

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ



Наталіч Вікторія Вадимівна

УДК 539.231:538.975

**МЕХАНІЗМИ ФОРМУВАННЯ
ТА СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
НАНОСИСТЕМ Cu, Cr, Ni, Zn і ZnO**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Сумському державному університеті Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник –

доктор технічних наук, професор
Перекрестов Вячеслав Іванович,
головний науковий співробітник кафедри
наноелектроніки Сумського державного
університету.

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор
Харченко Дмитро Олегович,
завідувач відділу моделювання радіаційних
ефектів та мікроструктурних перетворень у
конструкційних матеріалах Інституту
прикладної фізики НАН України (м. Суми);

доктор фізико-математичних наук, професор
Довбешко Галина Іванівна,
провідний науковий співробітник відділу
фізики біологічних систем Інституту фізики
НАН України (м. Київ).

Захист відбудеться «30» листопада 2018 року о 12-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 при Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус ЕТ, ауд. 236.
E-mail: d55.051.02@sumdu.edu.ua.

Із дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, а також на сайті інституційного репозитарію СумДУ. Режим доступу:
<http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/68957> .

Автореферат розісланий « 30» жовтня 2018 року

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради



І. В. Чешко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Для отримання систем наночастинок або пористих шарів найчастіше використовують досить складні багатоступеневі технології. У зв'язку з цим дуже привабливими є більш прості технології, що базуються на самозбиранні системи наночастинок або пористих наносистем під час конденсації на підкладку парів із критично малим пересиченням. Необхідно зазначити, що, незважаючи на те що технологія самозбирання пористих шарів із нанорозмірними структурними елементами перебуває на початковому етапі свого розвитку, вже одержані результати мають широкий спектр можливого практичного застосування. Так, упорядковані масиви наноструктур металів і напівпровідників становлять значний науковий інтерес завдяки перспективам їх використання в електроніці, оптоелектроніці, сенсорах, ультратонких моніторах та пристроях зберігання інформації великої щільності. У нанометровому діапазоні структурним утворенням властиві нові характеристики, що залежать від їх розміру та форми. Тому можливість контролю цих параметрів є ключем до отримання структур з новими фізичними властивостями.

До дуже важливого технологічного завдання необхідно віднести створення універсального методу, що дозволяв би отримувати впорядковані наноструктури на поверхні підкладки з можливістю контролювати їх розміри, форму і відстань між структурними елементами. У цьому разі вивчення механізмів структуроутворення дозволить вирішити проблеми створення біосенсорів. Серед каталізаторів та сенсорів набули широкого використання наносистеми Cu, Cr, Ni і Zn та їх оксиди. Так, після окиснення зазначених наносистем можна отримати напівпровідники з *n*- і *p*- провідністю. Оскільки отримані при цьому наносистеми мають розвинену поверхню, можна сформувати мережі з елементами синаптичної електроніки, що є важливим кроком до створення універсальних сенсорів із можливістю розпізнавання різних за фізичним змістом реагентів таких як водень, пропан-бутанова суміш, а також етанол та ацетон.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі наноелектроніки Сумського державного університету за підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках спільного українсько-німецького науково-дослідного проекту «Формування мікро- та наносистем металів з вузьким розподілом розмірів та форми структурних елементів» № 0113U004331 (2013 р.), а також держбюджетної науково-дослідної роботи «Механізми формування універсальних сенсорів на основі анізотропних гетеропереходів ZnO/Cu₂O(CuO) у вигляді наносистем типу нейронні мережі» № 0116U002620 (2016–2018 рр.). Здобувач була виконавцем зазначених науково-дослідних робіт.

Мета дисертаційної роботи полягає у встановленні механізмів формування та структурно-морфологічних характеристик наносистем Cu, Cr, Ni, Zn, ZnO за умов близькорівноважної стаціонарної конденсації й використання як шаблонів наномембран анодно – окисненого алюмінію.

Для досягнення мети необхідно вирішити такі **наукові завдання**:

– вивчити процеси зародкоутворення та механізми подальшого формування відтворених наносистем Cr за умов близькорівноважної й стаціонарної конденсації в системі плазма – конденсат при використанні методу фізичного осадження із газової фази (PVD);

– дослідити взаємозв'язок між структурно-морфологічними характеристиками пористих наносистем ZnO та їх сенсорними властивостями щодо водню, метанолу, ацетону та метан-пропанової суміші;

– розробити універсальний технологічний підхід щодо формування впорядкованих наносистем Ni і Zn із залученням наномембран анодно-окисненого алюмінію (АОА) і градієнта температури;

– дослідити механізми структуроутворення конденсатів Cu поблизу термодинамічної рівноваги при використанні методу хімічного осадження із газової фази (CVD);

– на основі узагальнень структурно-морфологічних характеристик отриманих конденсатів установити взаємозв'язок між технологічними параметрами отримання наносистем та процесами їх структуроутворення.

Об'єкт дослідження – процеси структуроутворення та фазоутворення наносистемах при конденсації парів із критично малими пересиченнями.

Предмет дослідження – механізми і закономірності формування наносистем Cu, Cr, Ni, Zn за умов близькорівноважної конденсації на основі CVD- (для наносистем Cu) або PVD- технологій (для наносистем Cr, Ni, Zn), а також використання як шаблонів наномембран АОА (для наносистем Zn і Ni).

Методи досліджень. Для дослідження структури і фазового складу конденсатів використовувалися методи просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ) із застосуванням мікродифракції електронів, растрової електронної мікроскопії (РЕМ), атомно-силової мікроскопії (АСМ), рентгенівського мікроаналізу, рентгеноструктурного аналізу. Вивчення сенсорних властивостей здійснювалося за допомогою вимірювання електричного опору методом резистометрії з використанням програмного забезпечення LabVIEW 2012.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Уперше показано, що під час конденсації Cr в системі плазма – конденсат негативне зміщення, підведене до ростової поверхні, а також умови малих пересичень призводять до самоорганізації слабозв'язаних один з одним ниткоподібних нанокристалів Cr. Результати рентгеноструктурного аналізу вказують на самоорганізацію однакових габітусів частини кристалів, що відповідають за їх нарощування, перпендикулярно до поверхні підкладки.

2. Запропоновано принципово новий технологічний підхід до процесу отримання впорядкованих наносистем Ni та Zn за допомогою наномембран АОА. При цьому вперше керування процесом конденсації всередині пор було реалізоване за допомогою використання розробленого пристрою на основі магнетронного розпилювача, системи трубок, а також градієнта температур, орієнтованого в напрямку осі трубок, що дозволило сформувати

вузькоспрямований потік розпилених атомів та сконденсувати його всередині пор мембрани.

3. На прикладі конденсації поблизу термодинамічної рівноваги з використанням хімічно активного середовища у вигляді парів CuCl_2 уперше встановлений факт формування різноманітних пористих наносистем Cu , основні особливості яких визначаються пошаровим або нормальним ростом кристалів, зародженням і формуванням віскерів, а також неповним зрощенням структурних елементів. При цьому було показано, що дія плазми та хімічно активного середовища на поверхню росту приводить до приблизно однакового впливу на процес формування наносистем Cu .

4. Уперше була встановлена кореляція між структурно-морфологічними характеристиками наносистем ZnO у вигляді тривимірних мереж або системи слабозв'язаних один з одним об'ємних кристалів та їх сенсорними властивостями щодо водню, пропан-бутанової суміші, а також етанолу та ацетону.

Практичне значення одержаних результатів

Результати проведених експериментальних досліджень за умов близькорівноважної конденсації розширюють уявлення про процес переходу речовини в сконденсований стан та сприяють більш прогнозованому отриманню наносистем з необхідними структурно-морфологічними характеристиками. Отримані наносистеми Cr , Cu , Zn і Ni з різними структурно-морфологічними характеристиками, мають перспективу використання як каталізаторів, пористих електродів та акумуляторів. Комплексні дослідження структурно-морфологічних станів наносистем ZnO і відповідних електрофізичних властивостей засвідчили можливість їх використання як сенсорів з високою селективністю щодо водню, пропан-бутанової суміші, етанолу та ацетону.

Особистий внесок здобувача

Дисертант самостійно проводила пошук і аналіз літературних джерел за темою дисертаційної роботи та виконала переважну частину експериментів з вивчення механізмів формування наносистем Cu , Cr , Ni , Zn та ZnO . Разом із науковим керівником – доктором технічних наук В. І. Перекрестовим сформульовані постановку завдання і цілі дослідження, розроблений і запатентований спосіб отримання конденсатів усередині нанопор АОА. Дисертант брала участь в оформленні та написанні текстів усіх статей, де опубліковані результати дисертації. Разом з Г. С. Корнющенко брала участь в отриманні мембран АОА, а також в дослідженні сенсорних властивостей. При вивченні елементного складу конденсатів, а також в дослідженнях Cu , Ni , Zn , ZnO за допомогою високороздільної електронної мікроскопії брали участь Г. С. Корнющенко і В. М. Латишев.

У роботі [1] здобувачем визначені оптимальні умови формування наносистем Zn у вигляді масиву впорядкованих острівців на поверхні підкладки і з'єднаних між собою нанониток на поверхні мембрани АОА. Текст статті підготовлено спільно зі Г. С. Корнющенко. У роботі [2] здобувачем досліджені процеси зародження і подальшого формування конденсатів міді за умов малих пересичень, реалізованих на підставі системи хімічно активне

середовище-конденсат. Разом із Г. С. Корнющенко встановлено, що основою структуроутворення системи шароподібних кластерів є перехід до атомно-шорсткої ростової поверхні та дозрівання за Оствальдом. Текст роботи підготовлений спільно із Г. С. Корнющенко. Робота [3] присвячена дослідженню сенсорних властивостей різних за морфологією наносистем ZnO щодо водню. Здобувач отримав конденсати у вигляді пористих наноструктур Zn з різною морфологією з використанням самоорганізації малих пересичень Zn в накопичувальній системі плазма – конденсат. Текст роботи підготовлений спільно із Г. С. Корнющенко. У роботі [4] здобувачем разом із Г. С. Корнющенко запропоновано принципово новий технологічний підхід до процесу отримання упорядкованих наносистем Ni допомогою мембран Al₂O₃. Здобувачем досліджена залежність механізмів структуроутворення упорядкованої системи острівців нікелю залежно від діаметра пор АОА. Текст роботи підготовлений спільно із Г. С. Корнющенко. У роботі [5] досліджуються механізми зародження конденсатів Cr за умов росту за механізмом Вольмера-Вебера і гранично малих пересичень. Здобувачем разом із Г. С. Корнющенко встановлено закономірності їх подальшого нарощування при наявності і відсутності підведеного до поверхні росту негативного зміщення. Текст роботи підготовлений спільно із Г. С. Корнющенко. Робота [10] є патентом на корисну модель, де об'єктом виступає спосіб отримання конденсатів всередині нанопор анодно-окисленого алюмінію. Здобувачем визначено оптимальні умови формування наносистем нікелю у вигляді масиву упорядкованих острівців. Текст роботи підготовлений здобувачем спільно із Г. С. Корнющенко.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові й практичні результати роботи оприлюднені та обговорені на таких конференціях: V Міжнародна конференція «Nanomaterials. Application and properties» (Львів, Україна, 2015); XV Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ, Україна, 2015); Науково-технічних конференціях «Фізика, електроніка, електротехніка» (Суми, 2014 – 2015 рр.).

Публікації. Основні результати дисертації викладені у 13 наукових працях, з яких 5 статей у зарубіжних високореєтингових періодичних виданнях, що індексуються наукометричними базами Scopus та/або Web of Science Core Collection [1–5], патенті України на корисну модель [10], 7 тез доповідей на наукових конференціях [6–9, 11–13].

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел із 171 найменування, викладена на 156 сторінках, містить 53 рисунки, 6 таблиць і 1 додаток.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність обраної теми дисертаційної роботи, визначені основні напрями досліджень і перелічені завдання, які необхідно вирішити для досягнення поставленої мети, визначені об'єкт і предмет дослідження. Показана наукова новизна та практичне значення одержаних результатів, зазначений особистий внесок здобувача в наукову працю. Наведена

інформація про структуру роботи, апробацію одержаних результатів та наявні публікації за темою дисертації.

У першому розділі «Способи отримання металевих наносистем (літературний огляд)» наведено аналітичний огляд та аналіз публікацій, присвячених особливостям формування наносистем металів залежно від методу отримання, а також технологічних умов проведення експерименту. Зокрема, розглянуті технології отримання впорядкованих наносистем металів за допомогою шаблонів. Серед них на значну увагу заслуговує метод отримання наносистем із використанням наномембран. Так, незважаючи на те, що метод колоїдної літографії дозволяє отримати наносистеми з широким спектром морфологічних характеристик, шаблонний метод із використанням мембран АОА дозволяє отримувати більш відтворювані наносистеми з різними розмірами наночастинок.

Далі розглянуто методи отримання наносистем Zn і ZnO. Показано, що класичний метод магнетронного розпилення, використовуваний для формування наносистем на основі відносно легкого Zn без самоорганізації технологічних умов конденсації, має занижену швидкість нарощування наносистем, а також низьку відтворюваність структурно-морфологічних характеристик.

Аналіз літературних джерел щодо формування наносистем Cu методом близькорівноважної конденсації свідчить про можливість ефективного керування структурно-морфологічними характеристиками отриманих мікро- і наносистем. До того ж заслуговує на увагу отримання наносистем Cu у вигляді моношару наносфер як результат дозрівання за Оствальдом та переходу до атомно-шорсткої ростової поверхні.

У результаті проведеного аналізу та узагальнення літературних джерел сформульовані мета і завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі «Методика і техніка експериментальних досліджень» описані методи отримання та дослідження наносистем Cu, Cr, Ni, Zn і ZnO.

У першому підрозділі викладені підходи щодо отримання конденсатів Cr, Ni і Zn використовували магнетронне розпилення. Спільною фізичною основою формування наносистем є перехід речовини у сконденсований стан поблизу термодинамічної рівноваги за умов росту за механізмом Вольмера – Вебера. Для формування конденсатів у зазначених умовах, тобто за критично малих пересичень, проводили конденсацію парових потоків, тиск яких відповідно зіставний із рівноважним тиском цинку, нікелю або хрому.

У другому підрозділі подана теоретичні основи отримання конденсатів за умов квазірівноважної стаціонарної конденсації.

У третьому підрозділі подана двоступенева технологія отримання пористих структур ZnO. На першому етапі різноманітні пористі шари цинку були отримані за умов самоорганізації близькорівноважної стаціонарної конденсації в накопичувальній системі плазма – конденсат (НСПК). На другому етапі вихідні пористі наносистеми цинку окиснювалися в атмосфері чистого кисню або в повітрі. Також викладена методика дослідження сенсорних характеристик пористих наносистем ZnO.

У четвертому підрозділі наведений спосіб отримання впорядкованих масивів острівців Zn і Ni за допомогою мембран Al₂O₃. Спочатку описано технологію

отримання мембран Al_2O_3 у результаті двоступеневого процесу анодного окиснення алюмінію в розчині кислот. Відповідно до поставленої мети для проведення експерименту були виготовлені наномембрани з різними діаметрами пор (55, 70 і 95 нм). Також представлений технологічний підхід, що дозволяє отримувати конденсати всередині нанопор Al_2O_3 за допомогою магнетронного розпилення речовини. Основна функціональна особливість цього пристрою полягає в тому, що через систему трубок проходять лише ті атоми, напрям руху яких орієнтований паралельно осі пор АОА. Мінімізацію небажаної конденсації на торці мембрани проводили за допомогою інтенсивного розігрівання цієї поверхні. Водночас поверхню підкладки, яка безпосередньо контактує з поверхнею мембрани, охолоджували до температури, яка визначає процес конденсації.

У п'ятому підрозділі викладено методику отримання наносистем Cu методом CVD, схематичне зображення установки подано на рис. 1.

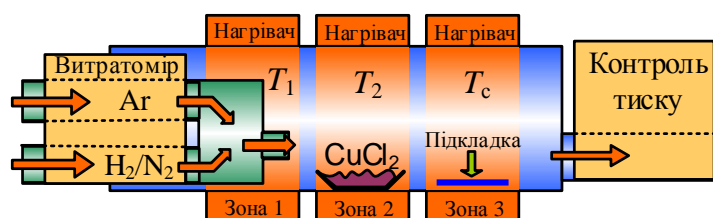


Рисунок 1 – Схематичне зображення CVD установки

До основних елементів установки належить кварцова трубка, здатна витримувати високі температури розігрівання. Як газоносій використовували суміш водню з азотом. Установка також оснащена системою вакуумного відкачування. Крім того, установка має три температурні зони, позначені зона 1, зона 2 і зона 3. За допомогою нагрівальних елементів у кожній зоні окремо можна підтримувати різну температуру, відповідно T_1 , T_2 і T_c . Для отримання наносистем міді використовували порошок хлориду міді (CuCl_2). Робоча реакція має такий вигляд: $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2$ (газ) = $\text{Cu} + 2\text{HCl}$ (газ). Порошок із хлоридом міді розміщували в кюветку з відкритим верхом, що знаходилися в температурній зоні 2 (зона випаровування). Конденсати міді осаджувалися на поліровану і шорстку поверхню Si в зоні 3 (зона осадження). Усі конденсати Cu отримані при швидкості пропускання газової суміші $W_r = 15,35 \text{ см}^3/\text{хв}$, тиск якої в реакторі $P_r = 13,3 \text{ Па}$. Різні механізми структуроутворення конденсатів реалізовані при варіюванні температур трьох зон T_1 , T_2 , і T_c .

У шостому підрозділі презентовано установку, що була використана для окиснення наносистем цинку та дослідження їх сенсорних властивостей. Після зміни реагентів, що взаємодіють з сенсором проводився вимір кількох безперервних циклів ВАХ, причому ці вимірювання проводилися при однакових швидкостях зміни напруги і закінчувалися за умови збігу ВАХ останнього циклу з попереднім. ВАХ останнього циклу і характеризував дію того чи іншого реагенту на сенсор.

У роботі використано широкий спектр методів для знаходження оптимальних умов отримання наносистем. Методи отримання наносистем об'єднує процес конденсації металевої пари за умов, наближених до термодинамічної рівноваги.

У **третьому розділі** «Закономірності зародження та росту конденсатів Cr за умов росту за механізмом Вольмера – Вебера і критично малих пересичень» досліджено механізми структуроутворення конденсатів за наявності або відсутності підведеного до поверхні росту негативного зміщення та за умов наближення системи пара – конденсат до термодинамічної рівноваги.

На підставі досліджень конденсатів за допомогою ПЕМ, отриманих за температури підкладки $T_c = 693$ К, потужності магнетронного розпилювача $P_w = 5,4$ Вт і тиску робочого газу $P_{Ar} = 16$ Па, встановлено, що на етапі нуклеації формуються ланцюжки зародків (рис. 2), які, зрощувались між собою, утворюють сіткові структури. За використання гранично малих пересичень первинне зародження субкритичних зародків Cr на атомарно чистій поверхні (001) KCl відбувається переважно на активних центрах. За підвищення тиску робочого газу до 9,5 Па і збереження всіх інших технологічних параметрів на підкладці замість ланцюжків зародків за час конденсації 140 с формуються скупчення кластерів, що нагадують фрактальні структури.

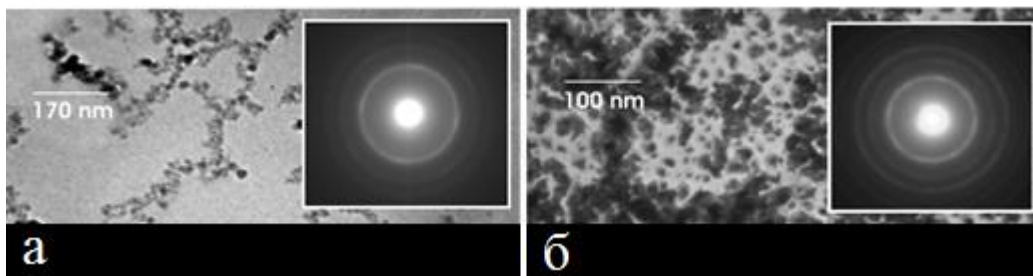


Рисунок 2 – Результати ПЕМ-досліджень структури і фазового складу конденсатів Cr, отриманих при критично малих пересиченнях ($T_c = 693$ К, $P_w = 5,4$ Вт, $P_{Ar} = 16$ Па, а – $t_c = 180$ с, б – $t_c = 360$ с)

Результати РЕМ-досліджень структури конденсатів хрому, отриманих при тисках аргону 9,5 і 5 Па за більш тривалі проміжки часу ($t_{c1} = 1$ година, $t_{c2} = 1,5$ години), а також за умови незмінності інших технологічних параметрів ($T_c = 693$ К, $P_w = 5,4$ Вт), свідчать про те, що базова сіткова структура конденсатів Cr, сформована при $P_{Ar} = 16$ Па, набула подальшого розвитку у вигляді тривимірних високопористих утворень (рис. 3 а, б).

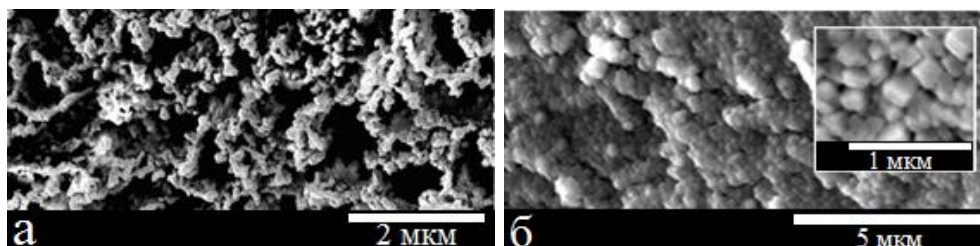


Рисунок 3 – Результати РЕМ-досліджень структури конденсатів Cr, отриманих при різних тисках робочого газу (а – $P_{Ar} = 16$ Па, $t_c = 1$ година; б – $P_{Ar} = 9,5$ Па, $t_c = 1$ година)

Для проведення порівняльного аналізу структурних особливостей конденсатів, отриманих при відсутності і наявності електричного поля, тиск робочого газу, температура підкладки і потужність розряду приблизно відповідали умовам попереднього експерименту. При цьому негативне зміщення становило величину $Us \sim 130$ В, а час осадження збільшено до 8 годин. На підставі РЕМ-досліджень встановлено, що поверхня росту конденсатів складається із слабозв'язаних один з одним ниткоподібних кристалів Cr, орієнтованих перпендикулярно поверхні підкладки (рис. 4).

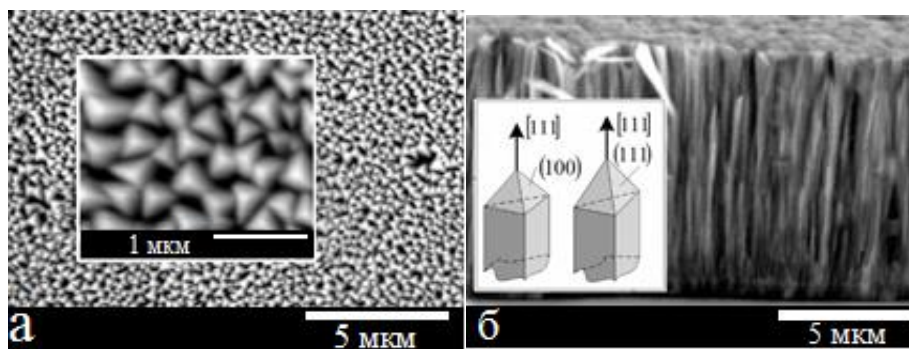


Рисунок 4 – Результати РЕМ-досліджень структури конденсатів Cr, отриманих протягом 8 годин при наявності негативного зміщення $Us \sim 130$ В (а – вигляд ростової поверхні; б – перетин конденсату), а також модельні уявлення про габітус ростової поверхні кристалів

Така істотна зміна структурно-морфологічних характеристик визначається двома факторами. Так, з одного боку енергія, позитивних іонів, що діють на ростову поверхню, істотно зростає, що призводить до подальшого зменшення ефективної енергії десорбції та до відповідного зниження пересичення. З іншого боку, наявність підвищеної напруженості електричного поля над виступаючими частинами поверхні росту приводить до фокусування на ці частини осаджуваних іонних потоків. Водночас результати рентгеноструктурного аналізу підтверджують припущення про те, що самоорганізація однакових габітусів верхньої частини кристалів є наслідком максимально можливих енергій хімічних зв'язків атомів, розміщених на площинах (111) або (100). Ця відмінність є характерною для ОЦК-кристалів і не спостерігалася раніше при формуванні габітусів ГЦУ- або ГЦК- кристалів.

У четвертому розділі «Закономірності формування пористих структур Cu при використанні CVD-технології» досліджені процеси зародження і подальшого формування конденсатів міді за умов малих пересичень, реалізованих на підставі системи хімічно активне середовище – конденсат. До того ж одним з основних завдань було встановлення залежності переважаючого характеру поверхні росту кристалів у вигляді атомно-гладкого або атомно-шорсткого стану залежно від технологічних умов осадження.

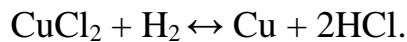
Аналізуючи результати РЕМ-дослідження наносистем Cu за $T_1 = T_2 = T_c = 623$ К, на полірованій і шорсткій поверхні Si, встановлено факт формування різноманітних пористих структур, основні особливості яких визначаються пошаровим ростом кристалів, зародженням і ростом віскерів. За

незмінності всіх технологічних параметрів і переходу від полірованої до шорсткої поверхні підкладки із кремнію спостерігається істотне збільшення товщини конденсатів зі збереженням характеру їх структури.

На особливу увагу заслуговують експерименти, за допомогою яких реалізований переважаючий нормальний ріст кристалів. Перехід до такого механізму структуроутворення спостерігається при зниженні температур у всіх трьох зонах до $T_1 = T_2 = T_c = 473$ К. До характерних ознак, що відповідають цим механізмам нарощування конденсату, необхідно віднести округлі форми структурних елементів. Зазначається, що система шароподібних кристалів може бути сформована завдяки двом факторам: переходу від атомно-гладкої до атомно-шорсткої ростової поверхні кристалів, а також дозріванню за Оствальдом. На підставі розподілу кластерів за розмірами, приблизно 80 % мають розміри в межах від 60 до 100 нм. Цей факт підтверджує процес самоорганізації або дозрівання за Оствальдом, який умовно можна представити у вигляді трьох етапів. Перший із них пов'язаний з процесами нуклеації на активних центрах поверхні Si. Так, добре відомо, що передумовою для дозрівання за Оствальдом є виконання нерівності, що базується на співставності довжини вільного пробігу атомів λ_t по поверхні підкладки з середньою відстанню між кластерами \bar{r} і концентрацією кластерів n_c , тобто

$$\pi \left[(\bar{r} + \lambda_t)^2 \right]^{-1} < n_c.$$

Другий етап самоорганізації супроводжується інтенсивним обміном атомами між сусідніми кластерами. Через ці причини кількість кластерів з найменшими діаметрами (від 30 до 50 нм) становить величину лише 12 %. Водночас необхідною передумовою вищезазначеної самоорганізації є наднизькі пересичення осаджуваних парів. У цьому разі наближення до термодинамічної рівноваги визначається приблизно однаково ймовірними прямими та зворотними реакціями:



Оскільки за умов росту за механізмом Вольмера – Вебера конденсація безпосередньо на поверхні підкладки кремнію з причини зайнятості наявних активних центрів унеможлиблюється, ростовою поверхнею є поверхня кластерів, за винятком поверхні, що контактує з підкладкою. У цьому разі завдяки закономірному збільшенню поверхні кластерів питомий осаджуваний потік зменшується. У свою чергу, зменшення осаджуваного потоку обов'язково приведе до зменшення пересичення осаджуваних парів ξ або наближення системи до термодинамічної рівноваги. Про це також свідчать проведені в роботі розрахунки на основі математичної моделі [1*]. Водночас критичний радіус зародка визначається співвідношенням [2*]

$$r_c = \frac{2\Omega_c \sigma}{\xi k_b T_c}, \quad (1)$$

а швидкість збільшення радіуса зародка r з часом нарощування визначається виразом

$$\frac{dr}{dt} \sim \left(Q \frac{r_c^3}{r^3} + 1 \right) \left(\frac{r}{r_c} - 1 \right), \quad (2)$$

де Ω_c – об'єм одного сконденсованого атома; σ – питома поверхнева енергія зародка; Q – коефіцієнт, що залежить від дифузійних процесів.

Маючи на увазі зниження відносного пересичення з часом, а також вираз (1), можна зазначити, що швидкість збільшення r кластерів з відносно малими значеннями радіусів може бути меншою від нуля, тобто їх радіус із часом буде зменшуватися, і вони поступово зникнуть. Цей факт і є доказом дозрівання за Оствальдом, що спостерігається в експерименті.

Також проведені дослідження фазового складу конденсатів із найбільшою товщиною, отриманих на шорсткій поверхні підкладки. При цьому аналіз рентгенівських дифрактограм засвідчив, що в усіх випадках на них були представлені всі дифракційні максимуми Cu, а також Si (рис. 5.)

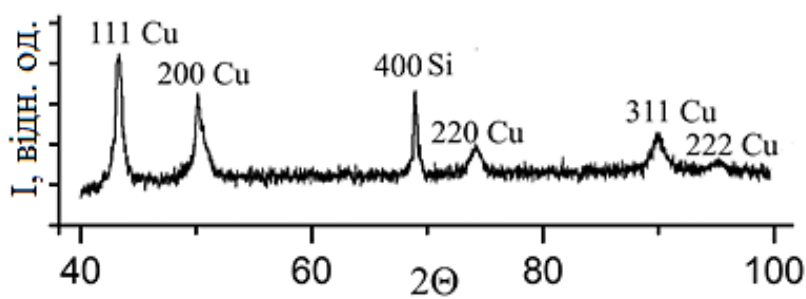


Рисунок 5 – Дифрактограма від конденсатів Cu, отриманих на шорсткій поверхні Si

У п'ятому розділі «Двоступенева технологія формування пористих наносистем ZnO для потенційного використання як сенсорів» розглянуто питання структуроутворення надпоруватих наносистем оксиду цинку з метою вивчення впливу їх морфологічних характеристик на сенсорні властивості. На першому етапі були отримані пористі наноструктури Zn з різною морфологією з використанням самоорганізації критично малих пересичень у НСПК. Процес самоорганізації малих пересичень дозволяв використовувати три зони зміни потужності розпилювача та тиску робочого газу, в межах яких були отримані пористі конденсати Zn з високою відтворюваністю їх структурно-морфологічних характеристик. На другому етапі пористі шари Zn окиснювались в середовищі кисню. Вивчення елементного складу окислених зразків цинку (рис. 6) доводить, що при збільшенні часу і температури окиснення, відповідно в межах від 1,5 до 3 годин і від 473 до 673 К спостерігається закономірне підвищення концентрації кисню приблизно до 52 ат. %. Отже, швидкість окиснення, яка контролювалася на підставі швидкості підвищення опору конденсатів, була істотно вища в зразках, що складаються з найбільш тонких нанониток. Також в роботі, на основі проведеного рентгеноструктурного аналізу встановлено, що фазовий стан повністю окислених конденсатів повністю відповідає ZnO (рис. 6).

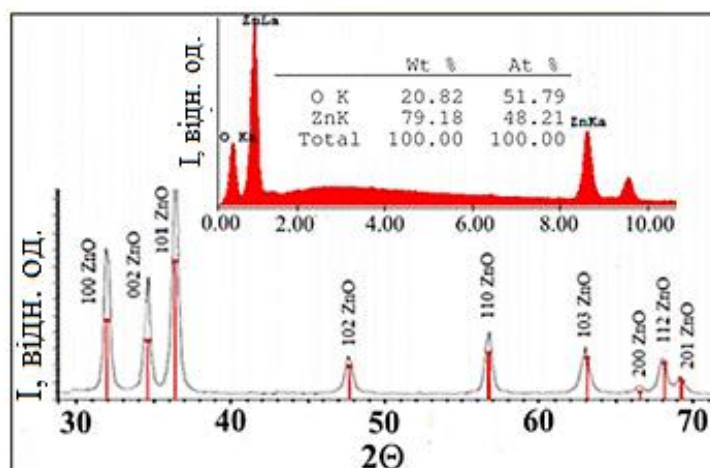


Рисунок 6 – Дифрактограма і енергодисперсійний рентгенівський спектр від шарів ZnO

Розрахунки рентгенограми, поданої на рис. 6, свідчать про наявність гексагональної ґратки, параметри якої збігаються з параметрами ґратки оксиду цинку ($a = 0,3249$ нм, $c = 0,5206$ нм).

Використовуючи вищезазначений технологічний підхід, були отримані зразки оксиду цинку трьох типів. Перші з них мали будову тривимірних сіток, з товщинами, що з'єднують вузли нанониток $\sim 60 - 130$ нм. Другий тип зразків також мав будову тривимірних сіток з більш товщими нитками ($350 - 500$ нм). Третій тип зразків складався з слабозв'язаних між собою часток ZnO, розміри яких складали величину $\sim 40 - 600$ нм. У подальшому в наносистемах оксиду цинку з вищезазначеними структурно-морфологічними характеристиками досліджувалися залежності опору від температури. Середні енергії активації, що були розрахована для всіх трьох типів зразків, вказують на її збільшення при переході від пористих структур з найтоншими нитками до структур слабозв'язаних між собою наночастинок (0,37, 0,45 і 0,54 еВ). Результати розрахованих енергій активації узгоджується з літературними даними.

На основі досліджень сенсорних властивостей різних за морфологією наносистем ZnO щодо водню встановлений відгук сенсорів більш ніж 50% за концентрації водню 3 000 ppm. До того ж відгук залежить від морфології та має максимальне значення для структури, яка нагадує нейронну мережу з найтоншими нитками. У цьому разі відношення поверхні нанониток до їх об'єму набуває порівняно з іншими наносистемами найбільші значення.

Під час вивчення сенсорних властивостей щодо пропан-бутанової суміші, а також етанолу та ацетону на основі досліджень вольт-амперних характеристик (ВАХ) (рис. 7) були встановлені такі закономірності:

- в усіх випадках ВАХ мають значний гістерезис та характерні мінімуми і максимуми;

- під час переходу від пропан-бутанової суміші до ацетону чутливість сенсорів зменшується. При цьому також змінюються положення мінімумів та максимумів на ВАХ, що дозволяє розпізнавати зазначені реагенти.

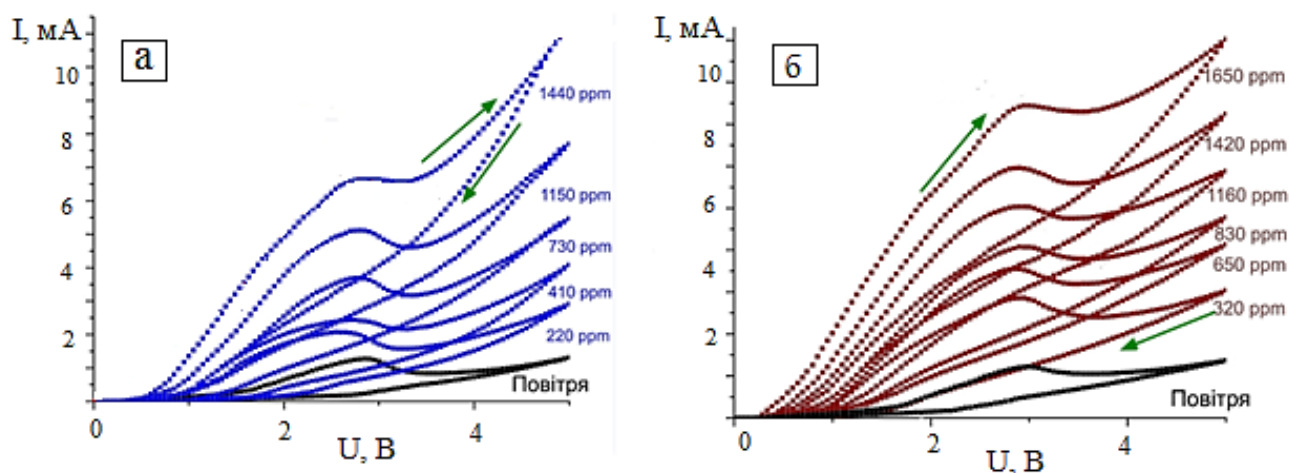


Рисунок 7 – ВАХ при атмосферному тиску та наявності в повітрі різних концентрацій пропан-бутанової суміші (а) та парів ацетону (б)

У шостому розділі «Формування наносистем металів за допомогою мембран Al_2O_3 » запропоновано принципово новий технологічний підхід до процесу отримання впорядкованих наносистем Ni та Zn за допомогою мембран АОА. На першому етапі проведення експериментів були виготовлені мембрани АОА. У подальшому для ефективної конденсації Ni або Zn у середині пор АОА був розроблений і запатентований відповідний спосіб з використанням магнетронного розпилення в високочистому аргоні.

У першому підрозділі викладені АСМ-дослідження мембран і отриманих структур впорядкованих наносистем Ni дозволили встановити, що збільшення часу осадження від двох до п'яти годин, а також за зміни температури нагрівача від 753 до 793 К, та потужності розряду магнетронного розпилювача від 0,45 до 0,7 Вт відбувається формування системи наноострівців нікелю, які, у свою чергу, складаються із слабозв'язаних один з одним нанокластерів, розмірами 2 – 22 нм (рис. 8 а).

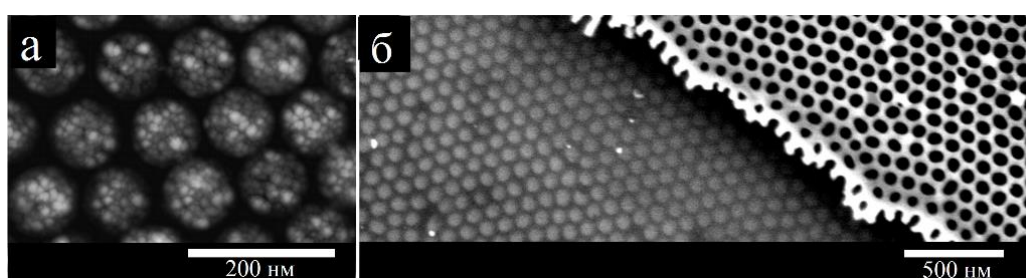


Рисунок 8 – Структура упорядкованої системи наночасток конденсації нікелю при використанні діаметрів пор АОА 95 нм (а), а також упорядкована система наноострівців Zn разом з фрагментом мембрани (б)

Така складна будова острівців пов'язана з тим, що процес їх структуроутворення відбувається поетапно. Так, відсутність коалесценції, необхідної для формування суцільного острівця, обумовлена тим, що під час конденсації поблизу термодинамічної рівноваги відбувається мінімізація вільної енергії.

У другому підрозділі наведені результати дослідження наносистем Zn при конденсації слабопересичених парів на систему мембрана АОА – підкладка (Si). Як і в попередньому випадку, для ефективного проникнення парів Zn вглиб пор АОА паралельно утворювальним порам формувався спрямований паровий потік, а температура зовнішньої поверхні мембрани була вищою за температуру підкладки. На підставі досліджень структурно-морфологічних характеристик отриманих наносистем цинку встановлено, що при $P_{Ar} \sim 1,5$ Па, потужності розряду магнетронного розпилювача 12 Вт за при відносно низьких значень T_c (308 – 343 К) на підкладці з Si формується впорядкована система острівців Zn (рис. 8 б). Поряд із цим, за більш тривалої конденсації на зовнішній поверхні мембран також спостерігається утворення пористої структури Zn. За відносно високих значень $T_c \sim 423$ К і часу осадження $\sim 0,6$ годин ріст пористих утворень на поверхні мембрани не спостерігається. При цьому встановлено, що за $T_c \sim 423$ К можна одержати конденсати виключно всередині пор навіть за час осадження 0,9 години. Однак у цьому разі пори заповнені конденсатом Zn у середньому приблизно на 50 %, а при більш тривалій конденсації ($\sim 1,6$ години) на поверхні мембран формуються пористі структури у вигляді тривимірних мереж із нанониток.

ВИСНОВКИ

Проведені в дисертації дослідження дали можливість сформулювати такі узагальнені висновки.

1. Установлено, що при використанні гранично малих пересичень парів первинне зародження субкритичних зародків Sr на атомарно чистій поверхні (001) KCl відбувається переважно на активних центрах ймовірно у вигляді аніонних вакансій Cl⁻, сформованих при опроміненні кристала KCl частинками плазми. Подальше вторинне зародкоутворення, в основному, відбувається на межі розділу первинні кластери – підкладка або на структурних дефектах первинних кластерів. Локалізація активних центрів поблизу скупчень первинних кластерів при дуже малих пересиченнях за умови, коли $T_c = 693$ К, $P_w = 5,4$ Вт і $P_{Ar} = 16$ Па, призводить до утворення сіткових структур і фрактальних фрагментів, які є базовими для подальшого формування низькорозмірних систем із розвиненою поверхнею.

2. Показано, що використання в системі плазма – конденсат негативного зміщення $U_s = 130$ В, підведеного до ростової поверхні, а також за умови малих пересичень при $T_c = 693$ К, $P_w = 5,4$ Вт, $P_{Ar} = 5$ Па, $t_c = 8$ годин приводить до самоорганізації слабозв'язаних один з одним ниткоподібних кристалів Sr, орієнтованих перпендикулярно до поверхні підкладки. При цьому результати рентгеноструктурного аналізу підтверджують, що самоорганізація однакових габітусів верхньої частини кристалів є наслідком максимально можливих енергій хімічних зв'язків атомів, розміщених на площинах (111) або (100).

3. Установлено, що реалізація наднизьких пересичень у системі пара CuCl_2 – конденсат Cu приводить до істотно більш високої швидкості нарощування конденсату на шорстку поверхню Si, ніж на поліровану, що свідчить про наявність значної кількості активних центрів зародження

конденсату на шорсткій поверхні, а також про більш ефективну подальшу гомонуклеацію нових кристалів Cu на вже сконденсованій речовині.

4. На прикладі конденсації парів Cu поблизу термодинамічної рівноваги з використанням хімічно активного середовища встановлено факт формування різноманітних пористих структур, основні особливості яких визначаються пошаровим або нормальним ростом кристалів, зародженням і ростом віскерів, а також неповним зрощенням структурних елементів. При цьому перехід від пошарового до нормального росту кристалів в основному визначається зниженням енергії зв'язку між найближчими атомами Cu до ефективного значення за рахунок зворотних хімічних реакцій. На основі кількості та геометричних характеристик шароподібних кластерів було встановлено зниження відносного пересичення з часом осадження дві години приблизно від 0,03 до 0,015, що є передумовою усереднення розмірів кластерів при їх дозріванні за Оствальдом.

5. Установлена подібність між механізмами структуроутворення конденсатів Cu за умов наднизьких пересичень осаджуваних парів і використання систем плазма – конденсат і хімічно активне середовище – конденсат, що виражається у формуванні за допомогою зазначених технологій моношару кулястих кристалів із невеликим розкидом розмірів (приблизно 80 % кластерів мають розміри в межах від 60 до 100 нм). Така подібність при структуроутворенні системи кластерів є наслідком зниження для двох зазначених технологічних підходів енергії десорбції до ефективного значення, а також дозрівання за Оствальдом.

6. Запропонована двоступенева технологія формування наносистем ZnO, а також визначена кореляція між сенсорними властивостями щодо водню зазначених наносистем та їх структурно-морфологічними характеристиками. Встановлений відгук сенсорів більше ніж 50 % при концентрації водню 3 000 ppm і за температури 523 K. При цьому відгук залежить від морфології і має максимальне значення для структури та нагадує нейронну мережу. Також, на підставі досліджень вольт-амперних характеристик у фрактально-перколяційних наносистемах ZnO показана принципова можливість розпізнавання таких реагентів, як ацетон, метанол та метан-бутанова суміш.

7. На прикладі формування наносистем нікелю й цинку вперше запропонований найбільш універсальний підхід формування впорядкованих масивів наночасток з використанням шаблонів на основі наномембран АОА, а також пристрою, що формує вузькоспрямований потік розпилених магнетроном атомів в середину пор шаблону.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1*. Self-organization of copper nanosystems under Volmer-Weber conditions during quasi-equilibrium condensation / V. I. Perekrestov, Yu. O. Kosminska, A. S. Korniyushchenko, V. M. Latyshev // *Physica B* – 2013. – V. 411 – P.140-148.
- 2*. Kukushkin S. A. Thin-film condensation processes / S. A. Kukushkin, A. V Osipov // *Physics-Uspekhi*. – 1998. – V. 41, № 10. – P.983-1014.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати

1. Zinc-nanosystem-structure formation using anodic-oxidized aluminum membranes / A. S. Korniyushchenko, V. I. Perekrestov, **V. V. Natalich**, I. V. Zagaiko // *Technical Physics Letters*. – 2017. – V. 43, № 2. – P. 2270-230.
2. Two step technology for porous ZnO nanosystem formation for potential use in hydrogen gas sensors / A. S. Korniyushchenko, A. H. Jayatissa., **V. V. Natalich**, V. I. Perekrestov // *Thin Solid Films*. – 2016. – V. 604. – P. 48-54.
3. Formation of porous nickel nanosystems using alumina membranes as templates for deposition / V. Perekrestov, A. Korniyushchenko, **V. Natalich**, S. Ostendorp, G. Wilde // *Materials Letters*. – 2015. – V. 153. – P. 171-174.
4. Perekrestov V. I. Formation of chromium layers under Volmer – Weber conditions at critically small supersaturations / V. I. Perekrestov, A. S. Korniyushchenko, **V. V. Natalich** // *Solid State Sciences*. – 2014. – V. 33. – P. 12-18.
5. Korniyushchenko A. S. Formation of copper porous structures under near-equilibrium chemical vapor deposition / A. S. Korniyushchenko, **V. V. Natalich**, V. I. Perekrestov // *Journal of Crystal Growth*. – 2016. – V. 442. – P. 68-74.

2. Наукові праці апробаційного характеру

6. Perekrestov V. I. Formation of Ordered Zinc Nanosystems under Near Equilibrium Condensation Using Alumina Membranes as Templates for Deposition / V. I. Perekrestov, **V. V. Natalich**, A. S. Korniyushchenko // *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2015) (Lviv, 16 – 23 September 2015)*. – Sumy, 2015. – V. 4, № 1 – P. 01NTF11(2pp).
7. Perekrestov V. I. Regularities of Chromium Structure Formation under Volmer-Weber conditions and critically low supersaturations / V. I. Perekrestov, A. S. Korniyushchenko, **V. V. Natalich** // *XV – International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, 11-16 May 2015)*. – Ivano-Frankivsk, 2015. – P. 143
8. Формування пористих наносистем оксиду цинку для використання в сенсорах водню / **В. В. Наталіч**, Г. С. Корнющенко, В. І. Перекрестов, Д. С. Глущенко // *Фізика, електроніка, електротехніка, ФЕЕ-2015. Матеріали та програма науково-технічної конференції – Суми: СумДУ*. – 2015. – С. 103.
9. **Наталіч В. В.** Отримання упорядкованої системи наноострівців нікелю за допомогою мембран анодно-окисленого алюмінію / В. В. Наталіч, Г. С. Корнющенко, В. І. Перекрестов // *Фізика, електроніка, електротехніка, ФЕЕ-2014. Матеріали та програма науково-технічної конференції – Суми: СумДУ*. – 2014. – С. 89.

3. Праці, які додатково відображають наукові результати

10. Спосіб отримання конденсатів всередині нанопор анодно-окисленого алюмінію: пат. 95509 Україна: МПК (2006.01) H01L 21/20 / В. І. Перекрестов,

В. В. Наталіч, А. С. Корнющенко (Україна) - № u201407832; заявл. 11.07.2014; опубл. 25.12.2014, Бюл. № 24. – 3 с.

11. Synthesis of one-dimensional metallic and carbon structures under near-equilibrium deposition conditions / Yu. O. Kosminska, V. V. Natalich, A. S. Korniyushchenko, V. I. Perekrestov // II International research and practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (Lviv, 26 – 29 August 2015) – Lviv, 2015 – 1р.

12. **Наталіч В. В.** Определение пересыщения при получении конденсатов никеля. Фізика, електроніка, електротехніка, ФЕЕ-2012. Матеріали та програма науково-технічної конференції – Суми: СумДУ. – 2012. – С. 73.

13. Дешин В. Б. Получение нано- и микросистем при конденсации хрома вблизи фазового равновесия / В. Б. Дешин, **В. В. Наталіч** // Фізика, електроніка, електротехніка, ФЕЕ-2011. Матеріали та програма науково-технічної конференції – Суми: СумДУ. – 2011. – С. 57

АНОТАЦІЯ

Наталіч В. В. Механізми формування та структурно-морфологічні характеристики наносистем Cu, Cr, Ni, Zn і ZnO. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2018.

Дисертаційна робота присвячена встановленню механізмів і закономірностей формування наносистем Cu, Cr, Ni, Zn за умов близькорівноважної конденсації на основі CVD- (для наносистем Cu) або PVD- технологій (для наносистем Cr, Ni, Zn), а також використання як шаблонів наномембран АОА (для наносистем Zn і Ni).

Досліджені: процеси зародкоутворення та механізми подальшого формування відтворюваних наносистем Cr за умов близькорівноважної та стаціонарної конденсації в системі плазма-конденсат; взаємозв'язок між структурно-морфологічними характеристиками пористих наносистем ZnO і їх сенсорними властивостями по відношенню до водню, пропан-бутанової суміші, а також етанолу та ацетону; механізми структуроутворення конденсатів Cu поблизу термодинамічної рівноваги при використанні CVD-технології.

Запропоновано принципово новий технологічний підхід до процесу отримання упорядкованих наносистем Ni та Zn за допомогою наномембран Al₂O₃. При цьому вперше керування процесом конденсації всередині пор було реалізовано за допомогою використання розробленого пристрою на основі магнетронного розпилювача.

Установлений взаємозв'язок між технологічними параметрами отримання наносистем Cu, Cr, Ni, Zn, ZnO і фізичними процесами їх структуроутворення.

Ключові слова: пористі наносистеми, близькорівноважна конденсація, магнетронне розпилення, наномембрани Al₂O₃, упорядкований масив наночасток, газові сенсори.

АННОТАЦИЯ

Наталич В. В. Механизмы формирования и структурно-морфологические характеристики наносистем Cu, Cr, Ni, Zn и ZnO. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. - Сумский государственный университет, Сумы, 2018.

Диссертация посвящена установлению механизмов и закономерностей формирования наносистем Cu, Cr, Ni, Zn в условиях околоравновесной конденсации на основе CVD- (для наносистем Cu) или PVD- технологий (для наносистем Cr, Ni, Zn), а также использования в качестве шаблонов наномембран АОА (для наносистем Zn и Ni).

Исследованы: процессы зародышеобразования и механизмы дальнейшего формирования воспроизводимых наносистем Cr в условиях околоравновесной и стационарной конденсации в системе плазма-конденсат; взаимосвязь между структурно-морфологическим характеристикам пористых наносистем ZnO и их сенсорными свойствами по отношению к водороду, пропан-бутановой смеси, а также этанола и ацетона; механизмы структурообразования конденсатов Cu вблизи термодинамического равновесия при использовании CVD-технологии.

Предложено принципиально новый технологический подход к процессу получения упорядоченных наносистем Ni и Zn с помощью наномембран Al₂O₃. При этом впервые управление процессом конденсации внутри пор было реализовано посредством использования разработанного устройства на основе магнетронного распылителя.

Установлена взаимосвязь между технологическими параметрами получения наносистем Cu, Cr, Ni, Zn, ZnO и физическими процессами их структурообразования.

Ключевые слова: пористые наносистемы, околоравновесная конденсация, магнетронное распыления, наномембраны Al₂O₃, упорядоченный массив наночастиц, газовые сенсоры.

SUMMARY

Natalich V. V. Formation mechanisms and structural-morphological characteristics of Cu, Cr, Ni, Zn and ZnO nanosystems. – Manuscript.

PhD thesis submitted for the degree of a candidate of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.07 – solid state physics. – Sumy State University, Sumy, 2018.

The thesis is devoted to the establishment of mechanisms and regularities of the formation of Cu, Cr, Ni, Zn nanosystems under conditions of near-equilibrium condensation on the basis of CVD- (for Cu nanosystems) or PVD-technologies (for Cr, Ni, Zn nanosystems), as well as use as templates of nanosized AOA (for nanosystems Zn and Ni).

Investigations: the processes of nucleation and the mechanisms of the further

formation of Cr-nanosystems reproduced under conditions of near equilibrium and stationary condensation in the plasma-condensate system; the relationship between the structural and morphological characteristics of porous ZnO nanosystems and their sensory properties in relation to hydrogen, propane-butane mixture, ethanol and acetone; mechanisms of structuring Cu condensates near thermodynamic equilibrium using CVD technology

A fundamentally new technological approach to the process of obtaining ordered Ni and Zn nanosystems with the aid of Al₂O₃ nanomembranes is proposed. At the same time, for the first time, the control of the process of condensation inside the pores was realized using the developed device based on the magnetron spray.

The interconnection between the technological parameters of the production of Cu, Cr, Ni, Zn, ZnO nanosystems and the physical processes of their structuring is established.

Key words: porous nanosystems, near equilibrium condensation, magnetron sputtering, Al₂O₃ nanomembranes, an ordered array of nanoparticles, gas sensors.

Підписано до друку 24.10.2018.
Формат 60×90/16. Ум. друк. арк. 1,1. Обл.-вид. арк. 0,9. Тираж 100 пр. Зам. № 1025.

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.