

УДК 539:231:538, 975-022, 532:546, 3-31:004.032.26

КП

№ держреєстрації 0116U002620

Інв. №

Міністерство освіти і науки України  
Сумський державний університет  
(СумДУ)  
40007, г. Суми, ул. Римського-Корсакова, 2;  
тел. (0542) 33-41-08 факс (0542) 33-40-49

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи,  
д.ф.-м.н., професор

\_\_\_\_\_ А. М. Черноус

ЗВІТ  
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ  
**«Механізми формування універсальних сенсорів на основі анізотропних  
гетеропереходів ZnO/Cu<sub>2</sub>O(CuO) у вигляді наносистем типу  
нейронні мережі»**

(Проміжний)

Начальник НДЧ  
канд. фіз.-мат. наук, снс

Д.І. Курбатов

Керівник НДР  
докт. техн. наук, проф.

В.І. Перекрестов

Суми-2016

Рукопис закінчено 15 грудня 2016 р.  
Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ,  
протокол №4 от 23.12.2016

**СПИСОК АВТОРІВ**

Головний науковий співробітник, д.т.н.	(2016.12.15)	В.И. Перекрестов (розділ. 1 і 2)
Молодший науковий співробітник, к.ф.-м.н.	(2016.12.15)	В.М. Латишев (розділ 2.1 і 2.2)
Доцент, к.ф.-м.н.	(2016.12.15)	Ю.О. Солдатенко (розділ 1)
Старший викладач, к.ф.-м.н.	(2016.12.15)	Г.С. Корнющенко (розділ 2.3, 2.4, 2.5)
Студент	(2016.12.15)	О.В. Бездідько (розділ 1)

## РЕФЕРАТ

Звіт: 65 с., 24 рисунки, 1 таблиця, 128 посилань.

Об'єкт дослідження: процеси формування тривимірних мереж з Cu та Zn, в яких відсутня перколяція, як по мідній, так і по цинковій складових.

Предмет дослідження: механізми та закономірності структуроутворення на діелектричних підкладках наносистем цинку з доперколяційною товщиною та з середніми діаметрами нановолокон, що не перевищують  $80 \div 120$  нм.

Конкретна фундаментальна задача в рамках загальної проблеми, яка була вирішена при виконанні проекту полягала у встановленні взаємозалежності між структурно-морфологічними характеристиками конденсатів цинку та міді, з одного боку, і такими технологічними параметрами, як потужність розряду в накопичувальній системі плазма-конденсат і тиск робочого газу, з іншого боку.

Проведено дослідження структури і фазового складу конденсатів за допомогою растрової і просвітлювальної електронної мікроскопії, на підставі яких були встановлені оптимальні технологічні параметри формування наносистем Zn/Cu. При цьому були проведені детальні дослідження етапу нукліації конденсатів міді і цинку. Відсутність перколяції, як по мідні так і цинковій складових визначалася при вивченні провідності через ці складові. При цьому встановлені три варіанта зародження конденсатів цинку. Перший з них реалізується при використанні накопичувальної системи плазма-конденсат і температурі ростової поверхні  $280$  °C. В цьому випадку формується надтонка суцільна плівка цинку. В області більш низьких температур ростової поверхні ( $180 \div 250$  °C) на початковому етапі відбувається формування пов'язаних між собою нанониток, а при подальшому зниженні температури формується суцільна полікристалічна плівка. Використовуючи енергодисперсійний рентгенівський аналіз було встановлено, що надпоруваті наносистеми цинку та міді мають в своєму складі незначну кількість домішок у вигляді кисню.

НАНОСИСТЕМИ, ЦИНК, МІДЬ, НАКОПИЧУВАЛЬНА СИСТЕМА ПЛАЗМА-КОНДЕНСАТ, КРИТИЧНЕ ПЕРЕСИЧЕННЯ, ПЕРКОЛЯЦІЯ, ФАЗОВИЙ СКЛАД, ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	.5
1 ОТРИМАННЯ НАНОСИСТЕМ Zn, ZnO, CuO ТА ВИКОРИСТАННЯ ГЕТЕРОПЕРЕХОДУ ZnO/CuO (літературний огляд).....	.6
1.1 Спосіб отримання наносистем Zn методом газотранспортного термічного випаровування.....	.6
1.2 Електрохімічне осадження наносистем Zn .....	.8
1.3 Отримання наносистем Zn при магнетронному розпиленні.....	.9
1.4 Способи отримання наносистем ZnO методом спреї – піроліз.....	11
1.5 Методи гідротермального синтезу ZnO, а також гетероструктури ZnO/CuO.....	14
1.6 Використання наноструктур на основі гетеропереходу ZnO/CuO у якості високочутливих сенсорів.....	17
2 ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ МЕТАЛЕВИХ КОНДЕНСАТІВ У ВИГЛЯДІ МЕРЕЖ.....	23
2.1 Методика отримання наносистем цинку.....	24
2.2 Технологічні умови отримання конденсатів цинку з доперколяційною товщиною. Їх структурно-морфологічні характеристики та фазовий і елементний склад.....	28
2.3 Закономірності формування наносистем міді (літературний огляд)...	35
2.4 Методика отримання наносистем міді.....	39
2.4.1 Реагенти.....	39
2.4.2 Установка для отримання конденсатів.....	40
2.4.3 Методи дослідження конденсатів.....	41
2.5 Структурно-морфологічні характеристики, а також фазовий та елементний склад наносистем міді.....	42
ВИСНОВКИ.....	50
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	53

## ВСТУП

Останнім часом все більшого використання набувають матеріали на основі нанорозмірних структур оксидів металів. Серед них найбільш розповсюджені ZnO, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO та ін.. [1]. Головним чином вони знаходять своє застосування у якості активних шарів сонячних елементів (фотовольтаїчні елементи) та високочутливих сенсорів у фізико - хімічних дослідженнях. Велика кількість робіт присвячена ZnO, який вже протягом десятиліть використовується у якості матеріалів для газових сенсорів. Найбільш важливим завданням у формуванні тривимірних мікро- та наноструктур металів є можливість контролювати розмір структурних частин і морфологію конденсатів.

При виконанні проекту заплановано вивчити механізми формування універсальних сенсорів на основі наносистем типу нейронні мережі, що складаються з гетеропереходів ZnO/CuO(Cu<sub>2</sub>O). Перший етап формування мереж базується на послідовній конденсації парів Zn і Cu з використанням запатентованих нами накопичувальних систем плазма-конденсат (НСПК). Особливістю роботи НСПК є самоорганізація близьких до термодинамічної рівноваги умов формування конденсатів з високою відтворюваністю їх структурно-морфологічних характеристик у вигляді з'єднаних між собою нанодротів Zn і Cu з прошарками Zn в Cu і навпаки. Після окислення тривимірних металевих сіток за спеціальною методикою будуть створені мережі з гетеропереходів ZnO/CuO(Cu<sub>2</sub>O), в яких на локальному рівні можна змінювати провідність при дії видимого спектру світла на CuO(Cu<sub>2</sub>O), що, згідно літературним, даними може підвищити селективність сенсорів.

# 1 ОТРИМАННЯ НАНОСИСТЕМ Zn, ZnO, CuO ТА ВИКОРИСТАННЯ ГЕТЕРОПЕРЕХОДУ ZnO/CuO (літературний огляд)

## 1.1 Спосіб отримання наносистем Zn методом газотранспортного термічного випаровування

Для отримання структур цинку часто використовується метод термічного випаровування [2-9]. Причому найбільш поширені методи газотранспортного термічного випаровування [3-9], в яких речовина, що випаровується переноситься в зону осадження спрямованим потоком газу-носія. Така модифікація класичного методу дозволяє більш гнучко управляти значенням пересичення конденсованої речовини в області підкладки за допомогою зміни швидкості протікання газу-носія і / або введенням додаткових реакційних газів.

У якості прекурсорів для осадження може бути використаний як чистий цинк [2,3,6] так і продукти, що його містять, які після випаровування в процесі хімічних реакцій виділяють чистий цинк [4,5,7].

В роботі [5] було проведено дослідження росту цинкових структур в залежності від швидкості потоку газу-носія - чистого N<sub>2</sub>. З'ясувалося, що при максимальному потоці формуються найбільш тонкі нанодропи з приблизно однаковим діаметром ~50 нм (рис. 1.1 а). При зменшенні потоку N<sub>2</sub> розкид по товщині нанониток збільшується, починають з'являтися більш товсті нитки до 100 нм в діаметрі.

Морфологічна різноманітність отриманих цинкових структур вказує на різні механізми їх формування. Автори роботи [5] припускають, що вплив швидкості потоку азоту на морфологію зразків відбувається за допомогою впливу цієї швидкості на значення пересичення парів цинку в області осадження. При збільшенні потоку азоту відбувається зменшення пересичення парів цинку, що призводить до формування більш тонких ниток.

Перехід від зростання цинкових нанониток до зростання мікрочастинок спостерігався і в роботі [3]. Хоча тут зміна умов конденсації відбувається не за

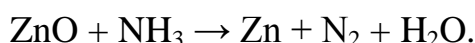
рахунок зміни швидкості газу-носія як в роботі [5], а за рахунок зміни температури підкладки і складу газової суміші. Так в чистий  $N_2$  додавали аміак з невеликою кількістю води в співвідношенні  $H_2O:NH_3 = 1:20$ . При незмінному потоці суміші газів 20 кубічних сантиметрів за хвилину була досліджена морфологія конденсатів в залежності від температури підкладки. Було встановлено [3], що при температурі підкладки 250 °C формуються ультратонкі нанодропи діаметром 3-8 нм і довжиною до декількох десятків нанометрів. При зниженні температури осадження до 150 °C серед ультратонких нанониток можна спостерігати велику кількість значно більш товстих (50-70 нм) і сильніше скручених ниток. При зниженні температури до 100 °C ростуть ще більш товсті (90-100 нм в діаметрі) нанодропи, які, в скрученому і заплутаному стані формують сітчасту структуру.

Важливо відзначити, що зміна морфології конденсатів цинку в даному випадку [3] носить такий же характер, що і в роботі [5], і також може бути пояснена з позиції різних значень пересичень парів цинку в області підкладки. Так при високих температурах підкладки пересичення парів над її поверхнею буде приймати менші значення, ніж при низьких температурах. Разом з тим використання чистого  $N_2$ , як газу носія, призводить до формування на алюмінієвій підкладці тільки обмежених цинкових мікрочастинок у вузькому діапазоні розмірів 3-5 мкм [3]. На думку авторів [3] в даному випадку молекули  $NH_3$  і  $H_2O$  охочіше адсорбуються на зовнішніх стінках нанониток ніж на їх кінцях, що обмежує радіальне зростання і сприяє об'ємному росту кристалів цинку.

При заміні аміаку чистою водою відбувається зростання цинкових нанотрубок з відкритими кінцями, діаметром 5-8 нм (внутрішній діаметр близько 1-2 нм), і довжиною від сотень нанометрів до кількох мікрометрів. Внутрішня і зовнішня поверхні нанотрубок мають нерівності, а внутрішні канали трубок часто заростають перегородками [3]. Автори роботи [3] висунули гіпотезу про механізм утворення цинкових нанотрубок завдяки того, що молекули води набагато легше формують кластери з водневими зв'язками,

ніж молекули аміаку, а такі водні кластери можуть виступати як ядра для зростання цинкової оболонки.

Утворення цинкових нанотрубок спостерігалось і в роботі [7]. Як прекурсора для виділення атомів цинку були використані порошок ZnO, який випаровувався при температурі 1060 °C в потоці аргону насиченого чистим NH<sub>3</sub>. В ході подальшої хімічної реакції відбувається виділення не тільки атомів цинку, але також і молекул води:



У зв'язку з цим можна припустити, що молекули води відіграють визначальну роль в процесах формування цинкових нанотрубок. Ця гіпотеза побічно підтверджується ще і тим, що в інших експериментах без участі молекул води формування цинкових нанотрубок не спостерігалось. Поряд з цим, в обговорюваній роботі [7] були отримані нанотрубки з істотно більшими (приблизно на порядок) зовнішнім і внутрішнім діаметрами, ніж в роботі [3].

Таким чином, перехід від одних ниткоподібних форм конденсату до інших, а також, до кулястих форм відбувається при зміні таких технологічних параметрів, як швидкість протікання газу носія, температура і тип підкладки, а також склад газової суміші. Крім того при розміщенні підкладки на різній відстані щодо випарника, також можна спостерігати перехід від ниткоподібних наноструктур до огранованих мікрочасток [8].

## **1.2 Електрохімічне осадження наносистем Zn**

На відміну від термічного випаровування, яке вимагає відносно високих температур для отримання мікро- та наноструктур, електроосадження зазвичай проводиться при істотно більш низьких температурах (від кімнатної



температури [10] до 110 °C [11]), що робить дану технологію привабливою для осадження на полімери, пластмасу і біологічні структури.

В роботі [12] вперше проведено осадження цинкових нанониток при температурі 0 °C. Електроосадження на постійному струмі було здійснено в звичайній трьохелектродній скляній колбі, вміщену в термостат з температурою 0 °C. В якості підкладок (катодів, або робочих електродів) використовували скляні пластини, покриті ІТО, а також електроди  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$ , покриті поліетилентерефталатом. При цьому використовувався водний розчин 0.1 М  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а потенціал осадження становив величину -1,4 або -1,5 В. Отримані при цьому нанодропи діаметром 20-200 нм знаходилися в сплутаному стані, формуючи волокнисті кульові скупчення. Ці нанодропи мають не тільки змієподібну форму, але і різко згинаються під різними кутами, формуючи L-, V-, T-, Y- і багатогілкові переходи (розгалуження). Зроблене припущення про те, що походження таких розгалужень пов'язане з утворенням дефектів або утворенням вторинної фази у вигляді ZnO. Це припущення підтверджується тим, що на поверхні нанониток Zn утворюється тонкий шар (4-5 нм) гексагонального ZnO [12]. Важливо підкреслити, що збільшення концентрації електроліту дозволяє отримати структуру, що представляє собою суміш нанониток і субмікронних зерен (0,5 мкм) [12]. Таким чином, як і при термічному випаровуванні, при електроосадженні з підвищенням пересичення відбувається аналогічна зміна морфології конденсатів.

### **1.3 Отримання наносистем Zn при магнетронному розпиленні**

При отриманні наноструктур методом магнетронного розпилення в якості мішені використовують чистий цинк, а аргон в якості робочого газу [13]. Серед параметрів осадження, які впливають на морфологію конденсатів при магнетронному розпиленні можна виділити наступні: потужність розряду,

температуру підкладки, тиск робочого газу. В роботі [14] було проведено дослідження впливу технологічних параметрів магнетронної розпилювальної системи на морфологію конденсатів цинку. При цьому потужність розряду становила 50 Вт і 150 Вт, температура підкладки змінювалася від кімнатної до 100 °С, а тиск аргону становив 0,67 Па.

При кімнатній температурі незалежно від потужності розряду, були отримані майже суцільні плівки, з виступаючими огранованими гексагональними зернами на поверхні (рис. 1.1 а). Коли температура підкладки була збільшена до 100 °С, а потужність розряду становила 150 Вт, формувався перехідний варіант морфології від структури, що представлена на рис. 1.1 а до структури, представленої на рис. 1.1 б. При зниженні потужності до 50 Вт відбувалося формування цинкових нанониток (рис. 1.1 б).

Суцільні структури цинку, що складаються з огранених зерен, які виступають над поверхнею були також отримані іншими авторами при високих потужностях розряду і при кімнатній температурі підкладки, як магнетронним розпиленням на постійному струмі [15], так і при розпиленні на змінному струмі [16].

Утворення високопористих структур, що складаються з довгастих з'єднаних наночастинок відбувалося при потужності розряду магнетронного розпилювача 100 Вт і кімнатній температурі підкладки [17]. При цьому зміна тиску робочого газу (аргону) від 0,36 Па до 2,67 Па не привела до істотної зміни морфології конденсату. Також встановлено [17], що на початковому етапі осадження формується суцільна структура, яка при подальшому нарощуванні переходить в пористу. Зниження потужності розряду до 20 Вт при тиску аргону 0,67 Па призводить до утворення структури, що складається з щільного скупчення нанорозмірних (20 ÷ 50 нм) кулястих цинкових частинок. При зниженні тиску до 0,27 Па відбувається формування суцільних плівок. Поступове зменшення пористості конденсатів цинку (рис. 1.2 а, б) спостерігали при збільшенні потужності розряду від 79 до 180 Вт [18] (див рис. 1.2).

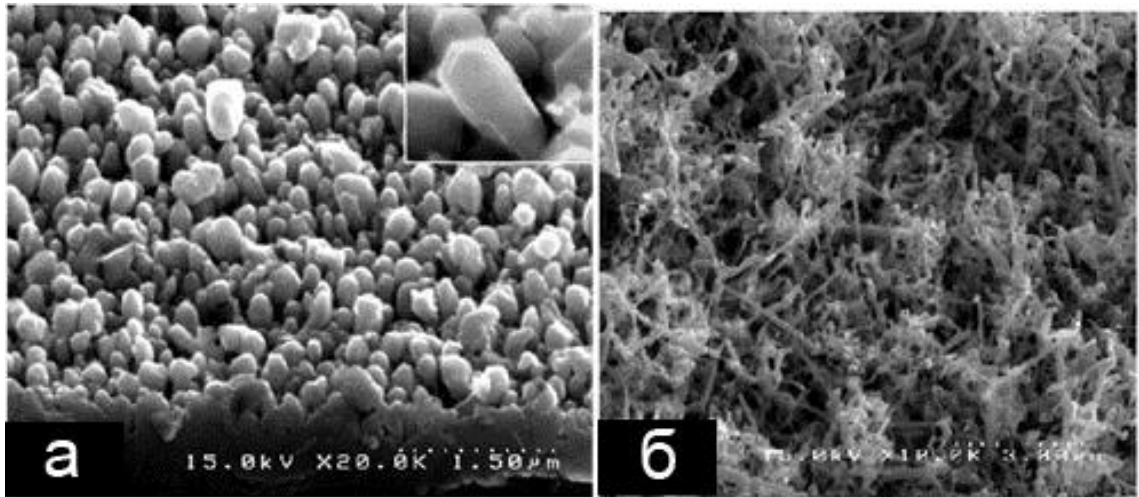


Рисунок 1.1 – Структура конденсатів цинку: (а) потужність розряду 150 Вт, кімнатна температура підкладки, (б) потужність розряду 50 Вт, температура підкладки 100 °С [14]

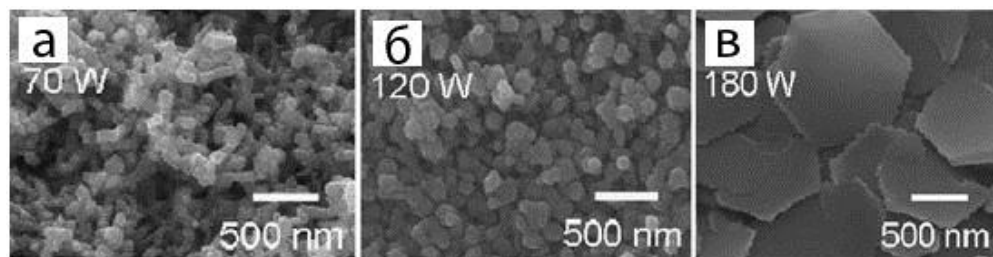


Рисунок 1.2 – Структура конденсатів цинку, отриманих при потужностях розряду (а) 70 Вт, (б) 120 Вт (в) 180 Вт [18]

#### 1.4 Способи отримання наносистем ZnO методом спрею – піролізу

Спрей – піроліз є простою методикою з високою відтворюваністю результатів, що дозволяє отримувати тонкі плівки великої площі [19].

На процес отримання плівок впливають такі фактори, як концентрація вихідного розчину, температура підкладки, швидкість витрати розчину. Схема установки для формування шарів методом спрею-піролізу приведена на рис. 1.3.

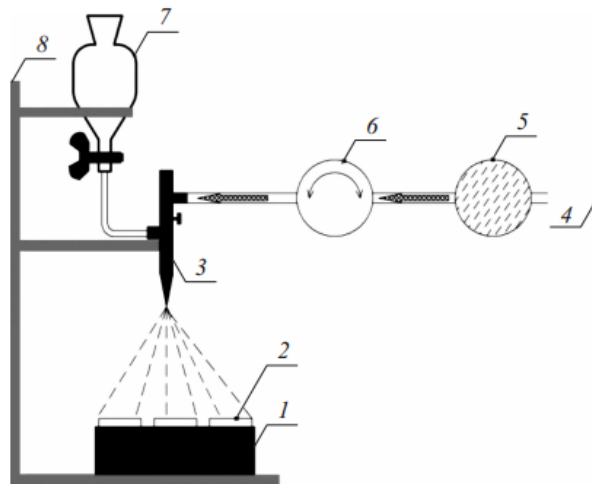


Рисунок 1.3 – Схема установки для спрэй – піролізу

На нагрівальному елементі (1) розташовані скляні підкладки (2), на які за допомогою пневматичного аерографа (3) відбувається розпорощення розчину.

Газ-носії подається за допомогою компресора (4) через фільтр (5) і регулятор тиску (6). Розпилюваний розчин надходить з об'єму (7), що закріплений на штативі (8).

Реалізація методу заснована на пульверизації розчину за допомогою пневматичного аерографа. Розчин містить солі металів і осаджується на поверхню попередньо розігрітих підкладок. В якості газу-носія в роботі [19] виступало повітря. Тиск газу-носія, контроль якого здійснювався манометром, в експерименті становило 1.4 бар. Температура підкладок підтримувалася на рівні 350-400°C. Після операції нанесення шару для запобігання термоудару зразки проходили процедуру повільного охолодження до кімнатної температури.

Зразки тонких плівок нелегованого оксиду цинку отримані з використанням водно-спиртового розчинів солі цинку. Джерелом цинку служив хімічно чистий дигідрат ацетату цинку  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ . Використання ацетату цинку дозволяє знизити забруднення плівки оксиду цинку іонами інших елементів. Як розчинник використовувалися водно-спиртові розчини із співвідношенням об'ємних часток води і ізопропілового спирту 1:3. Зазначене

співвідношення вибрано з метою зменшення опору одержуваних шарів оксиду цинку, так як використання чистих водних розчинів призводить до формування високоомних структур. Щоб уникнути утворення пластівців гідроксиду цинку, що утворюються в результаті гідролізу солі, до розчину додавалося невелика кількість крижаної оцтової кислоти (1 об%), в результаті чого розчин залишався прозорим протягом процесу піролізу. Концентрація основного компонента (ацетату цинку) у всіх дослідах становила 0,1 моль / л. В якості підкладок були обрані Si і  $\text{SiO}_2$ .

Для визначення оптимального часу пульверизації розчину і залежності товщини плівки від часу піролізу в одному технологічному процесі була отримана серія зразків з різним часом піролізу аерозолію.

На відміну від формування шарів  $\text{ZnO}$ , для осадження плівок  $\text{CuO}$  методом спреї-піролізу використовувалася температура 240 °С.

Встановлено, що оптимальний температурний діапазон розкладання аерозолію для методу спреї-піролізу становить 350-400 °С. В даному температурному інтервалі відбувається випаровування розчинника до того, як мікрокраплі аерозолію досягають поверхні. Мікрокристали осідають на підкладку і розкладаються на ній. В результаті виходять щільні полікристалічні плівки оксиду цинку сферичної і гексагональної форми кристалітів, розміри яких становлять близько 50-550 нм в залежності від умов синтезу.

Експериментально встановлено [19], що зменшення температури синтезу призводить до зміни механізму піролізу аерозолію. Так в цьому випадку на підкладці змінюються умови зростання, що провокує формування лускоподібних кристалів.

Одномірні наноструктури оксиду цинку, вирощені на підшарі  $\text{ZnO}$ , були досліджені за допомогою растрової електронної мікроскопії. Встановлено (див. рис. 1.4), що отримані нанокристали мають гексагональну огранювання, їх довжина становить 2-2.5мкм, а відстань між протилежними гранями одно 100-150 нм.

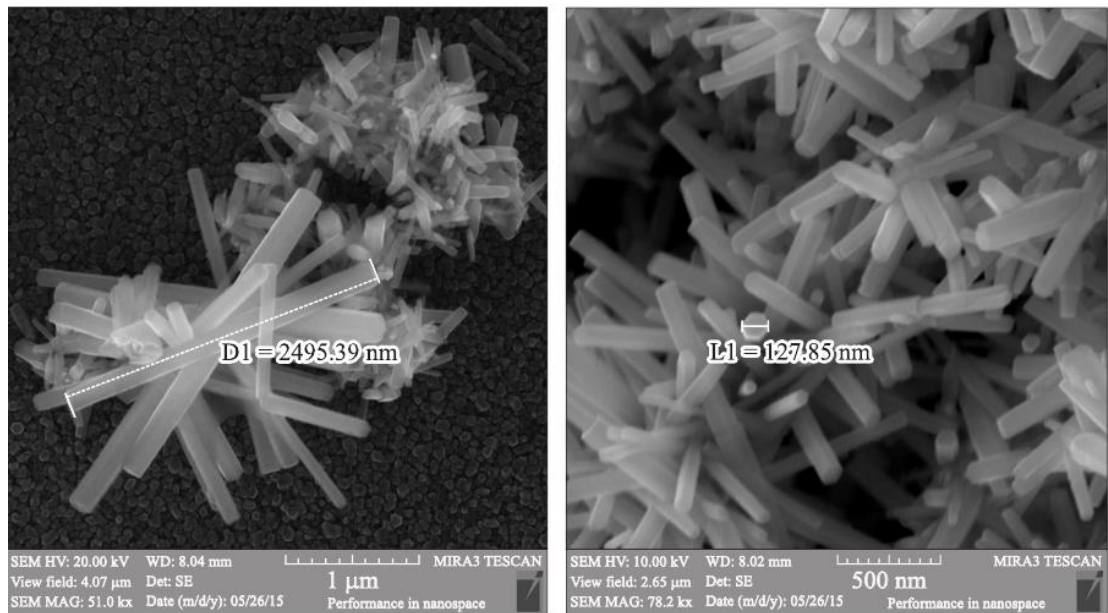
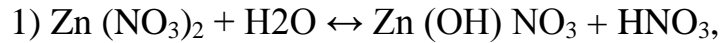


Рисунок 1.4 – РЕМ-зображення масива нанострижнів ZnO

## 1.5 Методи гідротермального синтезу ZnO, а також гетероструктури ZnO/CuO

Гідротермальний синтез - це метод заснований на здатності води і водних розчинів розчиняти при високій температурі і тиску речовини, практично нерозчинні в звичайних умовах. Основними параметрами гідротермального синтезу, визначаючими властивості продуктів, що утворюються, є початкове значення рН середовища, тривалість і температура синтезу, величина тиску в системі. В роботі [19], синтез здійснювався в автоклавах, що представляють собою герметичні сталеві циліндри, здатні витримувати високі температури і тиск протягом тривалого часу.

Для синтезу ZnO в водному розчині може бути використана будь-яка сіль цинку (нітрат, хлорид, ацетат і т.д.). В роботі [19] використовувався розчин нітрат цинку  $Zn(NO_3)_2$ . Реакція гідролізу для неї протікає в дві стадії:



При розчиненні утворюються іони цинку і їх взаємодія з гідроксіонами призводить до утворення нестійкого  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , що переходить по реакції  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO}_{\text{solid}} + \text{H}_2\text{O}$  в оксид цинку. Концентрація кожного реагенту в розчині, що використовується для зростання нанострижнів, становила 25 ммоль/л. Підкладки поміщалися в розчин і витримувалися в термостаті при  $85^\circ\text{C}$  протягом 1 год. Після закінчення процедури формування нанострижнів підкладки промивалися дистильованою водою і сушилися на повітрі. Використання гексаметилентетраміна (ГМТА,  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ) знижує температуру синтезу до  $100^\circ\text{C}$ , що дозволяє відмовитися від застосування автоклавів.

Як видно з рис. 1.5, середній розмір голчастою структури становить 3 мкм, при цьому окремі нанооб'єкти мають гексагональну огранювання і звужуються в напрямку від центру зростання. Слід зазначити, що таке покриття має високу пористість з великою площею поверхні, що робить їх перспективними для формування об'ємного гетеропереходу.

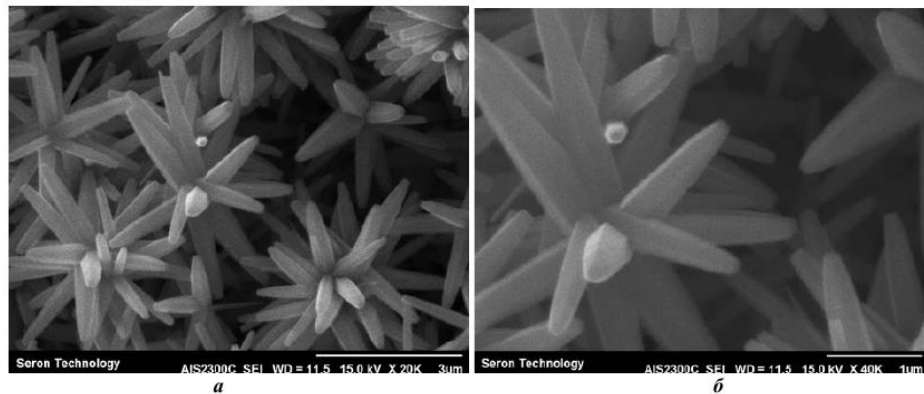
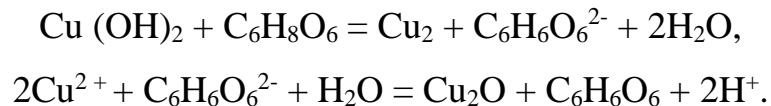


Рисунок 1.5 – Наноструктури  $\text{ZnO}$ , вирощені в лужному середовищі

Гетероструктури  $\text{ZnO}/\text{CuO}$  формуються при осадженні тонкого шару  $\text{CuO}$  на поверхню  $\text{ZnO}$  структур. Такий порядок створення гетероструктур пов'язаний з необхідністю введення сонячного випромінювання в область гетеропереходу з боку прозорого матеріалу  $\text{ZnO}$ .

У роботах [15, 16] проводився синтез плівок оксиду міді (II) методом спреї-піролізу. В роботі [20] формування тонких шарів CuO проводилося методом золь-гель. Основні технологічні особливості золь-гель-методу описані в [21,22]. Методика полягає в тому, що розчин мідного купоросу (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O) кімнатної температури з масовою часткою ω = 0,075 змішується з водним розчином гідроксиду літію LiOH (ω = 0,002). Після перемішування протягом 30 хвилин проводиться центрифугування з подальшим промиванням осаду для видалення непрореагировавших іонів SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> і Li<sup>+</sup>. Процес промивання проводиться 3 рази. Додавання розчину аскорбінової кислоти (ω = 0,005) необхідно для формування частинок оксиду міді (I) [23]:



Потім колоїдний розчин наночастинок Cu<sub>2</sub>O центрифугується і промивається дистильованою водою для видалення непрореагованих іонів. Процес приготування колоїдних суспензій включає в себе сушку, отримання порошку з наступним створенням розчину-золю. Стабілізація золів проводиться за допомогою етилового спирту і досягається обробкою в ультразвуковій ванні протягом 15 хвилин. Нанесення на підшари проводилося методом центрифугування зі швидкістю 1000 об./хв.. з подальшим відпалом при T = 400 °C.

В експерименті шари оксиду міді методом золь-гель наносилися на наностержні ZnO, вирощені раніше гідротермальним методом. РЕМ-зображення отриманих структур представлені на рис. 1.6. Як видно з рис. 1.6 осадження шару оксиду міді відбулося на бічні грані стержнів ZnO.

Перші експерименти по вимірюванню вольт-амперних характеристик (ВАХ) показали, що отримані структури володіють чутливістю до світла оптичного діапазону, при цьому опір зразка під дією світла змінюється в два рази. Також було зафіксовано слабкий фотовольтаїчний відгук.



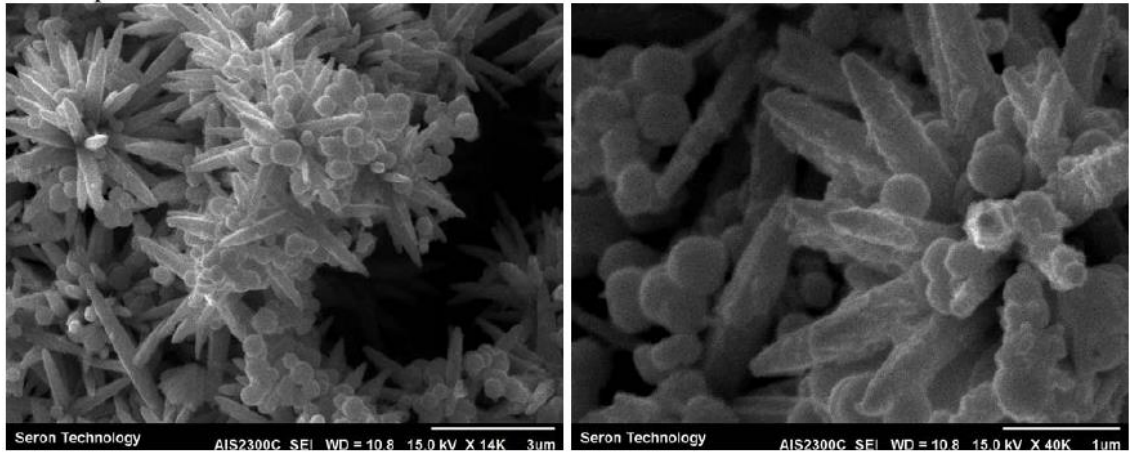


Рисунок 1.6 – РЕМ зображення структури ZnO/CuO

### **1.6 Використання наноструктур на основі гетеропереходу ZnO/CuO у якості високочутливих сенсорів**

Газова чутливість напівпровідників заснована на оборотних ефектах, що виникають в результаті хемосорбції молекул, утворення областей просторового заряду і зміни концентрації носіїв заряду в приповерхневому шарі [1]. Властивістю резистивного напівпровідникового сенсора, що залежить від концентрації газової домішки, є електропровідність чутливого шару, для якого використовується полікристалічна плівка напівпровідникових оксидів металу [24]. Вихідним аналітичним сигналом резистивного сенсора служить або величина опору чутливого шару, або аналоговий сигнал по напрузі. В залежності від типу детектуємої домішки (донори або акцептори електронів) і типу провідності напівпровідника (n- або p-тип) опір чутливого шару сенсора збільшується або зменшується. При адсорбції акцепторних частинок ( $O_2$ ) на поверхні напівпровідника з провідністю n-типу (ZnO) опір чутливого шару збільшується (акцепторні сигнал), а при адсорбції донорних частинок ( $H_2$ ) – зменшується (донорний сигнал). Для напівпровідників з p-типом провідності (NiO) зазначена вище залежність зворотна.

Напівпровідниковий сенсор являє собою невелику ізолюючу підкладку ( $3 \times 3$  мм  $2$  або менше), на якій розташовані вимірювальні електроди і нагрівач. Нагрівач необхідний, оскільки процеси, що протікають на поверхні напівпровідника при хемосорбції газів, залежать від температури. Поверх вимірювальних електродів наноситься чутливий шар. Розроблено різні конструкції сенсорів: чутливий шар і нагрівач сенсора можуть перебувати на одній або на різних сторонах підкладки, наприклад, як показано на рис. 1.7 [25]. В якості матеріалу нагрівача і вимірювальних електродів переважно використовувати платину або золото, для роботи з неагресивними газами застосовують і інші метали, а також сплав NiCr [28].

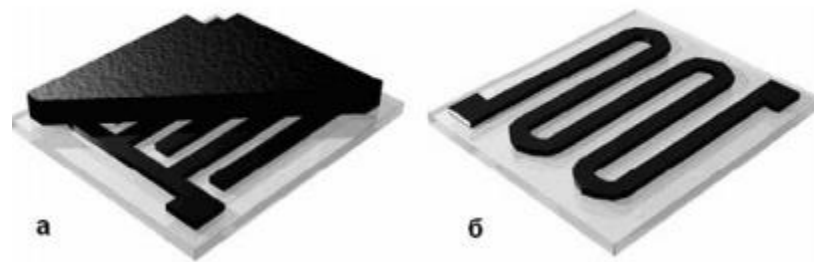


Рисунок 1.7 – Варіант конструкції сенсора: (а) вимірювальні електроди і чутливий шар (вид зверху), (б) нагрівач (вид знизу) [26]

В чутливому шарі резистивного напівпровідникового сенсора при впливі газової домішки протікає сукупність взаємопов'язаних процесів: електронні процеси, поверхнева і об'ємна дифузія адсорбованих частинок, перенесення носіїв заряду між зернами полікристалічних зразків. Відповідно опис відгуку напівпровідникового газового сенсора проводять на основі теорій, встановлюючих взаємозв'язок між молекулярними та електронними процесами на поверхні напівпровідника, переважно по електронній теорії хемосорбції. У моделях, що описують сигнал сенсора, функціонуючого в повітряному середовищі, враховують присутність на поверхні сенсора адсорбованого кисню. Процес переносу заряду між зернами кристалітів розраховують в рамках теорії

перколяції, моделі поверхневих пасток і бар'єрної провідності; для опису дифузії в чутливому шарі використовують підходи, розвинуті в гетерогенному каталізі. Дифузію адсорбованих частинок і перенесення заряду між кристалітами розглядають у зв'язку з кристалічною структурою і морфологією чутливого шару.

Незважаючи на інтенсивні дослідження, розробка в даний час сенсорів із заданими характеристиками в цілому є неможливою; вирішені тільки окремі питання щодо зв'язку між умовами приготування сенсорів і їх характеристиками [29-31].

Серед матеріалів для активних елементів газових сенсорів, досліджених останнім часом [32-34], найбільшого поширення набули широкозонні напівпровідникові оксиди металів:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  і  $\text{WO}_3$ . Унікальність цих матеріалів викликана сукупністю їх фізичних і хімічних властивостей. Електропровідність оксидних напівпровідників надзвичайно чутлива до складу поверхні і змінюється в результаті поверхневих реакцій з участю кисню ( $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$ ).

Для поліпшення селективності широкозонних напівпровідникових оксидів модифікують їх поверхню, створюючи складні негомогенні системи - наноккомпозити  $\text{M}^{\text{I}}\text{O}-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ . У загальному випадку при поверхневій модифікації використовується не тільки зміна складу і розмірів нанокристалітів напівпровідникових оксидів, але і ряд додаткових можливостей, серед яких найбільш важливими є [1]:

- вибір модифікатора, каталітично активного в досліджуваній взаємодії «тверде тіло-газ»;
- зміна реакційної здатності матеріалу шляхом зміни концентрації модифікатора, тобто за рахунок взаємодії «кластер-кластер»;
- вибір пари «кластер-матриця»; природа напівпровідникового оксиду може вплинути на конфігурацію d-електронів перехідних металів, локалізованих на поверхні і змінити активність поверхні.

У роботі [35] щільні і рівномірно розподілені наночастинки ZnO-CuO були успішно синтезовані методом термічного окислення, який є вигідним з точки зору якості каталізатора вільного синтезу, а також використання в низькотемпературних сенсорах. Так сенсори подібної структури здатні виявити ацетон, NH<sub>3</sub> і етанол при відносно низькій температурі (50° C) і споживають тільки 17 мВт. При цьому сенсори, що містять малу частину Cu<sub>2</sub>O разом з ZnO і CuO більш перспективні, ніж сенсори що містять тільки наночастинки ZnO і CuO (рис. 1.8). Крім того у роботі [35] також показана залежність відгуку на різні гази при оптимальній робочій температурі 300 °C (рис 1.9)

У роботі [36] був розглянутий метод хімічного розчину поверхнево-активної речовини, в поєднанні з подальшим процесом відпалу для синтезу пористих квіткоподібних наносистем CuO/ZnO (див. рис. 1.10).

Порівняльні випробування сенсорів на основі на пористих квіткоподібних наносистем CuO/ZnO і пористих квіткоподібних наносистем ZnO переконливо показують, що перші проявляють набагато кращі сенсорні властивості. Цей результат вказує на хороший потенціал flower - like CuO / ZnO наноструктур для газових сенсорів.

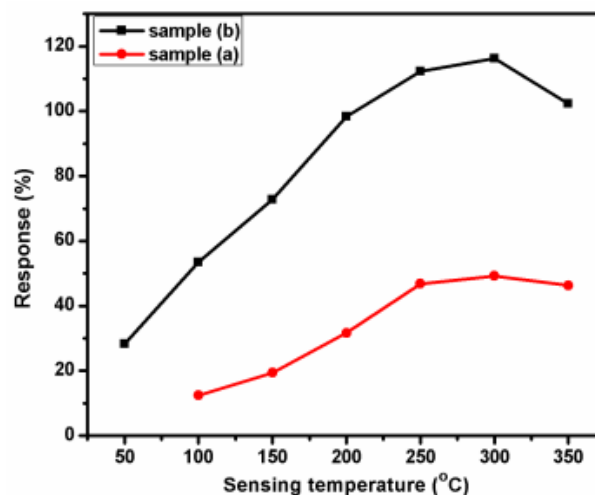


Рисунок 1.8 – Температурна залежність відгуку для сенсорів з використанням 10 ppm ацетону: (a) містить малу частину Cu<sub>2</sub>O разом з ZnO і CuO; (b) містить тільки наночастинки ZnO і CuO

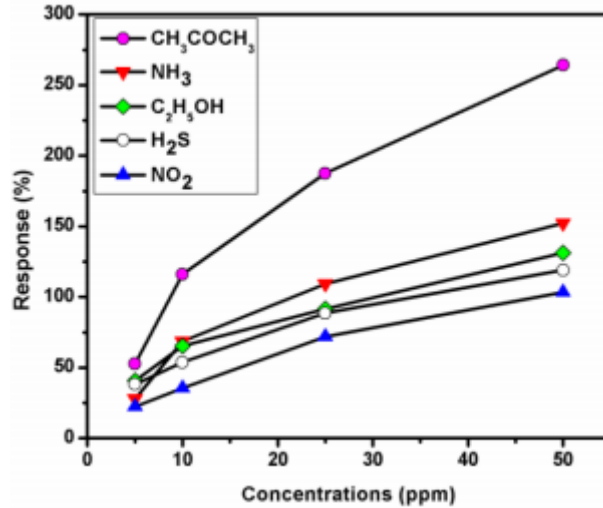


Рисунок 1.9 – Відгук сенсорів для різних концентрацій ацетону, NH<sub>3</sub>, етанолу, H<sub>2</sub>S і NO<sub>2</sub> при 300 °C

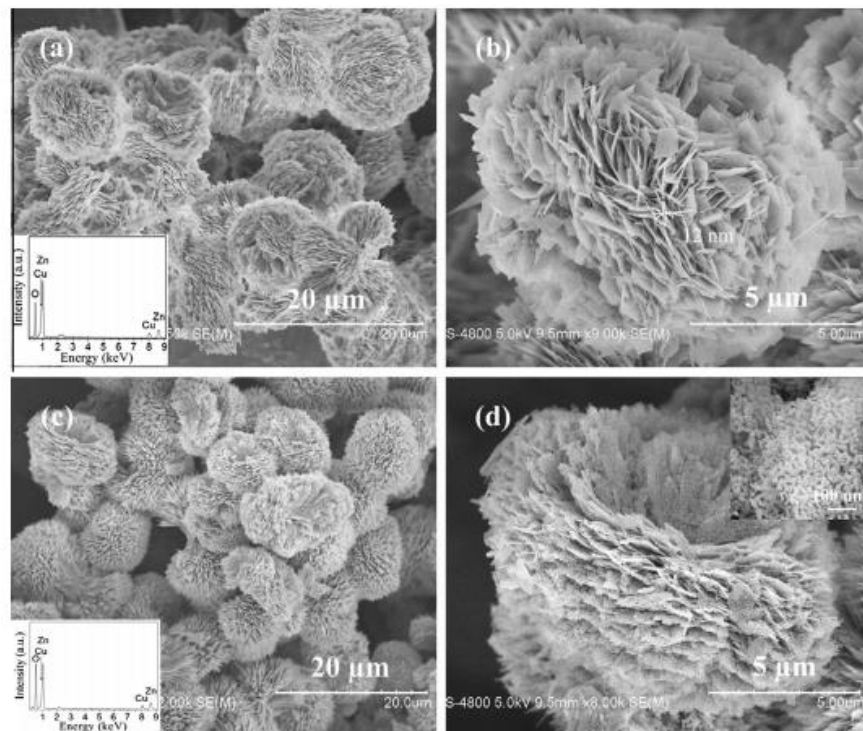


Рисунок 1.10 – SEM зображення квіткоподібних наносистем CuO/ZnO до (а і б) і після (с і d) відпалу

Цікавою для нас є робота [37], в якій в якості методу для отримання наноструктур ZnO/CuO, або в скороченому виді CZO було використано магнетронне розпилення. Тонка плівка CZO наносилася на скляну підкладку при

розпиленні мішені ZnO (99,999% чистоти) і мішень Cu (99,99%). Використовувана потужність складала  $5.0 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  для мішені ZnO і  $1.5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  для мішеней Cu. В якості робочого газу використовувався аргон. Плівка CZO напилялась при постійній температурі підкладки  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Товщина плівки контролювалася часом осадження (1 година в цій роботі). Для дослідження структури плівок були використані дифракція рентгенівських променів, просвітлююча електронна мікроскопія, скануюча електронна мікроскопія та атомно-силова мікроскопія.

## 2 ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ МЕТАЛЕВИХ КОНДЕНСАТІВ У ВИГЛЯДІ МЕРЕЖ

В цьому розділі вивчені закономірності структуроутворення надтонких конденсатів цинку та міді, що мають структуру у вигляді мереж. При цьому основна увага звертається на те, щоб конденсати цинку мали доперколяційну товщину а товщина ниток, з'єднаних в мережі повинна не перевищувати 120 нм.

Добре відомо, що початковий етап росту металевих плівок на діелектричних підкладках зазвичай відбувається у відповідності до умов Фольмера-Вебера [38,39]. У випадку формування парових потоків шляхом термічного випаровування металів у вакуумі енергія випаруваних атомів становить  $\sim 0,1$  еВ, що визначає такі основні класичні етапи зародження і росту плівки: 1) утворення об'ємних надкритичних зародків-острівців; 2) коалесценція та зрошування острівців; 3) формування системи каналів у вигляді довгастих порожніх місць на підкладці; 4) вторинне зародкоутворення і заростання каналів, які призводять до утворення суцільної плівки. В цьому випадку можна говорити про те, що товщина неперервної плівки співрозмірна висоті первинних надкритичних зародків. В якості критерія формування суцільної плівки може виступати поріг перколяції, або ефективна товщина плівки, при якій остання стає провідною. Наприклад, поріг перколяції для золота та срібла залежить від технологічних умов їх отримання, і мінімальне його значення складає 8-14 нм при осадженні термічно випаруваних атомів на скло при кімнатних температурах [40], що не завжди є достатньо малим для розв'язання зазначених вище задач.

Раніше ми відмічали [41,42], що процес нуклеації плівки за умов Фольмера-Вебера при конденсації слабкопересичених іонно-розпиленних парів Ті або Аі відрізняється від такого процесу при термічному випаровуванні та може проходити у два етапи. На першому етапі утворюється неперервна

надтонка аморфна плівка, яка на подальшому етапі конденсації переходить у кристалічний стан із зародженням окремих об'ємних кристалів. Очевидно, за таких умов класичні етапи зародження плівок відсутні. В цьому випадку доцільно зробити висновок про те, що зазначена відмінність є наслідком підвищеної енергії іонно-розпиленних атомів. Так, відомо [43,44], що розпилені атоми мають розподіл по енергіям із максимумом в області декількох одиниць еВ та широким «хвостом» до декількох десятків еВ. Оскільки зародження плівки починається саме з формування надтонкого аморфного шару, то можна вважати, що в порівнянні з класичними етапами росту плівок тут має місце зниження порогу перколяції по аморфній фазі. На нашу думку, цей факт може мати важливе значення з наукової та прикладної точок зору. Також слід відмітити, що на цей час відсутні роботи, в яких зазначений ефект був досліджений для шляхетних металів.

Виходячи з цього, основна мета роботи полягає у з'ясуванні механізму зародження плівок цинку за умов осадження іонно-розпиленних атомів у високочистому інертному середовищі, близькості цього процесу до термодинамічної рівноваги та дії плазми на поверхню росту.

## **2.1 Методика отримання наносистем цинку**

Для осадження плівок цинку використовувався магнетронний розпилювач із двома варіантами розташування підкладок. Схематичне зображення осесиметричного перерізу розпилювача приведене на рис. 2.1. В першому варіанті підкладка може бути розташована в положенні 2 на аноді 1, що обладнаний автономним нагрівачем. При цьому для більш інтенсивної дії плазми на підкладку 2 використовувався магнетронний розпилювач із незбалансованим магнітним полем. У другому варіанті підкладка розташовується в положенні 6 в порожнині розпилювача.



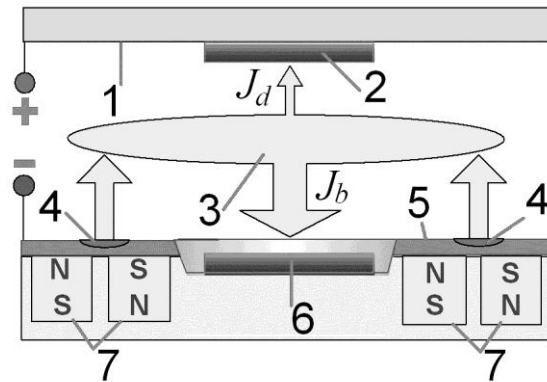


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення магнетронного розпилювача з двома варіантами розміщення підкладок (1 – анод з нагрівачем; 2 – підкладка, розташована на аноді; 3 – зона взаємодії розпилених атомів з робочим газом; 4 – зона ерозії розпилювальної мішені; 5 – розпилювальна мішень з Ag; 6 – підкладка, розташована в порожнині магнетронного розпилювача; 7 – магнітна система магнетронного розпилювача)

Як зазначено вище, розпилені атоми мають широкий спектр енергій (~1-30 еВ). При отриманні плівок тиск робочого газу (аргону) складає величину  $\sim 3 \div 8$  Па. Такому тиску відповідає довжина вільного пробігу розпилених атомів з енергіями 2-20 еВ в межах  $2 \div 55$  мм [45]. Оскільки відстань між мішенню 5 та підкладкою 2 складає 60 мм, то очевидно, що деяка частина розпилених атомів при зіткненні з частинками робочого газу буде змінювати напрямок руху на протилежний та потрапляти на підкладку 6 (див. рис. 2.1). При цьому слід враховувати можливість іонізації атомів Zn, розсіяних на аргоні, та їх подальше прискорення в напрямку підкладки 6 під дією електричного поля магнетронного розпилювача. В цьому випадку можна говорити про те, що окремі розпилені атоми Zn, потрапляючи на підкладку 6, будуть мати енергію більше 100 еВ. Такі енергії не виключають імплантацію атомів Zn в приповерхневий шар підкладки. В подальшому парові потоки, які осаджуються на підкладку 2, скорочено будемо називати «прямими», а потоки, що осаджуються на підкладку 6 - «зворотними». На рис. 2.1 прямі та зворотні потоки позначені відповідно через  $J_d$  та  $J_b$ .

Як відмічалось вище, основною цією частиною досліджень є з'ясування механізму зародження плівок Zn за умов, близьких до термодинамічної рівноваги. Для температури ростової поверхні  $T_c$  такі умови визначаються незначним перевищенням тиску осаджуваних парів  $P_c$  над рівноважним тиском  $P_e$ . Іншими словами, зародження плівки в умовах наближення до термодинамічної рівноваги можна спостерігати при малій зміні різниці хімічних потенціалів  $\Delta\mu$  на шляху переходу атомів з пароподібного у конденсований стан. В першому наближенні [46]:

$$\Delta\mu \cong k_b T \frac{P_c - P_e}{P_e} \equiv k_b T_c \xi, \quad (2.1)$$

де  $\xi = (P_c - P_e)/P_e$  – відносне пересичення.

Зрозуміло, що при  $\xi = 0$  настає термодинамічна рівновага, і конденсація не відбувається. Слід зазначити, що згідно [47,48] рівноважний тиск

$$P_e \propto \exp\left(-\frac{E_d}{k_b T_c}\right), \quad (2.2)$$

де  $E_d$  – енергія десорбції атомів. Таким чином, на основі (2.1) і (2.2) можна говорити про те, що близькі до термодинамічної рівноваги умови спостерігаються при малих значеннях  $P_c$  або при достатньо слабких потоках, осаджуваних на нагріті до високих температур  $T_c$  підкладки. Обчислення, а також експериментальні результати показують [49-52], що суттєвий вплив близькості до термодинамічної рівноваги на процес структуроутворення конденсатів різних металів проявляється у випадку, коли відносне пересичення менше 0,1.

Важливу роль для зниження відносного пересичення відіграють дія плазми на поверхню росту та підвищена енергія осаджуваних атомів. В цьому випадку передача надлишкової енергії від частинок плазми до адатомів, додатковий розігрів ростової поверхні плазмою, а також надлишкова енергія осаджуваних

атомів, в значній мірі підвищують ймовірність повторного реєпарування адатомів. Раніше ми зазначали [53-64], що врахувати дію плазми на поверхню росту можна шляхом зниження  $E_d$  до ефективного значення. При цьому конденсація зворотних парових потоків має свої відмітні особливості, які визначаються тим, що підкладка б може деякою мірою розігріватися за рахунок нагрівача аноду 1 та дією на ростову поверхню більш енергетичних іонів плазми. В цьому випадку специфіка масопереносу розпиленої речовини та пов'язаний з нею розігрів ростової поверхні під дією плазми призводять до самоорганізації слабких стаціонарних пересичень [53]. Факт конденсації зворотних потоків поблизу рівноваги також підтверджується цілим рядом експериментальних результатів [53-64].

В нашому випадку близькість до рівноваги при конденсації «прямих» потоків, перш за все, визначалась малою потужністю магнетронного розпилювача ( $P_w = 5,1$  Вт), що дозволяло формувати достатньо слабкі парові потоки. Відносне пересичення також знижувалося за рахунок розсіяння парового потоку на аргоні, а також завдяки підвищеним значенням температури підкладки. Так, для більшості експериментів по формуванні конденсатів міді  $T_c = 500$  °С, а цинку –  $30 \div 250$  °С.

Внаслідок слабких осаджуваних потоків збільшується ймовірність захоплення залишкових хімічно активних газів конденсатом та утворення домішкових фаз. Тому використовувались непроточний варіант напуску аргону та його подальше очищення за допомогою додаткового розпилення титану [64]. Слід також підкреслити, що очищення аргону в робочій камері не припинялось протягом всього експерименту, а парціальний тиск залишкових хімічно активних газів складав величину  $\sim 8 \cdot 10^{-8} \div 10^{-7}$  Па [64].

Процеси зародження плівок досліджувались на свіжих відколах КСІ, а також на підкладках із кремнія та скла. Для окремих експериментів відколи КСІ отримувались безпосередньо у вакуумі перед нанесенням конденсатів. Процес отримання вакуумних відколів полягав у зламі видовжених добре закріплених кристалів в місцях попереднього насичення. Для досліджень конденсатів Zn в

ПЕМ та за допомогою дифракції електронів останні відокремлювалися від підкладки методом розчинення сколів KCl у воді. При цьому доперколяційна товщина визначалася за допомогою відсутності протікання току через зразок в напрямку, паралельному товщині підкладки, а морфологія та елементний склад наносистем досліджувалися відповідно за допомогою РЕМ і рентгенівського енергодисперсійного аналізу.

## **2.2 Технологічні умови отримання конденсатів цинку з доперколяційною товщиною. Їх структурно-морфологічні характеристики та фазовий і елементний склад**

Нами проведені дослідження механізмів зародження в залежності від чистоти поверхні підкладок, температури підкладки, чистоти інертного газу та часу осадження. Як відмічалось вище, для цього на першому етапі досліджень в якості підкладок використовувалися відколи KCl, отримані безпосередньо перед конденсацією у вакуумі та заздалегідь у повітрі. Порівняльний аналіз електронно-мікроскопічних досліджень конденсатів показав, що умови проведення сколювання суттєво не впливає на процес зародження. Поряд із цим, температура підкладок в значній мірі визначає початковий етап росту конденсатів. Про це свідчать ПЕМ-зображення структур (рис. 2.2), що отримані при осадженні слабких парових потоків ( $P_w = 5,1$  Вт) на підкладки, нагріті до високих температур ( $T_c = 250$  °C). Так, конденсація визначається добре вираженими етапом формування надтонкого аморфного шару (див. рис. 2.2). Другий етап різко контрастує з першим і характеризується тим, що на поверхні аморфної фази зароджуються і ростуть нанонитки. Параметри кристалічної ґратки цих нанониток, обчислені на основі електроннограм, добре узгоджуються з параметрами ГПУ ґратки Zn. Поряд з цим, при формуванні низькотемпературних конденсатів ( $T_c = 35$  °C) не спостерігались ні два різко

відмінні етапи, ні присутність аморфної фази з товщиною, що дозволяла би відокремити її від підкладки без повного руйнування. Можна припустити, що в цьому випадку спочатку формується надтонка і структурно неупорядкована плівка, яка у міру нарощування конденсату поступово переходить у дрібнодисперсний полікристал без утворення нанониток.

Таким чином зазначені вище два механізми структуроутворення не відровідають очікуваним в роботі результатам.

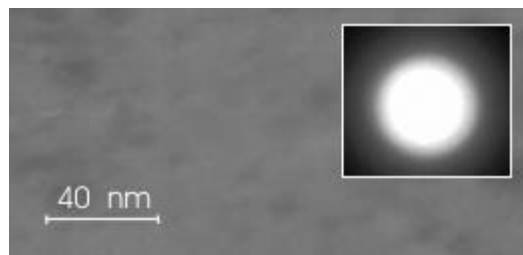


Рисунок 2.2 – ПЕМ-зображення та електронограми конденсатів Zn, отриманих протягом часу осадження  $t = 60$  с і при температурі  $T_c = 260$  °C

Для розуміння механізму утворення аморфної фази розглянемо представлені на рис. 2.3 модельні уявлення про основні стадії цього процесу. Перша початкова стадія формування аморфної фази визначається тим, що в приповерхневий шар підкладки імпантуються високоенергетичні атоми (рис. 2.3 а). При цьому не виключено, що частина атомів закріплюється на структурних дефектах підкладки, а всі атоми, що мають слабкі хімічні зв'язки з поверхнею підкладки ( $E_b < E_{ds}$ ) реєвипаровуються.

Продовження цих процесів на наступних двох стадіях призводить до утворення міцно зв'язаного з підкладкою базового неупорядкованого шару (рис. 2.3 б, в), який в подальшому стає основою для псевдоморфного росту аморфної фази. Зі збільшенням товщини аморфного шару до деякого критичного значення спостерігається стрибкоподібний або плавний перехід в більш рівноважний кристалічний стан.

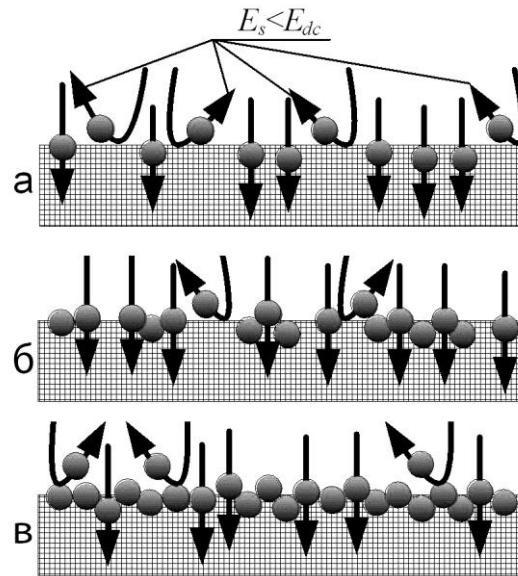


Рисунок 2.3 – Модельні уявлення про стадії зародження аморфних конденсатів цинку

Важлива особливість отриманого аморфного стану полягає в тому, що під дією електронного променя безпосередньо в електронному мікроскопі його кристалізація не спостерігалася. Таку метастабільність аморфної фази можна пояснити її псевдоморфним ростом при реалізації адатомами достатньо міцних хімічних зв'язків. Відмітимо, що за умов малих пересичень флуктуаційне об'єднання адатомів у докритичні зародки мало ймовірно. В зв'язку з цим кожен атом окремо повинен встановити з поверхнею підкладки достатньо міцні хімічні зв'язки. Так, згідно [53], конденсація можлива за умови перевищення енергії хімічних зв'язків сконденсованого атома критичної енергії десорбції, яка визначається співвідношенням

$$E_{dc} = k_b T_c \ln \left[ \frac{A(T_c)}{n k_b T_c} \right], \quad (2.3)$$

де  $A(T_c)$  – параметр, що залежить від температури,  $n$  – поточна концентрація осаджуваних атомів над поверхнею росту.

На основі виразу (2.3) можна стверджувати, що при зниженні  $n$  та збільшенні  $T_c$ , або, іншими словами, з наближенням до термодинамічної рівноваги, спостерігається підвищення  $E_{dc}$ . Вслід за цим підвищенням спостерігається ріст енергії хімічних зв'язків сконденсованих атомів  $E_b$ . Однак створити досить міцні хімічні зв'язки між атомами Ag та підкладкою при виконанні умов Фольмера-Вебера не представляється можливим. Через це конденсат формується на неупорядкованій системі сабімплантованих в підкладку атомів цинку, що обов'язково призведе до утворення суцільного аморфного шару.

Конденсації «прямих» потоків цинку при температурах  $150 \div 180$  °C та потужності розряду 5,6 Вт, як правило, уже на етапі нуклеації призведе до формування наносистем типу мережі. При цьому відтворюваність структурно-морфологічних характеристик отриманих наносистем не перевищує 30 %. Через це, в подальшому, отримання конденсатів цинку проводилося виключно при використанні «зворотних» осаджуваних потоків Zn.

На рис. 2.4 показані три зони зміни потужності розряду  $P_w$  і тиску робочого газу  $P_{Ar}$ , в межах яких спостерігається формування конденсатів цинку з приблизно однаковими морфологічними характеристиками. Використовуючи параметри кожної з цих зон, були отримані конденсати цинку з різними структурами, які наведені на рис 2.5 а, с, е відповідно. Товщина конденсатів складала близько п'яти мікрометрів. В умовах надмалих пересичень, реалізованих в зоні технологічних параметрів 1, відбувається формування систем нанониток, з'єднаних між собою у вузли (рис. 2.5 а). Такі структури були отримані при  $P_{Ar} = 12$  Па і  $P_w = 29$  Вт [65]. Структура окислених конденсатів Zn зони 1, представлена на рис. 2.5 б. Причому, вона відрізняється від вихідних структур зменшенням кількості нанониток з мінімальною товщиною.

При переході від технологічних параметрів зони 1 до технологічних параметрів зони 2 ( $P_{Ar} = 10$  Па і  $P_w = 20$  Вт) відбувається підвищення пересичення [65], внаслідок чого спостерігається потовщення нанониток Zn (рис. 2.5 с).

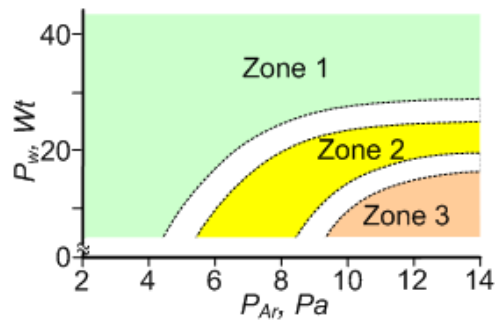


Рисунок 2.4 – Зони технологічних параметрів  $P_w$  і  $P_{Ar}$  в межах яких формуються конденсати цинку з приблизно однаковою морфологією

При цьому, в процесі окислення конденсатів зони 2 також спостерігається випаровування найбільш тонких ниток (рис.2.5 d). Порівняно підвищені пересичення в зоні 3 відповідають утворенню об'ємних кристалів, що мають огранку (рис. 2.5 e) [65]. Такі структури формуються при  $P_{Ar} = 12$  Па і  $P_w = 10$  Вт. При цьому структура конденсатів зони 3 після окислювання не зазнає суттєвих змін (рис. 2.5 f).

На рис 2.6 представлена структура поперечних перетинів конденсатів Zn зони 1 до (a) і після (b) окислення, морфологія яких нагадує нейронну мережу. З наведених знімків поперечних перетинів випливає висновок про те, що товщина шарів становила приблизно 5 мкм, і те, що структура конденсатів однорідна по товщині. При цьому, як показали додаткові РЕМ-дослідження, на етапі зародження конденсатів формується не суцільна плівка Zn, а система острівців, на яких у подальшому утворюються та ростуть нанонитки (див. рис. 2.7 a). Такий початковий етап формування конденсатів на склі підтверджує що конденсація відбувається в умовах, близьких до термодинамічної рівноваги, а також визначається механізмом Фольмера-Вебера. При цьому початковий етап формування конденсатів відбувається без утворення суцільної аморфної плівки.

Важливим етапом виконання етапу є визначення технологічних умов формування наносистем цинку з доперколяційною товщиною. В цьому випадку в якості основного критерію доперколяційності виступає відсутність протіканні струму через конденсат у напрямку, паралельному поверхні підкладки.



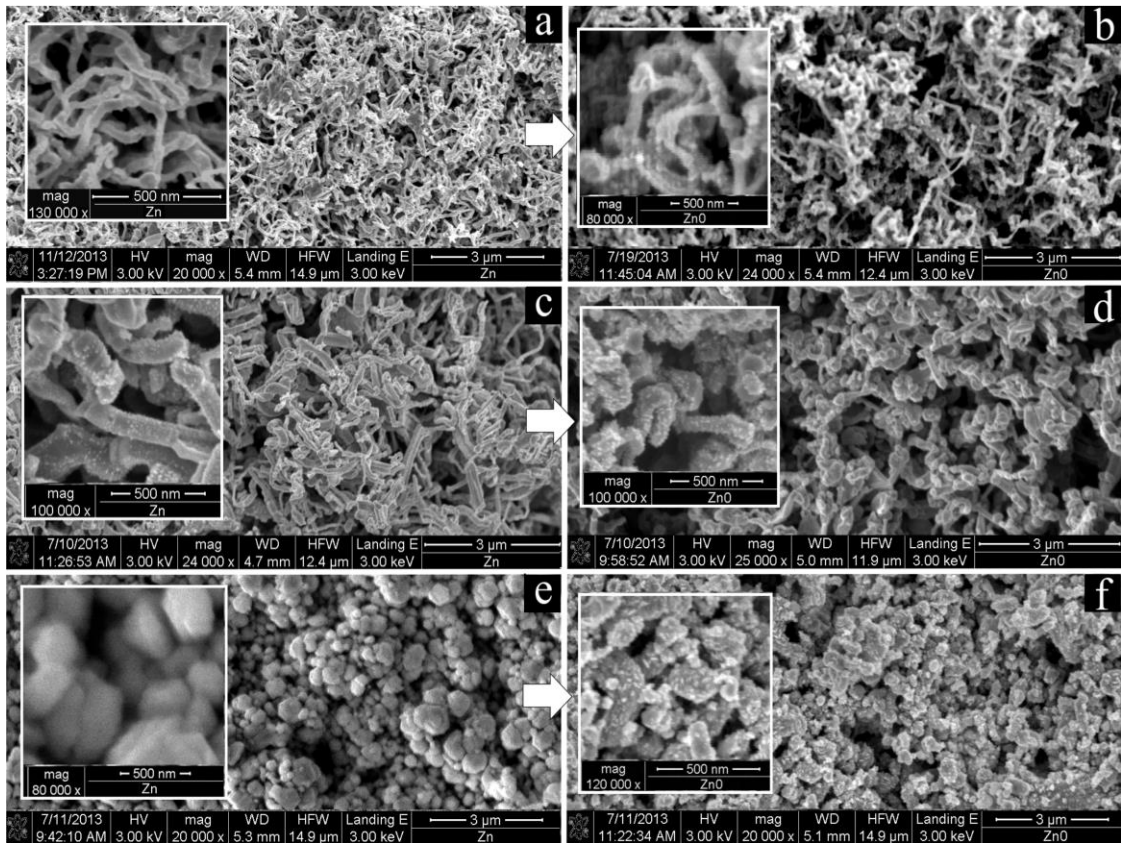


Рисунок 2.5 – Структурно-морфологічні характеристики конденсатів Zn (а, с, е) та їх оксидів (b,d,f), отриманих в зоні 1 (а, b), зоні 2 (с, d) та зоні 3 (е, f)

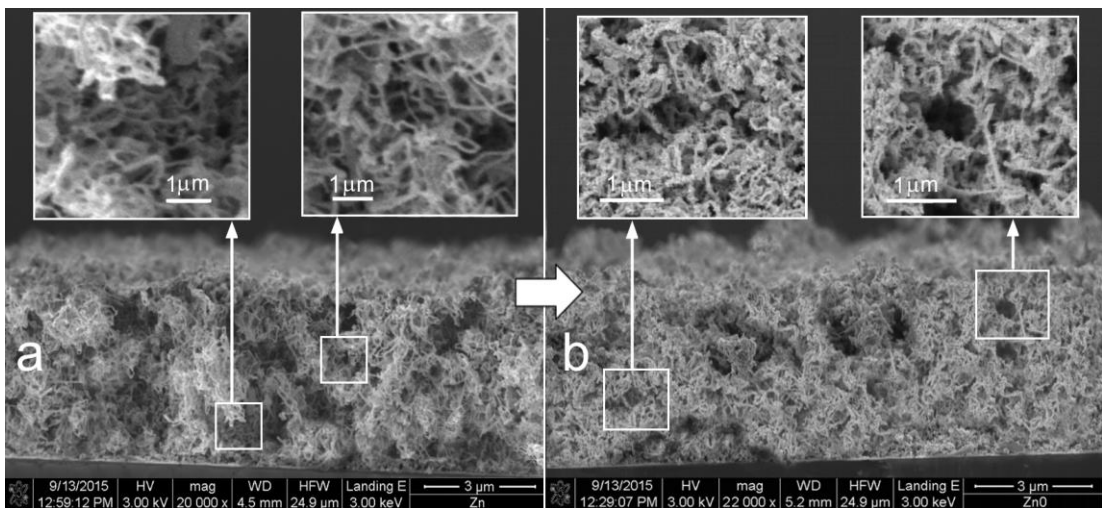


Рисунок 2.6 – Структура поперечних перетинів конденсатів Zn, отриманих в зоні 1, (а) до та (б) після окислення

При цьому також контролювалася відсутність формування суцільної аморфної плівки безпосередньо на поверхні підкладки із скла. Останній критерій легко контролювався відсутністю дзеркального стану при розгляді конденсату через прозору скляну підкладку. Також важливого значення контролю доперколяційної товщини набувають РЕМ –дослідження морфології конденсатів, що представлені на рис. 2.7 б, с.

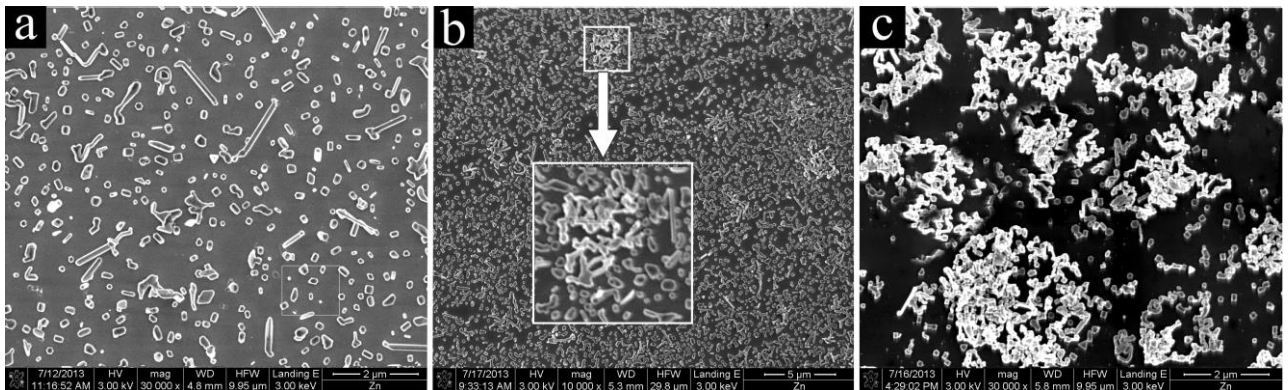


Рисунок 2.7 – Початковий етап формування конденсатів Zn на склі: (а) час осадження 30 с; (b) 50 с; (с) 70 с

Таким чином, на основі зазначених вище комплексних досліджень було встановлено, що доперколяційну товщину можна отримати при використанні технологічних умов осадження зони 3 (див. рис. 2.4) а також при часі осадження, що не перевищує 70 с. При цьому в зоні 3 формуються наносистеми, для яких притаманна товщина нанониток менша 120 нм.

На рис. 2.2.7 представлені результати рентгенівського та елементного аналізу, які характерні для шарів Zn отриманих в позначених раніше трьох зонах зміни технологічних параметрів  $P_W$  і  $P_{Ar}$ . Розрахунки представленої рентгенограми вказують на присутність гексагональної решітки, параметри якої збігаються з параметрами решітки цинку ( $a = 0.2664$  нм,  $c = 0.4946$  нм). При цьому на підставі енерго-дисперсійного рентгенівського елементного аналізу будь-які домішки в конденсатах не виявлені (див. рис. 2.8).

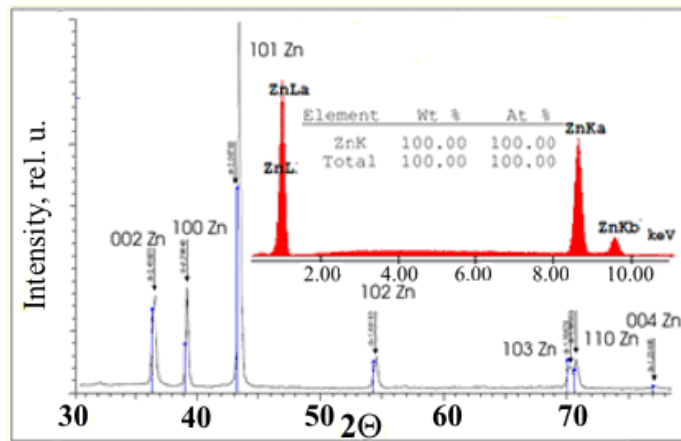


Рисунок 2.8 – Результати рентгенофазового та елементного аналізу шарів цинку

### 2.3 Закономірності формування наносистем міді (літературний огляд)

При виконанні проекту досліджені механізми структуроутворення конденсатів Cu на підкладках із кремнію в умовах близькості до термодинамічної рівноваги при проходженні реакції відновлення  $\text{CuCl}_2$  і розкладанні випаруваного  $\text{CuCl}_2$  в середовищі газової суміші  $\text{H}_2$  та  $\text{N}_2$ . Пористі системи або системи наночастинок в залежності від матеріалу та структурно-морфологічних характеристик мають великий потенціал застосування в якості каталізаторів [65-69], чутливих елементів різних сенсорів [70-74], електродів в гальванічних елементах живлення [75-78], в сонячних елементах [79], в паливних елементах [80]. Серед існуючих варіантів синтезу монодисперсних наночастинок металів слід виділити об'ємну конденсацію із парової фази (CVD) [81-86] або технологію осадження із колоїдних розчинів [87,88]. Для отримання впорядкованої системи наночастинок на підкладці часто використовується шаблонний метод на основі мембран оксиду алюмінію [89-92]. Досить відомим методом отримання пористих металів з нанорозмірними структурними елементами являється метод селективного хімічного або електрохімічного

травлення окремих складових із сплаву [93-98]. Також для отримання пористих наносистем широко використовується метод заповнення металом пористого шаблону з подальшим його видаленням [99,100].

Таким чином, для отримання систем наночастинок або пористих шарів найбільш часто використовуються досить складні багатоступінчасті технології. У зв'язку з цим перспективним напрямком є розробка одноступінчастих технологій принцип роботи яких базується на самозбиранні систем наночастинок або пористих наносистем на підкладці в умовах наднизьких пересичень [101-104]. В цьому випадку, на першому етапі конденсації однакова форма і розміри системи наночастинок визначаються мінімізацією вільної енергії та дозріванням за Оствальдом [105-108]. При подальшій конденсації формуються пористі шари за рахунок неповного зрощення структурних елементів між собою та подальшого зародження нових наночастинок у місцях зрощування [109, 101-103]. Слід зазначити, що дана технологія самозбирання пористих шарів з нанорозмірними структурними елементами знаходиться на початковому етапі свого розвитку. Так, навіть в порівняно нових літературних оглядах технологій отримання пористих металів їй ще не приділено увагу [110]. У зв'язку з цим для реалізації самозбирання пористих наносистем при конденсації металів поблизу термодинамічної рівноваги необхідно вирішити три основні завдання:

1. Створити технологічні умови, що дозволяють конденсувати пари металів в умовах критично малих пересичень.
2. Реалізувати стаціонарні умови конденсації, що дозволяють отримувати відтворені структурно-морфологічні характеристики.
3. Вивчити взаємозв'язок між технологічними параметрами отримання конденсатів і фізичними процесами їх структуроутворення.

Завдяки слабкій летючості металів та низьким значенням тиску їх рівноважних парів, перше технологічне завдання дуже важко реалізувати. Очевидно, поблизу термодинамічної рівноваги, тиск парів що осаджуються повинен бути порівняним з рівноважним тиском. Відомо, що для більшості

поширених металів навіть при температурі 900 К рівноважний тиск парів не перевищує  $10^{-5}$  Па (виняток становлять Mg, Zn, Cd і Hg [111]). Таким чином, в переважній більшості випадків парові потоки що осаджуються повинні бути гранично слабкими. Управляти такими потоками і отримувати при цьому відтворювані результати досить складно.

Підсилити процеси повторного випаровування речовини що конденсується, і тим самим, умовно підвищити рівноважний тиск можна при впливі плазми на поверхню нарощування конденсату. У цьому випадку можна говорити про стимулювання повторного випаровування не тільки під впливом нагріву, але і за рахунок безпосередньої передачі адатомам енергії від часток плазми. У наших роботах [109, 102] ми запропонували враховувати передачу енергії з боку плазми зниженням енергії десорбції адатомів до ефективного значення. Відомо [112], що рівноважний тиск парів  $P_0$  визначається співвідношенням (2.2), на підставі якого можна говорити про те, що при зниженні енергії десорбції адатомів  $E_d$  до ефективного значення відбувається підвищення рівноважного тиску. Отже, як раніше зазначалося, вплив плазми на ростову поверхню дозволяє осаджувати інтенсивніші, а, отже, і більш контрольовані парові потоки при малих пересиченнях, що підвищує стаціонарність процесу.

Досить часто можна отримати однакові за структурою конденсати, використовуючи не схожі за характером системи плазма-конденсат або хімічно активне середовище-конденсат. Особливо це наочно проглядається на прикладі формування різних молекулярних форм вуглецю з використанням CVD або PVD технологій поблизу термодинамічної рівноваги [113-115]. Цей факт можна пояснити схожими термодинамічними умовами конденсації, які в свою чергу визначаються однаковими значеннями різниці хімічних потенціалів атомів в паровому і сконденсованому станах. У зв'язку з цим виникає закономірне питання про вплив хімічно активного середовища на процес наближення системи до рівноваги. В роботі [102] нами висловлено припущення про те, що слабо пов'язані з ростовою поверхнею адатоми можуть з'єднуватися з іншими

хімічними елементами і знову переходити в летючу фазу. Наприклад, адсорбовані атоми вуглецю з'єднуючись з атомами водню перетворюються в більш летючу вуглеводневу фракцію і випаровуються при відносно низьких температурах. Отже, можна припустити, що результат впливу плазми і хімічно активного середовища на поверхню росту носить приблизно однаковий характер і в обох випадках наближення до рівноваги можна пояснити зниженням енергії десорбції до ефективного значення. Ми вважаємо, що перевірка цього припущення на прикладі конденсації металів дозволить істотно розширити фізичні уявлення про кінетику цих процесів в області критично малих пересичень.

В роботах [108,116,117] нами раніше розглянуті зародження та подальший ріст конденсатів міді на підкладках із (001) KCl при використанні системи низькотемпературна плазма-конденсат в умовах малих пересичень. В цьому випадку для більш ефективного впливу плазми на поверхню росту у якості розпилювального пристрою використовувався незбалансований магнетрон. При цьому було встановлено, що зародження відбувається тільки на обмеженій кількості активних центрів. На наступному етапі відбувається дозрівання за Оствальдом, що призводить до формування приблизно однакових за формою і розмірами кулястих кластерів. В цьому випадку, пересичення становило величину  $\sim 0.1 \div 0.06$  [117].

Подальша більш тривала конденсація призводить до зародження нових кластерів та до їх неповного зрощення у вигляді різноманітних пористих структур [108,116,117]. Слід підкреслити, що вибір міді та її оксидів в якості наносистем обумовлений їх застосуванням в якості каталітичних матеріалів і біосенсорів [118-123]. Так згідно [124,125], за умови малих відхилень від рівноваги мідні конденсати можуть бути отримані навіть в середовищі кисню. Такий слабкий вплив залишкових хімічно активних газів дозволяє отримати більш реальні уявлення про процес конденсації.

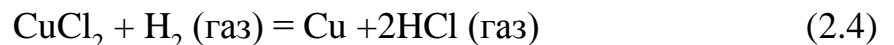
З огляду на вище сказане, мета цієї частини досліджень полягає у вивченні процесів зародження і подальшого формування конденсатів міді з

доперколяційною товщиною в умовах малих пересичень і з використанням CVD-технологій.

## 2.4 Методика отримання наносистем міді

### 2.4.1 Реагенти

Відомо, що для отримання металів методом CVD часто використовуються металоорганічні сполуки. Але недоліком цих матеріалів є те що вони нестабільні, та забруднюють вихідне покриття вуглецем та киснем. Одним з відомих методів отримання металів за допомогою методу хімічного осадження з газової фази є реакція відновлення металу воднем із його хлориду [126]:



Тому саме хлорид міді був обраний у якості вихідного матеріалу для отримання міді. Хлорид міді  $\text{CuCl}_2$  це порошок сірого кольору. Він є однією з найбільш розповсюджених сполук міді після сульфідів міді. Температура плавлення складає  $498\text{ }^\circ\text{C}$ , температура кипіння  $993\text{ }^\circ\text{C}$ . Розкладається на  $\text{CuCl}$  та  $\text{Cl}_2$  при температурі  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Для реалізації цієї методики також можна використовувати  $\text{CuCl}$  [127,128]. Для порівняння температура плавлення  $\text{CuCl}$  складає  $426\text{ }^\circ\text{C}$ , температура кипіння  $1490\text{ }^\circ\text{C}$ . Основна проблема, яка вирішувалася в нашій роботі полягала в створенні умов надслабкої швидкості осадження  $\text{Cu}$ . В силу цих причин, ми вибрали в якості початкового матеріалу  $\text{CuCl}_2$  через те, що ця сполука має менший процентний вміст  $\text{Cu}$ . Чистота  $\text{CuCl}_2$  складала 99,95.

Шари міді були отримані на підкладках із кремнію, які мали орієнтацією  $\langle 111 \rangle$ . Оскільки характерні особливості зародження конденсатів поблизу термодинамічної рівноваги значною мірою визначаються характеристиками

поверхні підкладок, в якості матеріалу останніх ми використовували кремній із полірованою та шорсткою (обробленою наждачним папером) поверхнями.

#### 2.4.2 Установа для отримання конденсатів

Для отримання конденсатів міді використовувалася CVD установа, схематичне зображення якої представлено на рис. 2.9. До основних елементів установки відносяться кварцова трубка, здатна витримувати високі температури нагріву. Всередині цієї трубки містилася трубка меншого діаметру із завуженим кінцем, для того щоб створити спрямований потік газу носія. У якості газу носія використовувалася суміш водню з азотом. Для контролю швидкості напуску газу використовувався витратомір. При цьому необхідний тиск всередині трубки встановлювалося регулятором тиску. Відкачування системи проводилося за допомогою турбонасосів. Установка має три температурні зони, позначені на рисунку як *Zone 1*, *Zone 2*, *Zone 3*. За допомогою нагрівальних елементів в кожній зоні окремо можна підтримувати різні значення температури,  $T_1$ ,  $T_2$  і  $T_c$ .

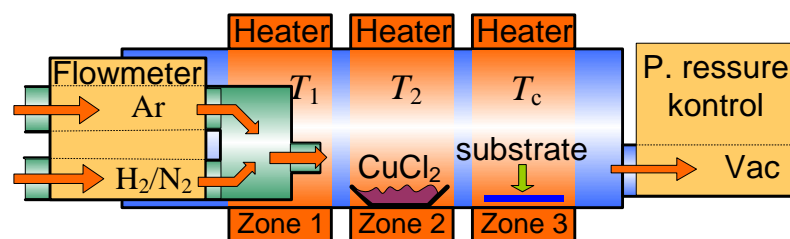


Рисунок 2.9 – Схематичне зображення CVD установки

В основу технологічного процесу покладена реакція відновлення  $\text{CuCl}_2$  (формула 2.4) в атмосфері  $\text{H}_2$ . Порошок з хлоридом міді поміщався в кюветку з відкритим верхом, яка розташовувалася в температурній зоні 2 (зона випаровування). Мідь осаджувалася на кремнієву підкладку, а утворений



хлороводень відводився із зони осадження потоком газу носія. Підкладки для осадження міді були розміщені в зоні 3 (зона осадження).

Основні етапи технологічного процесу полягали в наступному. Спочатку проводилася глибока відкачка робочого об'єму до тиску порядку  $10^{-5}$  Па. Потім проводився напуск високочистого аргону до тиску 7500 Па в робочу зону і включався нагрів. Аргон закачувався з метою пригнічування хімічної реакції відновлення до встановлення необхідного температурного режиму. Коли температура в усіх трьох зонах досягала потрібного значення, аргон відкачувався і включався напуск робочого газу  $H_2+N_2$  у співвідношенні 1:3. Під час осадження використовувався проточний варіант напуску газу  $H_2+N_2$  і одночасно з цим відкачка підтримувала тиск на рівні 10000 Па. Цей момент вважався початком процесу осадження.

Для встановлення близьких до термодинамічної рівноваги умов конденсації, використовувались відносно низькі температури випаровування  $CuCl_2$  ( $T_2=200, 350^{\circ}C$ ). Також гранично слабкі швидкості осадження  $Cu$  на полірованій поверхні  $Si$  досягались варіюючи такі параметри технологічного процесу, як температура осадження  $T_c$ , швидкість напуску газу носія  $V_r$  і тиск газу носія  $P_r$ . Після закінчення заданого часу осадження, нагрів вимикався, а робочий об'єм відкачувався і проводився напуск  $Ar$  до тиску 50000 Па. У такому стані система перебувала до повного охолодження.

#### 2.4.3 Методи дослідження конденсатів

Отримані конденсати міді досліджувались за допомогою РЕМ і рентгенофазового аналізу, а елементний склад вивчався на підставі енергодисперсійного рентгенівського аналізу, яким укомплектований растровий електронний мікроскоп. Пористість шарів визначалася на підставі співвідношення

$$\beta_b = 100\% \left( 1 - \frac{m_2 - m_1}{\rho_{Cu} S d} \right) \quad (2.5)$$

де  $\rho_{Cu}$  – густина міді;  $m_1$  – маса підкладки без нанесеного шару Cu;

$m_2$  – маса підкладки з нанесеним шаром Cu;

$S$  і  $d$  – відповідно площа і товщина шарів Cu.

Для визначення значень маси  $m_1$  і  $m_2$  використовувались мікроваги AS220/C/2 з дискретністю 0.01 мг, а товщина шарів визначалася при дослідженні поперечних шарів в РЕМ.

## 2.5 Структурно-морфологічні характеристики, а також фазовий та елементний склади наносистем міді

Для вивчення механізмів структуроутворення конденсатів Cu ми провели чотири серії експериментів. Значення технологічних параметрів для кожної з чотирьох серій представлені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Технологічні параметри осадження міді в чотирьох серіях експериментів

Номер серії експерименту	$V_r$ , см <sup>3</sup> /хв	$P_r$ , Па	Час осадження, год.	$T_1$ , °C	$T_2$ , °C	$T_c$ , °C
1	15,35	10000	2	350	350	350
2	15,35	10000	2	350	350	500
3	15,35	10000	2	200	200	200
4	15,35	10000	2	200	200	300

Всі конденсати Cu нами отримані при наступних значеннях технологічних параметрів  $V_r = 15,35$  см<sup>3</sup>/хв,  $P_r = 10000$  Па, та час осадження  $t = 2$  години. При

цьому ми вивчили різні механізми структуроутворення конденсатів при варіюванні температур трьох зон  $T_1$ ,  $T_2$  і  $T_c$  (див. рис. 2.10). Слід підкреслити, що конденсація міді проводилася одночасно при реалізації однакових технологічних умов на підкладки з полірованою та із шорсткою поверхнею.

На підставі аналізу отриманих структур ми встановили, що стан поверхні підкладки істотно впливає на процес зародження і росту конденсатів Cu. При цьому в залежності від температури в різних зонах можна реалізувати пошаровий або нормальний ріст кристалів, при вбудовуванні адатомів в атомно-гладку і атомно-шорстку поверхню, відповідно. Утворення пористих структур при пошаровому нарощуванні кристалів характеризується наявністю кристалічної огранки, а округла форма кристалів відповідає нормальному росту [128]. Проаналізуємо структуру конденсатів, отриманих в першій серії експериментів на полірованих і шорстких кремнієвих підкладках (рис. 2.10).

Аналізуючи зображення структур, які отримані при різних збільшеннях (рис. 2.10 а, б) можна говорити про гранично слабкі швидкості конденсації Cu на полірованій поверхні Si, що є доказом близьких до термодинамічної рівноваги умов конденсації. При цьому спостерігається формування структур з кристалічною огранкою, а також зародження і ріст віскерів.

При незмінності всіх технологічних параметрів, але при використанні шорсткої поверхні підкладки спостерігається істотне збільшення товщини конденсатів зі збереженням характеру їх структури (рис. 2.10 с). Так, в цьому випадку спостерігається утворення високопористої структури, що представляє собою взаємо зв'язані наночастинки та віскери. Очевидно, більш інтенсивний ріст конденсату на шорсткій поверхні визначається високою концентрацією активних центрів на етапі зародження, що є передумовою до формування додаткових активних центрів і до подальшої більш ефективної гомонуклеації наночастинок і віскерів.

При технологічних параметрах другої серії експериментів на полірованих підкладках Si спостерігається ріст досить великих за розміром кластерів тільки на окремих ділянках підкладки (рис. 2.11 а). Подібний селективний ріст

пояснюється малою кількістю активних центрів на полірованій поверхні і вибіркоким зародженням конденсату в умовах Фольмера-Вебера. При цьому кластери мають полікристалічну будову, що є наслідком більш ефективного зародження нових кристалів на поверхні вже сконденсованої міді.

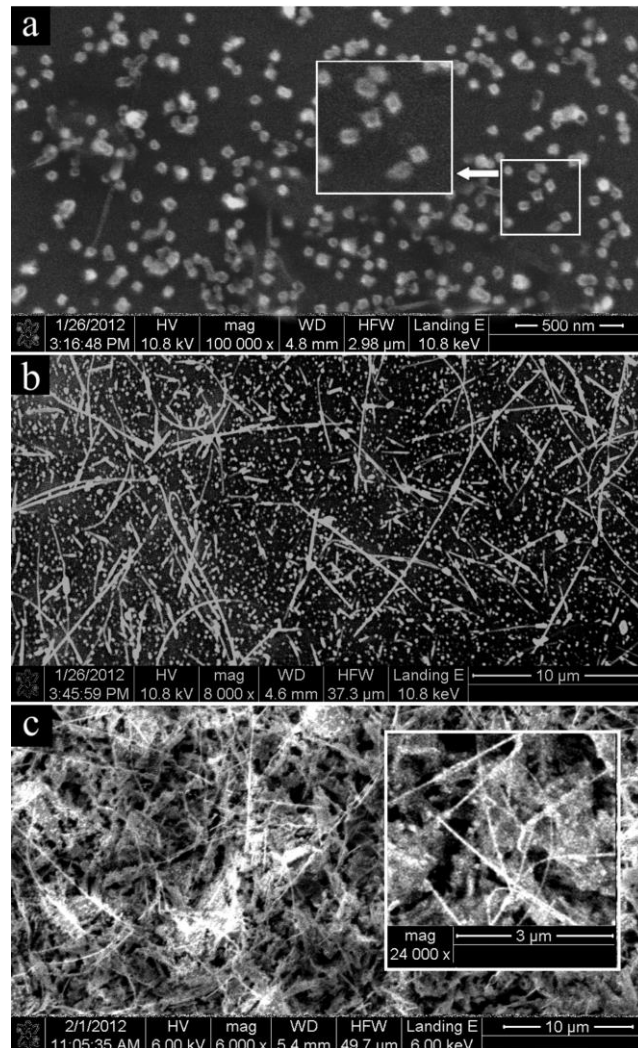


Рисунок 2.10 – Морфології конденсатів Cu с ознаками кристалічної огранки, які отримані при  $T_c = 350$  °C, (a, b) на полірованій (зображення структури при різних збільшеннях) і шорсткій (c) поверхні Si

При використанні шорсткої поверхні підкладки і технологічних параметрів другої серії експериментів, спостерігається істотне збільшення кількості сконденсованої речовини і формування пористої структури у вигляді слабо пов'язаних кристалів, що мають кристалічну огранку (рис. 2.11 b).

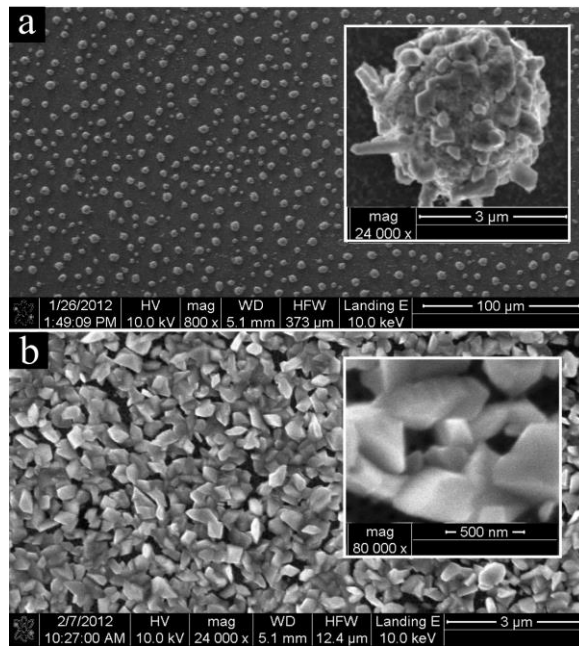


Рисунок 2.11 – Структура конденсатів Cu с ознаками кристалічної огранки, отриманих на полірованій (a) та шорсткій (b) поверхні Si при 350 °C і  $T_c = 500$  °C

Слід зазначити, що підвищення температури зони 3 понад 350 °C призводить до поступового зниження кількості віскерів і при досягненні  $T_c = 500$  °C їх зародження не спостерігається.

Особливу увагу заслуговують технологічні параметри третьої і четвертої серії експериментів, на підставі яких реалізований переважний нормальний ріст кристалів. Перехід до такого механізму структуроутворення спостерігаються при зниженні температур в перших двох зонах до 200°C, а в третій зоні до 200÷300°C. До характерних ознак, що відповідають цьому механізму росту конденсату слід віднести округлі форми структурних елементів. На рис. 2.12 представлені приклади подібних структур при їх формуванні на полірованій (a, b) і шорсткій (c) поверхні Si. Як і в попередніх випадках, швидкість нарощування конденсату на шорсткій поверхні Si істотно вища, ніж на полірованій. Поряд з цим, зниження температури третьої зони від 300 до 200°C призводить до повного зникнення кристалічної огранки і до усереднення розмірів структурних елементів, що мають кулясту форму (рис. 2.12 a, b).

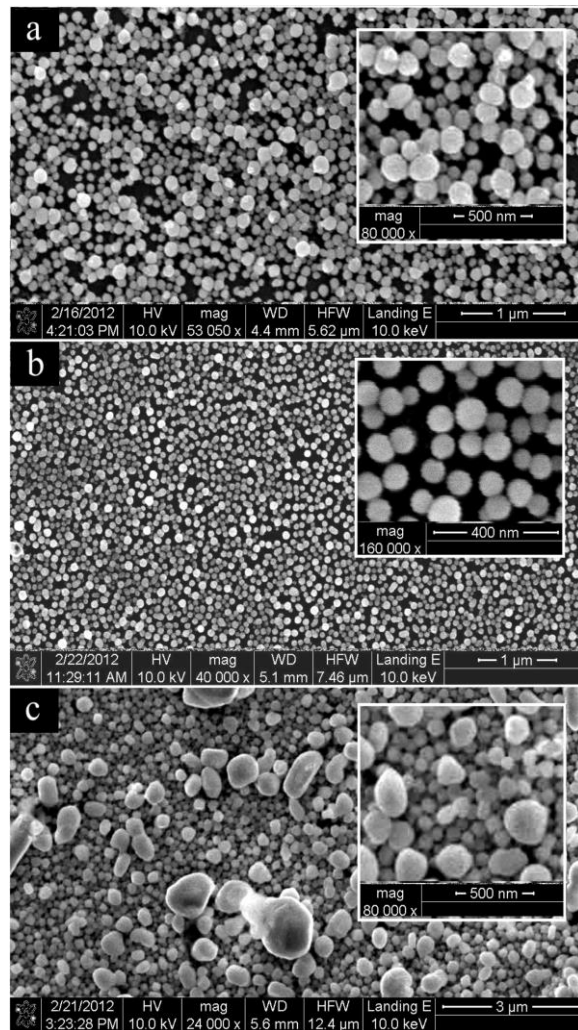


Рисунок 2.12 – Структура конденсатів Cu, отриманих при 200 °C на полірованій (а -  $T_c = 300$  °C, б -  $T_c = 200$  °C) і шорсткій (с -  $T_c = 200$  °C) поверхні Si

Зазначені процеси несуть в собі ознаки дозрівання за Оствальдом, ефективність якого зростає при зниженні пересичення парів, що осаджуються. Однак згідно до співвідношення (2.2) рівноважний тиск при зниженні температури зростає, що при всіх інших однакових умовах є основою для підвищення пересичення. Як зазначалося раніше, це протиріччя можна усунути зниженням енергії десорбції адатомів до ефективного значення. Найбільш реальний механізм такого зниження може визначатися наближенням реакції (2.4) відновлення Cu до рівноважних умов. У цьому випадку, унаслідок надлишку хлору може відбуватися зворотний відновленню хімічний процес з

утворенням більш летких, ніж мідь, з'єднань  $\text{CuCl}$  або  $\text{CuCl}_2$  з подальшим їх випаровуванням.

Відмічений раніше перехід від атомно-гладкої (див. рис. 2.11 б) до атомно-шорсткої (див. рис. 2.12 а, б) ростової поверхні пояснюється перетворенням в нуль вільної енергії  $\alpha_i$  моносходинки росту кристалів, яка у найпростішому випадку визначається за формулою [128]

$$\alpha_i = n(E_1 - k_B T_c \ln(1 + 2\chi)), \quad (2.5)$$

де  $\chi = \exp(-E_1/k_B T_c)$ ;

$n$  – густина атомів на моносходинці росту кристалів;

$E_1$  – енергія зв'язку між найближчими атомами  $\text{Cu}$  на моносходинці росту.

Аналіз співвідношення (2.5) показує, що зниження  $\alpha_i$  до нуля відбувається при підвищенні  $T_c$  і при зниженні  $E_1$ . Оскільки в нашому випадку перехід до атомно-шорсткої ростової поверхні відбувається при зниженні  $T_c$ , механізм подібного процесу можна пояснити тільки істотним зниженням  $E_1$  до ефективного значення за рахунок описаних вище зворотних хімічних процесів.

Вивчення елементного складу конденсатів вказує на присутність в них кисню, концентрація якого становить від 1.4 до 3.5 ат. %. Причому, концентрація кисню в конденсатах на полірованих і шорстких підкладках приблизно однакова, і складає величину близько 2% (рис. 2.13). При цьому з підвищенням пористості і товщини конденсатів, вона зростає до 3.4 ат. %. Іншими словами, у верхніх шарах кисню більше, ніж поблизу підкладки. Прикладом таких високопористих утворень є варіант структури, представленої на рис. 2.10 с. У зв'язку з цим можна зробити висновок про те, що в значній мірі вміст кисню визначається адсорбцією води і окисленням верхніх шарів.

Крім цього не можна виключити захоплення кисню в процесі отримання шарів  $\text{Cu}$ . Поряд з цим можна припустити, що при прогріванні підкладок в вакуумі перед нанесенням конденсату відбувається знегажування їх поверхні і відповідне зниження концентрації кисню.

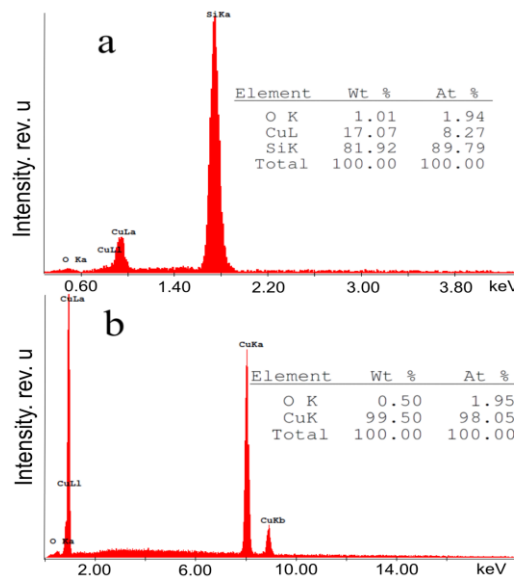


Рисунок 2.13 – Результати елементного аналізу конденсатів на полірованій (а-структура представлена рис. 2.11 а) і шорсткій (б-структура представлена на рис. 2.11 б) поверхні підкладки Si

В якості другої причини підвищення концентрації кисню може виступати його захоплення із залишкових газів в процесі конденсації Cu, а також за рахунок адсорбції води і окислення конденсату після розгерметизації технологічної установки. Ступінь впливу на процес підвищення концентрації кисню кожного з трьох перерахованих вище факторів оцінити досить складно. З цієї причини не можна виключити певний вплив кисню на процес структуроутворення конденсатів Cu.

Також нами проведені дослідження фазового складу конденсатів, отриманих на шорсткій поверхні підкладки. При цьому аналіз рентгенівських дифрактограм показав, що у всіх випадках вони містять всі дифракційні максимуми Cu, а також Si. Приклад типової дифрактограми представлений на рис. 2.14.

Період кристалічної ГЦК-решітки розрахований на основі дифрактограми становить величину 0,3615 нм, що добре відповідає параметрам решітки міді.



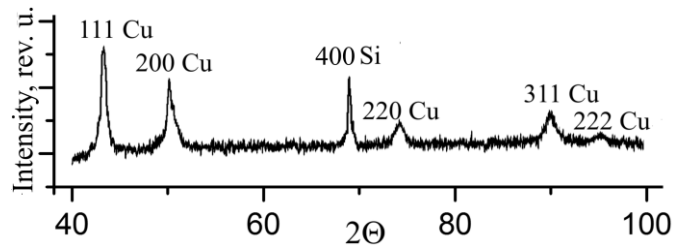


Рисунок 2.14 – Дифрактограма від конденсатів Cu, отриманих на шорстких поверхнях Si, структура яких представлена на рис. 2.11 б

Описані механізми структуроутворення конденсатів міді в системі хімічно активне середовище-конденсат в умовах наднизьких пересичень в значній мірі відповідають механізмам структуроутворення в системі плазма-конденсат [108,116,117]. Так для обох варіантів технологічних систем, конденсація міді поблизу термодинамічної рівноваги дозволяє реалізувати перехід до нормального росту кристалів кулястої форми з ознаками усереднення їх розмірів в процесі дозрівання за Оствальдом. Крім цього при реалізації двох технологічних підходів можна отримати пористі конденсату у вигляді слабо пов'язаних кристалів з огранкою [117] і округлої форми [108,116]. Поряд з цим ріст віскерів при використанні CVD-технології відбувається більш ефективно, а в системах плазма-конденсат спостерігається більш різноманітне формування пористих структур з меншим вмістом кисню [117].

На підставі співвідношення (2.4.1) нами визначено пористість шарів. Для шарів товщиною  $3.5 \div 3.7$  мкм, структура яких представлена на рис.2.10 с і 2.11 б, відповідно пористість становить величини 65 і 48%.

## ВИСНОВКИ

1. Процеси зародження в умовах Фольмера-Вебера в системах плазма-конденсат та пар-конденсат при конденсації речовини поблизу термодинамічної рівноваги мають суттєві відмінності. До останніх, перш за все, необхідно віднести експериментально встановлений нами псевдоморфний ріст метастабільної аморфної фази при дії плазми на ростову поверхню. Цей факт дозволяє знизити поріг перколяції до декількох нанометрів, що є небажаним при отриманні доперколяційних конденсатів.

2. Характер переходу *аморфна фаза-дрібнодисперсний полікристал* при низьких температурах конденсації ( $T_c = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ) прямих парових потоків має плавний характер, що свідчить про нестабільний стан аморфної фази. З підвищенням температури конденсації прямих потоків до  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  на утвореній аморфній фазі в подальшому ростуть окремі огранені кристали.

3. Відмінною особливістю формування конденсатів при осадженні «зворотних» в зоні 3 є відсутність суцільної аморфної фази, а також поява нановолокон уже на етапі нуклеації. При цьому доперколяційна товщина конденсатів формується при часі осадження, меншому  $70 \text{ с}$ .

4. Фазовий та елементний склад конденсатів, що досліджені на основі рентгенофазового аналізу, а також за допомогою рентгенівського енергодисперсійного аналізу, повністю відповідають чистому цинку.

5. Реалізована в усіх експериментах досить мала швидкість нарощування конденсатів Cu на полірованих поверхнях Si свідчить про надслабкі значення пересичення парів, що осаджуються. Перехід до істотно більш високої швидкості нарощування конденсату Cu на шорсткій поверхні Si свідчить про наявність значної кількості активних центрів зародження конденсату, а також про більш ефективну подальшу гомонуклеацію нових кристалів Cu на вже сконденсованому шарі.

6. На прикладі конденсації парів Cu поблизу термодинамічної рівноваги з використанням хімічно активного середовища нами встановлено факт формування різноманітних пористих структур, основні особливості яких визначаються забудовою атомно-гладкої або атомно-шорсткої ростової поверхні, зародженням і ростом віскерів, а також неповним зрощенням структурних елементів. При цьому перехід від атомно-гладкої до атомно-шорсткої ростової поверхні, в основному, визначається зниженням енергії зв'язку між найближчими атомами Cu до ефективного значення за рахунок близькості до рівноваги реакції відновлення (2.4).

7. Наносистеми міді з доперколяційною товщиною можна отримати за умов першої серії експериментів (див. табл. 2.1 і рис. 2.10 b).

8. На наш погляд реакція відновлення і подальша гетеро-нуклеація мідних кластерів переважно відбувається на поверхні підкладки. У разі температурної нерівномірності, будь-яка поверхня являє собою каталізатор для проходження хімічної реакції. Це пов'язано з тим, що при дифузійному переміщенні адсорбованих молекул на підкладці ймовірність взаємодії між ними більш висока, ніж у тривимірному просторі при їх направленому русі в проточному потоці. Важливим фактором, який вказує на проходження реакції відновлення та подальшу гетеронуклеацію на поверхні підкладки є істотна відмінність швидкості нарощування конденсату на полірований і шорсткій поверхні підкладки, а також зміна структури конденсату в міру його нарощування. Наприклад, в серії 1 спочатку на поверхні підкладки зароджуються кристали з огранкою, а потім на цих кристалах ростуть віскери, а в разі гомонуклеації в об'ємі зони 3 повинно відбуватися утворення однорідної за товщиною конденсату.

9. Порівняльний аналіз структурно-морфологічних характеристик конденсатів Cu, отриманих за допомогою системи плазма-конденсат і хімічно активне середовище-конденсат вказує на їх схожий характер росту. Зокрема при використанні позначених двох технологій можна отримати шари кулястих кристалів з малим розкидом діаметрів, що є наслідком забудови атомно-

шорсткої поверхні і дозрівання за Оствальдом. Крім цього основою формування практично всіх отриманих пористих структур є неповне зрощення кристалів, вибіркоче зародження яких відбувалося на активних центрах. Отже, в якості основної передумови для формування пористих структур або шару кулястих кристалів виступають умови близькості до термодинамічної рівноваги, а метод реалізації цих умов не має принципового значення. При цьому механізм наближення до термодинамічної рівноваги при використанні систем плазма-конденсат і хімічно активне середовище-конденсат можна пояснити зниженням енергії десорбції адатомів до ефективного значення.

**ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ**

1. Нанокompозиты на основе оксидов металлов как материалы для газовых сенсоров М. Н. Румянцева, В. В. Коваленко, А. М. Гаськов, Т. Панье, Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2007, т. LI, № 6
2. Yuvaraj D. Synthesis of platestacks and microtowers of zinc by thermal evaporation / D. Yuvaraj, K. Narasimha, K. Barai // Solid State Commun. – 2009. – V. 149, №. 9. – P. 349-351.
3. Wen X. Synthesis of ultrathin zinc nanowires and nanotubes by vapor transport / X. Wen, Y. Fang, S. Yang // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – V. 44, №. 23. – P. 3562-3565.
4. Khan A. Large-scale fabrication of metallic Zn nanowires by thermal evaporation / A. Khan, M.E. Kordesch //Physica E. – 2006. – V. 33, №. 1. – P. 88-91.
5. Controlled growth of zinc nanowires / Y.J. Chen, B. Chi, H.Z. Zhang [et al.] //Mater.Lett. – 2007. – V. 61, №. 1. – P. 144-147.
6. Thermal evaporation and condensation synthesis of metallic Zn layered polyhedral microparticles / W.S. Khan, C. Cao, Z. Usman [et al.] //Mater. Res. Bull. – 2011. – V. 46, №. 12. – P. 2261-2265.
7. Li J. Large-scale and catalyst-free synthesis of zinc nanotubes and nanowires / J. Li, X. Chen // Solid State Commun. – 2004. – V. 131, №. 12. – P. 769-772.
8. Mun B. Understanding morphology-controlled synthesis of zinc nanoparticles and their characteristics of hydrolysis reaction / B. Mun, D. Lee //Langmuir. – 2013. – V. 29, №. 20. – P. 6174-6180.
9. Khan W.S. Synthesis of metallic Zn microprisms, their growth mechanism and PL properties / W.S. Khan, C. Cao, J. Zhong [et al.] // Mater. Lett. – 2010. – V. 64, №. 20. – P. 2273-2276.
10. Electrodeposition of Distinct One-Dimensional Zn Biaxial Microbelt from the Zinc Chloride-1-Ethyl-3-methylidazolium Chloride Ionic Liquid / J.M. Yang,

- Y.T. Hsieh, T.T. Chu-Tien [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. – V. 158, №. 5. – P. D235-D239.
11. Fournier C. Zn, Ti and Si nanowires by electrodeposition in ionic liquid / C. Fournier, F. Favier // *Electrochem. Commun.* – 2011. – V. 13, №. 11. – P. 1252-1255.
  12. Pradhan D. Template-free electrochemical growth of single-crystalline zinc nanowires at an anomalously low temperature / D. Pradhan, S. Sindhvani, K.T. Leung // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113, №. 36. – P. 15788-15791.
  13. Латышев, В. М., Механизмы роста 3D-структур С, Cu, Zn в условиях околоравновесной стационарной конденсации . - Сумы : СумГУ, 2015. - 142 с. - СумГУ
  14. Fabrication of Zn/ZnO nanocables through thermal oxidation of Zn nanowires grown by RF magnetron sputtering / S. Kim, M.C. Jeong, B.Y. Oh [et al.]// *J. Cryst. Growth.* – 2006. – V. 290, №. 2. – P. 485-489.
  15. Zinc oxide nanostructures and porous films produced by oxidation of zinc precursors in wet-oxygen atmosphere /R.Q. Chen, C.W. Zou, X.D. Yan [et al.] // *Progress in Natural Science: Materials International.* – 2011. – V. 21, №. 2. – P. 81-96.
  16. Hsueh T.J. Fabrication of gas sensing devices with ZnO nanostructure by the low-temperature oxidation of zinc particles / T.J. Hsueh, C.L. Hsu // *Sens. Actuator B-Chem.* – 2008. – V. 131, №. 2. – P. 572-576.
  17. An easy method for the room-temperature growth of spongelike nanostructured Zn films as initial step for the fabrication of nanostructured ZnO / R. Gazia, A. Chiodoni, S. Bianco [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2012. – V. 524. – P. 107-112.
  18. Поликристаллический тонкопленочный гетеропереход n-ZnO/p-CuO, О.Л. Лисицкий, М.Е. Кумеков, С.Е. Кумеков, Е.И. Теруков
  19. Синтез наноструктур на основе оксида цинка для создания гетероструктурных фотовольтаических элементов, Н.А. Лашкова \*, А.И. Максимов \*, А.А. Рябко\*, А.А. Бобков \*, В.А. Мошников\*+\*, Е.И. Теруков

20. Особенности формирования гетероконтакта ZnO-CuO для фотовольтаических элементов нового поколения на гибких носителях, Семенова А.А., Лашкова Н.А.
21. Левицкий В.С., Леньшин А.С., Максимов А.И., Мараева Е.В., Мошников В.А. Особенности формирования металлооксидных пористых структур в золь-гель системах SiO<sub>2</sub> - SnO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> - CoO / Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т.12. № 5. С. 725-733.
22. 18. Maraeva E.V., Bobkov A.A., Maximov A.I., Moshnikov V.A., Nalimova S.S. Research of materials for porous matrices in sol-gel systems based on silicon dioxide and metallic oxides / Journal of Physics: Conference Series. 2015. V.643. P. 012116.
23. 19. Salek G., Tenailleau C., Dufour P., Guillemet-Fritsch S. Room temperature inorganic polycondensation of oxide (Cu<sub>2</sub>O and ZnO) nanoparticles and thin films preparation by the dip-coating technique / Thin Solid Films. 2015. №589. P. 872-876.
24. Д.Ю. Парашук, А.И. Кокорин. Рос. хим. журн., LII (6), 107(2008).
25. Получение гетероструктурных оксидных композиций для перспективных солнечных элементов нового поколения, А.А. Бобков, Н.А. Лашкова, А.И. Максимов, В.А. Мошников, С.С. Налимова, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ), Санкт-Петербург, Россия E-mail: (Получена 21 июня 2016 г. Принята к печати 29 июня 2016 г.)
26. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде, Л. А. Обвинцева Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LII, № 2
27. Hansford G. M., Freshwater R. A., Bosch R. A., Cox R. A., Jones R. L., Pratt K. F.E., Williams D. E. J. Environ. Monit., 2005, v. 7, p. 158—162.
28. Рембеза С.И., Просвирина Д.В., Викин О.Г., Викин Г.А., Буслов В.А., Куликов Д.Ю. Сенсор, 2004, № 1, с. 20—28.

29. Guerin J., Aguir K., Bendahan M. *Sensors and Actuators B*, 2006, v. 119, p. 327—334.
30. Bendahan M., Guerin J., Boulmani R., Aguir K. *Sensors and Actuators B*, 2007, v. 124, p. 24—29.
31. Boulmani R., Bendahan M., Lambert-Mauriat C., Gillet M., Aguir K. *Ibid.*, 2007, v. 125, p. 622—627.
32. Yamazoe N. *Sens. Actuators B*, 2005, v. 108, p. 2—14.
33. Gopel W., Schierbaum K.D. *Ibid.*, 1995, v. 26—27, 1—12.
34. Barsan N., Schweizer-Berberich M., Gopel W. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, v. 365, p. 287-304.
35. An innovative gas sensor incorporating ZnO-CuO nanoflakes in planar MEMS technology, Bhagaban Behera and Sudhir Chandra, Centre for Applied Research in Electronics Indian Institute of Technology Delhi, Hauz Khas, New Delhi 110016, INDIA, 18-1-2016
36. Preparation of porous flower-like CuO/ZnO nanostructures and analysis of their gas-sensing property, Jiarui Huang a,†, Yijuan Dai a, Cuiping Gu a,†, Yufeng Sun b, Jinhuai Liu c, *Journal of Alloys and Compounds* 575 (2013) 115–122
37. Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO, H. Gong\*, J.Q. Hua, J.H. Wang, C.H. Onga, F.R. Zhub, *Sensors and Actuators B* 115 (2006) 247–251
38. Volmer, M. Keimbildung in übersättigten Gebilden (Nucleation of supersaturated structures) / M. Volmer, A. Weber // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* – 1926. – V.119. – P. 277-301.
39. Yu, X. Coalescence and percolation in thin metal films / X. Yu, P. M. Duxbury, G. Jeffers, and M. A. Dubson // *Physical Review B.* – 1991. – V.44, № 23. – P. 13163(R).
40. Smith, G. B. Percolation in nanoporous gold and the principle of universality for two-dimensional to hyperdimensional networks / G. B. Smith, A. I. Maarouf, and M. B. Cortie // *Physical Review B.* – 2008. – V.78, № 16. – P. 165418.



41. Перекрестов, В. И. Механизмы роста и структура пленок Ti, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе / В. И. Перекрестов, С. Н. Кравченко, А. В. Павлов // Физика металлов и металловедение.– 1999.– Т.88, №5.– С.72-77.
42. Perekrestov, V.I. Impact of selective processes on Al porous structures formation during self-organized quasi-equilibrium steady-state condensation / V.I. Perekrestov, Yu.O. Kosminska, A.S. Korniyushchenko, A.A. Mokrenko // Journal of Porous Materials. – 2013. – V.20, N.4. – P.967-974.
43. Венер Дж. К., Технология тонких пленок : справочник : у 2 т. Т. 1 / ред. Л. Майссел, Р. Гленг - Москва: Советское радио : 1977. – 664 с.
44. Данилин, Б. С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок / Б.С. Данилин. – Москва : Энергоатомиздат : 1989. – 328 с.
45. Мокренко, А. А. Влияние усреднения энергии распыленных атомов на стационарность квазиравновесной конденсации / А.А. Мокренко, Ю.А. Косминская, В.И. Перекрестов // Журнал нано- и электронной физики. – 2010. – Т.2, №3. – Р. 40-53.
46. Современная кристаллография : у 4 т. Т. 3 / ред. Б.К. Вайнштейн, А.А. Чернов, Л.А. Шувалов. – Москва : Наука : 1980. – 401 с.
47. Р. Гленг, Технология тонких пленок : справочник : у 2 т. Т. 1 / ред. Л. Майссел, Р. Гленг - Москва: Советское радио : 1977. – 664 с.
48. K. S. Sree Harsha, Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films / K. S. Sree Harsha. – Elsevier : 2006.
49. Perekrestov, V. I. Structure formation mechanisms of low-dimensional porous titanium systems condensed under quasi-equilibrium steady-state conditions / V.I. Perekrestov, Yu.O. Kosminska, A.A. Mokrenko, I.N. Kononenko, and A.S. Korniyushchenko // Vacuum. – 2011. – V.86, N. 1. – P.111-118.
50. Perekrestov, V. I. Self-organization of quasi-equilibrium steady-state condensation in accumulative ion-plasma devices V.I. Perekrestov, A.I. Olemskoi, Yu.O. Kosminska, A.A. Mokrenko // Physics Letters A. – 2009. – V.373, Issue 37. – P. 3386-3391.

51. Перекрестов, В. И. Механизмы структурообразования 3D-структур Al в условиях квазиравновесной стационарной конденсации / В. И. Перекрестов, А. С. Корнющенко, Ю. А. Косминская, В. Б. Дешин // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2012. – Т.34, №2. – С.239-253.
52. Perekrestov, V. I. Self-organization of copper nanosystems under Volmer-Weber conditions during quasi-equilibrium condensation V.I. Perekrestov, Yu.O. Kosminska, A.S. Kornyushchenko, V.M. Latyshev // *Physica B: Condensed matter*. – 2013. – V.411. – P. 140-148.
53. Kornyushchenko, A. S. Formation of copper porous structures under near-equilibrium chemical vapor deposition / A.S. Kornyushchenko, V.V. Natalich, V.I. Perekrestov // *Journal of Crystal Growth*. – 2016. – V. 442. – P. 68-74.
54. Perekrestov, V. Formation of porous zinc nanostructures during self-organization of critically small steady-state supersaturations / V. Perekrestov, A. Kornyushchenko, V. Latyshev, St. Ostendorp, and G. Wilde // *Physica Status Solidi B*. – 2014. – V.252. – P. 397-403.
55. Perekrestov, V. I. Self-assembly of porous Cu structures during steady-state condensation of weakly supersaturated vapors / V. I. Perekrestov, Yu. O. Kosminska, A. S. Kornyushchenko, and V. M. Latyshev // *Journal of Porous Materials*. – 2014. – V.21, №6. – P. 1159-1167.
56. Perekrestov V. Self-assembly of condensates with advanced surface by means of the competing field selectivity and Gibbs–Thomson effect / V. Perekrestov, Yu. Kosminska, A. Mokrenko, T. Davydenko // *Applied Surface Science*. – 2014. – V.298. – P.171-175.
57. Perekrestov, V. I. Formation of chromium layers under Volmer–Weber conditions at critically small supersaturations / V.I. Perekrestov, A.S. Kornyushchenko, V.V. Natalich // *Solid State Science*. – 2014. – V.33. – P. 12-18.
58. Perekrestov, V. Formation of porous low-dimensional nickel systems during near equilibrium condensation in ultrapure inert environment / V. Perekrestov, A.

- Kornyushchenko, Yu. Kosminska, G. Wilde, S. Ostendorp, and N. Winkler // *Applied Surface Science*. – 2014. – V.316. – P.155-162.
59. Перекрестов, В. И. Формирование развитой поверхности никеля при квазиравновесной стационарной конденсации / В. И. Перекрестов, А. А. Мокренко, Ю. А. Косминская, Д. И. Рубец // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2011. – №7. – С.65-69.
60. Мокренко, А. А. Самосборка низкоразмерных систем титана в процессе квазиравновесной стационарной конденсации / А.А. Мокренко, Ю.А. Косминская, В.И. Перекрестов // *Журнал нано- и электронной физики*. – 2011. – Т.3, №2. – P. 105-115.
61. Perekrestov, V. I. Regularities of Al layer structure formation near phase equilibrium in plasma-condensate system / V.I. Perekrestov, A.S. Kornyushchenko, and Yu.A. Kosminskaya // *Physics of the Solid State*. – 2008. – Vol. 50, No. 7. – P. 1357-1364.
62. Perekrestov, V. I. Selective Processes that Proceed during Formation of Aluminum Layers near the Phase Equilibrium in a Plasma-Condensate System / V.I. Perekrestov, A.S. Kornyushchenko, and Yu.A. Kosminskaya // *Technical Physics*. – 2008. – Vol. 53, No. 10. – P.1364-1370.
63. Перекрестов В. И., Структурообразование слоев меди при околоравновесной стационарной конденсации в накопительных ионно-плазменных системах / В.И. Перекрестов, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, Б.В. Дешин // *Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка*. – 2008. – №1. – С.43-57.
64. Perekrestov, V. I. Change in the Composition of Residual Gases in a Vacuum Chamber during Ti Film Deposition / V.I. Perekrestov, S.N. Kravchenko // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2002. – V.45, № 3. – P. 404-407.
65. T. -J. Kuo, C.-N. Lin, C.-L. Kuo, M.H. Huang. Growth of ultralong ZnO nanowires on silicon substrates by vapor transport and their use as recyclable photocatalyst, *Chem. Mater.* 19(21) (2007) 5143-5147.
66. K.Wegner, H.C. Ly, R.J. Weiss, S. E. Pratsinis, A. Steinfeld. In situ formation

- and hydrolysis of Zn nanoparticles for H<sub>2</sub> production by the 2-step ZnO/Zn water-splitting thermochemical cycle *Int. J. Hydrogen Energ.* 31(1) (2006) 55-61.
67. V. Bansal, H. Jani, J. Du Plessis, P.J. Coloe, S.K. Bhargava. Galvanic replacement reaction on metal films: a one-step approach to create nanoporous surfaces for catalysis, *Adv. Mater.* 20(4) (2008) 717-723.
  68. Zh.-T. Liu, X. Li, Zh.-W. Liu, J. Lu. Synthesis and catalytic behaviors of cobalt nanocrystals with special morphologies, *Powder Technol.* 189(3) (2009) 514-519.
  69. Y. Liang, P. Wang, H.-B. Dai. Hydrogen bubbles dynamic template preparation of a porous Fe–Co–B/Ni foam catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution, *J. Alloy Compd.* 491(1-2) (2010) 359-365.
  70. A. Wei, L. Pan, W. Huang. Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors, *Mat. Sci. Eng. B-solid.* 176(18) (2011) 1409-1421.
  71. A. K. M. Kafi, A. Ahmadalinezhad, J. Wang, D. F. Thomas, A. Chen. Direct growth of nanoporous Au and its application in electrochemical biosensing, *Biosens. Bioelectron.* 25(11) (2010) 2458-2463.
  72. N. Wang, K. Burugapalli, W. Song, J. Halls, F. Moussy, A. Ray, Y. Zheng. Electrospun fibro-porous polyurethane coatings for implantable glucose biosensors, *Biomaterials* 34(4) (2013) 888-901.
  73. A. Abburi, N. Abrams, W. J. Yeh. Synthesis of nanoporous platinum thin films and application as hydrogen sensor, *J. Porous Mat.* 19(5) 2012, 543-549.
  74. S. A. G. Evans, J. M. Elliott, L.M. Andrews, P. N. Bartlett, P. J. Doyle, G. Denuault. Detection of hydrogen peroxide at mesoporous platinum microelectrodes, *Anal. Chem.* 74(6) (2002) 1322-1326.
  75. X. H. Huang, X.H. Xia, Y.F. Yuan, F. Zhou. Porous ZnO nanosheets grown on copper substrates as anodes for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta.* 56(14) (2011) 4960-4965.
  76. X. G. Zhang. Fibrous zinc anodes for high power batteries, *J. Power Sources*

- 163(1) (2006) 591-597.
77. X. Tao, F. Chen, Y. Xia, H. Huang, Y. Gan, X. Chen, W. Zhang. Decoration of sulfur with porous metal nanostructures: an alternative strategy for improving the cyclability of sulfur cathode materials for advanced lithium-sulfur batteries, *Chem. Commun.* 49 (2013), 4513-4515.
  78. C. Yang , D. Zhang, Y. Zhao, Y. Lu, L. Wang, J. B. Goodenough. Nickel foam supported Sn-Co alloy film as anode for lithium ion batteries, *J. Power Sources* 196(24) (2011) 10673-10678.
  79. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson. Dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.* 110(11) (2010) 6595-6663.
  80. W. Yuan, Y. Tang, X. Yang, Zh. Wan. Porous metal materials for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Appl. Energ.* 94(2012) 309-329.
  81. X.C. Jiang, Q.H. Zeng, C.Y. Chen, A.B. Yu. Self-assembly of particles: some thoughts and comments, *J. Mater. Chem.* 21(2011) 16797-16805.
  82. R. B. Wehrspohn, Ordered porous nanostructures and applications, nanostructure science and technology, Springer US, 2005.
  83. B. Vigolo, R. Mafouana, C. Goyhenex, J. Faerber, J. Arabski, C. Hirlimann, J.-L. Rehspringer. Self-controlled growth and two-dimensional ordering of metallic nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 153122-153124.
  84. K. Siskova, K. Safarova, J.H. Seo, R. Zboril, M. Mashlan. Non-chemical approach toward 2D self-assemblies of Ag nanoparticles via cold plasma treatment of substrates, *Nanotechnology* 22(27) (2011) 275601-275608.
  85. L. Qiang, D. Weimin. Large-scale synthesis and catalytic properties of nearly monodispersive nickel 3D nanostructures, *Rare Metal Mat. Eng.* 38(12) (2009) 2080-2084.
  86. A. Ghadimi, L. Cademartiri, U. Kamp, G.A. Ozin. Plasma within templates: molding flexible nanocrystal solids into multifunctional architectures, *Nano. Lett.* 7(12) (2007) 3864-3868.
  87. J.H. Lee, Q. Wu, W. Park. Metal nanocluster metamaterial fabricated by the colloidal self-assembly, *Opt. Lett.* 34(4) (2009) 443-445.

88. L. Pena, M. Varon, Z. Konstantinovic, L. Balcells. Large 2D self-assembled domains of cobalt nanoparticles onto silicon wafers, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 16973-16977.
89. Y. Lei, W. Cai, G. Wilde. Highly ordered nanostructures with tunable size, shape and properties: A new way to surface nano-patterning using ultra-thin alumina masks, *Prog. Mater. Sci.* 52(4) (2007) 465-539.
90. Y. Lei, S. Yang, M. Wu, G. Wilde. Surface patterning using templates: concept, properties and device applications, *Chem. Soc. Rev.* 40(3) (2011) 1247-1258.
91. S. Yang, F. Xu, S. Ostendorp, G. Wilde. Template-confined dewetting process to surface nanopatterns: fabrication, structural tunability, and structure-related properties, *Adv. Funct. Mater.* 21(13) (2011) 2446-2455.
92. V. Perekrestov, A. Korniyushchenko, V. Natalich, S. Ostendorp, G. Wilde. Formation of porous nickel nanosystems using alumina membranes as templates for deposition, *Mater. Lett.* 153 (2015) 171-174.
93. M. Li, Y. Zhou, H. Geng. Fabrication of nanoporous copper ribbons by dealloying of Al-Cu alloys, *J. Porous Mat.* 19(5) (2012) 791-796.
94. H. B. Lu, Y. Li, F. H. Wang. Synthesis of porous copper from nanocrystalline two-phase Cu-Zr film by dealloying, *Scripta Mater.* 56(2) (2007) 165-168.
95. V. Pugh, A. Dursun, S. G. Corcoran. Electrochemical and morphological characterization of Pt-Cu dealloying, *J. Electrochem. Soc.* 152(11) (2005) B455-B459.
96. Y. Ding, J. Erlebacher. Nanoporous metals with controlled multimodal pore size distribution, *J. Am. Chem. Soc.* 125(26) (2003) 7772-7773.
97. J. F. Huang, I. W. Sun. Fabrication and surface functionalization of nanoporous gold by electrochemical alloying/dealloying of Au-Zn in an ionic liquid, and the self-assembly of l-cysteine monolayers, *Adv. Funct. Mater.* 15(6) (2005) 989-994.
98. A. J. Smith, D. L. Trimm. The preparation of skeletal catalysts, *Annu. Rev. Mater. Res.* 35 (2005) 127-142.
99. K. M. Kulinowski, P. Jiang, H. Vaswani, V. L. Colvin. Porous metals from

- colloidal templates, *Adv. Mater.* 12(11) (2000) 833-838.
100. A. Walcarius. Mesoporous materials and electrochemistry, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 4098-4140.
101. V.I. Perekrestov, Yu.O. Kosminska, A.A. Mokrenko, I.N. Kononenko, A.S. Korniyushchenko. Structure formation mechanisms of low-dimensional porous titanium systems condensed under quasi-equilibrium steady-state conditions, *Vacuum* 86(1) (2011) 111-118.
102. V.I. Perekrestov, A.I. Olemskoi, Yu.O. Kosminska, A.A. Mokrenko. Self-organization of quasi-equilibrium steady-state condensation in accumulative ion-plasma devices, *Phys. Lett. A* 373(37) (2009) 3386-3391.
103. V.I. Perekrestov, A.I. Olemskoi, A.S. Korniyushchenko, Yu.A. Kosminskaya. Self-organization of plasma-condensate quasi-equilibrium systems, *Phys. Solid State* 51(5) (2009) 1060-1067.
104. V. I. Perekrestov, A. A. Mokrenko, Yu. A. Kosminskaya, D. I. Rubets. Formation of nickel extended surface upon quasi-equilibrium steady-state condensation, *J. Surf. Invest.* 5(4) (2011) 667-671.
105. J. Tang, P. Photopoulos, A. Tserepi, D. Tsoukalas. Two-dimensional nanoparticle self-assembly using plasma-induced Ostwald ripening, *Nanotechnology* 22(2011) 235306-235310.
106. M. Zinke-Allmang, L.C. Feldman, M.H. Grabow. Clustering on surfaces, *Surf. Sci. Rep.* 16(8) (1992) 377-463.
107. P.L. Redmond, A.J. Hallock, L.E. Brus. Electrochemical Ostwald ripening of colloidal Ag particles on conductive substrates, *Nano Lett.* 5(1) (2005) 131-135.
108. V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, A.S. Korniyushchenko, V.M. Latyshev. Self-organization of copper nanosystems under Volmer-Weber conditions during quasi-equilibrium condensation, *Physica B* 411 (2013)140-148.
109. V. I. Perekrestov, A. S. Korniyushchenko, V. V. Natalich. Formation of chromium layers under Volmer-Weber conditions at critically small supersaturations, *Solid State Sci.* 33 (2014) 12-18.
110. Y. Ding, Z. Zhang, in R. Vajtai (Ed), *Springer Handbook of Nanomaterials*,

- Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, pp. 779-818.
111. R. Glang, in: L.I. Maissel, R. Glang (Eds.), *Handbook of Thin Film Technology*, vol. 1, McGraw Hill Book Company, New York, 1970, pp. 9-174.
  112. P. Zhang, X. Zheng, S. Wu, D. He. A computer simulation of nucleation and growth of thin films, *Comp. Mater. Sci.* 30(3-4) (2004) 331-336.
  113. N. Zhao, Q. Cui, C. He, C. Shi, J. Li, H. Li, X. Du, *Mater. Sci. Eng. A.* 460-461 (2007) 255-260.
  114. S. Vetrivel, J.S. Do, M.-Y. Cheng, B.J. Hwang. Simple catalyst for the effective growth of carbon nanotubes by CVD, *J. Phys. Chem. C.* 111(44) (2007) 16211-16218.
  115. M. Keidar, A. Shashurin, J. Li, O. Volotskova, M. Kundrapu, T.S. Zhuang. Arc plasma synthesis of carbon nanostructures: where is the frontier? *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (17) (2011) 174006-174012.
  116. V. I. Perekrestov, A. S. Korniyushchenko, Yu. A. Kosminskaya. Formation of nanosystems under near-equilibrium copper condensation in an ultrapure inert medium, *JETP Lett.* 86(12) (2008)767-771.
  117. V. I. Perekrestov, Yu. O. Kosminskaya, A. S. Korniyushchenko, V. M. Latyshev. Self-assembly of porous Cu structures during steady-state condensation of weakly supersaturated vapors, *J. Porous Mater.* 21(6) (2014) 1159-1167.
  118. H. Wang, Y. Huang, Z. Tan, X. Hu, Fabrication and characterization of copper nanoparticle thin-films and the electrocatalytic behavior, *Anal. Chim. Acta.* 526(1) (2004) 13-17.
  119. Z. Zhang, H. Che, Y. Wang, X. She, J. Sun, P. Gunawan, Z. Zhong, F. Su. Facile solvothermal synthesis of porous cubic Cu microparticles as copper catalysts for rochow reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4(3) (2012) 1295-1302.
  120. Y. Isomura, T. Narushima, H. Kawasaki, T. Yonezawa, Y. Obora. Surfactant free single nano-sized colloidal Cu nanoparticles for use as an active catalyst in Ullmann-coupling reaction, *Chem. Commun.* 48 (2012) 3784-3786.
  121. Q. Jin, L. Zhang, H. Cao, T. Wang, X. Zhu, J. Jiang, M. Liu. Self-assembly of



- copper(II) ion-mediated nanotube and its supramolecular chiral catalytic behavior, [Langmuir](#) 27(22) (2011) 13847-13853.
122. S. Siddhanta, Ch. Narayana. Surface enhanced raman spectroscopy of proteins: implications for drug designing, *Nanomater. Nanotechnol.* 2 (2012) 1-13.
  123. X. Zhang, Q. Zhou, Y. Huang, Z. Li, Z. Zhang. The nanofabrication and application of substrates for surface-enhanced Raman scattering, *Spectrosc.-Int. J.* 2012 (2012) 1-8.
  124. G. Perny, B. L. Saint Martin. Influence des caractéristiques du plasma initiateur sur la formation des couches minces d'oxydes de cuivre dans la pulvérisation cathodique reactive, *J. Phys. France* 25 (1964) 993-998.
  125. B. L. Saint Martin, G. Perny, M. Samirant, P. van den Berge. Aspects physico-chimiques de la préparation de couches minces semiconductrices par condensation de plasmas froids, *Rev. Phys. Appl. (Paris)* 1 (1966) 230-236.
  126. H.O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology, and Applications*, 2nd edition. Noyes Publications, New York, 1999, pp. 153-154.
  127. Y. Pauleau, A. Y. Fasasi. Kinetics of Sublimation of Copper( II) Acetylacetonate complex used for chemical vapor deposition of copper films, *Chem. Mater.* 3 (1991) 45-50.
  128. A.A. Chernov, E.I. Givargizov, H.S. Bagdasarov, V.A. Kuznecov, L.N. Demyanec, A.N. Lobachev, in: B.K. Vainstein, A.A. Chernov, L.A. Shuvalov (Eds.), *Modern Crystallography*, vol. 3, Nauka, Moscow, 1980, pp. 7-232 (in Russian).