплаву є однією зі сходинок морфологічних перетворень поверхні.

Таблиця 5.4. Зміна параметрів шорсткості від температури нагріву аморфної стрічки $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$

T, °C	R_a , нм	R_q , нм	R_{zjs} , нм	R_z , нм	S_{ratio}
350	0.208	0.268	2.18	2.88	1.13
375	0.224	0.291	2.65	3.08	1.14
400	0.333	0.423	2.67	3.04	1.14
425	0.222	0.277	2.30	3.15	1.09
450	0.204	0.261	3.20	4.42	1.09
475	0.200	0.252	2.23	4.21	1.09
500	0.544	0.686	4.60	5.27	1.16
550	0.503	0.640	3.94	4.42	1.15
600	0.190	0.242	1.59	1.73	1.05
700	0.532	0.655	3.87	4.40	1.06

Для СТМ знімків температур до 475 °C характерне рівномірне поле знімка без особливостей. У той час як для температури 475 °C знімки мають ряд особливостей (рис. 5.9).

Спостерігаються значні за розмірами кластери до 20 нм, при середньому розмірі кластера по полю знімка ~ 3 нм. Подальше детальне дослідження показало, що великі кластери утворилися шляхом злипання малих із середнім розміром ~ 3 нм. При цьому висота великих кластерів незначна в порівнянні з топографічними розмірами і становить близько 3 нм (рис. 5.10 а).

Природа утворення великих кластерів залишається нез'ясованою. Можна припустити, що при підвищенні температури поведінка малих кластерів нагадує краплі рідини, які прагнуть до утворення масивних кластерів з метою пониження енергії кластера. Отже підвищення кінетичної енергії кластерів, тобто їх рухливості, призводить до коалесценції і коагуляції малих кластерів в великі. Ця теза ще більше підтверджується, якщо розглянути знімок поверхні при температурі 500 °С. Спостерігаються масивні кластери, що складаються з малих, між якими утворилися чіткі межі розділу. При цьому величина заглиблень також становить близько 3 нм, це можна побачити на рис. 5.10 б.

Необхідно відзначити, що саме за 500 градусів Цельсія спостерігаються інтенсивні релаксаційні процеси в аморфному сплаві. Як видно з таблиці 5.4, відбувається значний стрибок параметрів середнього арифметичного абсолютного відхилення профілю, середнього квадратичного відхилення, суми середніх абсолютних значень і значення максимальної різниці між виступами і западинами. СТМ знімок поверхні набуває специфічні морфологічні особливості в порівнянні зі знімками при більш низьких температурах. Утворення наноструктур правильної форми на поверхні аморфного сплаву є вельми цікавим експериментальним фактом, який досить важко передбачити. Скоріш за все має місце ситуація дуже далека від рівноважної при якій можливе утворення голкоподібних нанокристалів. Примітним фактом при 500 °С стало утворення наностержнів ~ 90 нм у довжину, шириною ~ 20 нм і у висоту близько 12 нм що ми можемо спостерігати на рисунках 2 і 5 відповідно (рис. 5.10 с).

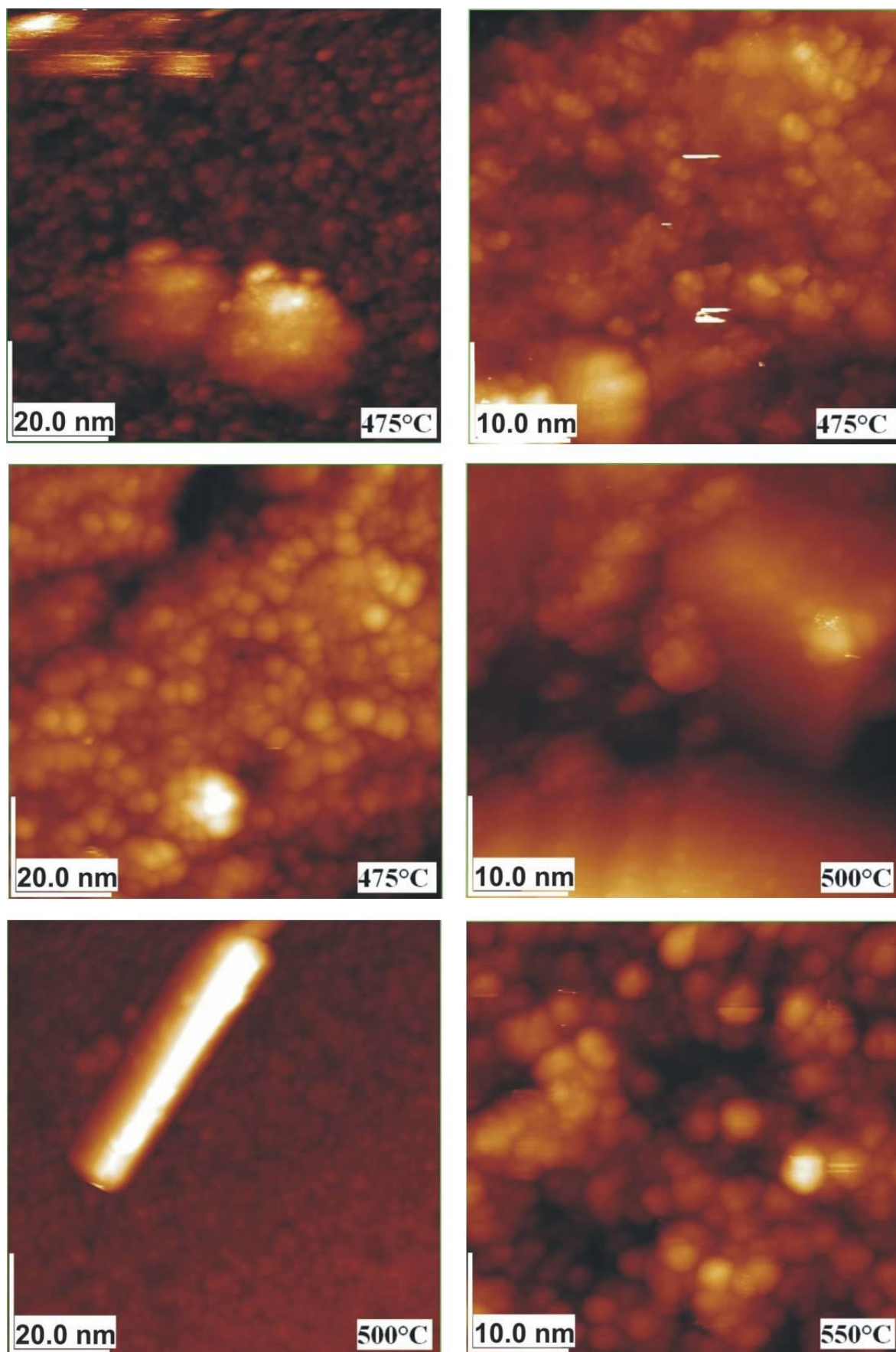


Рис. 5.9. СТМ-зображення $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ за температур 475 °C - 550 °C.

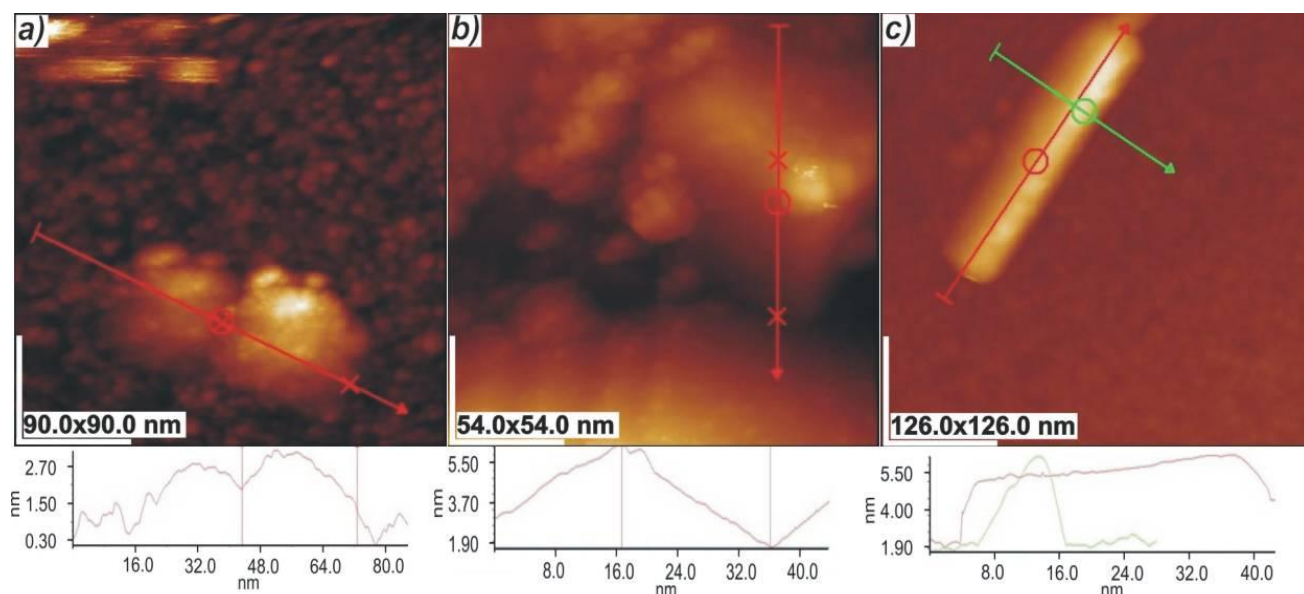


Рис. 5.10. а) СТМ-зображення поверхні АМС $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при температурі 475 °С, б) СТМ-зображення поверхні АМС $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при температурі 500 °С ,
 в) нанострижні на поверхні АМС $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при температурі 500 °С.

Подальше підвищення температури зразка до 550 градусів Цельсія призводить до подальшого збільшення середнього розміру кластерів (рис. 5.9) і деякого незначного зменшення параметрів R_a , R_q , R_{zjis} та R_z (табл. 5.4). Однак, подальше підвищення температури до 600 °С призводить до суттєвого зменшення параметрів, які характеризують шорсткість.

Зменшення параметрів шорсткості, очевидно, можна пояснити за рахунок результатів процесу кристалізації, в результаті чого на нанорівні відбувається вирівнювання поверхні кристалічних зерен. Характеристика даних параметрів шорсткості R_a , R_q , R_{zjis} , R_z и S_{ratio} представлена у вигляді графічної інтерпретації на рис. 5.11 і у табл. 5.4.

Вельми цікавою особливістю формування нанорельєфу при 700 °С є утворення терасових структур, з характерними розмірами: довжина ~ 200 нм, ширина 120 нм і у висоту близько 20 нм, що представлено на рис. 5.12.

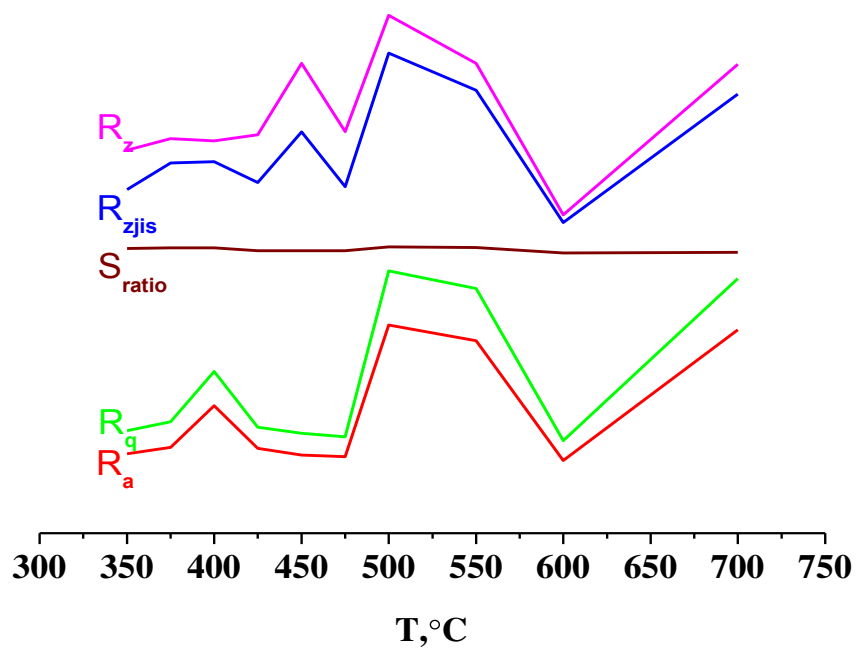


Рис. 5.11. Залежності параметрів R_a , R_q , R_{zjis} та R_z від температури зразка.

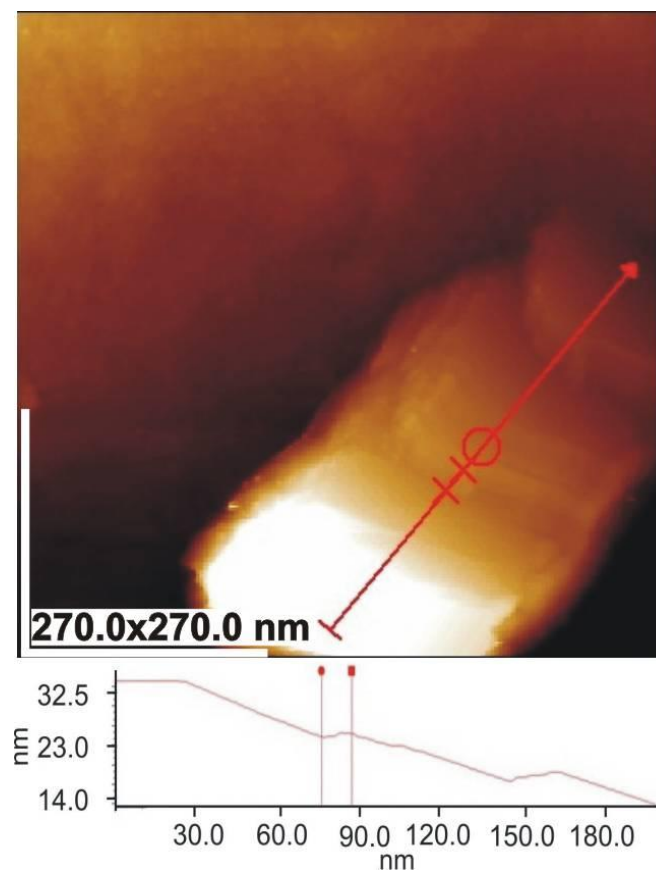


Рис. 5.12. СТМ-зображення формування нанорельєфу на поверхні АМС $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при температурі 700 °С.

Деякі ступені терас виходять пласкими у великій протяжності. Такі утворення описують процес формування нанокристалів при 700 °С. Вельми масивні кристали більше 0.2 мкм при 700 °С вказують на те, що процес кристалізації майже завершився.

5.3 Тунельна спектроскопія АМС Fe₈₂Si₄B₁₄ при термічній обробці

Спектри тунельної спектроскопії були отримані на кластерах поверхні аморфного металевого сплаву Fe₈₂Si₄B₁₄ при 350 °С і 400 °С з діаметром ~ 5.0 нм. Аналіз щільностей електронних станів для кластерів в точках 1 і 2 показав значну їх схожість. Піки в області зайнятих станів до 3.0 eV (рис. 5.13) описують 3d стани заліза. Наявність двох особливостей — основного піку близько 2.5 eV і низькоенергетичного піку на ~ 1.8 eV, вказує на розщеплення і, отже, на гібридизацію 3d станів заліза з *p*- станами кремнію або бору (рис. 5.13). На наведених спектрах чітко видно локальні максимуми як у валентній зоні, так і в області вільних станів. Примітно, що головні максимуми в областях вільних і зайнятих станів локалізовані для різних кластерів в однакових енергетичних областях. Для обох кластерів основний максимум в області вільних станів знаходиться ~ 2.5 eV. Однакова поведінка кривих щільностей електронних станів для наведених кластерів вказує на ідентичний хімічний склад кластерів. Для зазначених кластерів спостерігається перерозподіл інтенсивностей головних особливостей спектрів. При збереженні енергетичного положення особливостей спостерігається перерозподіл інтенсивностей між зайнятими і вільними станами. Таку поведінку, скоріш за все, можна пояснити за рахунок зменшення щільності електронних станів у валентній зоні кластера 1. Фізичною природою такого зменшення може бути різна концентрація заліза в кластерах.

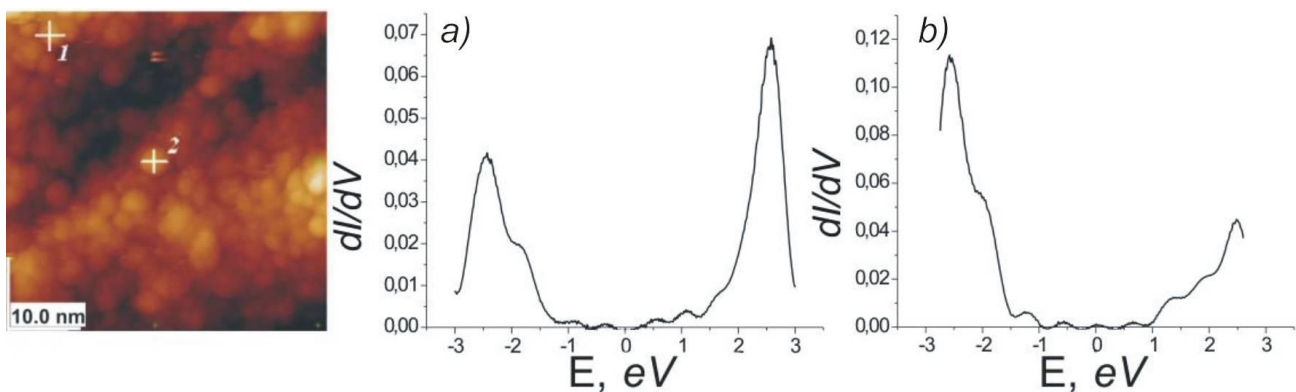


Рис. 5.13. СТМ-знімок поверхні і тунельні спектри у вказаних точках АМС $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, а) диференційна залежність dI/dV у точці 1; б) диференційна залежність dI/dV у точці 2.

З таблиці 5.4 видно, що нагрів зразка до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ призводить до значних змін усіх параметрів шорсткості. На нанорівні відбувається суттєва зміна морфологічних особливостей поверхні. Мають місце описані в розділі 3 метаморфози поверхневих кластерів. Поверхнева сегрегація легких елементів до поверхні матеріалу призводить до прояву описаних ефектів. Необхідно відзначити, що для АМС складу $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ зазначена температура при багатогодинній витримці є найбільш характерною для інтенсивної кристалізації аморфного сплаву. Однак, не спостерігаються чітко сформовані кристали, а приблизно нульова щільність електронних станів близько 0 eV вказує, що формування кластерів відбувається за механізмом, близьким до механізму формування молекулярних орбіталей.

Подальший нагрів зразка до температури $425\text{ }^{\circ}\text{C}$, як видно з рис. 5.14, не призводить до зміни розмірів кластерів, а також не спостерігається істотних змін в щільності електронних станів такого роду кластерів. Головний максимум кривої зайнятої частини щільності електронних станів зміщується в область високих енергій зв'язку на $\sim 0.5\text{ eV}$. У той час як головний максимум кривої щільності вільних станів залишається локалізованим у тій же області. Даний факт може свідчити на користь подальшого процесу формування кристалів і відходу від принципу формування кластерів по молекулярному механізму.

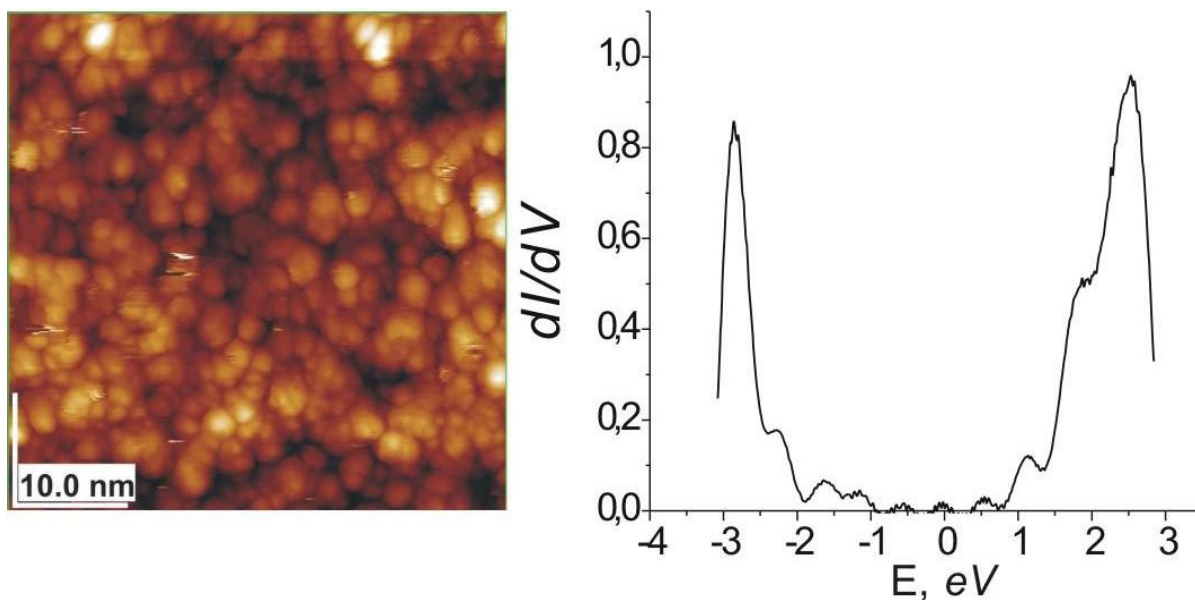


Рис. 5.14. СТМ-знімок поверхні $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ та диференційна залежність dI/dV у верхньому лівому кутку.

З урахуванням збереження середнього розміру кластерів при нагріванні, збільшення кількості максимумів на кривих dI/dV вказує на інтенсивний процес кристалізації всередині кластерів і утворення квазікристалів.

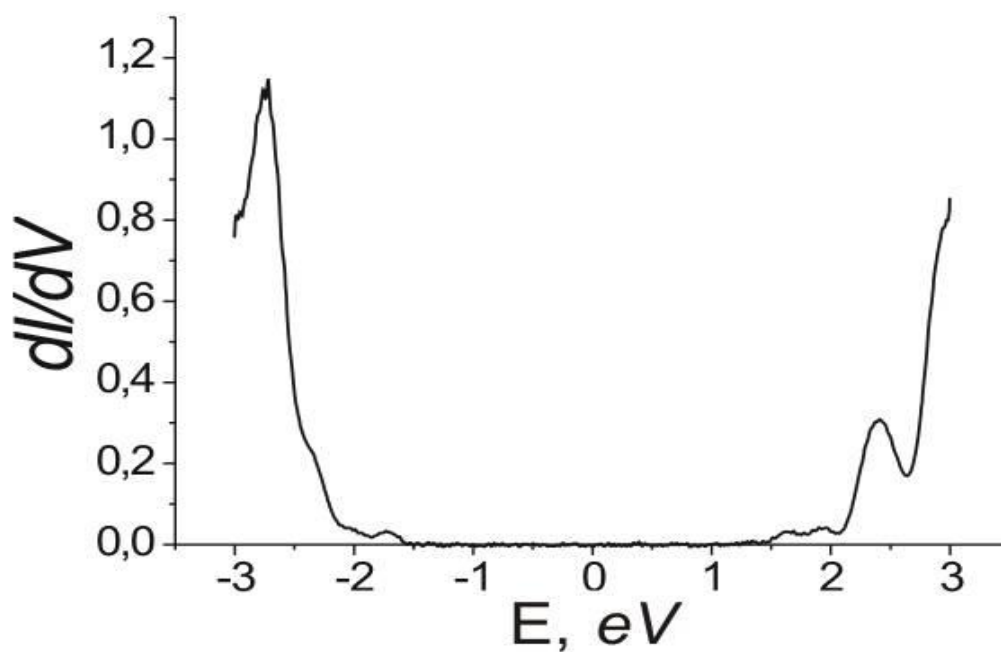


Рис. 5.15. dI/dV спектр для міжкластерної області.

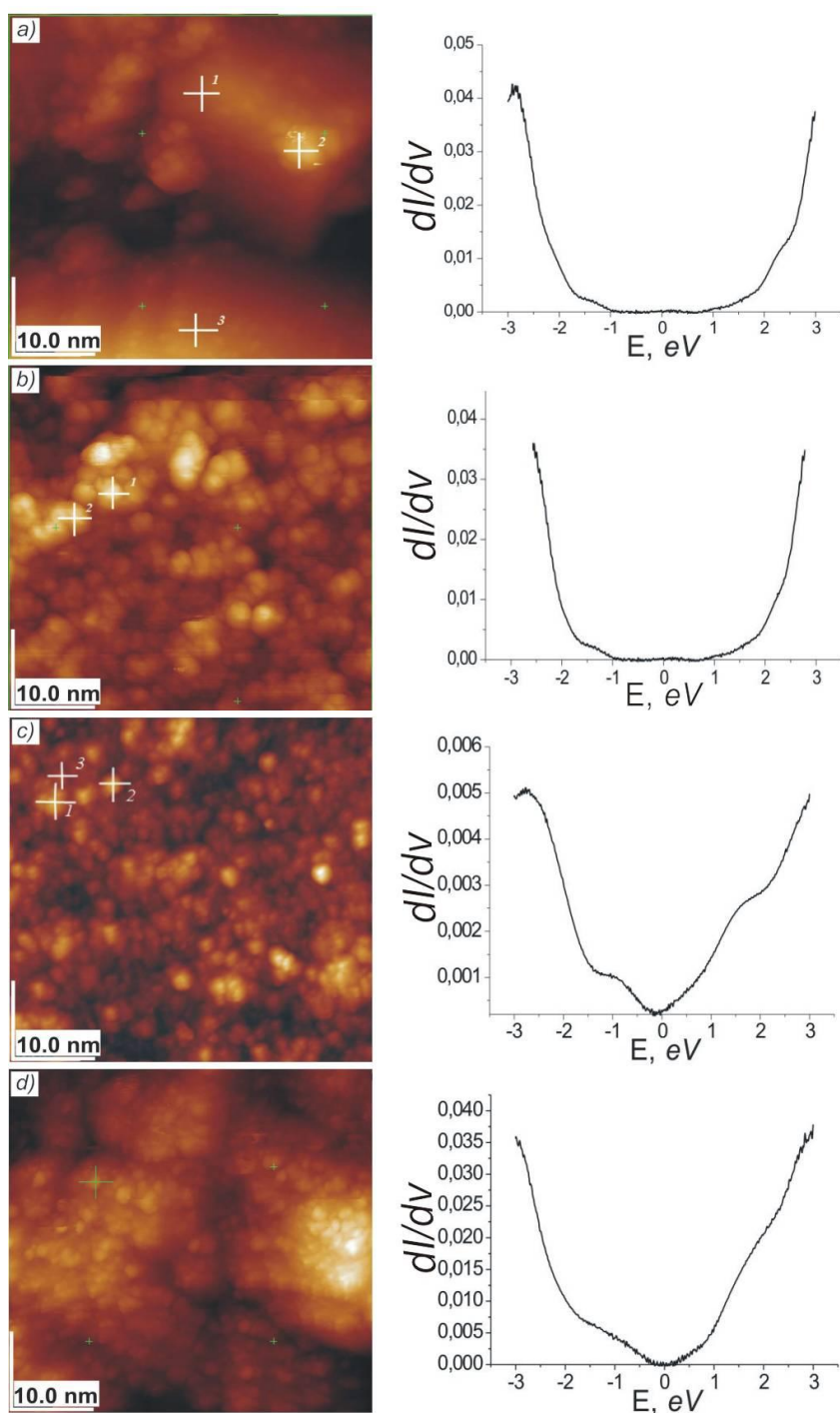


Рис. 5.16. а) — СТМ-знімок поверхні $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ (нагрівання до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) та диференційна залежність dI/dV , характерна для 3 точок; б) — СТМ-знімок поверхні $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ (нагрівання до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$) та диференційна залежність dI/dV , характерна для 2 точок; в) — СТМ-знімок поверхні $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ (нагрівання до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) та диференційна залежність dI/dV , характерна для 3 точок; г) — СТМ-знімок поверхні $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ (нагрівання до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$) та диференційна залежність dI/dV для вказаної точки.

Характерною особливістю є спектри тунельних електронів, які були отримані в міжкластерній області (рис. 5.15). Виходячи з аналізу кривої щільності електронних станів можна стверджувати, що міжкластерна область має той же приблизний локальний хімічний склад, що і кластери. Більшість отриманих залежностей dI/dV вказує на те, що міжкластерна область значно ближче до фази α -заліза.

Утворення сферичних стійких кластерів на основі Fe-Si або Fe-B швидше за все відбувається на стадії надшвидкого охолодження розплаву за механізмом пріоритетності зв'язку Fe-Si та Fe-B над Fe-Fe, а не сегрегації легких елементів в процесі структурної релаксації. Даний висновок підтверджується наявністю аналогічних кластерів у вихідному аморфному сплаві.

Подальший нагрів до 475 °C не призводить до якісних змін в провідності окремих кластерів, що підтверджується спектрами, знятими як для міжкластерних областей, так і для окремих кластерів (рис. 5.16).

Найбільш характерні зміни спостерігаються при температурі 500 °C і вище. При 500 °C поверхня набуває зовсім інший вигляд (рис. 5.16 а). Спостерігається злипання кластерних утворень в результаті чого формуються об'ємні частинки. Отримані для трьох різних точок, залежності dI/dV мають схожий характер, що дозволяє говорити про деяку однорідність поверхневого шару з невеликими флуктуаціями у фазовому складі зразка.

Нагрівання до 550 °C особливих змін в електронну структуру кластерів різних розмірів не вносить, що можна бачити на рис. 5.16 б. Так можна бачити, що диференціальна залежність струму від напруги має чітко виражену форму, яка характерна для провідників. Схожа форма кривих для двох різних кластерів (рис. 5.16 а, 5.16 б) дозволяє зробити висновок, що зразок при даній температурі має поверхню властиву переважно провідникам з малими концентраціями кремнію і бору.

Аналогічну картину можна спостерігати і для температур зразка 600 °C і 700 °C (рис. 5.16 в, 5.16 г). Так для різних точок сканування притаманні як криві з металевою провідністю так і з невеликими домішками.

Виходячи з аналізу спектрів електронних станів можна зробити висновок про те, що процес кристалізації починається з температури 350 °C та триває аж до 550 °C. Подальше підвищення температури не приводить до істотних змін в кривих щільностей електронних станів.

5.4 Структурна релаксація поверхні аморфного сплаву $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$

Процес відпалу аморфного сплаву при температурах нижче температури склування супроводжується, як відомо, структурною релаксацією [130]. Така релаксація призводить до змін в розташуванні атомів в аморфній структурі і може викликати як топологічні, так і композиційні зміни. На першому етапі структурна релаксація відбувається в основному за допомогою композиційного впорядкування на малих відстанях і пов'язана з дифузійними процесами. Кореляція атомної будови аморфної сполуки, викликана дифузією атомів на малих відстанях у процесі відпалу, спрямована головним чином на утворення впорядкованих структур $\alpha\text{-Fe}$ або $\alpha\text{-Fe (Si)}$. При цьому формування нанокристалічних фаз $\alpha\text{-Fe}$ або $\alpha\text{-Fe (Si)}$ може супроводжуватися зменшенням вільного об'єму і внутрішньої напруги, що призводить до утворення релаксованої аморфної фази і до поліпшення магнітом'яких властивостей аморфного матеріалу, викликане формуванням невеликих кластерів заліза з різною магнітною впорядкованістю [245]. При цьому в разі нанокристалізації заліза атомні кластери можуть утворюватися в межах декількох нанометрів і без суттєвої дифузії, так як вони мають невелику елементарну комірку ($a = 0.286 \text{ нм}$), що містить всього два атоми [280].

Дифузійні процеси на поверхні стрічки проходять швидше і в значно більших масштабах, ніж в об'ємі аморфного матеріалу, що полегшує формування нанокристалічної фази і веде до формування структури при менших температурах і за менший час. Для невідпаленої стрічки спостерігається характерна «текстура», яка визначається напрямом розливу при

отриманні аморфних стрічок. Профілі шорсткості поверхні (рис. 5.17, ж) вказують на нерівності до 13 нм. Поверхня стрічки (рис. 5.17, а) типова для аморфних матеріалів і не містить будь-яких структурних особливостей. Тоді як зображення поверхні зразка, відпаленого при температурах 300 °C (рис. 5.17, в, г) і 350 °C (рис. 5.17, д, е) представляє собою зернисту структуру, на якій чітко видно початок формування кластерів з розмірами в декілька нанометрів і формою поверхні, близької до сферичної.

При температурі 350 °C на деяких ділянках спостерігалася картина, яка приведена на рис. 5.17, д. Спостерігаються пори з характерним розміром до 4 нм, утворення яких пов'язано, швидше за все, з легко летючими компонентами, що утворюються при отриманні аморфної стрічки.

Спостережуване на рис. 5.17, е формування кристалів зі сферичною морфологією, викликане, швидше за все, швидким нагріванням досліджуваної стрічки. Пояснюється це тим, що для аморфних сполук типу Fe-B-Si нагрів з різною швидкістю призводить до формування кристалів з різною морфологією [281, 282]. Нагрівання з невеликими швидкостями призводить до формування кристалів з дендритною (розгалуженою) морфологією, тоді як відпал при великих швидкостях може призводити до утворення кристалів, що володіють рівноважною морфологією. Викликано це тим, що швидке нагрівання приводить до поліпшення процесу утворення зародків і до зменшення швидкості росту кристалів [283], в результаті чого відбувається формування щільноупакованої нанокристалічної структури. Для кристалів невеликого розміру, отриманих в процесі такого швидкого нагріву, зазвичай спостерігається компактна рівноважна структура, подібна до представленої на рисунку. Припускається [131, 281, 284], що така рівноважна морфологія є енергетично більш вигідною при формуванні кристалів невеликого розміру, тоді як збільшення кристалів, викликане їх зростанням, вище деякого критичного розміру, супроводжується зміною їх морфології.

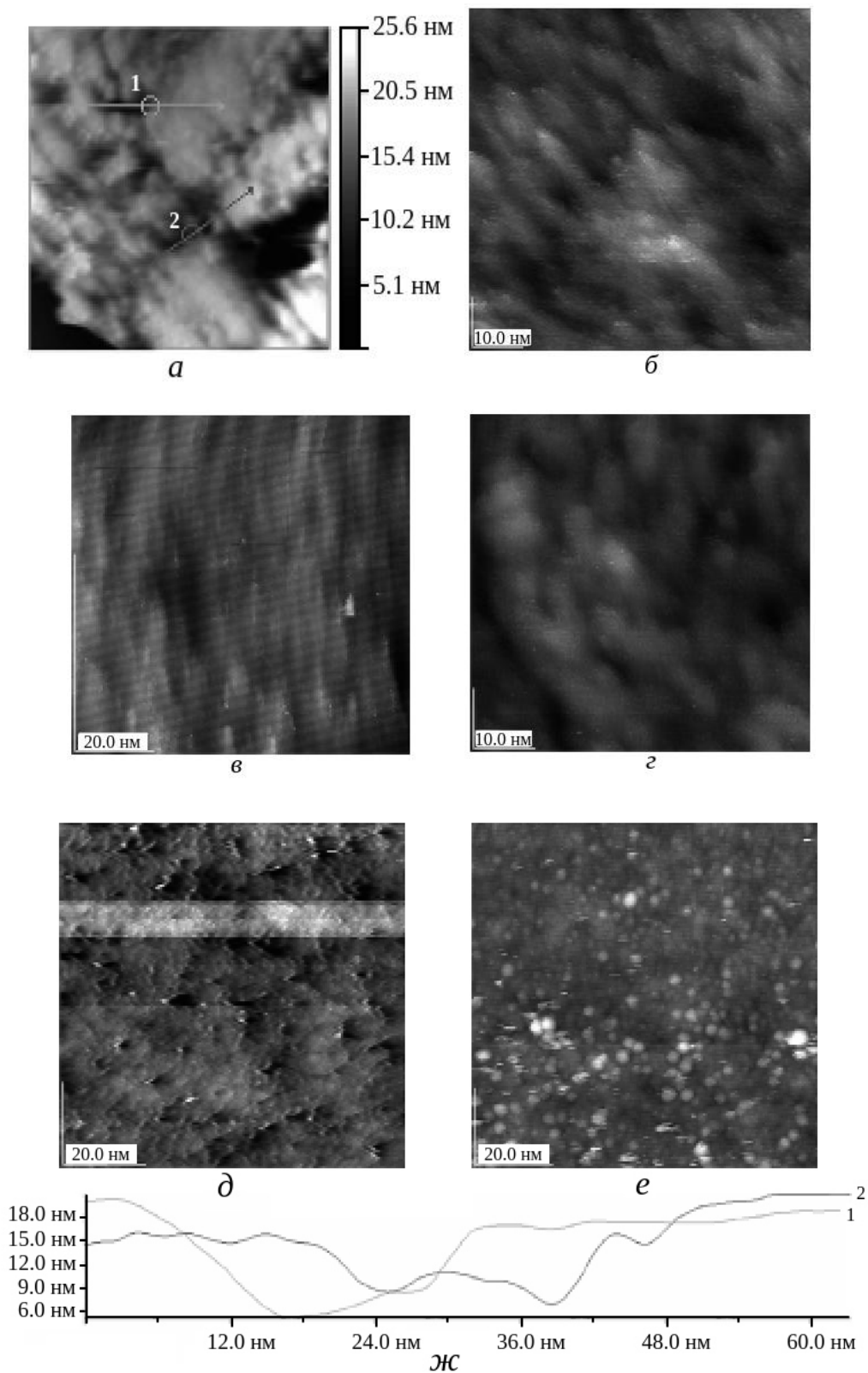


Рис. 5.17. Поверхня аморфної стрічки, невідпаленої (а, б) і відпаленої при температурі 300 °С (масштаб 20 нм і 10 нм відповідно) (в, г), поверхня аморфної стрічки, відпаленої при температурі 350 °С (масштаб 20 нм) (д, е); профілі шорсткості поверхні аморфної стрічки (ж).

Морфологія нанокристалів безпосередньо впливає на їх магнітні властивості. Викликано це тим, що коерцитивна сила для кристалів, що володіють дендритною морфологією, виявляється вищою, ніж для кристалів зі сферичною морфологією [131]. Таким чином, поліпшення магнітом'яких властивостей аморфних стрічок і їх температурно-часової стабільності може бути досягнуто шляхом формування нанокристалів, що володіють сферичною морфологією, за допомогою їх відпалу з досить великою швидкістю нагріву.

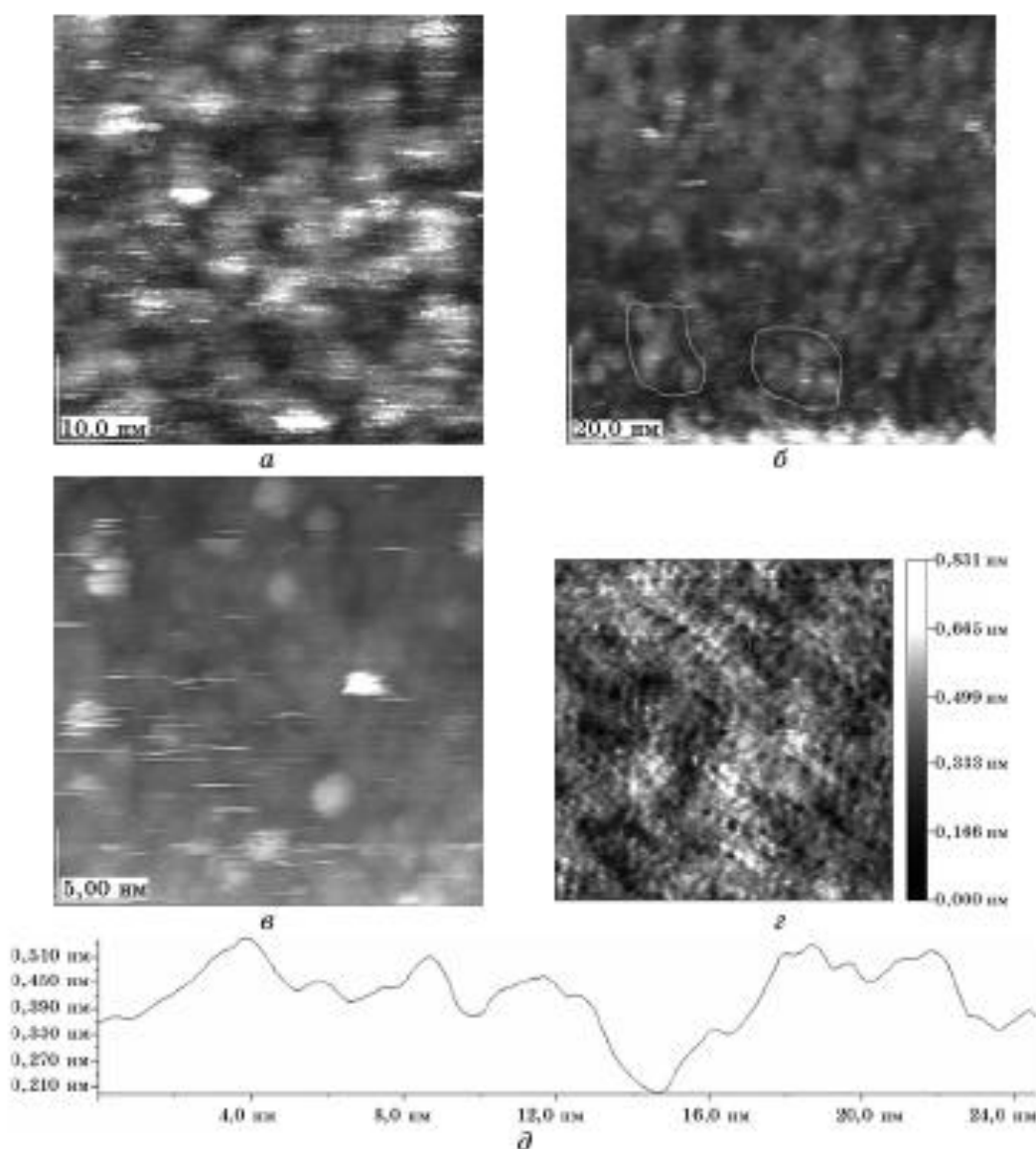


Рис. 5.18. Поверхня аморфної стрічки, відпаленої при температурі 350 °C (масштаб 10 нм) (а); відпаленої при температурі 400 °C (масштаби 20 нм, 5 нм і розмір рисунку 100×100 нм (г) (б, в, г); профіль нерівностей поверхні зразка при температурі 400 °C (д).

Подальше збільшення температури відпалу супроводжується істотним збільшенням розмірів кластерів (рис. 5.18). Одночасно зі збільшенням їх розміру на рис. 5.18 можна простежити групування (рис. 5.18, б) окремих кластерів що, певно, є передумовою для формування структур, що володіють більш далеким порядком. Профіль нерівностей поверхні зразка при температурі 400 ° С (рис. 5.18, д, маркер на рис. 5.18, г) характеризується значно меншими перепадами висот у порівнянні з вихідним зразком і становить $\sim 0,3$ нм.

Подальша зміна морфології поверхневих нанокластерів, що виникає під час відпалу (рис. 5.19), Швидше за все, пов'язано із зіткненням і подальшим злиттям декількох кластерів. Причому утворені на попередніх стадіях нанокристали виступають центрами подальшої кристалізації. Характерне спрямоване впорядкування утворюваних кластерів, Швидше за все, пов'язано з умовами приготування - напрямком розливу розплаву (рис. 5.19, а). Формування поверхні аморфної стрічки, що в процесі відпалу супроводжується зміною морфології нанокластерів, призводить, як було зазначено вище, до локальних композиційних змін. Так, відомо [242], що для аморфних зразків, відпалених при певній температурі і часі прогріву, відпал супроводжується поділом аморфної фази на дві фази, які володіють різним складом. У результаті відбувається утворення твердого розчину α -Fe (Si) і сполуки Fe₂B, при цьому збільшення температури відпалу призводить до збільшення вмісту фази Fe (Si). При подальшому збільшенні температури відбувається кристалізація сполуки, яка в більшості випадків протікає в декілька стадій і завершується розкладанням вихідного твердого розчину в суміш кристалічних фаз, які перебувають у рівновазі. Утворення на поверхні аморфної стрічки в процесі відпалу впорядкованої структури α -Fe (Si), відбувається як внаслідок атомарної дифузії на короткі відстані, так і за допомогою злиття окремих нанокристалів. При цьому у зв'язку з тим, що міжатомна відстань Fe-Si більша відстані Fe-B і близька до відстані Fe-Fe (що стає ще більш вираженим в процесі відпалу), дифузія призводить до того, що атоми Si при формуванні кристалічної структури займають місця атомів заліза [130].

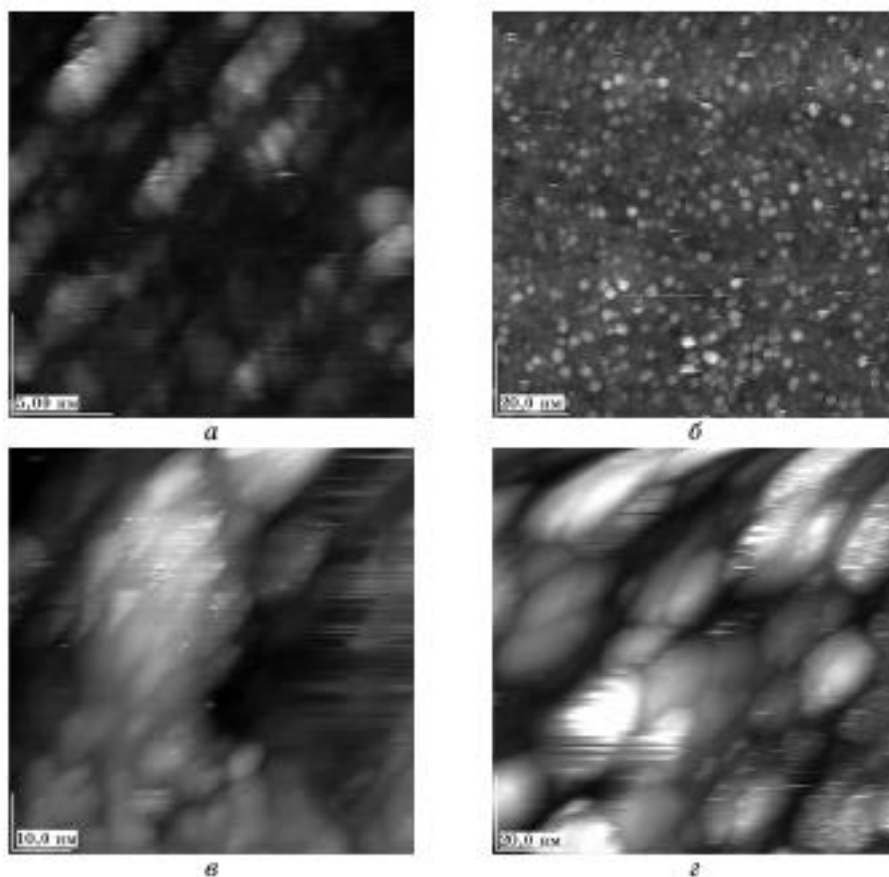


Рис. 5.19. Поверхня аморфної стрічки, відпаленої при температурі 550°C (масштаб 5, 20 и 10 нм) (а—в), відпаленої при температурі 600°C (масштаб 20 нм) (г).

Таким чином, в процесі прогріву аморфного сплаву, що супроводжується структурною релаксацією, відбувається більший перерозподіл атомів бору в порівнянні з атомами Fe і Si. Такий перерозподіл призводить до того, що атоми бору, які були розташовані в енергетично несприятливих місцях, на яких вони опинилися в результаті швидкого охолодження розплаву, в процесі відпалу рухаються до енергетично більш вигідних позицій, що призводить до стабілізації аморфної структури. Таким чином, в процесі первинної кристалізації сплаву відбувається відторгнення бору і формування фази Fe_3Si . При цьому області, що оточують кристали, містять велику концентрацію атомів бору в порівнянні з областями, що містять кристали [131]. Все це говорить про

те, що формування структур, що призводять до впорядкованості на середніх відстанях, є одним зі способів локальної стабілізації в процесі структурної релаксації. Ці процеси, Швидше за все, є визначальними при формуванні структури на поверхні аморфної стрічки, відпаленої при температурі 600 °C (рис. 5.19). Мікроструктура цієї поверхні являє собою щільну упаковку з нанокристалічних зерен α -Fe (Si), що знаходяться в аморфній матриці борида заліза. При цьому особливості, спостережувані в процесі кристалізації, певно, пов'язані з неоднорідним зародкоутворенням і з подальшим асиметричним поширенням фронту кристалізації в аморфній матриці. Методом тунельної спектроскопії були отримані спектри, що характеризують щільність електронних станів в пріфермієвской області на початковому зразку і при температурі 500 ° C. На початковому зразку пік А (рис. 5.20, а) і піки справа і зліва від нього характеризують гібридизовані d-стани заліза, локалізовані в енергетичному інтервалі 2-4 еВ. Спостерігається також багата структура вільних станів - піки В, С і D, що знаходяться на $\sim 0,2$, 1,3 і 1,8 еВ вище рівня Фермі. Підвищення температури до 500 ° C істотно впливає на щільність зайнятих і вільних електронних станів (рис. 5.20, б). Особливість піку А (рис. 5.20, б), що характеризує d-стани заліза, в цьому випадку локалізована ближче до рівня Фермі, близько 1,5 еВ.

Основний пік вільних станів також зміщується в бік рівня Фермі з $\sim 2,8$ еВ до 2,4 еВ. Отже, при температурах близько 500 °C спостерігається істотне зменшення відстані між основними особливостями зайнятих і вільних електронних станів, а також істотне перетворення валентної зони і зони вільних станів. Охолодження вихідного зразка до температур рідкого азоту призводить до зміни морфологічної будови поверхні, представленій на рис. 5.21. Спостерігається яскраво виражене утворення довгастих кластерів і їх характерна орієнтація. Даний факт дозволяє зробити висновок, що структурна релаксація характерна і для низьких температур. Однак при цьому виникає питання про механізми такої релаксації, що вимагає подальших досліджень.

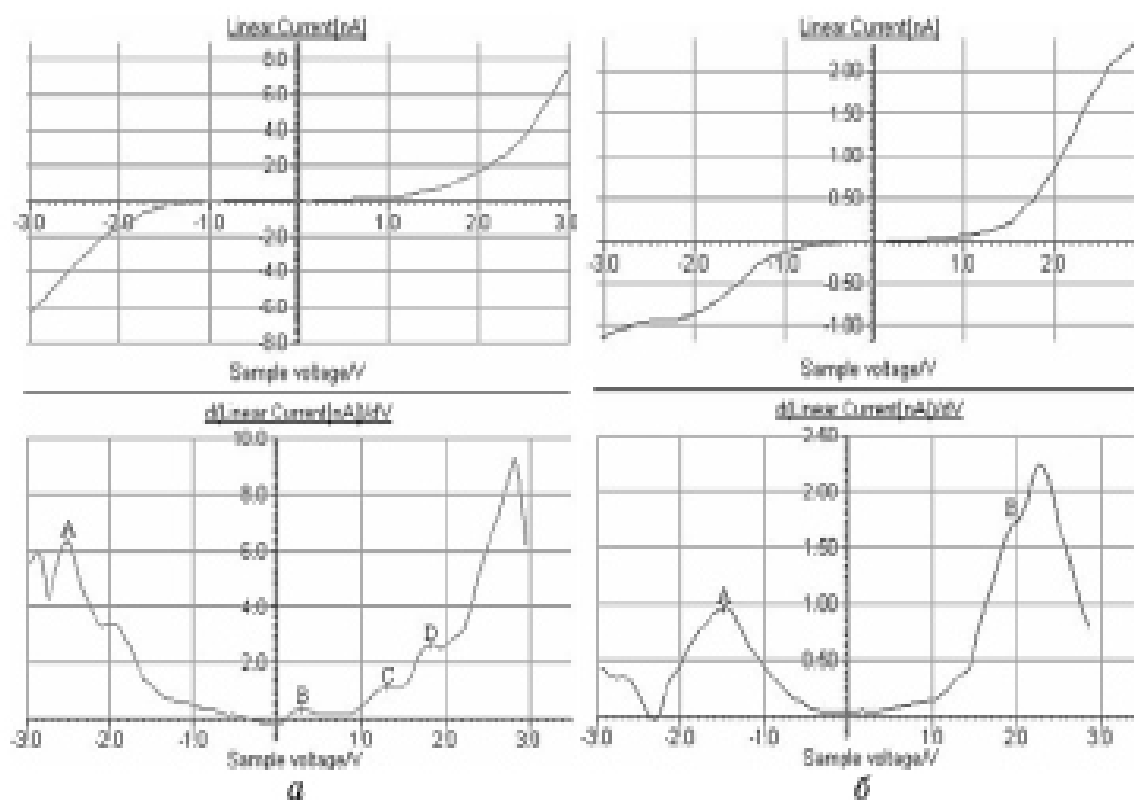


Рис. 5.20. Спектри щільностей електронних станів, отримані методом тунельної спектроскопії: вихідний зразок (а), після відпалу при 500°C (б).

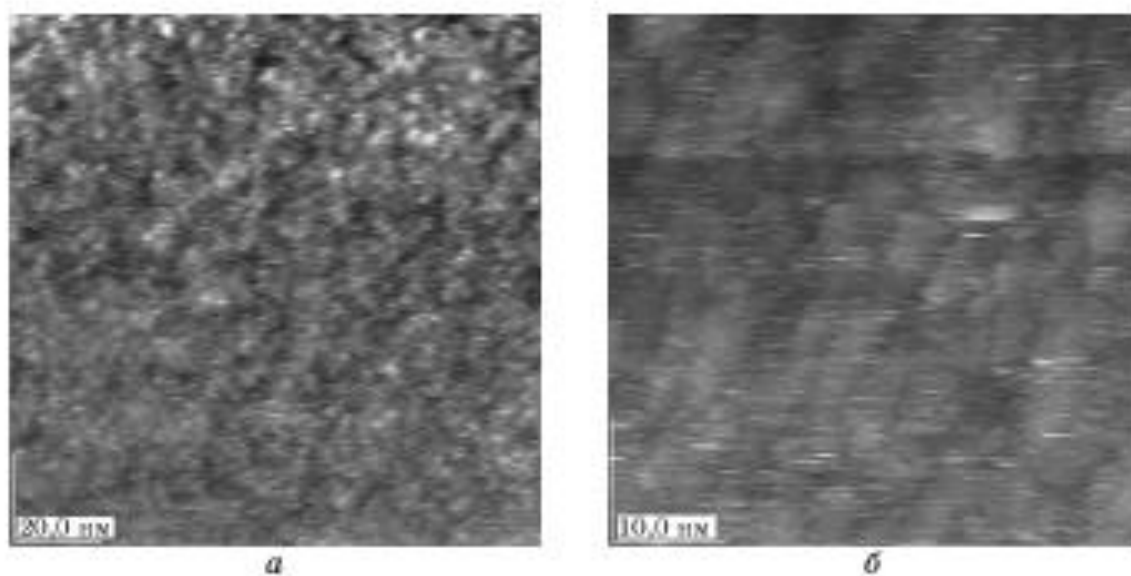


Рис. 5.21. Поверхня аморфної стрічки: при кімнатній температурі (масштаб 20 нм) (а), при температурі -189°C (масштаб 10 нм) (б).

У процесі відпалу на поверхні стрічок відбувається формування нанокристалічних фаз α -Fe або α -Fe (Si), що знаходяться в аморфній матриці, що викликано локальною стабілізацією аморфної структури. При швидкому відпалі стрічок до невеликих температур, на їх поверхні формуються нанокластери з морфологією, близькою до сферичної. Така морфологія кластерів є найбільш оптимальною з точки зору досягнення бажаних магнітом'яких властивостей аморфних стрічок. Спостережувані розміри нанокристалів при помірних температурах відпалу мають розмір близько 15 нм, що можна порівняти з довжиною магнітної обмінної кореляції. Така картина розподілу середнього розмаху кластера призводить до просторового усереднення магнітної анізотропії та, як наслідок, до істотного зниження коерцитивної сили.

У процесі прогріву аморфного сплаву, що супроводжується структурною релаксацією, відбувається більший перерозподіл атомів бору в порівнянні з атомами Fe і Si, що призводить до збільшення стабілізації аморфної структури. Залежно від локальної атомної впорядкованості, що впливає на процес зародкоутворення, формуються невеликі області нанокристалів, які на ранніх стадіях кристалізації розділені між собою аморфною фазою і об'єднуються зі збільшенням температури і часу прогріву. Спостерігається зміщення основного піку, що характеризує d-зону заліза, в сторону рівня Фермі, при переході від кімнатної температури до температури 500 ° С. Встановлено суттєве зменшення відстані між основними особливостями зайнятих і вільних електронних станів при переході до температури 500 ° С.

5.5 EXAFS – дослідження АМС на основі заліза

Одним з важливих факторів, що впливають на властивості речовини є його структурний стан. Розгляд фізичних моделей і принципів організації неупорядкованих металевих систем дозволяє сформулювати ряд загальних

положень, правильність яких може бути експериментально обґрунтована при дослідженні реально синтезованих АМС. При цьому в термінах структурної самоподібності, інваріантність для неупорядкованих металевих структур досягається шляхом множинності набору таких випадків, при яких реалізується реальна картина експерименту. Становлення методології вивчення властивостей і синтезу АМС призвело до значного прогресу в цій неосяжній області та формуванню напрямку дослідження фізики неупорядкованих металевих систем.

АМС представляються складними об'єктами, умови формування, стабільність, фізичні і хімічні властивості яких визначаються багатьма факторами. Тому, методи, які претендують на адекватний строгий опис реального матеріалу, повинні враховувати все різноманіття факторів, що впливають на набуття властивостей. У цьому сенсі, метод EXAFS спектроскопії є одним з найважливіших інструментів вивчення структури неупорядкованих металевих систем.

Метод EXAFS-спектроскопії (Extended X-ray Absorption Fine Structure) на сьогодні є найбільш інформативним при дослідженні неупорядкованих систем і заснований на вимірюванні модуляції коефіцієнта поглинання рентгенівського випромінювання при енергіях на 100 - 1000 еВ вище К або L-краю поглинання досліджуваного атома. Аналіз EXAFS-спектрів дозволяє отримувати інформацію про структурні параметри - визначати міжатомні відстані та координаційні числа в оточенні атомів заданого хімічного елемента. Унікальність методу EXAFS-спектроскопії полягає в тому, що він дає можливість досліджувати локальне атомне оточення навколо атомів кожного сорту незалежно, що вигідно відрізняє його від інших методів при дослідженні структури неупорядкованих матеріалів і, зокрема, аморфних металевих сплавів.

Серед цих аморфних металевих сплавів особливо виділяють дві підгрупи, які мають найбільш широке практичне застосування: на основі Fe, що характеризуються максимальною індукцією насичення, і на основі Co, що мають зникаюче малу магнітострикцію, що призводить до максимальної сприйнятливості і мінімальних втрат.

Представлене тут дослідження мало на меті вивчити зміну ближнього порядку (БП) в аморфних сплавах на основі Fe-B при різних легування металами і металоїдами.

5.5.1 Сплави системи Fe-Co-B

В системі Fe-Co-B були досліджені К-краї поглинання заліза і кобальту в наступних складах: $\text{Fe}_{73}\text{Co}_{12}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{68}\text{Co}_{17}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{25}\text{B}_{15}$, а також К-край поглинання заліза в АМС $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$.

В рамках мікронеоднорідної моделі будови АМС, у всіх досліджених АМС можна припустити наявність, принаймні, двох типів областей: збіднених бором, що складаються переважно з атомів металу (твердий розчин Co в $\alpha\text{-Fe}$) і областей, збагачених бором, що характеризуються ближнім порядком по типу орторомбічного борида $(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{B}$. Отже, легування кобальтом АМС на основі заліза (в дослідженому нами концентраційному інтервалі від 12 до 25 ат.%) не повинно приводити до істотної зміни топологічного БП.

У таблиці 5.5 представлені положення Фур'є-трансформантів (ФТ), отриманих від обох металевих компонентів АМС. Як і передбачалося, легування кобальтом не робить істотного впливу на положення піку ФТ, крім сплаву з 21 ат. % Co.

Таблиця 5.5. Положення головного максимуму Фур'є-трансформант заліза і кобальту в аморфних сплавах.

Склад	$R_{\text{Fe}}, \text{\AA}$	$R_{\text{Co}}, \text{\AA}$
$\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$	2.4926	-
$\text{Fe}_{73}\text{Co}_{12}\text{B}_{15}$	2.5052	2.4392
$\text{Fe}_{68}\text{Co}_{17}\text{B}_{15}$	2.5047	2.4076
$\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$	2.5262	2.4184
$\text{Fe}_{60}\text{Co}_{25}\text{B}_{15}$	2.5090	2.4242

На рис. 5.22 і 5.23 наведені (ФТ) К-країв поглинання Fe і Co досліджених АМС. Для всіх АМС положення першого піку ФРРА навколо атомів Fe зміщено в бік більших відстаней порівняно з положенням піка ФРРА навколо атомів Co, тобто ймовірність розташування атомів на більш коротких відстанях навколо атомів Co вище, ніж навколо атомів Fe.

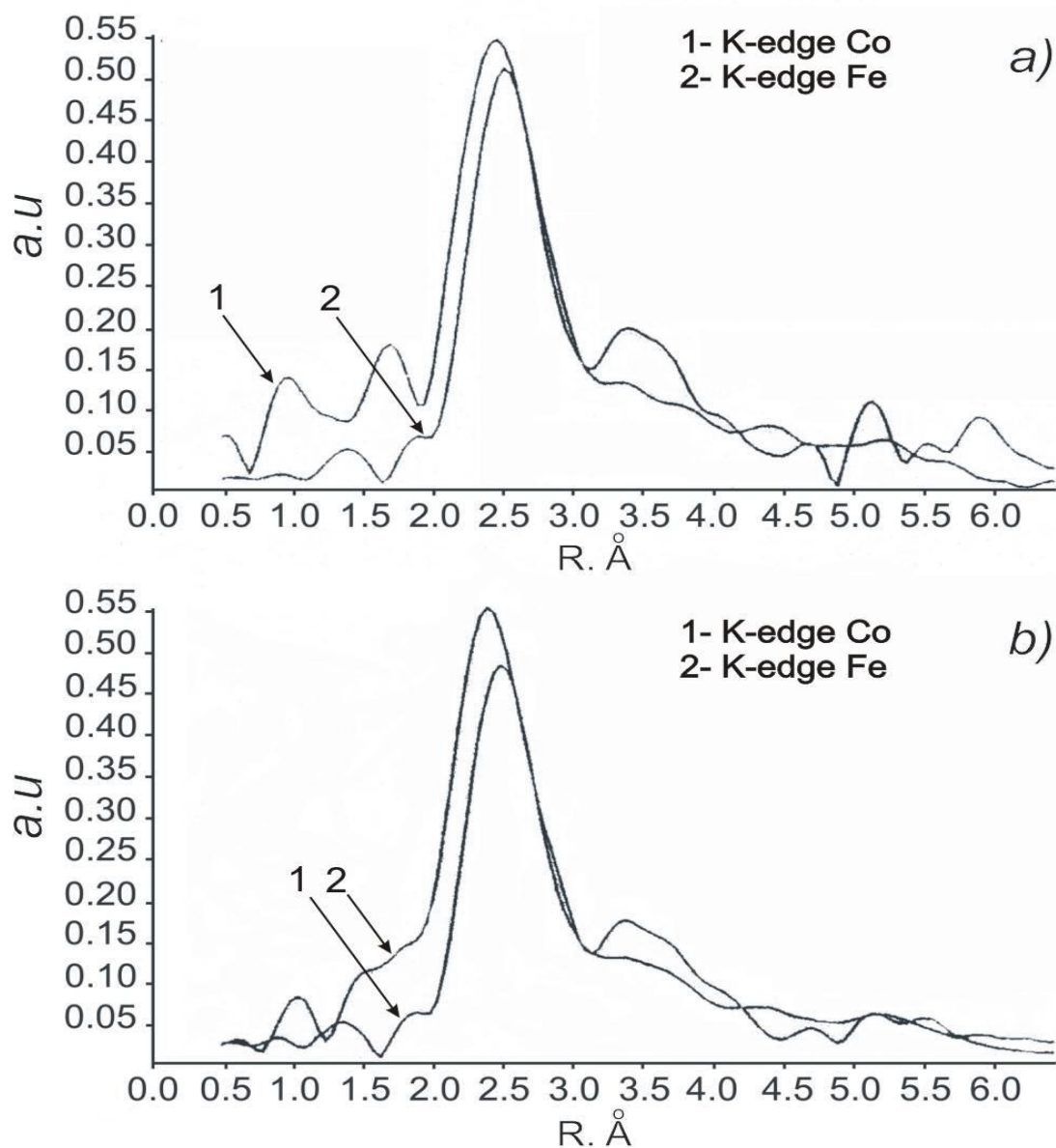


Рис. 5.22. Парціальні ФРРА навколо атомів Fe і Co для АМС $\text{Fe}_{73}\text{Co}_{12}\text{B}_{15}$ (а) і АМС $\text{Fe}_{68}\text{Co}_{17}\text{B}_{15}$ (б).

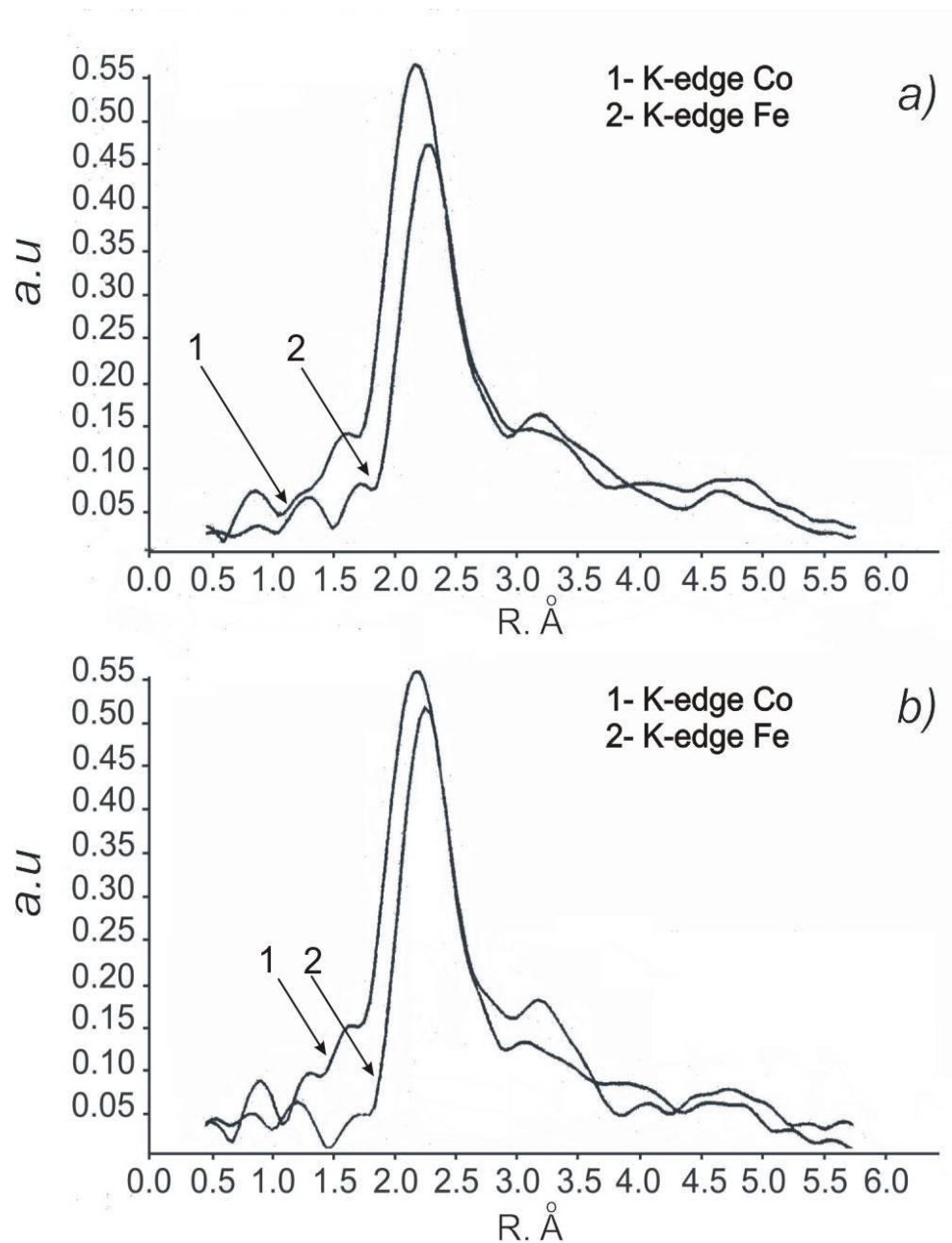


Рис. 5.23. Порівняння парціальних ФРРА навколо атомів Fe і Co для АМС $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$ (а) і АМС $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{25}\text{B}_{15}$ (б).

Отриманий результат може свідчити про більшу ймовірність утворення мікрообластей з БП по типу боридів кобальту, в порівнянні з БП по типу боридів заліза (тим більше, що ентальпія утворення борида кобальту нижче, ніж борида заліза). А оскільки найкоротша відстань між атомами в орторомбічному бориді Co_3B дещо менше, ніж у орторомбічному бориді Fe_3B , це і може призводити до спостережуваного ефекту.

5.5.2 Сплави системи Fe-Cr-B

В системі Fe-Cr-B були досліджені АМС складів $\text{Fe}_{76.5}\text{Cr}_{8.5}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{10}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{57.8}\text{Cr}_{27.2}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{32}\text{B}_{15}$. За даними роботи [285] при кристалізації АМС системи Fe-Cr-B утворюються твердий розчин на основі α -Fe і метастабільний борид $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}$. Хром в α -фазі розташовується випадковим чином, його концентрація в α -фазі для АМС $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{10}\text{B}_{15}$ складає $3 \div 5$ ат.%, (тобто в 2-3 рази менше в порівнянні з його вихідною концентрацією в АМС). Таким чином, відбувається збіднення α -фази хромом і збагачення їм бориду $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}$.

За даними вимірювання температурної залежності електроопору [285], легування хромом АМС на основі Fe збільшує температуру початку їх кристалізації, тобто підвищує їх термічну стабільність.

Таким чином, в рамках мікронеоднорідної моделі будови АМС можна припустити, що в АМС з вмістом Cr 8.5 ат. % можлива наявність, мікрогрупувань, принаймні, двох типів: мікрообластей, збіднених бором, що складаються переважно з атомів металу (твердий розчин хрому в α -Fe або γ -Fe) і мікрообластей, збагачених бором, що характеризуються БП по типу $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}$, а для АМС з 27.2 ат. % хрому, можлива ще і наявність збагачених хромом мікрообластей зі структурою типу $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$.

На рис .5.24 наведені ФТ К-країв поглинання Fe і Cr в АМС $\text{Fe}_{76.5}\text{Cr}_{8.5}\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{57.8}\text{Cr}_{27.2}\text{B}_{15}$, а в таблиці 5.6 положення та інтенсивності максимумів ФТ. Якщо в зміні положення першого піку ФТ К-краю поглинання заліза немає кореляції зі зміною концентрації хрому в досліджених АМС, то збільшення вмісту хрому з 8.5 до 27.2 ат. % призводить до суттєвого зміщення в бік менших відстаней першого піку ФТ К-краю поглинання хрому і деякого зменшення інтенсивності піку. Швидше за все, це пов'язано з існуванням мікрообластей з іншим типом БП в АМС із вмістом хрому 27.2 ат. %.

Таблиця 5.6. Положення та інтенсивності першого і головного піків ФТ
Fe і Cr в аморфних сплавах

Склад	$R_{Fe(1)}, \text{\AA}$	$I_{Fe(1)}$	$R_{Cr(1)}, \text{\AA}$	$I_{Cr(1)}$	$R_{Fe}, \text{\AA}$	$R_{Cr}, \text{\AA}$
$Fe_{85}B_{15}$	2.0647	0.2774	-	-	2.4926	-
$Fe_{75}Cr_{10}B_{15}$	2.0464	0.3211	2.0705	0.2383	2.4822	2.5646
$Fe_{53}Cr_{32}B_{15}$	2.0537	0.3371	2.0338	0.2057	2.4905	2.5222

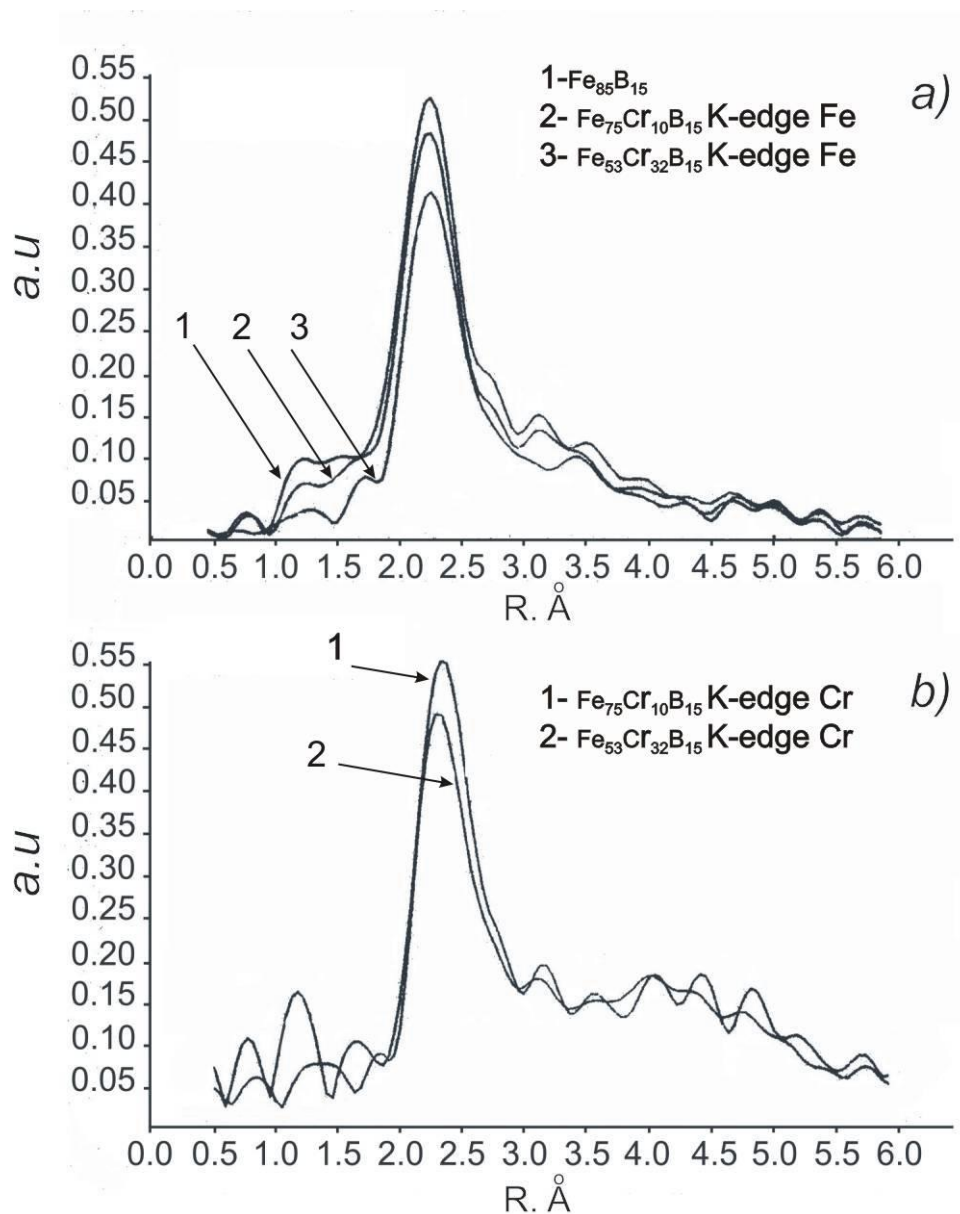


Рис.5.24. Парціальні ФРРА навколо атомів Fe (а) і Cr (б) в досліджених АМС системи Fe-Cr-B.

На рис. 5.25 на парціальній ФРРА навколо атомів заліза в досліджених АМС чітко видно наявність плеча на правому схилі першого піку в області відстаней $r \sim 3.0 \div 3.1 \text{ \AA}$, причому спостерігається чітка кореляція інтенсивності цього побічного максимуму (плеча) зі зміною вмісту хрому в сплаві.

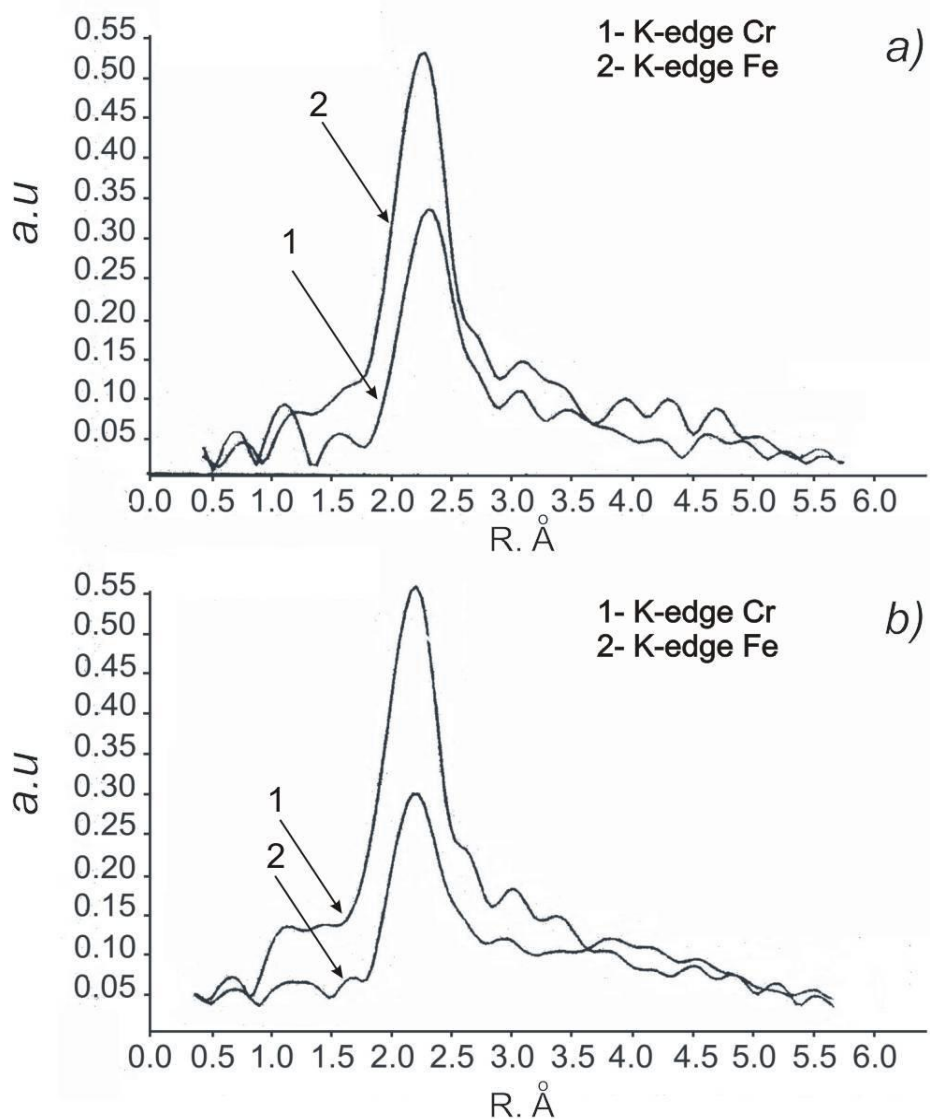


Рис. 5.25. Порівняння парціальних ФРРА навколо атомів Fe і Cr для АМС Fe₇₅Cr₁₀B₁₅ (а) та АМС Fe₅₃Cr₃₂B₁₅ (б).

Для парціальної ФРРА навколо атомів хрому також спостерігається наявність невеликого напливу на правому схилі першого піку ФРРА в області

тих же відстаней, проте зі зворотною кореляцією інтенсивності цього напливу з вмістом хрому в сплавах.

При збільшенні температури відпалу відбувається зміна типу ґратки, що утворюється при кристалізації АМС метастабільного бориду. ґратка просторової групи I-4 переходить в ґратку просторової групи $P4_2/n$ і далі в примітивну ґратку

$$I\bar{4} \Rightarrow P4_2 / n \Rightarrow P$$

Для різних типів БП гіпотетично можливих у цій системі, тільки для бориду Fe_3V зі структурою $P4_2/n$ існують найкоротші міжатомні відстані метал - метал в області значень $r \sim 3.0 \div 3.2 \text{ \AA}$, для яких на кривій парціальної ФРРА для цих АМС спостерігається побічний максимум.

Таким чином, в досліджених АМС не виключено існування мікрообластей, крім перерахованих раніше, з топологічним БП за цими трьома типами.

Враховуючи, що легування хромом АМС на основі заліза підвищує температуру початку кристалізації, можна припустити, що добавки хрому сприяють утворенню в АМС мікрообластей з БП за типом більш «високотемпературної» модифікації бориду $(Fe, Cr)_3V$ зі структурою $P4_2/n$.

В рамках цього припущення добре пояснюється кореляція зміни інтенсивності цього побічного максимуму (при $r \sim 3.0 \div 3.1 \text{ \AA}$) зі зміною концентрації хрому в АМС. Оскільки для АМС з вмістом хрому 8.5 ат.% хрому, певно, існують мікрообласті з топологічним БП типу бориду зі структурою $P4_2/n$, збагачені хромом, причому хром в них розташовується невпорядковано, на парціальної ФРРА навколо атомів хрому спостерігається наплив в області $r \sim 3.0 \div 3.1 \text{ \AA}$, однак інтенсивність його значно менша, ніж для парціальної ФРРА навколо атомів заліза. В АМС з вмістом хрому 27.2 ат.% спостерігається, швидше за все, вже зовсім інший тип топологічного БП навколо атомів хрому (про це свідчить зменшення інтенсивності плеча і зміщення першого піку парціальної ФРРА в сторону менших відстаней). Виходячи з результатів моделювання EXAFS-спектрів, а також того факту, що для структури Cr_2V найкоротші відстані метал - метал істотно менші, ніж для $(Fe, Cr)_3V$, можна

припустити, що для АМС з 27.2 ат. % Cr можливе існування мікрообластей збагачених хромом із топологічним БП типу $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{B}$. При цьому на парціальній ФППА навколо атомів заліза в АМС з 27.2 ат. % хрому видно збільшення інтенсивності плеча при $r \sim 3.0 \div 3.1 \text{ \AA}$, що в рамках висловлених припущень може бути пов'язано з переходом атомів хрому з мікрообластей з БП типу борида $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}$ зі структурою $\text{P4}_2/\text{n}$ в мікрообласті, що характеризуються БП типу $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$.

Порівняння парціальних ФППА навколо атомів заліза і хрому (рис.5.25) призводить до очевидного висновку про істотне розходження локального оточення атомів Fe і Cr в досліджених АМС.

Отримані результати методом EXAFS-спектроскопії АМС систем Fe-Co-B і Fe-Cr-B добре інтерпретуються в рамках кластерної мікронеоднорідної моделі будови АМС. Для досліджуваних АМС показана можливість існування мікрообластей наступних типів: мікрообластей, збагачених бором, що характеризуються БП по типу боридів, а також мікрообластей, збіднених бором, що складаються переважно з атомів металів; ці мікрообласті, в свою чергу, характеризуються наявністю двох типів БП, що відрізняються для мікрогрупувань, збагачених PM_1 , і мікрогрупувань, збагачених PM_2 .

ВИСНОВКИ

Накопичення даних з атомної і електронної будови АМС є необхідною умовою для побудови принципів організації неупорядкованих металевих структур. У зв'язку з цим експериментальні дослідження температурних релаксаційних процесів і їх впливу на атомну, електронну будову та морфологічні особливості поверхні АМС в процесі обробки є одним із важливих завдань. Методами скануючої тунельної мікроскопії атомної роздільної здатності, тунельної спектроскопії, РФС і EXAFS спектроскопії досліджено вплив процесів температурної релаксації, що виникають на ранніх стадіях кристалізації, на морфологічні особливості поверхні та електронну будову сплавів.

Для вихідних аморфних сплавів на основі заліза, зокрема $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ і $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$, характерна наявність значного окисненого поверхневого шару на глибину до 150 нм. Крім зв'язків C-C в цьому шарі виявлено зв'язки, характерні для складних вуглецевих сполук C=O. У окисненому шарі та на деякій відстані після нього не зафіксовано бору і його сполук. Спостерігається значна поверхнева сегрегація кремнію, концентрація якого зберігається постійною як в окисненому шарі так і по досліджуваній глибині стрічки. В об'ємі стрічки виявляється присутність карбіду кремнію Si-C, а також незначні кількості кисню та азоту. Оскільки міжатомна відстань Fe-Si більше відстані Fe-B і близька до відстані Fe-Fe дифузія призводить до того, що атоми Si при формуванні кристалічної структури займають місця атомів заліза. Швидше за все - це один з можливих механізмів поверхневої сегрегації кремнію. Отже, в процесі структурної релаксації, відбувається більший перерозподіл атомів бору в порівнянні з атомами Fe і Si. Вуглець на поверхні досліджуваних АМС в основному в окисненому стані, в той час як в об'ємі він знаходиться у вигляді сполук із кремнієм, швидше за все, у вигляді карбіду кремнію. Спостерігається хороша розчинність бору в об'ємі стрічки.

Методом тунельної спектроскопії виявлено області зі зниженою провідністю, що характерно для утворення нанofаз Fe-Si та Fe-B.

Спостерігаються істотні неоднорідності щільності електронних станів на міжкластерних межах, що свідчить про їх складну організацію. Рівень Фермі досліджуваних сплавів знаходиться в локальному мінімумі щільності електронних станів, що відповідає критерію Нагеля-Таука про утворення аморфного стану.

Досліджено параметри наношорсткості у широкому температурному інтервалі від 77 К до 1000 К. Встановлено, що наношорсткість залежить від температурної обробки стрічки. Найбільша шорсткість відповідає температурному інтервалу 750 – 850 К. Встановлено температурні залежності параметрів шорсткості R_w , R_q , R_{zjs} та R_z для сплаву $Fe_{82}Si_4B_{14}$ в інтервалі нагріву від RT до 700 °С. Спостерігається не монотонна залежність параметрів субшорсткості від температури. При температурах близько 500 °С відмічено утворення наноструктур правильної форми у вигляді стрижнів. Очевидно, в умовах далеких від рівноважних, відбувається утворення голкоподібних нанокристалів заліза. В умовах майже повної кристалізації при 700 °С спостерігаються терасові структури, при деякому зменшенні параметрів наношорсткості за допомогою утворення практично рівних площин більш ніж 200 нм.

Збільшення вмісту атомів Со у АМС системи Fe-Co-B призводить, згідно EXAFS-досліджень, до зменшення радіуса першої координаційної сфери атома бору, зменшення об'єму елементарної комірки в кристалічному сплаві (Со, Fe)₃В, що вказує на посилення зв'язку перехідного металу з бором.

Отримані результати методом EXAFS-спектроскопії для АМС систем Fe-Co-B і Fe-Cr-B добре інтерпретуються в рамках кластерної мікронеоднорідної моделі будови АМС. Для досліджуваних АМС показана можливість існування мікрообластей трьох типів: мікрообластей, збагачених бором і що характеризуються ближнім порядком по типу боридів, а також мікрообластей, збіднених бором і що складаються переважно з атомів металів; ці мікрообласті, в свою чергу, характеризуються наявністю двох типів ближнього порядку, що

відрізняються для мікрогрупувань, збагачених першим перехідним металом, і мікрогрупувань, збагачених другим перехідним металом.

Легування хромом АМС на основі заліза призводить до появи вираженого побічного максимуму на парціальній ФРРА навколо атомів заліза в області відстаней $r \sim 3.0 \div 3.2 \text{ \AA}$. Існування цієї особливості пов'язано з утворенням в АМС мікрообластей, які характеризуються ближнім порядком по типу боридів $(\text{PM}_1, \text{PM}_2)_3\text{B}$ зі структурою $\text{P4}_2/\text{n}$. При цьому поява подібного побічного максимуму не було зафіксовано для парціальних ФРРА навколо атомів Fe в АМС системи Fe-Co-B.

Оскільки борид зі структурою $\text{P4}_2/\text{n}$ є більш «високотемпературною» модифікацією бориду, ніж борид зі структурою I4 , можливість утворення в АМС мікрообластей, що характеризуються БП по типу бориду зі структурою $\text{P4}_2/\text{n}$, ми пов'язуємо з питанням впливу різних домішок на температуру початку утворення боридної фази при кристалізації з аморфного стану.

У процесі відпалу на поверхні стрічок відбувається формування нанокристалічних фаз $\alpha\text{-Fe}$ або $\alpha\text{-Fe (Si)}$, що знаходяться в аморфній матриці, що викликано локальної стабілізацією аморфної структури. При швидкому відпалі стрічок до невеликих температур, на їх поверхні формуються нанокластери з морфологією, близькою до сферичної. Така морфологія кластерів є найбільш оптимальною з точки зору досягнення бажаних магнітом'яких властивостей аморфних стрічок.

Спостережувані розміри нанокристалів при помірних температурах відпалу мають розмір близько 15 нм, що можна порівняти з довжиною магнітної обмінної кореляції. Така картина розподілу середнього розмаху кластера призводить до просторового усереднення магнітної анізотропії та, як наслідок, до істотного зниження коерцитивної сили. В процесі прогріву аморфного сплаву, що супроводжується структурною релаксацією, відбувається більший перерозподіл атомів бору в порівнянні з атомами Fe і Si, що призводить до збільшення стабілізації аморфної структури. Залежно від локальної атомної впорядкованості, що впливає на процес зародкоутворення, формуються

невеликі області нанокристалів, які на ранніх стадіях кристалізації розділені між собою аморфною фазою і об'єднуються зі збільшенням температури і часу прогріву. Спостерігається зміщення основного піку, що характеризує d-зону заліза, у бік рівня Фермі, при переході від кімнатної температури до температури 500 °С. Встановлено суттєве зменшення відстані між основними особливостями зайнятих і вільних електронних станів при переході до температури 500 °С.

Встановлено механізми структурної релаксації аморфного металічного сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ в температурному інтервалі 77-1000 К, які характеризуються ростом кластерів та утворенням нанорозмірних монокристалічних стрижней заліза на поверхні зразків. Параметри субшорсткості набирають максимальних значень при 630 К. Об'ємні зміни пов'язані з утворенням нанофаз типу Fe-Si та Fe-B та аномальною поведінкою їх міжкластерних областей, що характеризуються пониженою провідністю. Збільшення густини зразка з відпалом супроводжується зменшенням радіусу першої координаційної сфери заліза та збільшенням взаємодії заліза з металоїдом.

РОЗДІЛ 6

НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР ТА НАНОДИСПЕРСНОГО АПАТИТУ КАЛЬЦІЮ

6.1 Апатитоподібні структури: синтез, властивості, застосування

Проблеми екологічної безпеки та здоров'я людини, подовження життя і поширення його за межі планети стають для людства головними питаннями початку третього тисячоліття. При цьому одним з принципових завдань на цьому шляху є дослідження та розробка технологій отримання матеріалів медико-біологічного та екологічного призначення. За рівнем публікацій та об'ємом проведених досліджень у цьому напрямку апатити і апатитоподібні сполуки займають одне з перших місць [114, 286-289, 290-294]. До ізоstrukturних сполук під загальною назвою – апатити відноситься велике сімейство: $M_{10}(XO_4)_6Y_2$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb, Na, Mn, Cd, Fe, K, Li$, рідкісноземельні елементи (РЗЕ); $X = P, Si, Ge, As, Cr, N, V, S$; $Y = F, Cl, OH, O, Br, I, CO_3$).

Значна толерантність таких речовин до живих тканин і великий відсоток в літосфері Землі поряд з особливостями електронної та кристалічної структури визначають їх безпосередній вплив на різноманітні аспекти технічного, екологічного та біологічного застосування. Матеріали на основі апатитоподібних сполук, окрім традиційного застосування в електроніці, в науці про поверхню, при створенні квантових генераторів, в медицині, можуть знайти застосування в обчислювальній техніці, в області комунікаційних засобів та smart biosensors і bioelectronic devices, у космічних дослідженнях, в енергетиці, в наномедицині, мати чільне місце в нанобіоніці [295-301]. За умови вирішення ряду наукових і технічних проблем зі створення апатитоподібних матеріалів з необхідними параметрами, їх використання в науці і практиці обіцяє революційні зміни. Космічним агенством NASA нещодавно прийнята програма

Advanced Life Support в рамках якої комплексні дослідження апатитоподібних сполук проводяться з метою використання їх, як джерела ґрунтового фосфору і кисню, для довгострокових космічних місій і поселень на Місяці та Марсі [302]. Сьогодні з упевненістю можна сказати, що у сучасному матеріалознавстві сформувався новий напрям - апатитознавство.

6.1.1 Електронні властивості стехіометричних апатитів

Знання електронної будови є передумовою для прогнозування ряду властивостей, що пов'язані з електронною структурою речовини. Для ряду апатитів та апатитоподібних сполук $M_{10}(XO_4)_6Y_2$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$; $X = P, V, As$; $Y = F, Cl, OH, O$) спектральними (*рентгенівська фотоелектронна, рентгенівська емісійна та оптична спектроскопія*) та квантовомеханічними методами (*ЛМТО, ТФГ*) показано, що структура зайнятої частини валентної смуги має виражений зонний характер з різною протяжністю підсмуг [303-307]. Виявлено дві енергетично розділені структурні області - верхня частина валентної смуги і нижня частина валентної смуги - субвалентні стани. Структура середньої частини валентної смуги (*області валентних станів з енергією від ~ 14 до 19 eV*) слабо виражена, особливо для ванадатних сполук. Основний внесок у формування головних особливостей верхньої частини валентної смуги вносять гібридизовані *s*-, *p*- і частково *d*-електронні стани іонів металу і фосфору (*або ванадію чи миш'яку*). Структура субвалентних станів визначається *s* станами кисню і фосфору (рис. 6.1).

Встановлено, що підґратка кисневих тетраедрів є визначальною у формуванні форми і головних особливостей повної щільності електронних станів досліджуваних апатитів. Електронна будова апатиту малочутлива до типу аніона на осі *c* аж до їх видалення, що на практиці проявляється в лабільності структури щодо цієї позиції (рис. 6.1, а) [308].

Кальцій в атомарному стані має $4s^2$ електронну конфігурацію валентних електронів. Однак, в сполуках за рахунок промотування *s* електронної густини в

d оболонку відбувається суттєве її заселення до ~ 0.3 електрона. При цьому ефективний потенціал для d -електронів має дві долини, при цьому друга долина знаходиться на відстані $\sim 3 \text{ \AA}$, що забезпечує стійкість хімічного зв'язку кальцію у сполуках, особливо нанодисперсних. Однак, для масивних синтетичних полікристалічних зразків показано, що у формуванні форми кривих L_α -спектрів кальцію в кальцієвих апатитах значну роль відіграють атомні ефекти і, як наслідок, участь d -станів кальцію в утворенні зв'язку нівельовано їх значною локалізацією, очевидно, у внутрішній долині ефективного потенціалу [286]. Спостерігається суттєва подібність спектрів d -електронів кальцію для різних сполук кальцію – карбонату кальцію з площинною орієнтацією CO_3 та фтороапатиту кальцію з просторовою організацією PO_4 (рис. 6.1 (б)).

Наявність дводолинного потенціалу для валентних електронів кальцію, могло стати однією з передумов природного вибору апатиту кальцію, як біологічного мінерала, а при подальших дослідженнях надає можливість пояснення ряду фізико-хімічних процесів в нативній кістці.

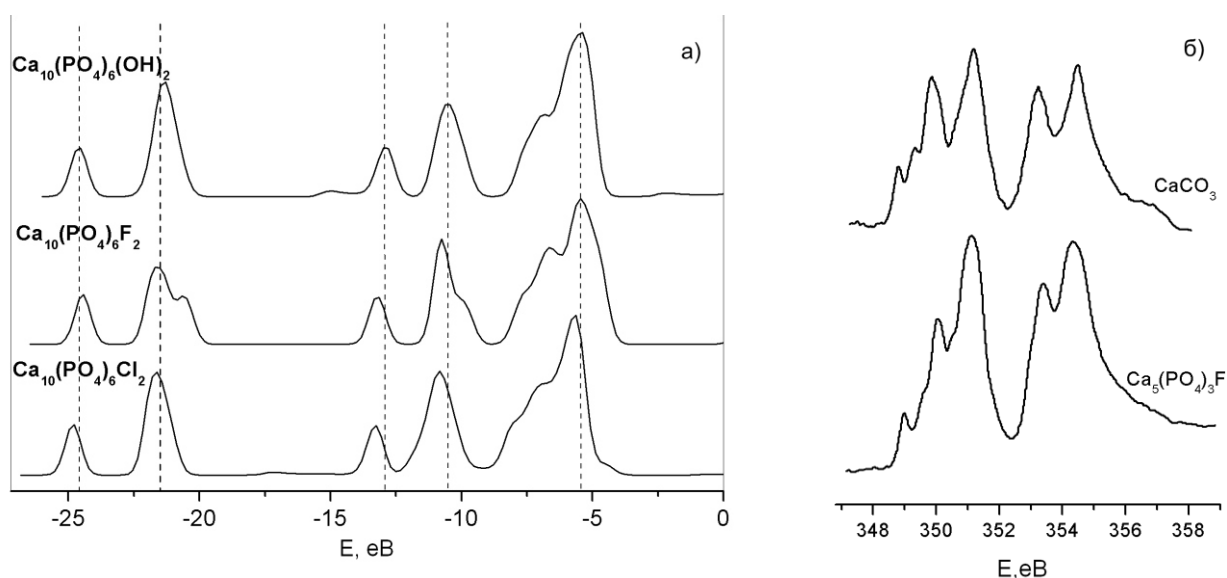


Рис. 6.1. Повні щільності станів (а) та L_α -спектри кальцію (б) в сполуках [114].

Створення нових матеріалів із заданими властивостями неможливо без широкого використання нових фізичних методів дослідження речовин і методів квантово-механічного моделювання їх електронної структури. Нами вперше

квантовомеханічними методами (*ТФГ*) отримано просторовий розподіл валентних електронів і встановлена електронно-енергетична структура зазначених апатитоподібних структур (рис. 6.2) [309-311].

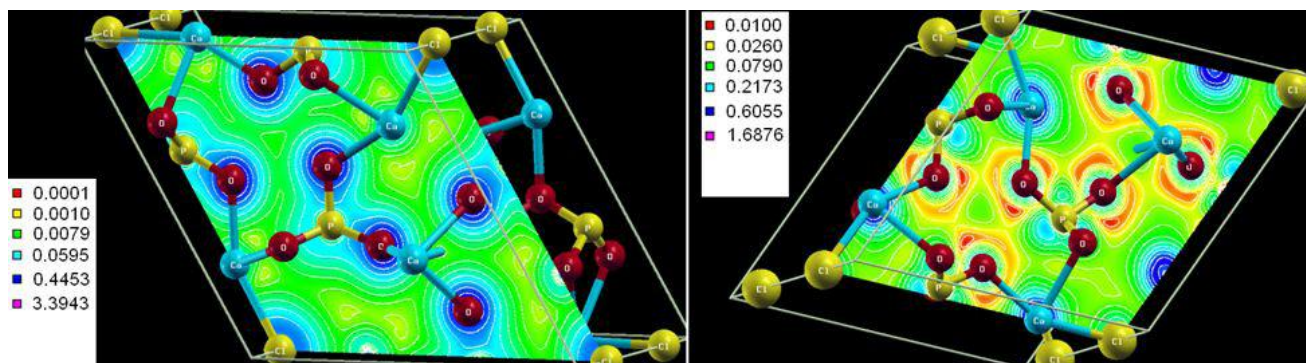


Рис. 6.2. Просторовий розподіл електронної щільності у «приферміївській області» в інтервалі енергій $[E(\text{HOMO})-12.0 \text{ eV}, E(\text{HOMO})]$ (ліворуч) та незайнятої частини валентної смуги в інтервалі енергій $[E(\text{LUMO}), E(\text{LUMO})+13.0 \text{ eV}]$ (праворуч) для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$. Розподіл наведений для площини $(0; 0; 1)$, що проходить через точку $(0; 0; \frac{1}{4})$ [114].

Фосфатні сполуки характеризуються малою відмінністю об'єму PO_4 -тетраедрів, що вказує на їх високу стійкість. Спотворення PO_4 -тетраедрів зменшуються в ряді $\text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 \rightarrow \text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, де $\text{Me}=\text{Cd}, \text{Ca}$. Встановлено зарядові стани, довжини зв'язків і об'єми іонів у досліджуваних сполуках. Зокрема, показано, що заряд іонів металу мало змінюється при зміні типу аніона, розташованого на вісі шостого порядку. Спостерігається зростання просторової локалізації електронної щільності металу і кисню поблизу ядер для ванадатних апатитів у порівнянні з фосфатними аналогами [114].

Розраховані параметри елементарних комірок кальцієвих і кадмієвих, фосфатних, ванадатних і арсенатних, хлоро-, фторо-, бром- і гідроксоapatитів знаходяться у гарній відповідності з експериментальними даними. З енергетичних передумов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ та $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ утворюють просторову групу $R\bar{6}_3/m$, а не $R\bar{6}_3$ [312-314]. Апатити і апатитоподібні сполуки важких

металів зберігають ту ж тенденцію формування валентної смуги, що і кальцієвий апатит [114, 315-318].

6.1.2 Ізоморфні заміщення в структурі апатиту

Визначальний вплив ефектів ближнього порядку на властивості твердого тіла наочно проявляється у відмінності властивостей кристалів однієї і тієї ж групи, що мають однаковий структурний мотив, але піддані різним ізоморфним заміщенням. Значна “пухкість” кристалічних ґрат апатитів визначає слабе поле лігандів і дозволяє проводити ізоморфні заміщення в широкому інтервалі співвідношень елементів. Співвідношення кількості і типу атомів допантив суттєво змінює різні властивості базового матеріалу, зокрема, модифікація РЗМ істотно змінює оптичні властивості.

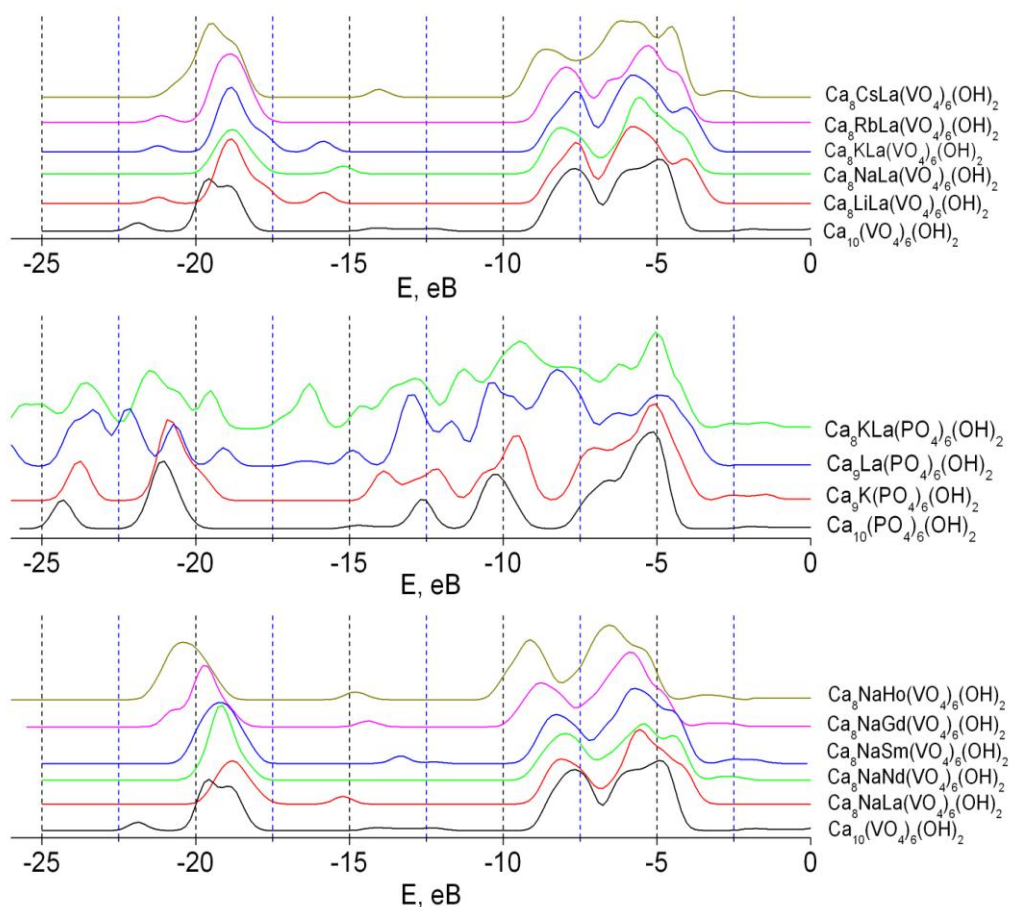


Рис. 6.3. Повні щільності електронних станів сполук [114].

Нами приведені дослідження впливу гетеровалентних ізоморфних заміщень іонів Ca^{2+} і Sr^{2+} у катіонній підґратці фосфато- та ванадатоапатитів (за схемою $2\text{Me}^{2+}=\text{Ln}^{3+}+\text{A}^+$, $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$; $\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) на закономірності формування електронної будови апатитоподібних сполук. Дані були отримані у видимій, ІЧ, УФ і рентгенівській області при співставленні із квантово-механічними розрахунками. Повні щільності станів ізоморфнозаміщених апатитів приведені на рис. 6.3 [319].

Ізоморфне заміщення іонів Ca^{2+} і Sr^{2+} у катіонній підґратці фосфато- та ванадатоапатитів (за схемою $2\text{Me}^{2+}=\text{Ln}^{3+}+\text{A}^+$, $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$; $\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) або їх гомовалентні заміщення іонами $3d$ -металів чи магнію мало змінює структуру зайнятої частини валентної смуги, яка зберігає виражений зонний характер з різною протяжністю окремих підсмуг - верхня частина валентної смуги і нижня частина валентної смуги. При цьому $3d$ -метали мають переважне входження у $\text{Me}_{(2)}$ -позицію структури апатиту [114, 286].

Заміщення металів у структурі апатиту на елементи у високовалентних станах практично не вивчалися. Енергія зв'язку $4f$ -електронів атомів урану близька до такої у сполуці UO_3 , що вказує на те, що вони мають максимальну для атомів урану валентність. Однак, в уранвмісному апатиті зсув енергії зв'язку $4f$ -електронів значно більший, ніж для UO_3 , при цьому спостерігається значно більша ширина лінії спектра, тобто має місце ефект малої кількості речовини або “кластерний” ефект [114, 286, 320].

Виявлено збільшення співвідношення Ca/P для нанодисперсних зразків з часом їх зберігання, що передбачає міграцію атомів кальцію до поверхні при кімнатній температурі і може бути важливим при поясненні явищ “вимивання” кальцію в біогенних неорганічних утвореннях.

Для стехіометричного складу Ca -ГАП відношення Ca/P дорівнює 1.66, тоді як для зразка з частковим заміщенням катіона на уран відношення Ca/P складає 1.60, що характеризує дефіцит атомів кальцію. Таким чином, заміщення кальцію ураном у гідроксоапатиті зменшує відношення метал/фосфор на поверхні зразка. Взаємодія між апатитом і іонами металів у розчині визначається

розчиненням апатиту, що приводить до утворення метало-фосфатів. Нові фосфати зароджуються на поверхні апатиту, що діє як каталізатор цієї реакції. Показано, що входження атомів урану в структуру гідроксоapatита відбувається переважно в $\text{Ca}_{(2)}$ позицію, що відкриває перспективу керованого створення матриць для довгострокового захоронення радіоактивних відходів та інших токсикантів [114, 321-323].

При дослідженні катіонних ізоморфних заміщень в структурі апатиту були вперше синтезовано, спектральними і квантово-механічними методами досліджено зміни в електронній підсистемі при ізоморфних ізовалентних заміщеннях в тетраоксидних апатитоподібних сполуках ряду $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_y(\text{AsO}_4)_z(\text{OH})_2$, де $x = 1, 2, 4$; $y = 1, 2, 4$; $z = 1, 2, 4$ ($x + y + z = 6$). Форма валентної смуги має виражений зонний характер, який визначається внеском різних груп елементів. Верхня частина валентної смуги сформована електронними станами тетраедрів XO_4 з атомами кальцію. Дно валентної смуги в основному визначається s -станами кисню спільно з s - і p -станами фосфору, миш'яку і ванадію [114, 307].

Для комірково неупорядкованих систем $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{6-x}(\text{OH})_2$ при зміні співвідношення $(\text{PO}_4)/(\text{VO}_4)$ "ангармонізм" коливань у кристалічних ґратах залежить від концентрації осциляторів певного типу. Такі зміни локальні і за допомогою направлених заміщень можна створити необхідний просторовий розподіл "ангармонічної" складової в кристалі, що відкриває перспективу контрольованої зміни теплопровідності, коефіцієнта температурного розширення та інших параметрів у кристалі, що визначаються ангармонізмом коливань ґратки [114, 324].

6.1.3 Електронна структура нестехіометричних та неупорядкованих апатитів

Стехіометричне відношення Me/X для апатитів $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ дорівнює 1.66. Цей параметр може змінюватись в широкому інтервалі, зокрема для

гідроксоапатиту кальцію від 1.42 до 1.71, що свідчить про високу стійкість ґратки. Відхилення хімічного складу гідроксоапатиту кальцію від стехіометричного приводить до послаблення зв'язків Р-О в межах площини дзеркальної симетрії. В ІЧ-спектрах поглинання зразків, з малим вмістом гідроксильних груп, відсутні лінії лібраційних коливань ОН⁻-груп і виявляються лінії поблизу 440 см⁻¹ і 460 см⁻¹, характерні для трикальційфосфату. Причина такого явища у відсутності іонів кисню у відповідних вузлах кристалічної ґратки, що зумовлює утворення додаткових енергетичних рівнів у забороненій зоні - так званих "центрів забарвлення". Лінії поглинання електромагнітного випромінювання такими зразками були виявлені в області енергій 2.4 еВ. Аналогічні лінії поглинання поблизу 2400 см⁻¹ ідентифіковані у спектрах відбивання ультрадисперсних зразків Са-ГАП біогенного походження. Зростаюча при цьому інтенсивність оптичного відбивання в жовто-червоній частині спектра обумовлює відповідний колір кісток [325].

Переважає кількість апатиту кістки знаходиться в нанодисперсному стані. Методом EXAFS-спектроскопії нами досліджено ближній атомний порядок в неупорядкованих (*аморфних*) апатитах кальцію та стронцію синтетичного та біогенного походження. Показано, що зразки аморфного гідроксоапатиту стронцію характеризуються кластерною будовою з можливим структурним фрагментом Sr₉(PO₄)₆ – характерним для ґраток гідроксоапатиту стронцію без врахування гідроксильних груп (рис. 6.4 а).

Порівняння EXAFS-спектрів синтетичного нанодисперсного гідроксоапатиту кальцію і мінералу кістки (*нанокристалічний гідроксоапатит*) показало, що ступінь порядку для кістки менший (рис. 6.4 б). Перша координаційна оболонка навколо кальцію ідентична, але більш високі оболонки мають меншу інтенсивність, вказуючи на зростаючий безлад зі збільшенням відстані від кальцію.

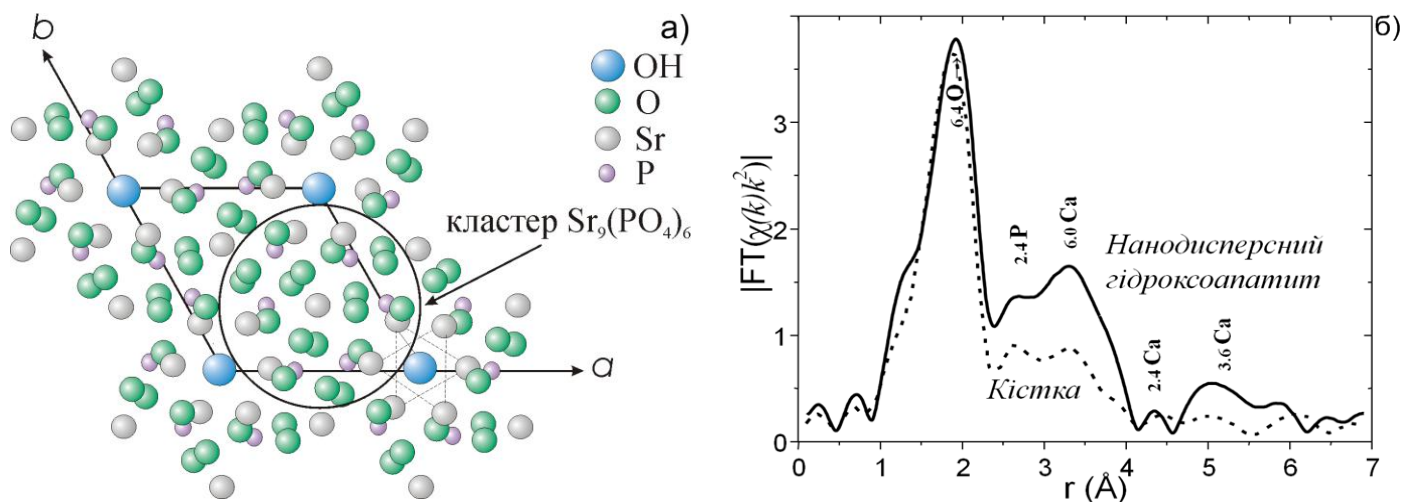


Рис. 6.4 Характерний кластер структури аморфного гідроксоапатиту стронцію (а) та атомні функції розподілу в нанодисперсному гідроксоапатиті кальцію і мінералі кістки(б) [286].

6.1.4 Наноструктури на основі апатитів кальцію та їх застосування

Одним з важливих факторів, що впливають на властивості, є структурний стан речовини. Сьогодні, окрім традиційних методів синтезу моно- та полікристалів, широко відомі й екзотичні методи синтезу нанопорошків і тонких плівок апатитоподібних сполук, зокрема, синтез гідроксоапатиту кальцію в двовимірно-кристалічній формі. В цілому становлення методології вивчення властивостей і синтезу наноструктур привело до значного прогресу в цій неосяжній області і формуванню напрямку дослідження фізики наноматеріалів, у тому числі й апатитоподібних наноструктур [326]. Якісний прорив наукового пізнання фізики конденсованого стану, що характеризується зміною мікροоб'єкту дослідження з атома, молекули природного походження на кластер, фулерен, надгратку, квантову точку і т.д., штучно створених, надає більш широкі передумови науково обгрунтованого пошуку і проектування матеріалів з комплексом заданих властивостей.

На сьогодні перспектива застосування матеріалів на основі апатитів безпосередньо пов'язана з дослідженнями нанорозмірних зразків. Широке застосування гідроксоapatиту кальцію в медицині для усунення дефектів кісток і лікування переломів [327-329] вимагає проведення досліджень фізичних властивостей апатитів природного походження.

Методом золь-гель технології нами проведено синтез та описано морфологію нанодисперсного апатиту кальцію з питомою поверхнею $\sim 550 \text{ м}^2/\text{г}$, близькою до такої в нативній кістці (рис. 6.5 а). Нанодисперсний апатит характеризується мономодальним розподілом часток із середнім розміром ~ 40 нм. Золь-гель технологія дозволяє отримувати гомогенні нанодисперсні порошки гідроксоapatиту кальцію високої чистоти та дозволяє в процесі синтезу керувати морфологією та співвідношенням аморфний конденсат – кристалічна фаза отримуваних порошків [330, 331]. Всі етапи технологічного процесу ергономічні, екологічно безпечні та не потребують великих виробничих площ та потужностей. На основі проведених фундаментальних досліджень фізико-хімічних властивостей апатитів на базі ІМФ ім. Г.В. Курдюмова сумісно з проф. В.А.Дубком (ІПМ ім. І.М.Францевича) розроблена технологія синтезу біосумісних функціональних наноматеріалів на основі апатиту кальцію у вигляді тонких плівок, нанопокриттів та нанодисперсних порошків (рис. 5 а), яка включає в себе використання біоміметичних умов синтезу та нові технологічні рішення щодо осадження порошків та отримання плівок та покриттів [332-334]. Областю застосування таких наноматеріалів можуть бути різні галузі медицини (*імпланти для хірургії, зубопротезування, виготовлення біологічно активних добавок, компоненти зубних паст та косметичних засобів*).

Методами ЯМР, РФС та квантово-механічного моделювання встановлено механізм взаємодії нанорозмірного апатиту кальцію з органічним матриксом нативної кістки, що здійснюється за допомогою водневих зв'язків між карбонільною групою колагену і ОН-групою апатиту і носить спрямований характер з вираженим водневим зв'язком (рис. 6.5 б).

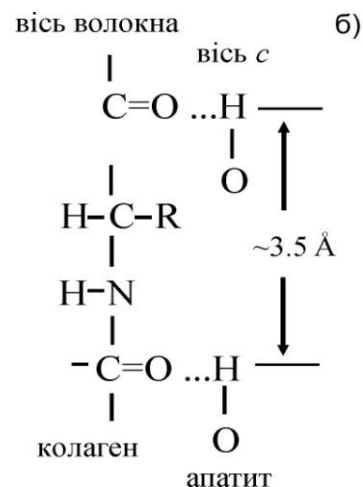


Рис. 6.5. Препарати на основі гідроксипатиту кальцію (а) та схема взаємодії апатит-колаген (б) [114] .

Наноматеріали як функціональні суперадсорбенти потенційно значимі для високочутливих методів контролю та очищення навколишнього середовища. Їх аномальна реакційна здатність обумовлена великою кількістю обірваних хімічних зв'язків і високою питомою поверхнею. Враховуючи широкий діапазон нестехіометрії складу апатиту та високу стійкість ґратки до радіаційного опромінення та кількості дефектів, запропоновано використання нанодисперсного гідроксипатиту кальцію в якості матриці для довгострокового захоронення токсичних та радіоактивних відходів [335]. Встановлено високу сорбційну здатність до H_2O та ^{90}Sr нанорозмірних кристалів апатиту. Сорбція ^{90}Sr на нанодисперсному апатиті з наступним переведенням його в кристалічний стан при 650°C призводить до 30-ти кратного зниження показника десорбції ізотопу із структури апатиту. Для надійного видалення радіонукліда ^{90}Sr з водного розчину і довгострокового утримання його в структурі апатиту, адсорбцію необхідно проводити на нанодисперсному гідроксипатиті кальцію з подальшим переведенням його в кристалічний стан [114].

6.2 Наноккомпозит на основі гідроксоапатиту кальцію та ультрадисперсного графіту

Розробка технологій отримання нових композитних матеріалів на основі гідроксоапатиту кальцію (ГАП) - хімічного аналога мінералу кістки, перш за все спрямована на поліпшення властивостей наявних біоімплантатів на основі ГАП. При відновленні кісткової тканини, однією з важливих умов виступає електрична провідність імпланта, що необхідно для проходження електричних нервових імпульсів. Саме тому останнім часом головна увага дослідників, що займаються синтезом і властивостями композитів на основі ГАП, приділена проблемі високої електропровідності. При цьому, для отримання композиту можна використовувати або полімер з високою електропровідністю, який володіє біотолерантністю, або різні вуглецеві матеріали. Крім медико-біологічних застосувань, ГАП останнім часом використовують у сенсорних та інших мікроелектронних пристроях. Композити на основі ГАП і вуглецевих матеріалів володіють високою термічною стійкістю. Так стехіометричний ГАП залишається стійким за температур до 1350 °С. В роботі Ф.Чена та ін. [336] на основі гідроксоапатитових нанодротів запропонований дизайн електропровідного паперу. Оскільки електронні прилади сприйнятливі до навколишнього середовища, наприклад, вологості, загазованості або високої температури, то ключовою умовою досліджень в цьому напрямку залишається поліпшення їх прикладних властивостей, зокрема електропровідності. Цій проблемі присвячено ряд публікацій, зокрема [336 - 341].

Відомо, і в тому числі з наших робіт, що нативна кістка володіє значним п'єзоелектричним ефектом, що передбачає використання композитів на основі гідроксоапатиту кальцію і ультрадисперсного графіту в якості замінників кістки. У роботах [342-344] показано, що зовнішня електрична стимуляція пошкодженої кістки сприяла прогресивному загоєнню. Також використання вуглецевих наноматеріалів, зокрема, вуглецевих нанотрубок, істотно покращує механічні властивості імплантів.

У даній роботі нами синтезовані композити на основі нанодисперсного гідроксоапатиту кальцію, ультрадисперсного графіту, целюлозних волокон та електропровідного епоксидного олігомеру. Такі композити володіють високою термічною стійкістю і можуть бути використані в різних медичних і технічних цілях.

6.2.1 Методика отримання зразків

Для отримання струмопровідних зразків композитів були використані наступні основні реагенти: чотирьохводний кристалогідрат нітрату кальцію ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), дванадцятиводний кристалогідрат кислоти солі фосфату натрію ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), гідроксид амонію (NH_4OH), волокна целюлози, ультрадисперсний графіт, епоксидний олігомер, затверджувач епоксидного олігомеру.

Методика отримання зразків була наступною [294]:

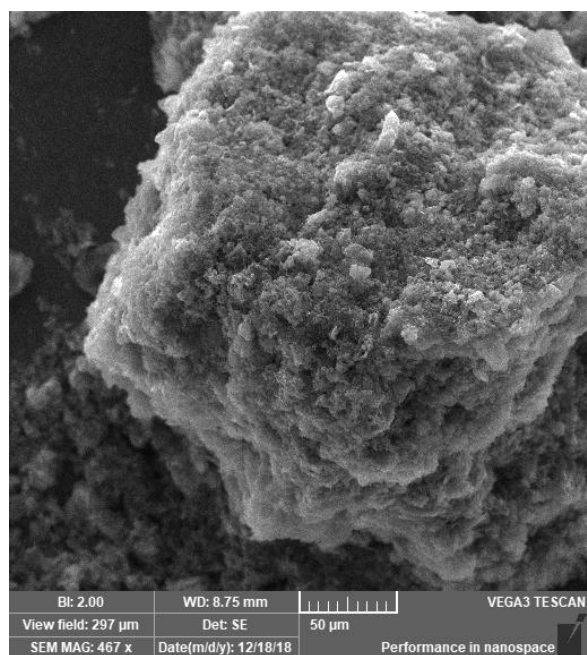
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 40 г та $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 40 г окремо розчинялися в дистильованій воді при нагріванні. Після розчинення розчин $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ додавався до розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, при цьому паралельно додавався туди ж гідроксид амонію для підтримки кислотності не менш ніж 10. Після додавання гідроксиду амонію розчин залишали на 1.5 години грітися при постійному перемішуванні, далі в розчин додавали 10 г ультрадисперсного графіту і 4 г целюлозних волокон, після чого розчин залишали ще на 24 години без перемішування і нагрівання. В результаті проведених операцій протягом зазначеного часу відбувалося випадання осаду - гідроксоапатиту, частинки якого знаходилися у міжволоконному просторі целюлози поряд з частинками графіту. Після закінчення 24 годинного періоду утворена маса відфільтровувалася і висушувалася.

З висушеної маси ГАП + графіт + целюлозні волокна у фторопластовій формі формувався зразок заданої форми і розмірів. Зразок просочувався розчином епоксидної смоли і затверджувача і прогрівався протягом 1 години.

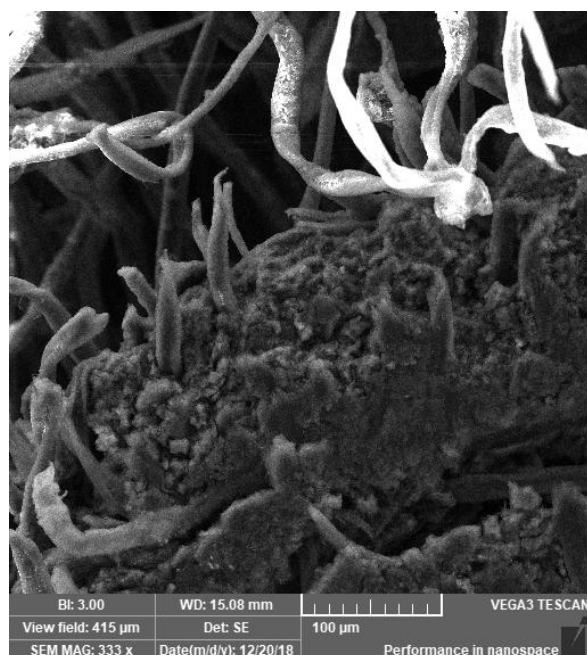
Отримано два види зразків: I - композит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ +графіт+целюлозні волокна; II - композит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ +графіт+целюлозні волокна +епоксидний олігомер.

Для дослідження даних композитних матеріалів були залучені методи скануючої електронної мікроскопії - СЕМ, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії - РФС, метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії - ЕДРС.

Рентгенівські фотоелектронні спектри досліджуваних композитів були отримані на фотоелектронному спектрометрі фірми “JEOL” - “JSPM-4610” з використанням немонохроматичного Mg K_α (1253.6 eV) рентгенівського джерела. Під час проведення експерименту вакуум в аналітичній камері становив 10^{-7} Па, точність визначення енергії зв'язку електронів 0.1 eV. З огляду на дослідження провідних властивостей композитів, при отриманні фотоелектронних спектрів елементів на поверхню зразка золото не наносилося.

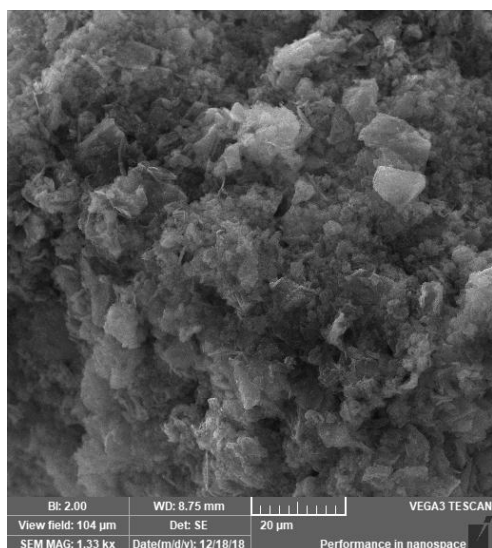


a

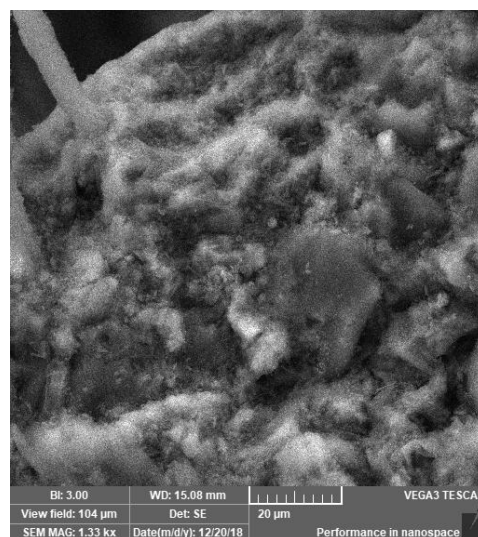


б

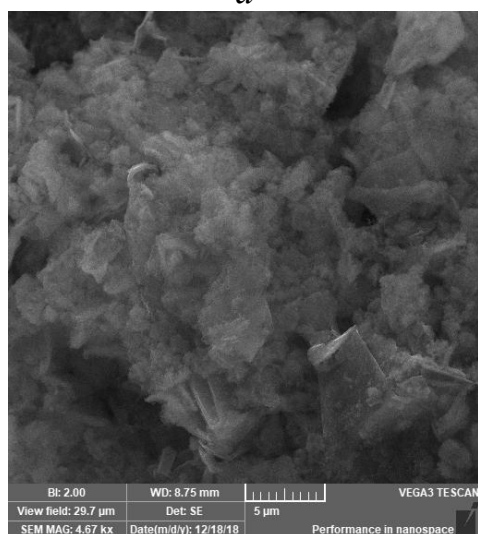
Рис. 6.6. СЕМ-зображення зразків $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ + графіт + целюлозні волокна (a) та $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ +графіт + целюлозні волокна + епоксидний олігомер (б).



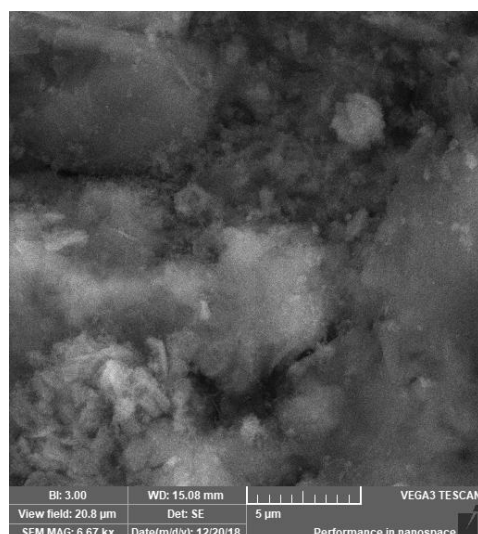
a



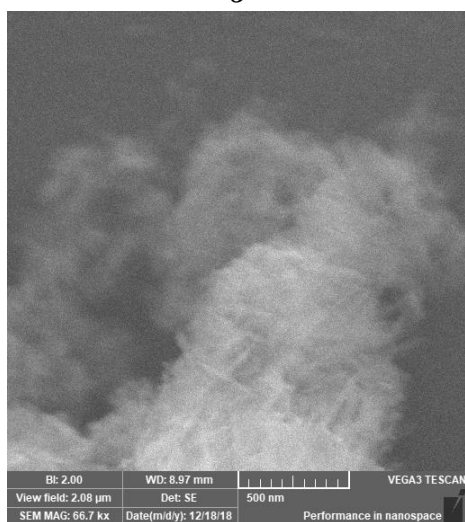
б



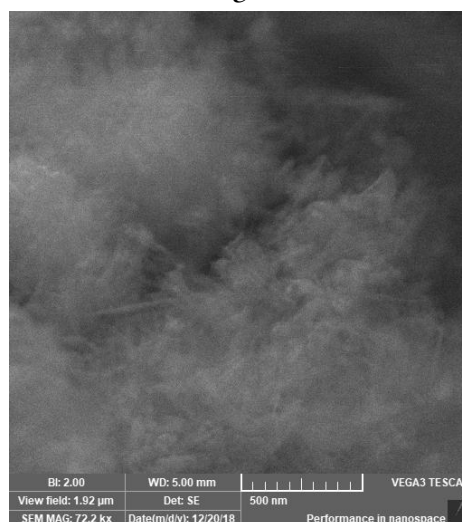
в



г



д



е

Рис. 6.7. СЕМ-зображення зразків $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ +графіт+целюлозні волокна (*a, в, д*) та $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ +графіт+целюлозні волокна+ епоксидний олігомер (*б, г, е*).

6.2.2 Електронні властивості

У малому збільшенні на СЕМ зображеннях (рис. 6.6) спостерігається істотна відмінність у морфології зразків. Композит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ +графіт+целюлозні волокна (рис. 6.6, а) являє собою окремі масивні сфероподібні фрагменти, у той час як присутність епоксидного олігомеру в структурі другого композиту (рис. 6.6, б) сприяло утворенню волокон, які зв'язують частинки.

Зі збільшенням роздільної здатності можна спостерігати трансформацію морфологічних особливостей зразків (рис. 6.7). Як видно при масштабі 20 мкм (рис. 6.7 а, б) у зразку І спостерігаються об'єкти правильної форми з розміром від 1 до 10 мкм, тоді як другий зразок показує майже однорідну морфологічну картину по всій досліджуваній поверхні. В деяких випадках на зразках І чітко спостерігалися пластини різної форми з вищевказаними розмірами. Для першого зразка характерна наявність пор із розмірами до 1.5 мкм. Очевидно, що присутність епоксидного олігомеру в другому зразку призводить до неперервної картини без пор і чітко спостережуваних мікрооб'єктів.

При переході до більшого збільшення (рис. 6.7 в, г) у зразку І детально спостерігаються двовимірні об'єкти з розміром до 3 мкм. Також можна бачити довгасті волоконноподібні включення з тими ж характерними розмірами. При цьому ж збільшенні другий зразок демонструє значні відмінності, які характеризуються монотонністю спостережуваної поверхні. Однак, при цьому в значній частині поверхні спостерігаються характерні включення із розміром 1.0 - 2.0 мкм. Для першого зразка примітно спостереження пор з іще меншими розмірами.

На нанорівні для обох зразків характерна наявність волокон з діаметром ~ 20 нм і протяжністю до 300 нм. Отже додавання епоксидного олігомеру мало змінює морфологічні параметри другого зразка на нанорівні.

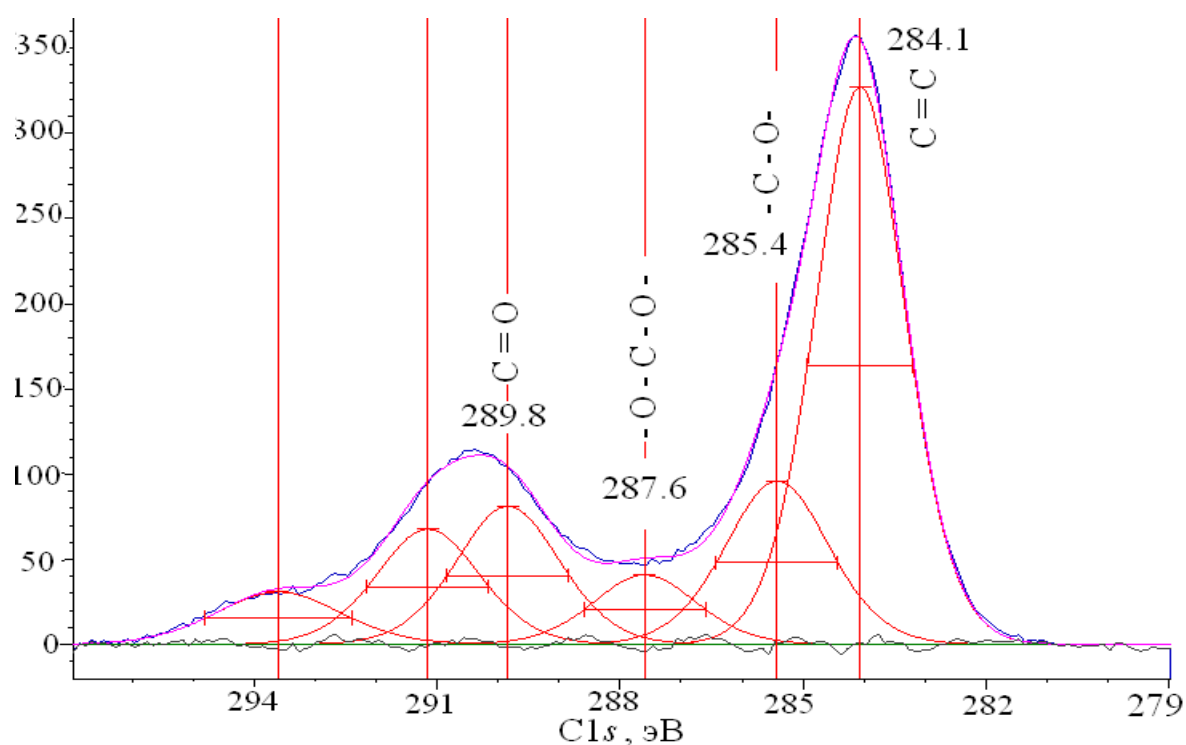


Рис. 6.8. РФС-спектри $C1s$ зразка $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ + графіт +целюлозні волокна.

Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) встановлено істотну відмінність в електронній структурі синтезованих композитів. Порівняльний аналіз РФС спектрів (рис. 6.8 і 6.9), на яких представлені спектри $C 1s$ обох композитів, показав, що в зразках присутні зв'язки $-C-C-$, а також зв'язки, характерні для складних вуглецевих сполук типу $-C-O-$ та $C=O$.

Спектри вуглецю для композиту з вмістом епоксидного олігомеру мають більш складну тонку структуру, оскільки в епоксидному олігомері міститься значна кількість різних вуглецевих зв'язків. Положення компонентів розкладання спектрів $C 1s$ електронів для обох композитів наведено в таблиці 6.1.

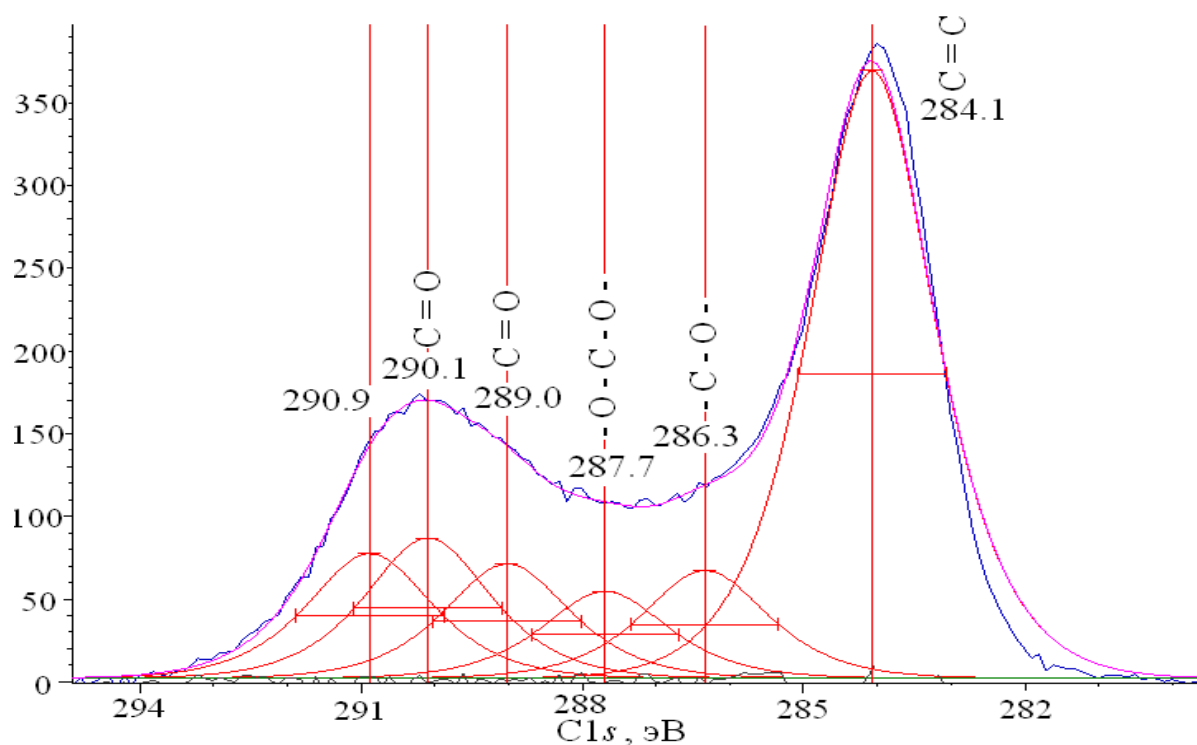


Рис. 6.9. РФС-спектри $C1s$ зразка $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ + графіт + целюлозні волокна + епоксидний олігомер.

Розкладання спектрів на компоненти проводилося зі збереженням характерних ширин на половині висоти для відповідних зв'язків вуглецю. Як видно з наведених експериментальних даних число зв'язків O-C-O (піки близько 287.6 еВ) для обох зразків залишається практично однаковим. Спостерігається велика різноманітність зв'язків C-O для першого зразка, що свідчить про більшу різноманітність локального оточення атомів вуглецю. При цьому число зв'язків не мостикового вуглецю типу C-O- істотно зменшується в другому зразку. Даний факт корелює зі зміною ширини лінії O 1s, у другому зразку, яка на ~ 0.9 еВ менше ніж в першому. Це свідчить про більше структурне впорядкування атомів вуглецю.

Таблиця 6.1. Енергія зв'язку (eV) і ширина на половині висоти (ШНПВ) (eV) ліній остовних рівнів атомів досліджуваних сполук

Сполука	O 1s	P 2p	Ca 2 p _{3/2}	C 1 s
Композит (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ +графіт+целюлоза)	531.7 (3.9)	134.0 (4.0)	348.1 (3.0)	284.1 (1.7) –C=C– 285.4 (2.0) –C–O– 287.6 (2.0) –C–O– 289.8 (2.0) –C=O 291.2 (2.0) –C=O 293.6 (2.3) сателіт
Композит (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ +графіт+целюлоза+ епоксидний олігомер)	532.2 (3.0)	-	347.3 (2.0)	284.1 (2.0) –C=C– 286.3 (2.0) –C–O– 287.7 (2.0) –O–C–O– 289.0 (2.0) –C=O 290.1 (2.0) –C=O 290.9 (2.0) –C=O
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	531.2 (2.0)	133.3 (2.4)	347.3 (2.0)	-

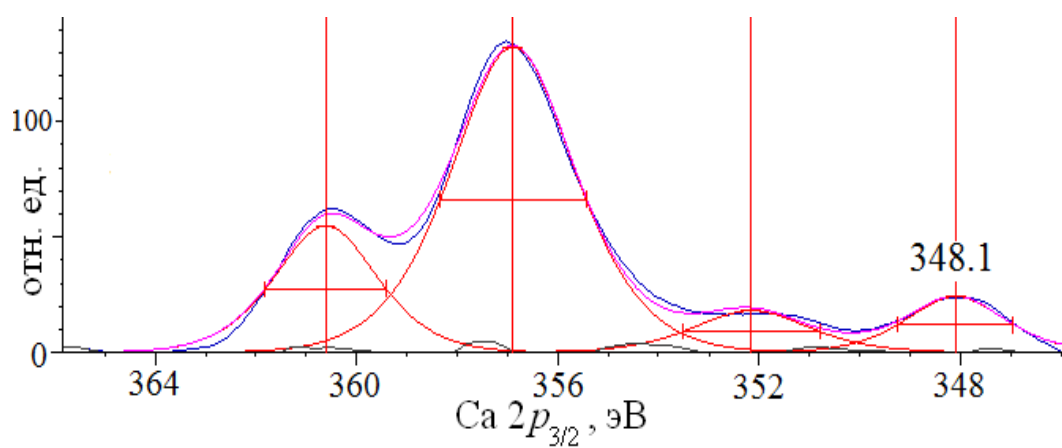
У другому зразку спостерігається збільшення відносної частки зв'язків C = O і C-O в загальному балансі вуглецевих зв'язків. Виходячи з відношення експериментальних інтенсивностей піків ~ 290.0 eV, можна стверджувати, що параметр збільшення знаходиться в інтервалі від 1.3 до 1.4. Пік, що знаходиться в першому зразку приблизно на 293.6 eV характеризує сателітну структуру спектра вуглецю. Його відсутність у другому зразку вказує на істотну зміну кристалічного поля в околі атомів вуглецю. Збільшення кількості компонент розкладання в другому зразку також вказує на збільшення кількості нееквівалентних положень вуглецю у сполучі з епоксидним олігомером.

Аналіз даних РФС обох композитів показав (рис. 6.10, 6.11, табл. 6.1), що присутність в структурі композиту олигомера призводить до перерозподілу

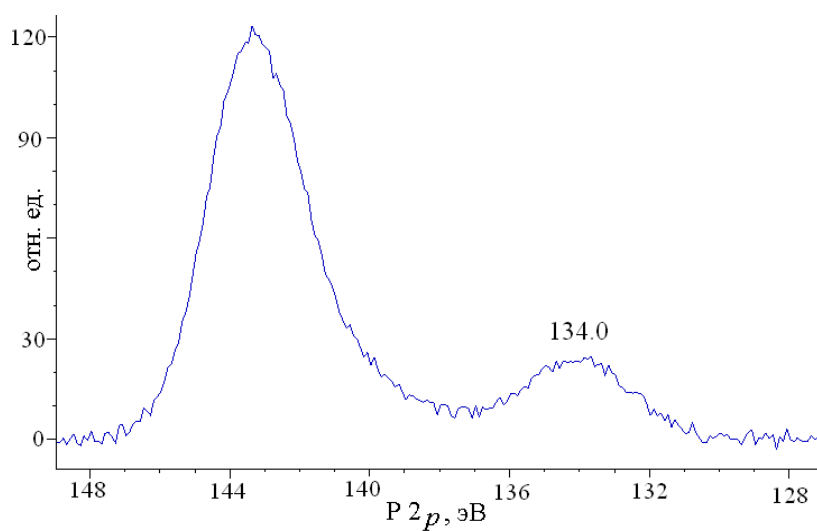
заряду атомів. Як видно з таблиці 6.1, модифікація композиту епоксидним олігомером призводить до зменшення негативного заряду на кисні і збільшення його на атомах кальцію, що вказує на зменшення іонної складової хімічного зв'язку в загальному балансі хімічного зв'язку.

Примітно, що для композиту I рентгенофотоелектронні лінії елементів Ca, P, O мають "клони" і зміщуються в бік великих енергій, що свідчить про зарядку зразка в процесі зйомки. Причому інтенсивність дублетних ліній для першого зразка істотно більше. У той же час РФС спектри композиту з епоксидним олігомером не мають двійникування ліній, наприклад (рис. 6.11). Це свідчить про те, що в зразку I присутні як струмопровідні фрагменти, пов'язані з графітом, так і фрагменти, які виявляють діелектричні властивості, властиві гідроксоапатиту. СЕМ зображення зразка I, отримане за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії підтверджує, що вуглець розподілений по композиту нерівномірно (рис. 6.). У другому зразку, присутність епоксидного олігомеру забезпечує перколяційний ефект провідних ділянок і як наслідок зразок проявляє провідні властивості.

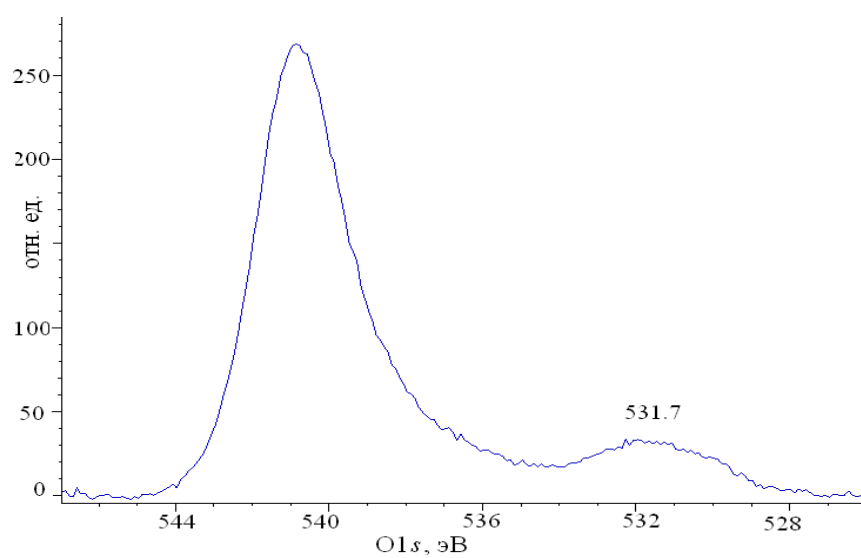
Ширина на половині висоти спектра Ca 2p для досліджуваних сполук змінюється майже в 2 рази. Так для стехіометричного апатиту кальцію - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, відповідно до таблиці 2, вона становить 2 еВ. У той же час для композиту I ширина на половині висоти Ca 2p-спектра становить 3.9 еВ. При переході до композиту II ШНПВ знижується до 3.0 еВ. Такого роду результат свідчить про те, що нанодисперсний апатит кальцію маючи на поверхні значну частину атомів кальцію при взаємодії під час синтезу композитів утворює значну кількість зв'язків, що призводять до великої кількості нееквівалентних положень кальцію.



a



б



в

Рис. 6.10. РФС-спектри зразка $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ +графіт +целюлозні волокна (***a***)
Ca 2p, (***б***) P 2p, (***в***) O 1s.

Наявність істотної кількості кальцію на поверхні не тільки нанодисперсного апатиту, а й композитів підтверджена електронно-мікроскопічними дослідженнями (рис. 6.12). Спостерігається суттєвий малиновий окрас знімка, що як зазначено на палітрі, характерно для кисню. При олігомеризації ж першого композиту відбувається істотне впорядкування і скорочення кількості нееквівалентних положень атомів кальцію. І таким чином у другому композиті ШНПВ Ca 2p спектра істотно зменшується в порівнянні з композитом I.

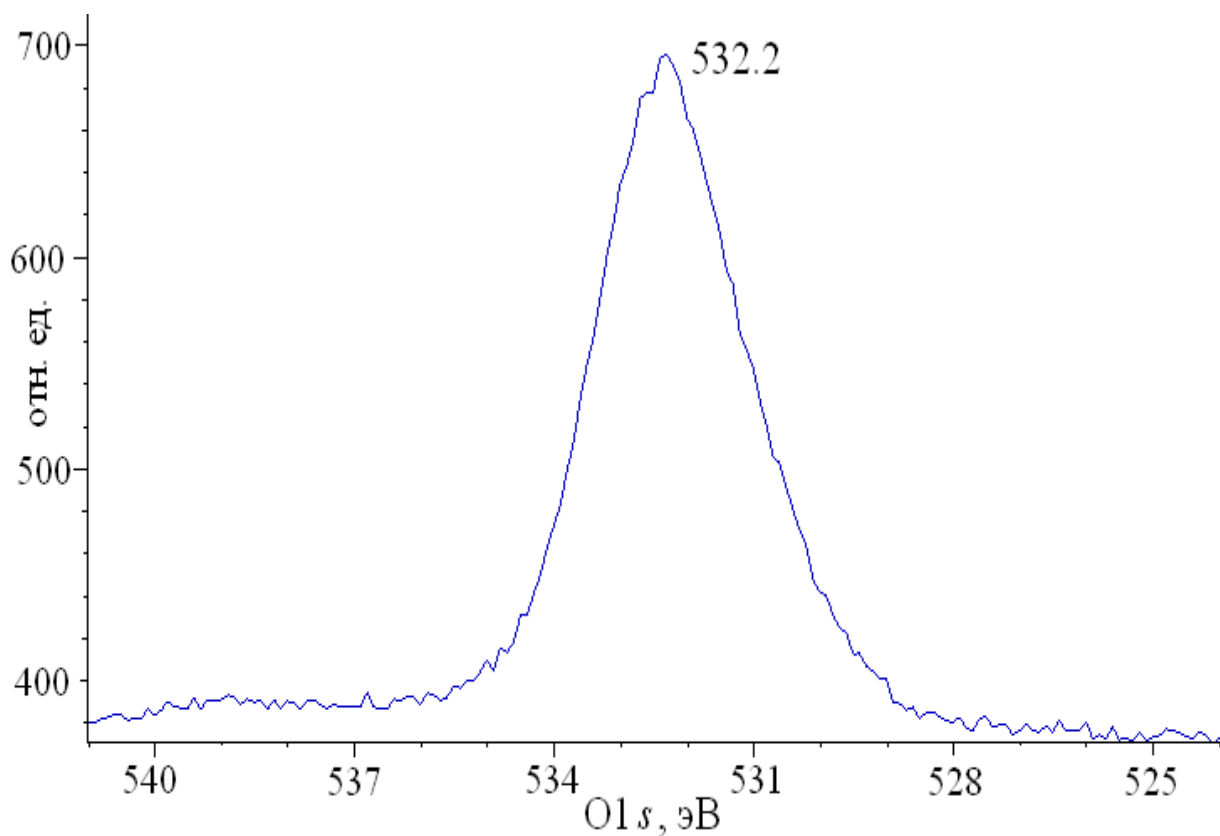


Рис. 6.11. O 1s РФС-спектр зразка $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ +графіт +целюлозні волокна + епоксидний олігомер.

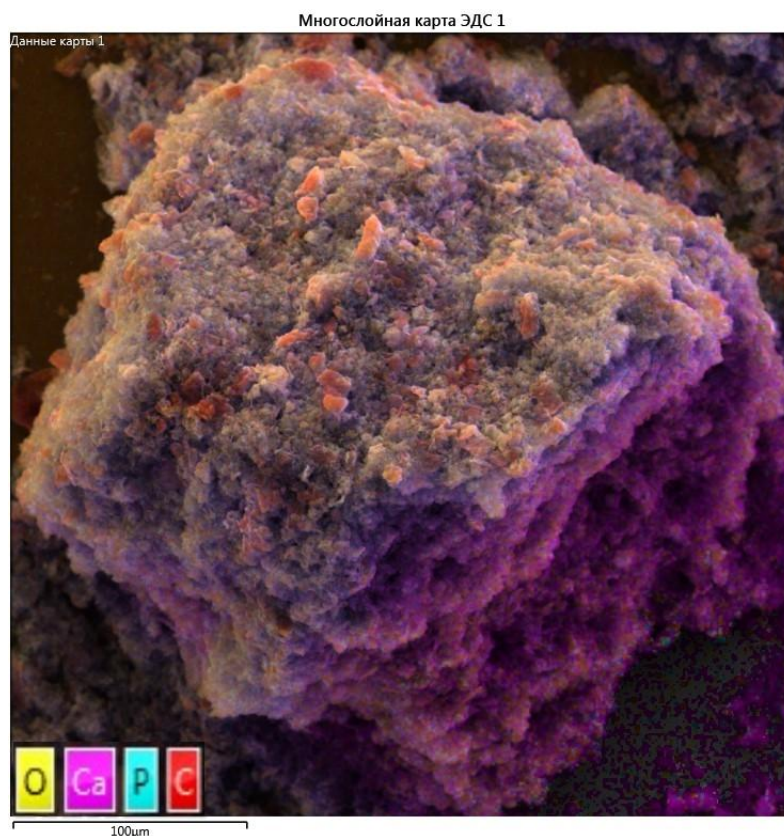


Рис. 6.12. СЕМ зображення зразка $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ + графіт + целюлозні волокна, отримане за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

Положення максимумів Ca 2p-спектра для композиту II і стехіометричного апатиту збігаються, в той час як для композиту I спостерігається істотне енергетичне зміщення до 0.8 eV в сторону високих енергій зв'язку, що вказує на істотний відхід електронної щільності з атомів кальцію. Відносно поведінки максимумів O 1s рівнів відзначається істотна симбатність.

При переході до композиту істотно змінюється положення і ширина лінії фосфору (табл. 6.1), що є наслідком суттєвої деформації фосфорних тетраедрів і як наслідок наявності значної кількості нееквівалентних положень фосфору, що позначається на ширині лінії P 2p.

ВИСНОВКИ

Вперше синтезовано композити на основі нанодисперсного гідроксоапатиту кальцію і нанодисперсного графіту. Досліджено морфологічні особливості та електронну будову комплексів. Встановлено, що модифікація композиту на основі нанодисперсного апатиту, ультрадисперсного графіту, целюлозних волокон епоксидним олігомером з затверджувачем має суттєвий вплив на комплекс властивостей отриманого матеріалу, зокрема призводить до виникнення електропровідності зразка.

Розглянуті питання електронно-енергетичної будови, взаємозв'язку атомної та електронної будови, а також функціональних властивостей синтетичних і природних апатитів і апатитоподібних сполук, а також питання практичного застосування нанокompозитів на основі апатиту кальцію та нанодисперсного вуглецю. Досліджено механізми взаємодії нанорозмірних частинок апатиту з вуглецевими наноматеріалами. Встановлено, що модифікація апатиту вуглецевими наноматеріалами призводить до утворення молекулярних комплексів і впорядкування структури зі збільшенням частки ковалентної складової в загальному балансі хімічного зв'язку. Вплив розмірного ефекту нівелюється за рахунок значного вільного об'єму та стабільності кристалічної ґратки апатиту. Визначено, що для більш оптимальної взаємодії апатиту з вуглецевими нанотрубками при утворенні композиту необхідна попередня функціоналізація нанотрубок.

Розроблено та вдосконалено ряд методів синтезу нанодисперсних зразків апатитів та отримано нанокompозити з високою питомою поверхнею. Запропоновано нові методи отримання наноматеріалів на основі апатиту кальцію для потреб медицини.

Вперше синтезовано композити на основі нанодисперсного гідроксоапатиту кальцію і ультрадисперсного графіту. Отримано два види зразків: I - композит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ +графіт+целюлозні волокна; II - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ +графіт+ целюлозні волокна +епоксидний олігомер. Методами

електронної скануючої мікроскопії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії досліджено структурні особливості та електронну будову зразків. Композит I являє собою сполуку, в якій присутні провідні і непровідні складові. Модифікація композиту епоксидним олігомером з затверджувачем призводить до появи провідності у матеріалі.

Композити мають різну будову поверхні майже на всіх масштабах ієрархічної будови, однак, було показано, що додавання епоксидного олігомеру мало змінює морфологічні параметри зразка на нанорівні.

Аналіз РФС даних обох композитів показав, що додавання графіту або / та епоксидного олігомеру істотно змінює зарядовий стан атомів і природу хімічного зв'язку в зразку. Додавання епоксидного олігомеру до складу композиту призводить до зменшення негативного заряду на кисні і збільшення його на атомах кальцію, що вказує на зменшення іонної складової хімічного зв'язку в загальному балансі хімічного зв'язку.

Окрім зв'язків -C-C- в досліджуваних сполуках виявлені зв'язки, характерні для складних вуглецевих сполук типу C-O-і C = O. Для композиту II спостерігається збільшення відносної частки зв'язків C = O в загальному балансі зв'язків вуглецю.

Мікроскопічні та РФС дані показали наявність великої кількості як електропровідних так і непровідних ділянок в композиті I. Встановлено наявність перколяційного ефекту, який призводить до незначної електропровідності композиту I. Додавання епоксидного олігомеру в композит II сприяє формуванню значно більш міцних зв'язків між провідними фрагментами зразка і, як наслідок, композит II є значно більш однорідним по провідності і проявляє властивості провідника.

Отримані композити мають високу термічну стійкість, властиву гідроксоапатиту, і можуть бути перспективними у використанні для широкого спектра застосувань. Таким чином встановлено, що модифікація композиту на основі нанодисперсного апатиту, ультрадисперсного графіту, целюлозних волокон епоксидним олігомером з затверджувачем має суттєвий вплив на

комплекс властивостей отриманого матеріалу, зокрема призводить до виникнення електропровідності зразка.

Додавання епоксидного олігомеру мало змінює морфологічні параметри зразка на нанорівні. Для композиту II спостерігається збільшення відносної частки зв'язків C = O в загальному балансі зв'язків вуглецю.

Отримані композити мають високу термічну стійкість, властиву гідроксоапатиту і можуть бути перспективними у використанні для широкого спектра застосувань.

Встановлено, що основними особливостями електронної будови розглянутих сполук є подібність *K*-спектрів кальцію, а також істотна локалізація *d*-оболонки кальцію (у внутрішній області ефективного потенціалу), що визначає її атомарний характер.

Розроблено методику отримання композитів гідроксиапатит кальцію-вуглецеві наноматеріали та проведено дослідження їх атомно-електронної будови та фізичних властивостей спектральними методами. Встановлено збільшення електронної густини на атомах кальцію для композитів гідроксиапатит кальцію-вуглецеві наноматеріали, яке обумовлене наявністю у кальцію 3d рівня, що зароджується.

Результати досліджень можуть бути використанні при створенні біоматеріалів нового покоління для з регульованими макроструктурними характеристиками для забезпечення наноструктурної організації певних елементів для регулювання їх біологічної поведінки.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Вперше в умовах надвисокого вакуума та без охолодження зразка синтезовано самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури міді та золота на монокристалічній поверхні Si (111) 7x7, механізм формування яких визначається особливостями поведінки електронної густини на краях моноатомних щаблин росту. Крайні атоми щаблин мають більш високий енергетичний стан і тому, як наслідок, ріст кожної наступної моноатомної площини починається не від її краю, а з певної характерної відстані ~ 3 нм від неї, яка забезпечує релаксацію неоднорідностей густини електронних станів, що і визначає пірамідальну форму утворень.
2. Встановлено, що симетрія поверхні інтерфейсу монокристалічної площини Si (111) 7x7 є детермінуючою в механізмі росту гексагонально-пірамідальних структур міді та золота. Самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури золота та міді при високовакуумному термічному нанесенні формуються лише на Si (111) 7x7 площині, тоді як для площини Si (110) спостерігаються лише моношарові гексагональні утворення.
3. Вперше отримані моношарові лусочкові структури золота. Наявність точкових дефектів в моношарових ламелях золота детермінована необхідністю мінімізації енергії. Методами зондової мікроскопії показана можливість вільного існування моношарових структур благородних металів без інтерфейсу.
4. Атомарно пласка плівка Ag не може бути отримана на напівпровідниковій поверхні монокристалу Si (111) за допомогою термічного нанесення в умовах надвисокого вакууму при кімнатній температурі. Відбувається утворення декількашарових 2D кластерних утворень, прогрів яких при кількох сотнях градусів Цельсія призводить до їх розтягування в атомно рівне покриття поверхні. Утворення ефекту "ковдри" описується механізмом електронного вирощування.
5. Трансформація границь 2D моношарових кластерів срібла на поверхні Si (111) 7x7 при помірному відпалі до 350°C призводить до появи топологічних

неоднорідностей глибиною до 0.04 нм, які детерміновані відсутністю повної релаксації міжатомних відстаней у міжкластерній області.

6. Встановлено слабку взаємодію моношарових покриттів Ag із підкладкою, що при незначному прогріві дозволяє очищувати монокристалічну поверхню від металу із відтворенням реконструйованої поверхні Si (111) 7x7. Запропонований метод довгострокового збереження реконструйованої поверхні Si (111) 7x7 може бути використано для захисту таких монокристалічних поверхонь від руйнування.

7. Встановлено механізм впорядкування нульвимірних наноструктур нікелю на монокристалічних поверхнях кремнію при вакуумному термічному нанесенні. Симетрія розташування кластерних утворень 3d-металів на поверхні Si (111) 7x7 повторює симетрію підкладинки. Визначальним фактором виступають границі двійникування, які ініціюють лінійне впорядкування. Термічне нанесення нікелю без охолодження зразка у надвисокому вакуумі на поверхню монокристалу Si (111) 7x7 з подальшим відпалом приводить до утворення кластерів NiSi_2 з характерним розкидом за розміром навколо 1.0 нм та областю їх локалізації вздовж границі двійникування кристалу.

8. Встановлені нанотрибологічні параметри субшорсткості R_a , R_q , R_{zjis} , R_z , S_{ratio} для поверхнево нанесених наноструктур нікелю і благородних металів, та їх залежності від технологічних параметрів нанесення. При багатостадійному нанесенні має місце зростання розміру кластерів зі збереженням тенденції зростання максимальної різниці між виступами та впадинами.

9. Термічне нанесення індію на поверхню Si (111) 7x7 і Si (110) ініціює утворення кластерів правильної кубічної форми, що свідчить про формування нанокристалів індію. Встановлена динаміка трансформації густини електронних станів In від окремого кластера (розміром ~ 10 нм) на поверхні Si (111) 7x7 до гронового покриття поверхні монокристала з товщиною покриття ~ 40 нм. Густина електронних станів покриття з товщиною ~ 40 нм відповідає густині електронних станів масивного зразка.

10. Встановлено малий вплив поверхні InSe (0001) та GaSe (0001) на геометрію утворених наноструктур міді і золота при їх термічному нанесенні у високому вакуумі без охолодження зразка. Механізми утворення наноструктур міді і золота на ван-дер-ваальсових поверхнях монокристалів не можуть бути однозначно описані відомими механізмами росту. Вакуумне термічне нанесення Cu і Au на поверхню монокристала InSe (0001) при однакових умовах нанесення демонструє різні механізми осадження з атомарної металевої газової фази. Для міді характерний мономодальний розкид розмірів кластерів (~ 10.0 нм), в той час як для золота формуються моношари ламелевої структури.
11. Встановлено температурні залежності трибологічних параметрів наношорсткості аморфних металевих сплавів на основі заліза R_a , R_q , R_{zjis} та R_z в інтервалі нагріву від КТ до 700°C . Релаксаційні температурні процеси в аморфних металевих сплавах супроводжуються утворенням на поверхні зразків наноструктур правильної форми у вигляді стрижнів – нанокристалів заліза. Монокристали заліза при помірних температурах відпалу мають розмір близько 15 нм, що співрозмірно з довжиною магнітної обмінної кореляції. Такий розподіл середнього розміру кластерів може призводити до просторового усереднення магнітної анізотропії та, як наслідок, до істотного зниження коерцитивної сили.
12. Методом тунельної спектроскопії в АМС на основі заліза виявлено області зі зниженою провідністю, що характерно для нанофаз Fe-Si та Fe-B. Спостерігаються істотні неоднорідності густин електронних станів на міжкластерних межах, що свідчить про їх складну організацію. В процесі термічної обробки аморфного сплаву, що супроводжується структурною релаксацією, відбувається більший перерозподіл атомів бору у порівнянні з атомами Fe і Si, що призводить до збільшення стабілізації аморфної структури. Рівень Фермі досліджуваних сплавів знаходиться в локальному мінімумі густини електронних станів, що відповідає критерію Нагеля-Таука про утворення аморфного стану. При переході від кімнатної температури до

температури 500 °С густина зайнятих електронних станів характеризується зміщенням основного піку *d*-зони заліза у бік рівня Фермі.

13. Для вихідних поверхонь АМС на основі заліза характерна присутність оксиду та карбіду кремнію, бор на поверхні знаходиться у сполучі BN. Концентрація кремнію мало змінюється при переході від поверхні до об'єму зразка. В об'ємі зразка встановлена наявність незначної кількості вуглецю та кисню, що з огляду на все, визначається технологічними умовами отримання сплавів.

14. Вперше отримано гібридні наноструктури на основі нанодисперсного гідроксоапатиту кальцію і нанодисперсного графіту. Досліджено морфологічні особливості та електронну будову комплексів. Встановлено, що модифікація композиту на основі нанодисперсного апатиту, нанодисперсного графіту та целюлозних волокон епоксидним олігомером з затверджувачем має суттєвий вплив на комплекс властивостей отриманого матеріалу, зокрема призводить до виникнення електропровідності зразка.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зотов А.В., Саранин А.А. Магические кластеры и другие атомные конструкции: Самоорганизация упорядоченных наноструктур на поверхности кремния // Природа. – 2006. – № 4. – С. 11–18.
2. Котляр В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Лифшиц В.Г., Куянов И.А., Чукуров Е.И., Касьянова Т.В. Низкоразмерные структуры металлов на поверхности кремния // Вестник ДВО РАН. – 2005. – № 1. – С. 103–115.
3. Mochizuki I., Negishi R. and Shigeta Y. Growth of metallic Au adsorbed islands on the Si(111)-(7×7) substrate // Publishing Journal of Physics: Conference Series 61. International Conference on Nanoscience and Technology (ICN&T 2006). – 2007. – P. 1056–1060.
4. Negishi R., Mochizuki I. and Shigeta. Fabrication of uniform Au silicide islands on the Si(111)-(7×7) substrate // Surf. Sci. – 2006. – V. 600, № 5. – P. 1125–1128.
5. Chiaravalloti F., Riedel D., and Dujardin G. STM topography and manipulation of single Au atoms on Si(100) // Physical Review B. – 2009. – V. 79. – P. 245431.
6. Liu H., Zhang Y.F., Wang D.Y., Pan M.H., Jia J.F., Xue Q.K. Two-dimensional growth of Al films on Si (111)-7×7 at low-temperature // Surf. Sci. – 2004. – V. 571. – 5–11. DOI: 10.1016/j.susc.2004.08.011.
7. Henry C.R. Surface studies of supported model catalysts // Surf. Sci. – 1998. – V. 31, № 7. – P. 231. DOI: 10.1016/S0167-5729(98)00002-8.
8. Campbell C.T. Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties // Surf. Sci. Rep. – 1997. – V. 27. – № 1. – P. 1. DOI: 10.1016/S0167-5729(96)00011-8.
9. Oura K., Lifshic V.G., Saranin A.A., Zotov A.V., Katajama M. Vvedenie v fiziku poverhnosti [Introduction to Surface Physics] // Moscow: Nauka, – 2006. (in Russian).
10. Amar J.G., Fereydoon F. and Pui-Man L. Dynamic scaling of the island-size distribution and percolation in a model of submonolayer molecular-beam

- epitaxy // Phys. Rev. B. – 1994, V. 50. – P. 8781. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.8781.
11. Bauer E. Phenomenological theory of crystal deposition on surfaces // Zeitschrift fuer Kristallographie. – 1958. – V. 110. – P. 372-94.
 12. Smith A.R., Chao K.-J., Niu Q., Shih C.-K. Formation of atomically flat silver film on GaAs with a 'silver-mean' quasiperiodicity // Science. – 1996. – V. 273. – P. 226. DOI: 10.1126/science.273.5272.226.
 13. Evans D.A., Alonso M., Cimino R., Horn K. Observation of quantum size effects in photoemission from Ag islands on GaAs(110) // Phys. Rev. Lett. – 1993. – V. 70. – P. 3483. DOI: 10.1103/PhysRevLett.70.3483.
 14. Zhang Z.Y., Niu Q., Shih C.-K. Experimental and theoretical investigation of single Cu, Ag, and Au atoms adsorbed on Si (111)–(7×7) // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 80. – P. 5381. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.5381.
 15. Yang G., Zhou Y., Long H., Li Y., Yang Y. Optical nonlinearities in Ag/BaTiO₃ multi-layer nanocomposite films // Thin Solid Films. – 2007. – V. 515 (20-21). – P. 7926. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.03.027.
 16. Rai M., Yadav A., Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials // Biotech. Adv. – 2009. – V. 27, № 1. – P. 76. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2008.09.002.
 17. Tilaki R. M., Irajizad A., Mahdavi S. M. Stability, size and optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in different carrier media // Appl. Phys. A. – 2006. – V. 84, № 1–2. – P. 215. DOI: 10.1007/s00339-006-3604-2.
 18. Yang G., Guan D., Wang W., Wu W., Chen Z. The inherent optical nonlinearities of thin silver films // Opt. Mat. – 2004. – V. 25, № 4. – P. 439. DOI: 10.1016/j.optmat.2003.11.002.
 19. Lee H.-J., Yeo S.-Y. and Jeong S.-H. Antibacterial effect of nanosized silver colloidal solution on textile fabrics // J. Mat. Sci. – 2003. – V. 38. – P. 2199. DOI: 10.1023/A:1023736416361.

20. Zhuo Y., Sun W., Dong L., Chu Y. Surfactant-assisted synthesis of Ag nanostructures and their self-assembled films on copper and aluminum substrate // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – V. 257, № 24. – P. 10395. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.06.100
21. Zhao L., Ding K., Ji X., Li J., Wang H., Yang W. Formation of hollow Ag/Au nanostructures in seeding approach: The competition of hydroxyl groups with chloride ions to Ag^+ // *Colloids Surf. A.* – 2011. – V. 386, № 1. – P. 172. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2011.07.012.
22. Lu Y.J., Kim J., Chen H.Y., Wu C., Dabidian N., Sanders C.E., Wang C. Y., Lu M.Y., Li B.H., Qiu X., Chang W.H., Chen L.J., Shvets G., Shih C.K., Gwo S. Plasmonic Nanolaser Using Epitaxially Grown Silver Film // *Science.* – 2012. – V. 337, № 6093. – P. 450. DOI: 10.1126/science.1223504.
23. Bulavin L. A., Karbivsky V. L., Artemyuk V. A., Karbivska L. I. Relaxation and vitrification processes of disordered iron based systems // *Springer Proceedings in Phys.* – 2018. – V. 197. – P. 331–372. DOI: 10.1007/978-3-319-61109-9_14.
24. Панин А.В., Шугуров А.Р., Пучкарева Л.Н. О природе шероховатости поверхности тонких диэлектрических пленок // *Физическая мезомеханика.* – 2000. – Т. 3, № 3. – С. 53.
25. Черный, А.А., Мащенко, С.В., Гончаров, В.В. Моделирование ион-атомных взаимодействий при корпускулярной бомбардировке поверхности стальных образцов // *Проблемы машиностроения.* – 2014. – Т. 17, № 4. – С. 59.
26. Рогачева Е.И., Нащекина О.Н., Ольховская С.И., Дресслхаус М.С. Размерные эффекты в тонких пленках PbSe // *Термоэлектричество.* – 2012. – Т. 1, № 4. – С. 27.
27. Douketis C., Wang Z., Haslett T. L., Moskovits M.. Fractal character of cold-deposited silver films determined by low-temperature scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51, № 16. – P. 11022. DOI: 10.1103/PhysRevB.51.11022.

28. Chen C. H., Huang H. E. Characteristics of Sputtered Al-Sc and Al-Nd Alloy Thin Films for use in Liquid Crystal Display // Mater. Trans. – 2005. – V. 46, № 6. – P. 1413. DOI: 10.2320/matertrans.46.1413.
29. J. Ebothe, P. Roca i Cabarrocas, G. Godet, B. Equer. Deposition parameters and surface topography of a-Si:H thin films obtained by the RF glow discharge process // Mater. Sci. Eng. B. – 1996. – V. 42, № 1. – P. 105. DOI: 10.1016/S0921-5107(96)01690-X.
30. Wu J., Jin P. Self-assembly of InAs quantum dots on GaAs(001) by molecular beam epitaxy // Front. Phys. – 2015. – V. 10. – P. 108101. DOI: 10.1007/s11467-014-0422-4.
31. Лифшиц В.Г. Поверхностные фазы и выращивание микроэлектронных структур на кремнии // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 2. – С. 107–114.
32. Siddheswaran R., Medlin R., Belsk P., Vavrunkov V., Ocensek J., Davidb B., Sutta P. Heterogeneous phase formation in diluted magnetic semiconducting $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}$ (CAZO) nanoparticles // RSC Adv. – 2014. – V. 4. – P. 23405. DOI: 10.1039/c4ra02973a.
33. Su K.H., Hsu W.C., Lee C.S., Hu P.J., Hsiao R.S., Chen J.F. and Chi T.W. Highly Stable Thermal Characteristics of a Novel $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.99}\text{N}_{0.01}(\text{Sb})/\text{GaAs}$ High-Electron-Mobility Transistor // Jpn. J. Appl. Phys. – 2007. – V. 46. – P. 2344.
34. Болховитянов Ю.Б., Пчеляков О.П., Чикичев С.И. Кремний-германиевые эпитаксиальные пленки: физические основы получения напряженных и полностью релаксированных гетероструктур // УФН. – 2001. – Т. 171, № 7. – С. 689–715. DOI: 10.3367/UFNr.0171.200107a.0689.
35. Galinski H., Ryll T., Elser P., Rupp J. L. M., Bieberle-Hütter A., Gauckler L. J. Agglomeration of Pt thin films on dielectric substrates // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 82. – P. 235415. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.235415.
36. Bouroushian M., Kosanovic T., Karoussos D., Spyrellis N. Electrodeposition of polycrystalline ZnTe from simple and citrate-complexed acidic aqueous

- solutions // *Electrochim. Acta.* – 2009. – V. 54, № 9. – P. 2522. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.07.028.
37. Lee H.N., Visinoiu A., Senz S., Harnagea C., Pignolet A., Hesse D., Gosele U. Structural and electrical anisotropy of (001)-, (116)-, and (103)-oriented epitaxial $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films on SrTiO_3 substrates grown by pulsed laser deposition // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 88, № 11. – P. 6658. DOI: 10.1063/1.1321776.
38. Copel M., Reuter M.C., Hoegen M.H., Tromp R.M. Influence of surfactants in Ge and Si epitaxy on Si(001) // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 42, № 18. – P. 11682.
39. Hoegen M.H., Legoues F.K., Copel M., Reuter M.C., Tromp R.M. Defect Self-Annihilation in Surfactant-Mediated Epitaxial Growth // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V. 67, № 9. – P. 1130. DOI: 10.1103/PhysRevLett.67.1130.
40. Kaxiras E. Atomic structure of surfactant monolayers and its role in epitaxial growth // *Mater. Sci. Eng. B.* – 1995. – V. 30, № 2. – P. 175. DOI: 10.1016/0921-5107(94)09012-2.
41. Gokhale A.A., Kuech T.F., Mavrikakis M. Surfactant effect of Sb on GaN growth. // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – V. 285, № 1. – P. 146. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.08.021.
42. Eaglesham D.J., Hull R. Island formation in Ge/Si epitaxy // *Mater. Sci. Eng. B.* – 1995. – V. 30, № 2. – P. 197. DOI: 10.1016/0921-5107(94)09014-9.
43. Vavilov B.C., Kiselev V.F., Mukashev B.N. Дефекты в кремнии и на его поверхности [Defects in silicon and on its surface] // Moscow: Nauka, – 1990. (in Russian).
44. Adams D.P., Parfitt L.J., Biello J.C., Yalisove S.M., Rek Z.U. Microstructure and residual stress of very thin Mo films // *Thin Solid Films* – 1995. – V. 266, № 1. – P. 52. DOI: 10.1016/0040-6090(95)00603-6.
45. Branger V., Pelosin V., Badawi K.F., Goudeau Ph. Study of the mechanical and microstructural state of platinum thin films // *Thin Solid Films.* – 1996. – V. 275, № 1. – P. 22. DOI: 10.1016/0040-6090(95)07011-7.

46. Flirm P.A. Mechanical Stress in VLSI Interconnections: Origins, Effects, Measurement, and Modeling // MRS Bulletin. – 1995. – V. 20, № 11. – P. 70. DOI: 10.1557/S0883769400045620.
47. Meyer G., Repp J., Zophel S., Braun K., Hla S.W., Folsch S., Bartels L., Moresco F., Rieder K.H. Controlled Manipulation of Atoms and Small Molecules with a Low Temperature Scanning Tunneling Microscope // Single Mol. – 2000. – V. 1, № 1. – P. 79.
48. Miyazaki M., Hirayama H. Thickness- and deposition temperature-dependent morphological change in electronic growth of ultra-thin Ag films on Si(111) substrates // Surf. Sci. – 2008. – V. 602, № 1. – P. 276. DOI: 10.1016/j.susc.2007.10.028.
49. Voigtlander B. Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth // Surf. Sci. Rept. – 2001. – V. 43, № 5. – P. 127. DOI: 10.1016/S0167-5729(01)00012-7.
50. Cleveland C.L., Landman U. Dynamics of Cluster-Surface Collisions // Science. – 1992. – V. 257, № 5068. – P. 355. DOI: 10.1126/science.257.5068.355.
51. Vandoni G., Felix C., Monot R., Buttet J., Harbich W. Mass-selected deposition of Ag₇ on Pd (100): Evidence for implantation and strong fragmentation // Chem. Phys. Lett. – 1994. – V. 229, № 1. – P. 51. DOI: 10.1016/0009-2614(94)01046-3.
52. Brechignac C., Cahuzac P., Carlier F., de Frutos M., Masson A., Mory C., Colliex C., Yoon B. Size effects in nucleation and growth processes from preformed soft-landed clusters // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 57, № 4. – P. R2084. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.R2084.
53. Jensen P. Growth of nanostructures by cluster deposition: Experiments and simple models // Rev. Mod. Phys. – 1999. – V. 71, № 5. – P. 1695. DOI: 10.1103/RevModPhys.71.1695.

54. Cheng H.P., Landman U. Controlled Deposition, Soft Landing, and Glass Formation in Nanocluster-Surface Collisions // *Science*. – 1993. – V. 260, № 5112. – P. 1304-7. DOI: 10.1126/science.260.5112.1304.
55. Bromann K., Felix C., Brune H., Harbich W., Monot R., Buttet J., Kern K. Controlled Deposition of Size-Selected Silver Nanoclusters // *Science*. – 1996. – V. 274. – P. 956. DOI: 10.1126/science.274.5289.956.
56. Judai K., Sera K., Amatsutsumi S., Yagi K., Yasuike T., Yabushita S., Nakajima A., Kaya K. A soft-landing experiment on organometallic cluster ions: infrared spectroscopy of V(benzene)₂ in Ar matrix // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 334, № 4. – P. 277. DOI: 10.1016/S0009-2614(00)01450-0.
57. Fayet P., Granzer F., Hegenbart G., Moisar E., Pischel B., Woste L. Latent-Image Generation by Deposition of Monodisperse Silver Clusters // *Phys. Rev. Lett.* – 1985. – V. 55. – P. 3002. DOI: 10.1103/PhysRevLett.55.3002.
58. Valden M., Lai X., Goodman D.W. Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties // *Science*. – 1998. – V. 281, № 5383. – P. 1647. DOI: 10.1126/science.281.5383.1647.
59. Heiz U., Sanchez A., Abbet S., Schneider W.D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Monodispersed Platinum Clusters: Each Atom Counts // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121, № 13. – P. 3214. DOI: 10.1021/ja983616l.
60. S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, W.D. Schneider, A.M. Ferrari, G. Pacchioni, N. Rosch. Acetylene Cyclotrimerization on Supported Size-Selected Pd_n Clusters (1 ≤ n ≤ 30): One Atom Is Enough! // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122, №14. – P. 3453. DOI: 10.1021/ja9922476.
61. U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, W.D. Schneider. Tuning the oxidation of carbon monoxide using nanoassembled model catalysts // *Chem. Phys.* – 2000. – V. 262, № 1. – P. 189. DOI: 10.1016/S0301-0104(00)00268-8.
62. S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, W.D. Schneider. Tuning the Selectivity of Acetylene Polymerization Atom by Atom // *J. Catal.* – 2001. – V. 198, № 1. – P. 122. DOI: 10.1006/jcat.2000.3105.

63. W. Christen, U. Even, T. Raz, R.D. Levine. Collisional energy loss in cluster surface impact: Experimental, model, and simulation studies of some relevant factors // J. Chem. Phys. – 1998. – V. 108. – P. 10262. DOI: 10.1063/1.476487.
64. W. Yamaguchi, K. Yoshimura, Y. Tai, Y. Maruyama, K. Igarashi, S. Tanemura, J. Murakami. Energy-controlled depositions of size-selected silver nanoparticles on HOPG substrates // Chem. Phys. Lett. – 1999. – V. 311, № 5. – P. 341. DOI: 10.1016/S0009-2614(99)00891-X.
65. S.J. Carroll, P.D. Nellist, R.E. Palmer, S. Hobday, R. Smith. Shallow Implantation of “Size-Selected” Ag Clusters into Graphite // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 84. – P. 2654. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.2654.
66. W. Yamaguchi, K. Yoshimura, Y. Tai, Y. Maruyama, K. Igarashi, S. Tanemura, J. Murakami. Fragmentation and ion-scattering in the low-energy collisions of small silver cluster ions ($\text{Ag } n^+ : n=1-4$) with a highly oriented pyrolytic graphite surface // J. Chem. Phys. – 2000. – V. 113. – P. 3808. DOI: 10.1063/1.1287658.
67. S.J. Carroll, S. Pratontep, M. Streun, R.E. Palmer. Pinning of size-selected Ag clusters on graphite surfaces // Chem. Phys. – 2000. – V. 113. – P. 7723. DOI: 10.1063/1.1322657.
68. W. Yamaguchi, H. Ohashi, J. Murakami. Direct observation of size-selected Ni nanoclusters soft-landed on a Si(111)-(7×7) surface // Chem. Phys. Lett. – 2002. – V. 364, № 1. – P. 1. DOI: 10.1016/S0009-2614(02)01289-7.
69. P. Kocan, I. Ostadal, P. Sobotik. Growth of silver structures on silicon surfaces observed in vivo by scanning tunneling microscopy // Surf. Sci. – 2006. – V. 600, № 18. – P. 3928. DOI: 10.1016/j.susc.2006.01.103.
70. Adamson A., Физическая химия поверхностей [Physical chemistry of surfaces] // Moscow: Mir, – 1979. (Russian translation).
71. Vitiaz' P.A., Sheleg V.K., Kaptsevich V.M. i dr. Opredelenie kraevogo ugla v kapilliarno-poristyykh materialakh // Zavodskaya laboratoriya. – 1985. – № 4. – P. 53–55.

72. Витязь П.А., Шелег В.К., Капцевич В.М. и др. Метод определения краевого угла смачивания в пористых порошковых материалах // Порошковая металлургия. – 1986. – № 4. – С. 52–55.
73. Zimon A.D. Adgezija zhidkosti i smachivanie [Fluid adhesion and wetting] // Moscow: Himija, – 1974. (Russian translation).
74. Shafrin E.G., Zisman W.A. Constructive relations in the wetting of low-energy surfaces and the theory of the retraction method of preparing monolayers // J. Phys. Chem. – 1960. – V. 65, № 5. – P. 519. DOI: 10.1021/j100834a002.
75. Ressel B., Prince K.C., Heun S., Homma Y. Wetting of Si surfaces by Au–Si liquid alloys // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93. – P. 3886. DOI:10.1063/1.1558996.
76. A.A. Stekolnikov, J. Furthmuller, F. Bechstedt. Absolute surface energies of group-IV semiconductors: Dependence on orientation and reconstruction // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65. – P. 115318. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.115318.
77. N. Eustathopoulos, N. Sobczak, A. Passerone, K. Nogi. Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature. // J. Mater. Sci. – 2005. – V. 40. – P. 2271. DOI:10.1007/s10853-005-1945-4.
78. J. Lyklema, S. Rovillard, J.D. Coninck. Electrokinetics: The Properties of the Stagnant Layer Unraveled // ACS J. of Surf. And Colloids (Langmuir). – 1998. – V. 14. – P. 5659. DOI:10.1021/la980399t.
79. Сумм Б.Д. Гистерезис смачивания // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 7. – С. 98-102.
80. N. Eustathopoulos, M.G. Drevet, B. Nicholas. Wettability at High Temperatures // Oxford: Pergamon. – 1999. – V. 3. – P. 419.
81. C. Rado, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos. Bonding and wetting in non-reactive metal/SiC systems: weak or strong interfaces? // Mater. Sci. Eng. A. – 2000. – V. 276. – № 1. – P. 195. DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00274-9.

82. P. Protsenko, O. Kozlova, R. Voytovych, N. Eustathopoulos. Dissolutive wetting of Si by molten Cu // J Mater Sci. – 2008. – V. 43, № 16. – P. 5669. DOI: 10.1007/s10853-008-2814-8.
83. A. Marmur. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be? // Langmuir. – 2003. – V. 19, № 20. – P. 8343.
84. C. Ishino, K. Okumura. Wetting transitions on textured hydrophilic surfaces // Eur. Phys. J. E. – 2008. – V. 25, № 4. – P. 415. DOI :10.1140/epje/i2007-10308-y.
85. T. Andersen, H.K. Haugen, H. Hotop. Binding Energies in Atomic Negative Ions: III // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1999. – V. 28. – P. 1511. DOI: 10.1063/1.556047.
86. Lifshic V.G. Poverhnost' tverdogo tela i poverhnostnye fazy // Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. – 1995. – № 1. – P. 99.
87. R. Schad, F. Jentzsch, M. Henzler. Conductivity changes in Ni films on Si(111) following compound formation during annealing // J. Vac. Sci. Technol., B. – 1992. – V. 10. – P. 1177. DOI: 10.1116/1.585882.
88. I. Matsuda, H.W. Yeom. Study of the quantum well states in the ultra-thin silver film on the Si surface // J. Electron. Spectrosc. Related Phenom. – 2002. – V. 126. – P. 101. DOI: 10.1016/S0368-2048(02)00145-7.
89. H. Wern, R. Courths, G. Leschik, S. Hufner. On the band structure of silver and platinum from angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARUPS) measurements // Z. Physik B - Condensed Matter. – 1985. – V. 60. – P. 293. DOI: 10.1007/BF01304449.
90. H. Erschbaumer, A.J. Freeman, C.L. Fu, R. Podloucky. Surface states, electronic structure and surface energy of the Ag(001) surface // Surf. Sci. – 1991. – V. 243. – P. 317–322. DOI: 10.1016/0039-6028(91)90369-4.
91. M. A. Müller, T. Miller, T.-C. Chiang. Determination of the bulk band structure of Ag in Ag/Cu(111) quantum-well systems // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 41. – P. 5214. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.5214.

92. E. Bauer, J. van der Merwe. Structure and growth of crystalline superlattices: From monolayer to superlattice // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 33. P. – 3657. DOI: 10.1103/PhysRevB.33.3657.
93. T. Valla, P. Pervan, M. Milun, A.B. Hayden, D.P. Woodruff. Electronic structure of silver and copper ultrathin films on V(100): Quantum-well states // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54. – P. – 11786. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11786.
94. Zangwill A. *Physics at Surfaces* // Cambridge: Cambridge University Press. – 1988.
95. Luth H. *Surface and Interfaces of Solid Materials* // Berlin: Springer. – 1995. DOI: 10.1007/978-3-662-03132-2.
96. M.H.-v. Hoegen, T. Schmidt, G. Meyer, D. Winau, K.H. Rieder. Lattice accommodation of low-index planes: Ag(111) on Si(001) // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 52. – P. 10764. DOI: 10.1103/PhysRevB.52.10764.
97. M. H.-v. Hoegen, T. Schmidt, M. Henzler, G. Meyer, D. Winau, K.H. Rieder. Epitaxial layer growth of Ag(111)-films on Si(100) // *Surf. Sci.* – 1995. – V. 331–333. – P. 575. DOI: 10.1016/0039-6028(95)00320-7.
98. J.J. Paggel, T. Miller, T.-C. Chiang. Occupied and unoccupied band structure of Ag(100) determined by photoemission from Ag quantum wells and bulk samples // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61. – P. 1804. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.1804.
99. J.J. Paggel, T. Miller, T.-C. Chiang. Quantum-Well States as Fabry-Pérot Modes in a Thin-Film Electron Interferometer // *Science.* – 1999. – V. 283, Iss. 5408. – P. 1709-1711. DOI: 10.1126/science.283.5408.1709.
100. G. Neuhold, K. Horn. Depopulation of the Ag(111) Surface State Assigned to Strain in Epitaxial Films // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V. 78. – P. 1327. DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.1327.
101. N.V. Smith. Phase analysis of image states and surface states associated with nearly-free-electron band gaps // *Phys. Rev. B.* – 1985. – V. 32. – P. 3549. DOI: 10.1103/PhysRevB.32.3549.

102. N.V. Smith, N.B. Brookes, Y. Chang, and P.D. Johnson. Quantum-well and tight-binding analyses of spin-polarized photoemission from Ag/Fe(001) overlayers // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 49. – P. 332. DOI: 10.1103/PhysRevB.49.332.
103. A.L. Wachs, A.P. Shapiro, T.C. Hsieh, and T.-C. Chiang. Observation of film states and surface-state precursors for Ag films on Si(111) // Phys. Rev. B. – 1986. – V. 33. – P. 1460. DOI: 10.1103/PhysRevB.33.1460.
104. P. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister, and A. Goldmann. Temperature dependence of Shockley-type surface energy bands on Cu(111), Ag(111) and Au(111) // Surf. Sci. – 1995. – V. 336. – P. 113–122. DOI: 10.1016/0039-6028(95)00509-9.
105. C.-S. Jiang, H.-B. Yu, X.-D. Wang, C.-K. Shih, and Ph. Ebert. Scanning tunneling spectroscopy of quantum well and surface states of thin Ag films grown on GaAs(110) // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 64. – P. 235410. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.235410.
106. F. Patthey, W.-D. Schneider. Layer-by-layer-resolved quantum-well states in ultrathin silver islands on graphite: A photoemission study // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 17560. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17560.
107. A.-B. Chen and B. Segall. Parametrization of electronic band structure using the Green's-function method: Empirical application to Cu and Ag // Phys. Rev. B. – 1975. – V. 12. – P. 600. DOI: 10.1103/PhysRevB.12.600.
108. K. Sawa, Y. Aoki, and H. Hirayama. Thickness dependence of Shockley-type surface states of Ag(111) ultrathin films on Si (111) 7×7 substrates // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 80. – P. 035428. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.035428.
109. H. Ibach. The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures // Surf. Sci. Rep. – 1997. – V. 29. – P. 195. DOI: 10.1016/S0167-5729(97)00010-1.
110. Ph. Ebert, K.-J. Chao, Q. Niu, and C.-K. Shih. Dislocations, Phason Defects, and Domain Walls in a One-Dimensional Quasiperiodic Superstructure of a

- Metallic Thin Film // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 83. – P. 3222. DOI: 10.1103/PhysRevLett.83.3222
111. Mikulík P. Beyond Quasicrystals / edited by F. Axel and D. Gratias // Springer Verlag, Berlin and Les Edition de Physique Les Ulis, – 1995. – 619 pp.
112. M. Feuerbacher, C. Metzmacher, M. Wollgarten, K. Urban, B. Baufeld, M. Bartsch, and U. Messerschmidt. Dislocations and plastic deformation of quasicrystals // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1997. – V. 226. – P. 943. DOI: 10.1016/S0921-5093(97)80097-4.
113. R. Mikulla, P. Gumbsch, and H.-R. Trebin. Dislocations in quasicrystals and their interaction with cluster-like obstacles // *Philos. Mag. Lett.* – 1998. – V. 78. – P. 369. DOI: 10.1080/095008398177760.
114. L. I. Karbivska, V. L. Karbivskii. Apatites and tetraoxide compounds // Kyiv: Akademperiodyka, “Ukrainian scientific book in a foreign language“ – 2019. – 232 p.
115. K. Onuma, A. Ito, T. Tateishi. Investigation of a growth unit of hydroxyapatite crystal from the measurements of step kinetics // *Journal of Crystal Growth.* – 1996. – V. 167, № 3-4. – P. 773-776.
116. J. Christoffersen, J. Dohrup, M. R. Christoffersen. The importance of formation of hydroxyl ions by dissociation of trapped water molecules for growth of calcium hydroxyapatite crystals // *Journal of Crystal Growth.* – 1998. – V. 186, № 1-2. – P. 275-282.
117. K. Onuma, A. Oyane, T. Kokubo, G. Treboux, N. Kanzaki, A. Ito. Nucleation of calcium phosphate on 11-mercaptopundecanoic acid self-assembled monolayer in a pseudophysiological solution // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2000. – V. 104, № 50. – P. 11950-11956.
118. R. Rodriguez-Clemente, A. Lopez-Macipe, J. Gomez-Morales, J. Torrent-Burgues, V. M. Castano. Hydroxyapatite precipitation: A case of nucleation-aggregation-agglomeration-growth mechanism // *Journal of the European Ceramic Society.* – 1998. – V. 18, № 9. – P. 1351-1356.

119. J. Christoffersen, M. R. Christoffersen, T. Johansen. Kinetics of growth and dissolution of fluorapatite // *Journal of Crystal Growth*. – 1996. – V. 163, № 3. – P. 295-303.
120. В. А. Синяев, Е. С. Шустикова, Л. В. Левченко, А. А. Седунов. Синтез и поведение при нагревании аморфного полифосфата кальция // *Неорганические материалы*. – 2001. – Т. 37, № 6. – С. 735-738.
121. M. Valletregi, M. T. Gutierrezrios, M. P. Alonso, M. I. Defrutos, S. Nicolopoulos. Hydroxyapatite particles synthesized by pyrolysis of an aerosol // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1994. – V. 112, № 1. – P. 58-64.
122. K. Kandori, A. Yasukawa, T. Ishikawa. Preparation and characterization of spherical calcium hydroxyapatite // *Chemistry of Materials*. – 1995. – V. 7, № 1. – P. 26-32.
123. M. Aizawa, T. Terado, F. S. Howell, K. Itatani. Preparation of spherical apatite particles by the homogeneous precipitation method in the presence of magnesium ions and their ion-exchange properties // *Materials Research Bulletin*. – 1999. – V. 34, № 8. – P. 1215-1225.
124. M. Aizawa, T. Hanazawa, K. Itatani, F. S. Howell, A. Kishioka. Characterization of hydroxyapatite powders prepared by ultrasonic spray-pyrolysis technique // *Journal of Materials Science*. – 1999. – V. 34, № 12. – P. 2865-2873.
125. A. Nakahira, M. Tamai, K. Sakamoto, S. Yamaguchi. Sintering and microstructure of porous hydroxyapatite // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2000. – V. 108, № 1. – P. 99-104.
126. N. Asaoka, H. Suda, M. Yoshimura. Preparation of hydroxyapatite whiskers by hydrothermal method // *Nippon Kagaku Kaishi*. – 1995. – V. 1. – P. 25-29.
127. E. Bouyer, F. Gitzhofer, M. I. Boulos. Suspension plasma spraying for hydroxyapatite powder preparation by RF plasma // *IEEE Transactions on Plasma Science*. – 1997. – V. 25, № 5. – P. 1066-1072.
128. J. Torrent-Burgues, J. Gomez-Morales, A. Lopez-Macipe, R. Rodriguez-Clemente. Continuous precipitation of hydroxyapatite from

- Ca/citrate/phosphate solutions using microwave heating // *Crystal Research and Technology*. – 1999. – V. 34, № 5-6. – P. 757-762.
129. И. В. Мелихов, В. Ф. Комаров, А. В. Северин, В. Е. Божевольнов, В. Н. Рудин. Двумерно-кристаллический гидроксипатит // *Доклады Академии наук*. – 2000. – V. 373, № 3. – P. 355-358.
130. Y. Takahara, N. Narita. EXAFS and Mössbauer studies on local atomic structure in an amorphous Fe–B–Si alloy // *Materials Science and Engineering*. – 2001. – A315. – P. 153–157. DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01203-5.
131. Y.R. Zhang, R.V. Ramanujan. Microstructural observations of the crystallization of amorphous Fe–Si–B based magnetic alloys // *Thin Solid Films*. – 2006. – V. 505. – P. 97–102. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.10.016.
132. G. Abrosimova, A. Aronin, D. Matveev, E. Pershina. Nanocrystal formation, structure and magnetic properties of Fe–Si–B amorphous alloy after deformation // *Materials Letters*. – 2013. – V. 97. – P. 15–17.
133. M. Fujikura, T. Yamada, T. Sato. High saturation magnetic induction amorphous Fe-Si-B alloys with improved thermal stability by addition of tin // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1994. – V. 133. – P. 273–275.
134. M. Fujikura, T. Yamada and T. Sato. Improvement of magnetic properties by addition of tin to amorphous Fe-Si-B alloys with high iron contents // *Materials Science and Engineering*. – 1994. – A 181-182. – P. 1351–1354.
135. Л.И. Карбовская, В.А. Артемюк, В.Л. Карбовский, А.П. Сорока. EXAFS-исследования аморфного металлического сплава на основе железа // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2017. – Т. 39, № 4. – С. 553–566.
136. В. А. Артемюк, Л. И. Карбовская, Е. Я. Кузнецова, В. Л. Карбовский. Туннельная спектроскопия и морфологические особенности поверхности аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – 2017. – Т. 15, № 2. – С. 251–260.

137. В.Х. Касияненко, В.Л. Карбовский, В.А. Артемюк, Л.И. Карбовская, С.С. Смоляк, Л.П. Ключенко, А.И. Соболев, В.Е. Лозовой, Ю.А. Лукьяненко, В.К. Носенко. Субшероховатость и морфологические особенности поверхности аморфного сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при термической обработке // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2015. – Т. 13, № 2. – С. 337–347.
138. В.Х. Касияненко, С.С. Смоляк, О.И. Слуховский, Л.И. Карбовская, В.К. Носенко, В.Л. Карбовский. Рентгеноспектральные исследования аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ // Металлофизика и новейшие технологии. – 2015. – Т. 37, № 1. – С. 37–47.
139. В.Л. Карбовский, А.Г. Ильинский, В.Х. Касияненко, О.И. Слуховский, Ю.В. Лепеева, Л.И. Карбовская, А.И. Соболев. Электронное строение аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – Т. 36, № 7. – С. 977–986.
140. Hidetaka Konno, in Materials Science and Engineering of Carbon // Chapter 8 - X-ray Photoelectron Spectroscopy. – 2016. – pp. 153-171. DOI: 10.1016/C2014-0-03769-0
141. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей // Москва: Гостехиздат, – 1957. – 518 с.
142. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований // Москва: Физматгиз, – 1959. – 386 с.
143. Боровский И.Б. Физические основы рентгеноспектральных исследований // Москва: Изд. МГУ, – 1956. – 463 с.
144. Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах // Москва: Наука, – 1966. – 247 с.
145. Немошкаленко В.В. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов // Киев: Наукова думка, – 1972. – 318 с.
146. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии // Киев: Наукова думка, – 1974. – 382 с.

147. Мазалов Л.Н., Юматов В.Д., В.В. Мурахтанов В.В. и др. Рентгеновские спектры молекул // Новосибирск: Наука, – 1977. – 336 с.
148. Хельмер Б.Ю., Шуваев Ф.Т., Шелепин О.Е. Рентгеновские и фотоэлектронные спектры кислородоорганических соединений // Ростов-н/Д.: РГУ, – 1983. – 143 с.
149. Жураковский Е.А. Электронная структура тугоплавких соединений // Киев.: Наукова думка, – 1976. – 380 с.
150. Friedman H. Copper and nickel X-ray K beta 2- and K beta 5-emission lines and K-absorption limits in Cu-Ni alloys // Phys. Rev. – 1940. – V. 58, № 5. – P. 400–406.
151. Дехтяр И. Я. Немошкаленко В.В. Электронная структура и электронные свойства переходных металлов и сплавов // Киев: Наукова думка, – 1971. – 303 с.
152. Меньшиков А.З., Немнонов С.А. Электронная структура тугоплавких соединений хрома // ФММ. – 1965. – Т. 19, № 1а. – С. 57–60.
153. Никольский А.П., Жураковский Е.А. К вопросу о механизме возникновения линии K β 5 рентгеновского спектра 3d-металлов / в Электронная структура переходных металлов и их сплавов // Киев: Ин-т металлофизики АН УССР, – 1968. – С. 38–42.
154. Никифоров И.Я., Блохин М.А. О форме K-полос рентгеновских спектров испускания переходных металлов группы железа // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1964. – Т. 28. – С. 786–789.
155. D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle. New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray—Absorption Fine Structure // Phys. Rev. Lett. – 1971. – V. 27. – P. 1204. DOI: 10.1103/PhysRevLett.27.1204.
156. L.N. Mazalov, N.V. Bausk, S.B. Erenburg, S.V. Larionov. X-ray investigation of the structure of metal chelate dithiocarbamate complexes in solution // Chin. J. Struct. Chem. – 2001. – V. 42. – P. 784.

157. A.G. McKale, W. Veal, P. Paulikas, K. Chan, S. Knapp. Improved ab initio calculations of amplitude and phase functions for extended x-ray absorption fine structure spectroscopy // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – V. 110. – P. 3763–3768. DOI: 10.1021/ja00220a008.
158. H. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. – 1964. – 136. – P. 864–871.
159. Dreizler M., da Provincia J. Density Functional Methods in Physics // New York: Plenum, – 1985.
160. Jones R.O., Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects // Rev. Mod. Phys. – 1989. – V. 61. – P. 689–746.
161. Ernzerhof M., Perdew J.P., and Burke K. Density Functionals: Where do they come from, why do they work? / in Topics in Current Chemistry, Vol. 180 / R.F. Nalewajski Ed. // Berlin: Springer, – 1996.
162. Zunger A., Freeman A.J. Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism // Phys. Rev. – 1977. – B 15. – P. 5049–5065.
163. Moruzzi V.L., Janak J.F, Williams A.R. Calculated Electronic Properties of Metals // New York: Pergamon Press, – 1978. – 188 p.
164. Görling A. Density functional theory for excited states // Phys. Rev. – 1996. – A 54. – P. 3912–3915.
165. Görling A. Proper Treatment of Symmetries and Excited States in a Computationally Tractable Kohn-Sham Method // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 85. – P. 4229–4232.
166. Born M., Oppenheimer J.R. Zur Quantentheorie der Molekeln // Ann. der Phys. – 1927. – V. 84. – P. 457–484.
167. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. – 1965. – V. 140. – P. 1133–1138.
168. Fock V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems // Z. Phys. – 1930. – V. 61. – P. 126–148.
169. Slater J.C. Note on Hartree's method // Phys. Rev. – 1930. – V. 35. – P. 210–211.

170. Mahan G.D. Many Particle Physics // New York: Plenum Publishing, – 1990. – 1032 p.
171. Ceperley D.M. Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions // Phys. Rev. – 1978. – B 18. – P. 3126–3138.
172. Ceperley D.M., Alder B.J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method // Phys. Rev. Lett. – 1980. – V. 45. – P. 566–569.
173. Perdew J.P. Zunger A. Self-interaction correction to density functional. Approximations for many electron systems // Phys. Rev. – 1981. – B 23. – P. 5048–5079.
174. Vosko S.H., Wilk L., Nussair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // J. Phys. – 1980. – V. 58. – P. 1200–1211.
175. U. von Barth., L. Hedin. Local exchange-correlation for the spin-polarized case // J. Phys. – 1972. – V. 5. – P. 1629–1642.
176. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation // Phys. Rev. – 1986. – B 33. – P. 8800–8802.
177. Perdew J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. – 1986. – B 33. – P. 8822–8824.
178. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // Phys. Rev. – 1992. – B 45. – P. 13244–13249.
179. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour // Phys. Rev. – 1988. – A 38. – P. 3098–3100.
180. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
181. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Errata: generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1997. – V. 78. – P. 1396–1396.

182. Lieb E.H., Oxford S. An improved lower bound on the indirect Coulomb energy // Int. J. Quantum Chem. – 1981. – V. 19. – P. 427–439.
183. Slater J.C. Wave Functions in a Periodic Potential // Phys. Rev. – 1937. – V. 51. – P. 846–851.
184. Slater J.C. Energy band calculations by the augmented plane wave method // Advances in Quantum Chemistry. – 1964. – V. 1. – P. 35–38.
185. Loucks T. Augmented Plane Wave Method // New York: Benjamin, – 1967. – 256 p.
186. Bross H., Bohn G., Meister G. et. al. New version of the modified augmented-plane-wave method // Phys. Rev. – 1970. – B 2. – P. 3098–3103.
187. Andersen O.K. Linear methods in band theory // Phys. Rev. – 1975. – B 12. – P. 3060–3083.
188. Koelling D.D., Arbman G.O. Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper // J. Phys. F(Metal Phys.). – 1975. – V. 5. – P. 2041–2054.
189. Kasowski R.V. Band structure of NiS as calculated using a simplified linear combination of Muffin Tin Orbitals Method // Phys. Rev. – 1973. – V. B 8. – P. 1378–1382.
190. Marcus P.M. Variational Methods in the Computation of Energy Bands // Int. J. Quantum Chem. Suppl. – 1967. – V. 1. – P. 567–588.
191. Goedecker S. Treatment of semicore states in the linearized augmented-plane-wave method and other linearized electronic-structure methods // Phys. Rev. – 1993. – V. B 47. – P. 9881–9883.
192. Yu J., Freeman A.J, Podloucky R. et. al. Origin of electric-field gradients in high-temperature superconductors: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // Phys. Rev. – 1991. – V. B 43. – P. 532–541.
193. Singh D. Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states // Phys. Rev. – 1991. – V. B 43. – P. 6388–6392.
194. Hamann D.R. Generalized norm-conserving pseudopotentials // Phys. Rev. – 1989. – V. B 40. – P. 2980–2987.

195. Troullier N., Martins J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations // *Phys. Rev.* – 1991. – Vol. B 43. – P. 1993–2006.
196. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // *Phys. Rev.* – 1994. – V. B 50. – P. 17953–17979.
197. Schlegel H.B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures // *J. Comput. Chem.* – 1982. – V. 3. – P. 214–218.
198. А.О. Романський, Л.І. Карбівська, В.Л. Карбівський, О.Я. Кузнецова, В.В. Стоніс, А.П. Сорока. Квантовомеханічні розрахунки атомної структури та електронної будови карбонатвмісних апатитів кальцію // *Наукові вісті КПІ.* – 2019. – №1. – С. 35–43. DOI: 10.20535/kpi-sn.2019.1.158692.
199. A.A. Romansky, L.I. Karbivska, V.L. Karbivskii. DFT-Study of the Carbonate-Containing Calcium Apatites Structure // *Функціональні матеріали для інноваційної енергетики (ФМІЕ-2019).* – 2019. – с. 33.
200. Nielsen O.H., Martin R.M. Stresses in semiconductors: Ab-initio calculations on Si, Ge and GaAs // *Phys. Rev.* – 1985. – B 32. – P. 3792–3805.
201. Dal Corso A., Resta R. Density-functional theory of macroscopic stress: Gradient-corrected calculations for crystalline Se // *Phys. Rev.* – 1994. – V. B 50. – P. 4327–4331.
202. Baroni S., Ghanozzi P., Testa A. Theoretical predictions of electronic materials and their properties // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 58. – P. 1861–1864.
203. Gonze X. First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm // *Phys. Rev.* – 1997. – V. B 55. – P. 10337–10354.
204. Gonze X., Lee C. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory // *Phys. Rev.* – 1997. – V. B 55. – P. 10355–10368.

205. Hamann W.X., Rabe K.M. et al. Elastic tensors, piezoelectric tensors, and force-response internal-strain tensors // *Phys. Rev.* – 2005. – V. B 71. – P. 035117–035130.
206. W.R. Lambrecht, N.E. Christensen, and P. Blochl. Electronic structure and properties of NiSi_2 and CoSi_2 in the fluorite and adamantine structures // *Phys. Rev. B.* – 1987. – V. 36, No. 5. – P. 2493.
207. V. Karbivsky, L. Karbivska, and V. Artemyuk. Silver- and Gold-Ordered Structures on Single-Crystal Silicon Surface After Thermal Deposition // *Nanoscale Res. Lett.* – 2016. – V. 11. – P. 69. DOI: 10.1186/s11671-016-1291-2.
208. В.Х. Касіяненко, В.А. Артемюк, М.Т. Когут, Л.І. Карбівська, Є.А. Бородянський, В.Л. Карбовський. Одержання та фізичні властивості моно- та багат шарових наноструктур срібла // *Металофізика та новітні технології.* – 2015. – Т. 37, № 6. – С. 763–773.
209. P. Kocán, P. Sobotík, I. Ošťádal, and M. Kotrla. Self-organized growth of Ag islands on $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ -optimization of an STM experiment by means of KMC simulations // *Surf. Sci.* – 2004. – V. 566, Part 1. – P. 216. DOI: 10.1016/j.susc.2004.06.133.
210. Zhang C., Chen G., Wang K., Yang H., Su T., Chan C.T. et al. Experimental and theoretical investigation of single Cu, Ag, and Au atoms adsorbed on $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ // *Physical Review Letters.* – 2005. – V. 94. – P. 176104.
211. Wang K., Zhang C., Loy M.M.T., Xiao X. Time-dependent tunneling spectroscopy for studying surface diffusion confined in nanostructures // *Phys Rev Lett.* – 2005. – V. 94. – P. 036103.
212. Sobotík P, Kocán P, Ošťádal I. Direct observation of Ag intercell hopping on the $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ surface // *Surface Science.* – 2003. – V. 537. – P. 442–6.
213. H. Hirayama. Growth of atomically flat ultra-thin Ag films on Si surfaces // *Surf. Sci.* – 2009. – V. 603, Iss. 10–12. – P. 1492–7.
214. A. Roy, K. Bhattacharjee, J. Ghatak, and B. N. Dev. Growth of epitaxially oriented Ag nanoislands on air-oxidized $\text{Si}(1\ 1\ 1)-(7\times 7)$ surfaces: Influence of

- short-range order on the substrate // Appl. Surf. Sci. – 2012. – V. 258, Iss. 7. – P. 2255. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.09.060.
215. J. Tersoff and F.K. LeGoues. Competing relaxation mechanisms in strained layers // Phys. Rev. Lett. – 1994. – V. 72. – P. 3570. DOI: 10.1103/PhysRevLett.72.3570.
216. S. Nakanishi, K. Umezawa, M. Yoshimura, and K. Ueda. Method for nanostructuring of Ag atoms on Ni(111) surfaces // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62. – P. 13136. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.13136.
217. G. Meyer and K.H. Rieder. Low temperature STM study on the growth of ultrathin Ag films on Si(111) 7×7 // Surf. Sci. – 1995. – V. 331, Part A. – P. 600. DOI: 10.1016/0039-6028(95)00325-8.
218. G. Pötschke, J. Schröder, C. Günther, R.Q. Hwang, and R.J. Behm. A STM investigation of the nucleation and growth of thin Cu and Au films on Ru(0001) // Surf. Sci. – 1991. – V. 251. – P. 592. DOI: 10.1016/0039-6028(91)91061-2.
219. V.L. Karbivskyy, V.V. Vishniak, and V.H. Kasiyanenko. Scanning Tunneling Microscopy of Au Nanoformations on Si (111) and Si (110) Surfaces // J. Adv. Microscopy Res. – 2011. – V. 6, No. 4. – P. 278. DOI: 10.1166/jamr.2011.1083.
220. Фокин Д.А., Божко С.И., Дубост В., Дебонтриддер Ф., Ионов А.М., Крен Т., Родичев Д. Электронный рост нанообъектов Pb на поверхностях Si // Наносистемы, Наноматериалы, Нанотехнологии. – 2011. – Т. 9, №. 2. – С. 333.
221. Л.И. Карбовская, Е.Я. Кузнецова, В.Л. Карбовский, С.С. Смоляк, В.А. Артемюк. Квантовая природа механизмов образования монослойных структур Ag на монокристаллических полупроводниковых поверхностях // Успехи физики металлов. – 2019. – Т. 20, № 1. – С. 52–74. DOI: 10.15407/ufm.20.01.001.
222. L.I. Karbivska, V.L. Karbivskii, A.A. Romansky. Determinism of the Symmetry of a Single-Crystalline Surface of Interface at Obtaining 0D- and

- 2D- Structures of Noble Metals and Indium on Silicon // Progress in Physics of Metals. – 2019. – Vol. 20, Iss. 3. – P. 508–538. DOI: 10.15407/ufm.20.03.508.
223. В.А. Артемюк, Л.І. Карбівська, О.Я. Кузнецова, В.Л. Карбівський, Л.П. Ключенко, С.С. Смоляк. Одержання та фізичні властивості моно- та багат шарових металевих наноструктур // Успіхи фізики металів. – 2017. – Т. 18, № 3. – С. 235–263.
224. Петроковець М.И., Мышкин Н.К., Чижик С.А. Некоторые статистические модели фрикционного контакта // Трение и износ. – 1997. – Т. 18. – № 2. – С. 7.
225. Горохов М.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Электрогидродинамическое диспергирование металлов с использованием электронно-лучевого нагрева. // ЖТФ. – 2008. – Т. 78, № 9. – С. 46-51.
226. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Ковалюк З.Д., Нетяга В.В., Литвин О.С. Электрические свойства гибридных структур (ферромагнитный металл)--(слоистый полупроводник) Ni/p-GaSe. // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44. – № 2. – С. 180.
227. McGovern I.T., McGiff J.F., Hughes G.L., McKinley A., Williams R.H., Norman D. Soft X-ray photoemission spectroscopy of chemical reactivity at metal-GaSe interfaces // Vacuum. – 1983. – V. 33, No. 10–12. – P. 607–612.
228. M. Eddrief, Y. Wang, V. H. Etgens, D. H. Mosca, J.-L. Maurice, J. M. George, A. Fert, and S. Bourgognou. Epitaxial growth and magnetic properties of Fe(111) films on Si(111) substrate using a GaSe(001) template // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 63, No. 2. – P. 944281. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.094428.
229. В.Х. Касияненко, В.Л. Карбовский, В.А. Артемюк, Л.И. Карбовская, С.С. Смоляк, Л.П. Ключенко, А.И. Соколов, В.Е. Лозовой, Ю.А. Лукьяненко, В.К. Носенко. Субшероховатость и морфологические особенности поверхности аморфного сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при термической обработке // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2015. – Т. 13. – С. 337.
230. В.А. Артемюк, Л.І. Карбівська, Л.П. Ключенко, В.Л. Карбівський. Синтез та властивості моно- та багат шарових плівок Ni при їх термічному

- одержанні // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2016. – Т. 14, № 3. – С. 375–385.
231. T. Osaka, T. Asahi, J. Kawaji T. Yokoshima. Development of high-performance magnetic thin film for high-density magnetic recording // *Electrochim. Acta.* – 2005. – V. 23. – P. 4576. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.10.099.
232. N.A. Skulkina, O.A. Ivanov, E.A. Stepanova, L.N. Shubina, P.A. Kuznetsov, A.K. Mazeeva. Mechanisms of the Magnetic Properties Improvement of Amorphous Soft Magnetic Fe- and Co-based Alloys as a Result of the in-air Heat Treatment // *Physics Procedia.* – 2016. – V. 82. – P. 69. DOI: 10.1016/j.phpro.2016.05.013.
233. A. Boutahar, H. Lassri, E.K. Hlil, D. Fruchart. Critical behavior and its correlation with magnetocaloric effect in amorphous $\text{Fe}_{80-x}\text{V}_x\text{B}_{12}\text{Si}_8$ ($x=8, 10$ and 13.7) alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2016. – V. 398. – P. 26. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.08.121.
234. X.C. Zhong, H.C. Tian, S.S. Wang, Z.W. Liu, Z.G. Zheng, D.C. Zeng. Thermal, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Fe}_{80-x}\text{M}_x\text{B}_{10}\text{Zr}_9\text{Cu}_1$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Ta}; x = 0, 3, 5$) amorphous alloys // *J. Alloys Compd.* – 2015. – V. 633. – P. 188. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.02.037.
235. P. Kwapulinski, Z. Stokosa, J. Rasek, G. Badura, G. Haneczok, L. Pajak, L. Lelatkó. Influence of alloying additions and annealing time on magnetic properties in amorphous alloys based on iron // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2008. – V. 320. – P. E778. DOI: 10.1016/j.jmmm.2008.04.095.
236. G. Herzer. Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets // *IEEE Trans. Magn.* – 1989. – V. 25. – P. 3327. DOI: 10.1109/20.42292.
237. N. Kobayashi, N. Kataoka, T. Shima, H. Fujimori. Effect of magnetic annealing on soft magnetic properties of Fe-Si-B-Nb-Cu multilayers // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1994. – V. 129. – P. 302. DOI: 10.1016/0304-8853(94)90123-6.

238. V.A. Blagojevic, D.M. Minic, M.V., Dragica. M. Minic. Thermally induced structural transformations and their effect on functional properties of $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$ amorphous alloy // *Mater. Chem. Phys.* – 2013. – V. 142. – P. 207.
239. T. Nagase, M. Suzuki, T. Tanaka. Formation of amorphous phase with crystalline globules in Fe–Cu–Si–B and Fe–Cu–Zr–B immiscible alloys // *J. Alloys Compd.* – 2015. – V. 619. – P. 267. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.08.229.
240. J.-F. Li, X. Liu, S.-F. Zhao, H.-Y. Ding, K.-F. Yao. Fe-based bulk amorphous alloys with iron contents as high as 82 at% // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2015. – V. 386. – P. 107–110. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.03.070.
241. E. B. Modin, E. V. Pustovalov, A. N. Fedorets, A. V. Dubinets, B. N. Grudin, V. S. Plotnikov, S. S. Grabchikov. Atomic structure and crystallization processes of amorphous (Co,Ni)–P metallic alloy // *J. Alloys Compd.* – 2015. – V. 641. – P. 139. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.04.060.
242. Z. Jia, W.C. Zhang, W.M. Wang, D. Habibi, L.C. Zhang. Amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy: An efficient and reusable photo-enhanced Fenton-like catalyst in degradation of cibacron brilliant red 3B-A dye under UV–vis light // *Appl. Catal., B.* – 2016. – V. 192. – P. 46. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.03.048.
243. M. Ghafari, G. Peng, D. Wang, Y. Imai, S. Kamali. Occurrence of two amorphous phases in an $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20}$ alloy // *Mater. Lett.* – 2016. – V. 164. – P. 535. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.10.098.
244. I. Kaban, S. Gruner, W. Hoyer, A. Il'inskii, A. Shpak. Effect of temperature on the structure of liquid $\text{In}_{20}\text{Sn}_{80}$ // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2007. – V. 353. – P. 1979. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.02.024.
245. J. Madej, Z. Stoklosa, A. Chrobak, P. Kwapulinski, J. Rasek, G. Haneczok. Magnetic properties of $\text{Fe}_{76}\text{X}_2\text{Si}_8\text{B}_{14}$ (X=Al, Cr, Mo) amorphous alloys. // *Arch. Mater. Sci. Eng.* – 2008. – V. 34 (1). – P. 9–13.

246. S. R. Nagel, J Tauc. Nearly-Free-Electron Approach to the Theory of Metallic Glass Alloys // Phys. Rev. Lett. – 1975. – V. 35. – P. 38. DOI: 10.1103/PhysRevLett.35.380.
247. I.B. Kekalo, B.A.Samarin. Physical Metallurgy of Precision Alloys. Alloys with Special Magnetic Properties // Moscow: Metallurgiya, – 1989.
248. I.A. Kuznetsov, G.A. Dorogina, E.S. Gorkunov. Physicomechanical properties and structure of the powder materials of the Fe-Si system // Phys. Metals Metallogr. – 2006. – V. 101. – P. 247.
249. I.B. Kekalo, V.P. Menushenkov, Rapidly hardened system hard-magnetic materials Nd-Fe-B // Moscow: MISiS, – 1989.
250. I.B. Kekalo, V.J. Vvedenski, G.A. Nuzhdin. The microcrystalline soft magnetic materials // Moscow: MISiS, – 1999.
251. I. B. Kekalo, Amorphous magnetic materials. Part I // Moscow: MISiS, – 2001.
252. I. B. Kekalo, Amorphous magnetic materials. Part II // Moscow: MISiS, – 2002.
253. I.B. Kekalo, O.B. Basargin, V.Y. Tsvetkov. Dilatometric analysis of structural relaxation in amorphous alloys // Phys. Met. Metallogr. – 1984. – V. 57. – P. 967.
254. R. Ugo. The Contribution of Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis to the Understanding of Surface Reactions // Catalysis Rev. – 1975. – V. 11. – P. 225. DOI: 10.1080/01614947508079986.
255. N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy // Japan: Jeol, – 1991.
256. V.T. Cherepin, Secondary Ion Mass Spectroscopy of Solid Surfaces // Utrecht: VNU Science Press, – 1987.
257. C. Johansson, J. Headman, A. Berndtsson. Calibration of electron spectra // J. Electron Spectrosc. – 1973. – V. 2. – P. 295.
258. J.H. Scofield. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 1976. – V. 8. – P. 129.

259. D.A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // *Phys. Rev. B.* – 1972. – V. 5. – P. 4709. DOI: 10.1103/PhysRevB.5.4709.
260. Z. M Stadnik, G Stroink. Electronic structure and magnetism of transition metal-metalloid glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1988. – V. 99. – P. 233. DOI: 10.1016/0022-3093(88)90433-4.
261. G.K. Werthelin, P.H Cltrli. Photoemission in Solids I / *Topics in Applied Physics* // Berlin: Springer, – 1978.
262. M. Matsuura, T. Nomoto, F. Itoh, K. Suzuki. XPS study of the valence band spectrum of amorphous Fe-B alloys // *Solid State Communications.* – 1980. – V. 33. – P. 895-897.
263. O'Handly R.C. Physics of ferromagnetic amorphous alloys // *J.Appl.Phys.* – 1987. – V. 62. – P. R15. DOI: 10.1063/1.339065.
264. V. G. Aleshin. T. T. Serebryakova, A. I. Kharlamov. Ladungszustand von Bor in Boriden der Übergangsmetalle // *Phys. Status Solidi B.* – 1977. – V. 83. – P. 537.
265. S. Falh, P. Lamparter, S. Steeb. X-Ray Emission and Absorption Spectroscopy with Binary Amorphous Alloys from the B-Co-, B-Ni-, Co-P-, Co-Ti-, Cu-Mg-, Cu-Ti-, Mg-Zn-, Ni-P-, and Ni-Ti-Systems // *Z. Naturforsch.* – 1984. – V. 39, Iss. 12. – P. 1175–83. DOI: 10.1515/zna-1984-1205.
266. M.A. Gibson. Crystallization of metallic glasses / PhD thesis // University of Wollongong. – 1988. – 414 p.
267. V.F.J. Loo, V.J.A. Beek. Reactions and phase relations in the systems Fe-Ni-B and Fe-Co-B // *Z. Metallk.* – 1989. – V. 80(4). – P. 245-250.
268. E. Majkova, P. Duhay. XPS study of Co-Fe-B metallic glasses // *Phys. Status Solidi B.* – 1988. – V. 146. – P. K17.
269. L. J. Joyner, O. Johnson, D. M Hercules. A study of the iron borides. 1. Electron spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – V. 6. – P. 1910.

270. K. Tanaka, M. Yoshino, K. Suzuki. Soft X-Ray Emission Study of Chemical Bonding in Fe-and Ni-Metalloid Alloy Glasses // J. Phys. Soc. Jpn. – 1982. – V. 12. – P. 3882.
271. D.J. Joyner, R.F. Willis. Photoelectron spectroscopy of the iron borides Structure, bonding and magnetic behaviour // Phil. Mag. A. – 1981. – V. 3. – P. 815.
272. L. Guangwei, W. Dingsheng. The self-consistent electronic structure of the interstitial compounds Fe_2B and FeB // J. Phys.: Condens. Matter. – 1989. – V. 1. – P. 1799.
273. H. Yasuda, H. Nakayama, H. Fujita. Electronic Structures Localized at the Boron Atom in Amorphous Fe-B and Fe-BP Alloys // Jap. Y. of Appl. Phys. – 1989. – V. 11. – P. 2234.
274. T. Fujiwara. Electronic structure in amorphous Fe, $\text{Fe}_x\text{P}_{1-x}$ and $\text{Fe}_x\text{Bi}_{1-x}$ // J. Phys. F.: Met. Phys. – 1982. – V. 2. – P. 661.
275. T. Fujiwara. Electronic structure calculations for amorphous alloys // J. Non-Cryst. Solids. – 1984. – V. 61–62, Part 2. – P. 1039–1048. DOI: 10.1016/0022-3093(84)90679-3.
276. В. А. Артемюк, Л. И. Карбовская, Е. Я. Кузнецова, В. Л. Карбовский. Туннельная спектроскопия и морфологические особенности поверхности аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2017. – Т. 15, № 2. – С. 251–260.
277. В.Х. Касияненко, В.Л. Карбовский, В.А. Артемюк, Л.И. Карбовская, С.С. Смоляк, Л.П. Ключенко, А.И. Соболев, В.Е. Лозовой, Ю.А. Лукьяненко, В.К. Носенко. Субшероховатость и морфологические особенности поверхности аморфного сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при термической обработке // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2015. – Т. 13, № 2. – С. 337–347.
278. В.Х. Касияненко, С.С. Смоляк, О.И. Слуховский, Л.И. Карбовская, В.К. Носенко, В.Л. Карбовский. Рентгеноспектральные исследования

- аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ // Металлофизика и новейшие технологии. – 2015. – Т. 37, № 1. – С. 37–47.
279. В. Л. Карбовский, А. Г. Ильинский, В. Х. Касияненко, О. И. Слуховский, Ю. В. Лепеева, Л. И. Карбовская, А. И. Соболев. Электронное строение аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – Т. 36, No. 7. – С. 977.
280. A. Hirataa, Y. Hirotsua, K. Amiyab et al. Nanocrystallization of complex Fe_{23}B_6 -type structure in glassy Fe–Co–B–Si–Nb alloy // Intermetallics. – 2008. – V. 16, No. 4. – P. 491.
281. T. Kulik. Nanocrystallization of metallic glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – V. 287, No. 1–3. – P. 145.
282. A. Gupta, S. N. Kane, N. Bhagat, and T. Kulik. Effect of Cu, Nb and Ta addition on the structural and magnetic properties of amorphous Fe–Si–B alloys // J. Magn. Magn. Mater. – 2003. – V. 254–255. – P. 492.
283. Y. R. Zhang and R. V. Ramanujan. The effect of niobium alloying additions on the crystallization of a Fe–Si–B–Nb alloy // J. Alloys Compd. – 2005. – V. 403, No. 1–2. – P. 197.
284. T. Kulik. The influence of copper, niobium and tantalum additions on the crystallization of Fe–Si–B-based glasses // Mater. Sci. Eng. A, 159, No. 1: 95 (1992).
285. P. Duhai, P. Svac, M. Durcekova, G. Vlasak. Crystallization kinetics of $\text{Co}_{80-x}\text{Fe}_x\text{B}_{20}$ amorphous alloys // Mater. Sci. Eng. – 1988. – V. 97. – P. 337.
286. В. Л. Карбовский, А. П. Шпак. Апатиты и апатитоподобные соединения. Электронная структура и свойства // К.: Наукова думка, – 2010. – 382 с.
287. Dorozhkin S. V., Epple M. Die biologische und medizinische Bedeutung von Calciumphosphaten // Angew. Chem. – 2002. – V. 114. – P. 3260–3277.
288. Dorozhkin S. V. Nanodimensional and nanocrystalline apatites and other calcium orthophosphates in biomedical engineering, biology and medicine // Materials. – 2009. – V. 4. – P. 1975–2045.

289. Dorozhkin S. V. Nanosized and nanocrystalline calcium orthophosphates // *Acta Biomaterialia*. – 2010. – V. 3. – P. 715–749.
290. Н. А. Курган, Л. И. Карбовская, В. Л. Карбовский, С. С. Смоляк. Закономерности формирования электронной структуры нанодисперсных апатитов кальция различной генеалогии // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – 2018. – Т. 16, № 4. – P. 681–692.
291. L. I. Karbovskaya, V. L. Karbivskyu, N. A. Kurgan, A. A. Romansky, E. Ya. Kuznetcova, A.P. Soroka. Quantum nature of stability mechanisms of calcium apatite structure // *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. – 2019. – Vol. 17, Iss. 2. – P. 321–341.
292. Н.А. Курган, Л.И. Карбовская, В.Л. Карбовский. Замещение ионов кальция ионами 3d-металлов и Mg в структуре апатита // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2017. – Т. 39, № 12. – С. 1693–1706.
293. В.Х. Касияненко, В.Л. Карбовский, Н.А. Курган, Л.И. Карбовская, Е.И. Гетьман. Электронная структура ванадийсодержащих апатитоподобных соединений кальция, изоморфно модифицированных щелочными и редкоземельными металлами // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2015. – Т. 37, № 8. – С. 1077–1087.
294. L. I. Karbivska, S. S. Smolyak, V. L. Karbivskyu, D. A. Savchenko, A. O. Romansky, E. A. Pashchenko, and P. O. Teselko. Nanocomposite Based on Calcium Hydroxyapatite and Ultrafine Graphite // *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. – 2019. – Vol. 17, Iss. 3. – P. 453–464.
295. Sadat-Shojai M., Atai M., Nodehi A., Khanlar L. N. Hydroxyapatite nanorods as novel fillers for improving the properties of dental adhesives: synthesis and application // *Dent Mater*. – 2010. – V. 26. – P. 471-482.
296. Vallet-Regi M., Gonzalez-Calbet J. M. Calcium phosphates as substitution of bone tissues // *Prog. Solid State Chem*. – 2004. – V. 32. – P. 1-31.
297. Peng J., Song Y., Yuan P. et al. The remediation of heavy metals contaminated sediment // *J. of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 161. – P. 633–640.

298. Vermeul V. R., Szecsody J. E., Fritz B. G. et al. An injectable apatite permeable reactive barrier for in situ ^{90}Sr immobilization // J. Groundwater Monitoring & Remediation. – 2014. – V. 34, No. 2. – P. 28–41.
299. Krylova E. A., Ivanov A. A., Krylov S. E. et al. Hydroxyapatite-alginate structure as living cells supporting system // Minerva Biotechnologica. – 2006. – V.18. No. 1. – P. 17-22.
300. Ono I., Yamashita T., Jin H.-Y. et al. Combination of porous hydroxyapatite and cationic liposomes as a vector for BMP-2 gene therapy // Biomaterials. – 2004. – Vol. 25, No 19. – P. 4709-4718.
301. Duan Y. R., Zhang Z. R., Huang Y. et al. Preparation of Nano-Hap as Vector for targeting delivery system // Key Engineering Materials. – 2004. – Vol. 254-256. – P. 887-890.
302. Sutter B., Wasowicz T., Howard T. et al. Characterization of iron, manganese, and copper synthetic hydroxyapatites by electron paramagnetic resonance spectroscopy // J. Soil Sci. Soc. Am. – 2002. – V. 66, No 4. – P. 1359-1366.
303. Загородний Ю. А., Карбовский В. Л., Шпак А. П. Электронная структура гидроксилapatита бария - $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ // Доповіді НАН України. – 2009. – №1. – С. 80-85.
304. Карбовский В. Л., Сорока А. П., Шпак А. П. и др. Квантовомеханические расчеты электронного строения и атомной архитектуры апатитов кальция и кадмия // Доповіді НАН України. – 2010. – № 7. – С. 82-86.
305. Karbivskyi V. L., Smolyak S. S., Shpak A. P. et al. Electronic structure of triple tetrahedral structures on the calcium hydroxyapatite basis // J. Functional Materials. – 2010. – V. 17, № 2. – P. 151-157.
306. Карбовский В. Л., Загородний Ю. А., Смоляк С. С., Касияненко В. Х. Электронное строение гидроксопироморфита - $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ // Металлофизика и новейшие технологии. – 2010. – Т. 31, № 12. – С. 1731-1737.

307. Карбовский В. Л., Смоляк С. С., Загородний Ю. А., Шпак А. П. Дизайн атомной структуры и электронного строения тройных тетраэдрических структур на основе апатита кальция // Доповіді НАН України. – 2010. – №4. – С. 73–81.
308. Shpak A. P., Karbovskii V. L., Kurgan N. A. Peculiarities of the electronic structure of calcium and strontium apatites // J. Elec. Spec. and Related Phenomena. – 2007. – No 156-158. – P. 457-462.
309. Soroka A. P., Karbovskiy V. L., Kasiyanenko V. H. Electronic structure of calcium and cadmium apatites // J. Functional Materials. – 2010. – V. 17, No 3. – P. 347–354.
310. Карбовский В. Л., Сорока А. П., Касияненко В. Х., Шпак А. П. Квантовомеханические расчеты электронной структуры ванадатных апатитов кальция и кадмия // Доповіді НАН України. – 2011. – №4. – С. 80-88.
311. Карбовский В. Л., Сорока А. П., Касияненко В. Х., Шпак А. П. Электронно-энергетический ландшафт валентных электронов арсенатных апатитов кальция и кадмия // Доповіді НАН України. – 2011. – №5. – С. 99-107.
312. Карбівський В. Л., Касіяненко В. Х., Сорока А. П. Діелектричні властивості апатитів кальцію і кадмію, розраховані з перших принципів // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2011. – Т. 9, № 2. – С. 409-418.
313. Карбовский В. Л., Касияненко В. Х., Сорока А. П. Упругие и пьезоэлектрические свойства кальциевых и кадмиевых апатитных соединений // Металлофизика и новейшие технологии // 2011. – Т. 33, № 7. – С. 951-958.
314. Карбівський В. Л., Касіяненко В. Х., Сорока А. П. Структура фононных спектрів апатитів кальцію та кадмію // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2011. – Т. 9, № 3. – С. 523-533.

315. Карбовский В. Л., Касияненко В. Х., Сорока А. П. Атомная структура апатитов кальция и кадмия, рассчитанная из первых принципов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2013. – Т. 11, № 1. – С. 39–56.
316. Карбовский В. Л., Сорока А. П. Атомная архитектура ванадатных и арсенатных апатитов кальция и кадмия // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2014. – Т. 12, № 1. – С. 91-103.
317. Сорока А. П., Касияненко В. Х., Карбовский В. Л. Особенности электронной структуры фосфатных и ванадатных апатитов кальция и кадмия // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2015. – Т. 13, №1. – С. 135-146.
318. Soroka A. P., Karbivskyi V. L., Kasyanenko V. Kh. First-principles study of electronic, atomic, structures, phonon spectra and dielectric properties of calcium and cadmium apatites // Functional materials. – 2015. – V. 22, No 1. – P. 79-92.
319. Касьяненко В. Х., Карбовский В. Л., Курган Н. А. и др. Электронная структура ванадийсодержащих апатитоподобных соединений кальция, изоморфно-модифицированных щелочными и редкоземельными металлами // Металлофизика и новейшие технологии. – 2015. – Т. 37, №8. – С. 1077-1087.
320. Boujral F. Z., Hlil E. K., Cherkaoui R. Study of apatite behaviour in the presence of the radionuclides U and Rn and local modification of their crystalline and electronic structure // Radiation Physics and Chemistry. – 2004. – V. 69. – P. 1-6.
321. Fuller C. C., Bargar J. R., Davis J. A., Piana M. J. Mechanisms of uranium interactions with hydroxyapatite: implications for groundwater remediation // Environ Sci. Technol. – 2002. – V. 36, No. 2. – P. 158-165.
322. Карбовский В. Л., Вахней А. Г., Диденко Р. В. и др. Электронное строение гидроксоапатита кальция, изоморфно-модифицированного

- ураном // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2003. – Т. 25, № 11. – С. 1431-1437.
323. Popa K. Sorption of uranium on lead hydroxyapatite // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2013. – V. 298, No 3. – P. 1527-1532.
324. Karbivskyi V. L., Shpak A. P., Kurgan N. A. et al. Investigation of vibration anharmonicity in the crystal lattice of the mixed composition apatites // *J. Functional Materials*. – 2011. – V. 18, No 2. – P. 195-199.
325. Карбовский В. Л., Загородний Ю. А., Касияненко В. Х. и др. Энергетический ландшафт валентных электронов апатитов природного происхождения // *Наносистемы наноматериалы, нанотехнологии*. – 2009. – Т. 7, №4. – С. 999–1010.
326. Sadat-Shojai M., Khorasani M., Dinpanah-Khoshdargi E. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures // *Acta Biomaterialia*. – 2013. – V. 9. – P. 7591–7621.
327. Sánchez-Salcedo S., Nieto A., Vallet-Regí M. Hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate/agarose macroporous scaffolds for bone tissue engineering // *Chemical engineering journal*. – 2008. – V. 137, No 1. – P. 62 – 71.
328. Puértolas J. A., Vadillo J. L., Sánchez-Salcedo S. et al. Compression behaviour of biphasic calcium phosphate and biphasic calcium phosphate–agarose scaffolds for bone regeneration // *Acta biomaterialia*. – 2011. – V. 7, No 2. – P. 841–847.
329. Mobini S., Solati-Hashjin M., Peirovi H., Osman N. Bioactivity and biocompatibility studies on silk-based scaffold for bone tissue engineering // *J. Med. Biol. Eng.* – 2013. – V. 33, No 2. – P. 207–214.
330. Курган Н. А. Электронная структура и морфология нанодисперсных порошков гидроксиапатита кальция // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – 2014. – Т. 12, № 1. – С. 105–112.
331. Kurgan N. A., Karbivskyi V. L., Kasyanenko V. Kh. Morphology and electronic structure of nanoscale powders of calcium hydroxyapatite //

- Nanoscale Research Letters. – 2015. – V. 10, No 41. – DOI:10.1186/s11671-015-0770-1.
332. Karbivskyi V. L., Kurgan N. A., Dubok V. A. et al. Morphology and spectral behavior of gas detonation deposited hydroxyapatite nanocrystalline coatings // Functional Materials. – 2012. – V. 19, No 3. – P. 297-303.
333. Карбовский В. Л., Шпак А. П., Курган Н. А. Получение функциональных бионаноматериалов на основе апатита кальция с использованием биогенного источника кальция // «Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине / Редкол. А.Г. Наумовец; НАН Украины. – К.: Академперіодика, 2014. – 768 с. – сс. 605–609.
334. Карбовский В. Л., Шпилевский Э. М., Курган Н. А. Электронное строение гидроксоапатита кальция, модифицированного углеродными наноматериалами // Углеродные наночастицы в конденсированных средах. Сборник научных статей. – Минск: Издательский центр ИТМО НАН Беларуси, – 2013. – С.177–182.
335. Karbivskyi V. L., Kurgan N. A., Litovchenko A. S. et al. Adsorption properties of nano-dispersed apatites // J. Materials Science and Engineering. – 2009. – V. 3, No 12. – P. 52–56.
336. F.-F. Chen, Y.-J. Zhu, Z.-C. Xiong, L.-Y. Dong, F. Chen, B.-Q. Lu. and R.-L. Yang. Hydroxyapatite Nanowire-Based All-Weather Flexible Electrically Conductive Paper with Superhydrophobic and Flame-Retardant Properties // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – V. 9 (45). – P. 39534–39548. DOI: 10.1021/acsami.7b09484.
337. I. Tabiai, K. Chizari, V. Hughes, T. Daniel. 3D printable conductive nanocomposites of PLA and multi-walled carbon nanotubes // École Polytechnique Montréal. – 2016. – Technical Report No.: 11.2. DOI: 10.13140/RG.2.2.17004.16007.

338. S. Takeda, A. Khosla, M. Sugimoto, H. Furukawa and S.K. Sukumaran
Electrically Conductive Polymer Nanocomposites for 3D Printing // 236th
ECS Meeting. – Atlanta, GA. – October 13-17, 2019.
339. A. Khosla, B.L. Gray. Preparation, characterization and micromolding of
multi-walled carbon nanotube polydimethylsiloxane conducting
nanocomposite polymer // Materials Letters. – 2009. – V. 63. – P. 1203–1206.
DOI: 10.1016/j.matlet.2009.02.043.
340. A. Khosla, B.L. Gray. Preparation, micro-patterning and electrical
characterization of functionalized carbon-nanotube polydimethylsiloxane
nanocomposite polymer // Macromol. Symp. – 2010. – V. 297. – P. 210–218.
DOI:10.1002/masy.200900165.
341. A. Khosla. Nanoparticle-doped electrically-conducting polymers for flexible
nano-micro systems // The Electrochemical Society Interface. – 2012. – V. 21.
– P. 67–20. DOI: 10.1149/2.F04123-4if.
342. A. Shahini, M. Yazdimamaghani, K.J. Walker, M.A. Eastman, H. Hatami-
Marbini, B.J. Smith, J.L. Ricci, S.V. Madihally, D. Vashae, L. Tayebi. 3D
conductive nanocomposite scaffold for bone tissue engineering // International
Journal of Nanomedicine. – 2014. – V. 9. – P. 167–181. DOI:
10.2147/IJN.S54668.
343. S. Constanda, M.S. Stan, C.S. Ciobanu, M. Motelica-Heino, R. Guégan, K.
Lafdi, A. Dinischiotu, D. Predoi. Carbon Nanotubes-Hydroxyapatite
Nanocomposites for an Improved Osteoblast Cell Response // Journal of
Nanomaterials. – 2016. – V. 2016. – P. 1–10. – Article ID 3941501. DOI:
10.1155/2016/3941501.
344. R. Rajesh, H. Ayyamperumal, S. Natarajan, D. Ravichandran. Review on
hydroxyapatite-carbon nanotube composites and some of their applications //
International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. – 2012. – V.
4. – P. 23-27.

*

*

*

Вважаю своїм приємним обов'язком висловити щиру подяку всім співробітникам відділу фізики наноструктур Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України за допомогу у проведенні фізичного експерименту, постійну увагу та цінні критичні зауваження. Також висловлюю щиру подяку докт. хім. наук, професору С.А. Неділько - за допомогу в синтезі зразків апатитів; канд. фіз.-мат. наук А.П.Сороці - за допомогу в проведенні досліджень; канд. фіз.-мат. наук, стар. наук. співр. Н.А.Курган – за допомогу в оформленні дисертаційної роботи; докт. фіз.-мат. наук, професору В.Л. Карбівському - за цінні зауваження, висловлені в процесі роботи над оформленням дисертації.