



## АНОТАЦІЯ

*Наталіч В.В.* Механізми формування та структурно-морфологічні характеристики наносистем Cu, Cr, Ni, Zn і ZnO. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 – Фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2018.

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** наведено аналітичний огляд та аналіз публікацій, присвячених особливостям формування наносистем металів залежно від методу отримання, а також технологічних умов проведення експерименту.

Зокрема, розглянуто технології отримання впорядкованих наносистем металів за допомогою шаблонів. Серед них на значну увагу заслуговує метод отримання наносистем із використанням наномембран анодно-окисненого алюмінію. Розглянуто методи отримання наносистем Zn і ZnO. Показано, що класичний метод магнетронного розпилення, який використовується 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 міді методом близькорівноважної конденсації свідчить про можливість ефективного керування структурно-морфологічними характеристиками отриманих мікро- і наносистем. При цьому заслуговує на увагу отримання наносистем Cu у вигляді моношару наносфер як результат дозрівання за Оствальдом та переходу до атомно-шорсткої ростової поверхні.

У **другому розділі** описані методи отримання та дослідження наносистем Cu, Cr, Ni, Zn і ZnO. Для отримання конденсатів Cr, Ni і Zn використовувалося магнетронне розпилення. Спільною для всіх трьох варіантів фізичною основою формування наносистем є перехід речовини у сконденсований стан поблизу термодинамічної рівноваги за умов Вольмера – Вебера. Зокрема, у *першому підрозділі* наведені вакуумні умови проведення експерименту з отримання конденсатів. Для формування плівок у зазначених умовах, тобто при критично малих пересиченнях, необхідно проводити конденсацію парових потоків, тиск яких зіставний із рівноважним тиском цинку, нікелю або хрому.

У *другому підрозділі* розглянуті теоретичні основи методу отримання конденсатів за умов квазірівноважної стаціонарної конденсації.

У *третьому підрозділі* наведена 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* описано технологію отримання мембран  $Al_2O_3$  в результаті двоступеневого процесу анодного окиснення алюмінію в розчині кислот.

У *п'ятому підрозділі* наведений спосіб отримання упорядкованих масивів острівців Zn і Ni за допомогою мембран  $Al_2O_3$ . Вперше запропонований найбільш універсальний підхід формування упорядкованих масивів наночасток з використанням шаблонів на основі наномембран  $Al_2O_3$ , а також пристрою, що формує вузькоспрямований потік розпилених магнетроном атомів усередину пор шаблону.

У *шостому підрозділі* описаний метод отримання наносистем Cu методом хімічного осадження з газової фази (CVD).

У *сьомому підрозділі* подано установку, що була використана для окиснення наносистем цинку і вивчення їх сенсорних властивостей, та відповідну методику досліджень.

У **третьому розділі** досліджуються механізми зародження конденсатів Cr за умов росту за механізмом Вольмера – Вебера і гранично малих пересичень, а також закономірності їх подальшого нарощування за наявності та відсутності підведеного до поверхні росту негативного зміщення.

Установлено, що як важливий технологічний параметр, що визначає формування конденсатів із різною архітектурою, можна використовувати тиск робочого газу, механізм впливу якого в основному обумовлений ступенем розсіювання спрямованого до підкладки потоку атомів Cr.

Показано, що використання в системі плазма – конденсат негативного зміщення, підведеного до ростової поверхні, а також умови малих пересичень приводять до самоорганізації слабоз'язаних один з одним ниткоподібних кристалів Cr, орієнтованих перпендикулярно до поверхні підкладки.

У **четвертому розділі** досліджені процеси зародження і подальшого формування конденсатів міді за умов малих пересичень, реалізованих на основі системи хімічно активне середовище – конденсат. Детально розглянутий процес структуроутворення наносистем міді у вигляді шару кластерів округлої форми з малим розкидом їх діаметрів. Показано, що основою структуроутворення системи кулеподібних кластерів є перехід до атомно-шорсткої ростової поверхні та дозрівання за Оствальдом. Порівняльний аналіз структурно-морфологічних характеристик конденсатів Cu, отриманих за допомогою систем плазма – конденсат і хімічно активне середовище – конденсат свідчить про їх подібний характер структуроутворення.

У **п'ятому розділі** запропонована двоступенева технологія формування пористого оксиду цинку. На першому етапі були синтезовані пористі наноструктури Zn із різною морфологією з використанням самоорганізації критично малих пересичень у накопичувальній системі плазма – конденсат (НСПК). На другому етапі пористі шари Zn окиснювалися в середовищі кисню. У подальшому в наносистемах

оксиду цинку із вищезазначеними структурно-морфологічними характеристиками досліджували залежності опору від температури, які будували в логарифмічному масштабі  $\ln R$  стосовно зворотної абсолютної температури ( $1/T$ ). Також досліджені сенсорні властивості різних за морфологією наносистем ZnO щодо водню. Установлений відгук сенсорів більше ніж 50 % за концентрації водню 3 000 ppm. При цьому відгук залежить від морфології і має максимальне значення для структури, що нагадує нейронну мережу.

У шостому розділі запропоновано принципово новий технологічний підхід до процесу отримання впорядкованих наносистем Ni та Zn за допомогою мембран  $Al_2O_3$ .

У першому підрозділі встановлено, що збільшення часу осадження від двох до п'яти годин, температури нагрівача – від 753 до 793 К та потужності розряду магнетронного розпилювача від – 0,45 до 0,7 Вт приведе до формування системи nanoострівців нікелю, які, у свою чергу, складаються із слабкоз'язаних один з одним нанокластерів.

У другому підрозділі наведено результати дослідження наносистем Zn, отриманих при конденсації слабопересичених парів на систему мембрана анодно-окисненого алюмінію – підкладка (Si).

**Ключові слова:** пористі наносистеми, близькорівноважна конденсація, магнетронне розпилення, наномембрани  $Al_2O_3$ , упорядкований масив наночастинок, газові сенсори.

## Список публікацій здобувача 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. Kornushchenko, V. I. Perekrestov // II International research and practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (Lviv, 26 – 29 August 2015) – Lviv, 2015 – 1p.

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.

## 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 introduction substantiates the relevance of the chosen topic of the PhD thesis, identifies the main directions of research and the listed tasks that need to be resolved to achieve the goal, defines the object and subject of the study. The scientific novelty and practical significance of the obtained results are shown, the personal contribution of the applicant to the scientific work is indicated. The information about the structure of the work, analysis of obtained results and available publications is given.

In the **first chapter** it is presented an analytical review and analysis of publications devoted to the peculiarities of the formation of nanosystems of metals depending on the method of their obtaining, as well as the technological conditions of the experiment.

In particular, technologies of obtaining of the ordered nanosystems of metals using templates are demonstrated. Among them a considerable attention is devoted to the the method of obtaining nanosystems using nanomembrane of anode oxidized aluminum. The following methods for obtaining nanosystems of Zn and ZnO are demonstrated. It has been shown that the classical method of magnetron sputtering, which is used to form nanosystems on the basis of relatively volatile Zn without the self-organization of technological condensation conditions, as shown by our study, has a reduced rate of nanosystem buildup, as well as low reproducibility of structural and morphological characteristics. Literature review about the formation of copper nanosystems by the method of near equilibrium condensation indicates the possibility of efficient control of the structural and morphological characteristics obtained with micro- and nanosystems. We also discussed the procedure for the receipt of nanosystems Cu in the form of a monoshard of the nanosphere, because of evolution of Ostwald and the transition to an atomic-rough growth surface.



The **second chapter** describes the methods to obtain and study of Cu, Cr, Ni, Zn and ZnO nanosystems. Magnetron sputter was used to obtain Cr, Ni and Zn condensates. The common ground for all three variants of the physical basis for the formation of nanosystems is the transition of matter into a condensed state near the thermodynamic equilibrium in the Volmer-Weber conditions. In particular, in the *section 2.1* the vacuum conditions of the experiment for condensation are given. For the formation of condensates under the specified conditions, at critical low supersaturations it is necessary to condense steam flows, the pressure of which is comparable to the equilibrium pressure of zinc, nickel or chromium.

In the *section 2.2* the theoretical bases for obtaining condensates under quasi-equilibrium stationary condensation are considered.

The *section 2.3* presents a two-stage technology for obtaining porous structures of ZnO.

The *section 2.4* describes the technology for obtaining Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes as a result of the two-step process of anodic oxidation of aluminum in an acid solution.

The *section 2.5* presents a method for obtaining ordered arrays of islands of Zn and Ni using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes. For the first time we proposed the most versatile approach for the formation of ordered arrays of nanoparticles using templates based nanomembrane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a device that generates narrow-stream magnetron sputtered atoms inside the pores of the template.

The *section 2.6* describes a method for obtaining Cu nanosystems by the method of chemical deposition from the gas phase (CVD).

The *section 2.7* presents installation that was used for lipid nano zinc and study of their sensory properties, and appropriate research methodology.

In the **third chapter**, the mechanisms of the origin of Cr condensates under the conditions of the Volmer-Weber conditions and the extremely small flows, as well as the patterns of their subsequent increase in the presence and absence of a negative displacement brought to the surface, were studied.

It has been established the working gas pressure is an important technological parameter that determines the formation of condensates with different architectures. We

hypothesize that the mechanism of influence is mainly due to the degree of dispersion of the Cr atom directed to the substrate, may act.

It is shown that in the system the use of a plasma-condensate of a negative displacement brought to the growth surface, as well as the conditions of small supersaturations, leads to the self-organization of weakly-linked, one-to-one filiform Cr crystals oriented perpendicularly to the surface of the substrate.

In the **fourth chapter** the processes of the origin and further formation of copper condensates under conditions of small flows, performed on the basis of the system are chemically active environment-condensate. The process of formation of copper nanosites in the form of a layer of rounded clusters with a small spread of their diameters is considered in detail. It is shown that the basis of the structure formation of ball-like clusters is the transition to an atomic-rough growth surface and Ostwald maturation. A comparative analysis of the structural and morphological characteristics of Cu condensates obtained with the help of a plasma-condensate system and a chemically active condensate medium indicates their similar pattern of stroke-forming.

The **fifth chapter** proposes a two-stage technology for the formation of porous zinc oxide. At the first stage, porous Zn nanostructures with different morphologies were synthesized using the self-organization of critically small supplements in the NSPC. At the second stage, porous Zn layers were oxidized in an oxygen medium. Subsequently zinc oxide nanosystems were obtained, dependence of the resistance on a logarithmic scale with respect to the inverse absolute temperature was investigated. Also, sensory properties of different ZnO nanosystems morphology in relation to hydrogen were studied. Installed sensor gives feedback of more than 50% at 3000 ppm hydrogen concentration. At the same time, the response depends on the morphology and has the maximum value for a structure that resembles to a neural network.

The **sixth chapter** proposes a fundamentally new technological approach to the process of obtaining orderly Ni and Zn nanosystems using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes.

In the *section 6.1* it was established that an increase in the time of deposition from two to five hours, as well as the increase in the temperature of the heater from 753 K to 793 K and the power level of the magnetron sprayer from 0.45 to 0.7 W will lead to the

formation of a system of nickel nanoislands, which in turn consist of weakly coupled with each other nanoclusters.

The *section 6.2* presents the results of the Zn nanosite studies of the condensation of weakly supersaturated vapors on an anode oxidized aluminum membrane system (Si).

### **Key words**

Porous nanosystems, near equilibrium condensation, magnetron sputtering, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomembranes, an ordered array of nanoparticles, gas sensors.

## **The publication list of the applicant of PhD thesis**

### **1.The scientific works containing the main published scientific results**

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. The scientific works of an approbatory character

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. Formation of porous zinc oxide nanosystems for use in hydrogen sensors / **V. V Natalich**, A. S. Korniyushchenko, V. I. Perekrestov, D. S. Glushchenko // Physics, Electronics, Electrical Engineering, FEE-2015. Materials and program of the scientific and technical conference – Sumy: SSU. – 2015. – P. 103.

9. **Natalich V.V.** Obtaining an ordered system of nickel nanoislands using aluminamembranes / V. V. Natalich, A. S. Korniyushchenko, V. I. Perekrestov // Physics, Electronics, Electrical Engineering, FEE-2014. Materials and program of the scientific and technical conference – Sumy: SSU. – 2014 – P. 89.

## 3. The works that additionally contain scientific results

10. A method of obtaining condensates inside an anode oxidized aluminum nanopor: Pat. 95509 Ukraine: IPC (2006.01) H01L 21/20 / V. I. Perekrestov, **V. V. Natalich**, A. S. Korniyushchenko (Ukraine) - No. u201407832; stated. 07/11/2014; has published 25.12.2014, No. 24. - 3 p.

11. Synthesis of one-dimensional metallic and carbon structures under near-equilibrium deposition conditions / Yu.O. Kosminska, **V.V. Natalich**, A.S.

Kornyushchenko, V.I. Perekrestov // II International research and practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (Lviv, 26 – 29 August 2015) – Lviv, 2015 – 1p.

12. **Natalich V. V.** Determination of supersaturation in the production of nickel condensates. Physics, electronics, electrical engineering, FEE-2012. Materials and program of the scientific and technical conference – Sumy: SSU. – 2012. – P. 73.

13. Deshin V. B. Obtaining of Nano- and Microsystems in the Condensation of Chromium near Phase Equilibrium / V. B. Deshin, **V. V. Natalich** // Physics, Electronics, Electrical Engineering, FEE-2011. Materials and program of the scientific and technical conference – Sumy: SSU. – 2011. – P. 57.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1	
СПОСОБИ ОТРИМАННЯ МЕТАЛЕВИХ НАНОСИСТЕМ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД) .....	23
1.1. Отримання впорядкованих наносистем металів за допомогою шаблонів .....	23
1.1.1. Синтез наноструктур за допомогою мембран анодно-окисненого алюмінію .....	24
1.1.2. Використання колоїдних частинок як шаблонів.....	26
1.1.3. Отримання масивів наноструктур за допомогою шаблонів АОА золь-гель методом .....	29
1.2. Отримання наноструктур Ni за допомогою хімічного методу .....	30
1.3. Отримання наносистем Zn, ZnO .....	32
1.3.1. Метод газотранспортного термічного випаровування.....	32
1.3.2. Отримання наносистем Zn методом магнетронного розпилення .....	34
1.4. Отримання наноструктур Cu та Cr методом магнетронного розпилення ..	36
Висновки до розділу 1 .....	41
РОЗДІЛ 2	
МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	42
2.1. Вакуумні умови проведення експерименту з отримання конденсатів .....	42
2.2. Теоретичні основи отримання конденсатів за умов квазірівноважної стаціонарної конденсації .....	48
2.3. Отримання наносистем цинку за допомогою накопичувальної системи плазма – конденсат.....	52
2.4. Отримання впорядкованих масивів острівців Zn і Ni за допомогою мембран Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	55
2.5. Спосіб отримання конденсатів усередині пор Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	59
2.6. Отримання наносистем міді методом хімічного осадження з газової фази (метод CVD).....	63
2.7. Установка для дослідження сенсорних властивостей.....	65

Висновки до розділу 2 .....	66
РОЗДІЛ 3	
ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗАРОДЖЕННЯ ТА РОСТУ КОНДЕНСАТІВ Cr ЗА УМОВ РОСТУ ЗА МЕХАНІЗМОМ ВОЛЬМЕРА – ВЕБЕРА І КРИТИЧНО МАЛИХ ПЕРЕСИЧЕНЬ .....	68
Висновки до розділу 3 .....	81
РОЗДІЛ 4	
ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОРИСТИХ СТРУКТУР Cu ПРИ ВИКОРИСТАННІ CVD-ТЕХНОЛОГІЇ.....	83
Висновки до розділу 4 .....	101
РОЗДІЛ 5	
ДВОСТУПЕНЕВА ТЕХНОЛОГІЯ ФОРМУВАННЯ ПОРИСТИХ НАНОСИСТЕМ ZnO ДЛЯ ПОТЕНЦІЙНОГО ВИКОРИСТАННЯ ЯК СЕНСОРІВ.....	103
5.1. Дослідження наносистем ZnO для потенційного використання як сенсорів водню .....	111
5.2. Вольт–амперні характеристики наносистем ZnO при дії на них ацетону (CH <sub>3</sub> -C(O)-CH <sub>3</sub> ), етанолу (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) та пропан-бутанової суміші (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ).....	114
Висновки до розділу 5 .....	119
РОЗДІЛ 6	
ФОРМУВАННЯ НАНОСИСТЕМ МЕТАЛІВ ЗА ДОПОМОГОЮ МЕМБРАН Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	121
6.1. Формування системи наноострівців нікелю поблизу термодинамічної рівноваги за допомогою мембран Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	121
6.2. Структурутворення наносистем цинку при використанні мембран Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	128
Висновки до розділу 6 .....	134
ВИСНОВКИ.....	135
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	137
Додаток А.....	155

## СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АОА – анодно-окиснений алюміній.

АСМ – атомно-силова мікроскопія.

БСП – блок-сополімери.

ВАХ – вольт-амперна характеристика

НСПК – накопичувальна система плазма – конденсат.

PVD – вакуумно-конденсаційний спосіб осадження з парової фази.

ПЕМ – просвічувальна електронна мікроскопія.

ПС – полістиролові сфери.

ПММК – поліметилметакрилат.

РЕМ – растрова електронна мікроскопія.

CVD – хімічне осадження з парової фази.



## ВСТУП

**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/Cu<sub>2</sub>O(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 поставленої мети необхідно було вирішити такі науково-прикладні завдання:

– вивчити процеси зародкоутворення та механізми подальшого формування відтворюваних наносистем Cr за умов близькорівноважної та 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 і їх сенсорними властивостями по відношенню до водню, метанолу, ацетону та метан – пропанової суміші;

– розробити універсальний технологічний підхід щодо формування упорядкованих наносистем Ni і Zn із залученням наномембран анодно – окисненого алюмінію (АОА) і градієнту 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 встановити взаємозв'язок між технологічними параметрами отримання наносистем та процесами їх структуроутворення.

**Об'єкт досліджень** – процеси структуроутворення наносистем при конденсації пари з критично малими пересиченнями.

**Предмет досліджень** – 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  $\text{CuCl}_2$  уперше встановлений факт формування різноманітних пористих наносистем  $\text{Cu}$ , 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  $\text{Cu}$ .

4. Уперше була встановлена кореляція між структурно-морфологічними характеристиками наносистем  $\text{ZnO}$  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  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$  і  $\text{Ni}$  з різними структурно-морфологічними характеристиками, мають перспективу використання як каталізаторів, пористих електродів та акумуляторів. Комплексні дослідження структурно-морфологічних станів наносистем  $\text{ZnO}$  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  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$  та  $\text{ZnO}$ . 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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, патенті України на корисну модель, 7 тез доповідей на наукових конференціях.

**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.

## РОЗДІЛ 1

### СПОСОБИ ОТРИМАННЯ МЕТАЛЕВИХ НАНОСИСТЕМ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

#### **1.1. Отримання впорядкованих наносистем металів за допомогою шаблонів**

Добре відомо [1 – 5], що масиви наноструктур напівпровідників і металів становлять значний інтерес у зв'язку із своїми унікальними фізичними властивостями. Завдяки останнім різні за структурно-морфологічними характеристиками наносистеми застосовуються в електроніці, оптоелектроніці, зондуванні, пристроях із великою щільністю запису і ультратонких дисплеях [1 – 5]. У нанометровому діапазоні для структурних утворів характерні нові властивості, що залежать від їх розміру і форми. Тому можливість контролю цих параметрів є ключем до отримання структур із новими фізичними властивостями. В останні два десятиліття пошуки високоефективних і недорогих методів формування наносистем, методом виготовлення впорядкованих наноструктур із регульованими розмірами та властивостями, визначили дослідження і розроблення нових технологій. Для отримання масивів упорядкованих наноструктур розроблені такі технології: літографічні методи (електронно-променеві [2, 3, 14, 15], іонно-променеві [1] рентгенівські [3]), процеси самозбирання [1, 3 – 5 ], сканувальні зондові технології [6, 16] і методи, що використовують двоблокові сополімери [19 – 21].

Метод поверхневого наноструктурування на основі шаблонів є дуже ефективним за рахунок економії часу і низької вартості при виготовленні великих упорядкованих масивів структур порівняно з літографічними методами (особливо електронно-променевою літографією) і методом сканувальної зондової мікроскопії [6 – 9].

Існують три широко використовуваних види шаблонів, які отримують за допомогою процесів самозбирання: ультра тонкі мембрани з АОА, масив моношару полістиролових сфер (ПС) і шаблони з блок-сополімерів (БСП) [7, 9 – 11].

Розмір елементів отриманих за допомогою шаблонів БСП, АОА і сфер ПС можна регулювати в діапазоні приблизно 5 – 50, 5 – 500 нм і 50 нм – 4,5 мкм відповідно. Це означає, що ці три шаблонні методи можуть покрити весь діапазон від квантового до нанометрових розмірів і, нарешті, - до діапазону розмірів мікрометра.

Також необхідно зазначити, що масиви сфер із ПС та БСП відносять до «м'яких» шаблонів, які можна легко видалити, а мембрани АОА складаються з металевого оксиду, що може бути видалений лише шляхом хімічного розчинення або механічним способом. Крім того, ці шаблони мають різні морфологічні особливості: мембрани АОА – пористий шаблон, що складається з паралельних циліндричних нанопор; шаблон із ПС сфер – моношар тісно упакованих масивів сфер; шаблон БСП має морфологію, пов'язану з пластинками [7 – 9, 11].

### **1.1.1. Синтез наноструктур за допомогою мембран анодно-окисненого алюмінію**

Розглянемо метод виготовлення впорядкованих наноструктур, в якому ультратонкі мембрани АОА використовують як шаблони. Отримані наноструктури характеризуються певним регульованим розміром, формою, складом та кроком наноструктур.

Порівняно зі звичайними літографічними методами [1 – 3, 14, 15] цей метод формування наноструктур має такі переваги: відносно велику площу зразка, високу пропускну здатність, низькі витрати на обладнання, високу гнучкість. При цьому важливу роль відіграє можливість керування впорядкованими пористими наноструктурами з регульованою морфологією. Цей новий нелітографічний підхід наноструктурування дозволяє виготовляти впорядковані мембрани широкого спектра з регульованими й унікальними фізичними і хімічними властивостями, що



можуть бути використані при виготовленні нанопристроїв із високою продуктивністю та керованістю [1]. Так, за допомогою мембран АОА можна отримувати такі види впорядкованих наноструктур, як нановіскери, нанотрубки, металеві та напівпровідникові мембрани, наноточки і нанодіри [1 – 5,7 – 13, 21 – 31].

У праці [1] наведенних схематичний план процесу формування системи впорядкованих наночастинок. На рисунку. 1.1 показані відповідні етапи загального процесу з виготовлення наночастинок і нанодірок.

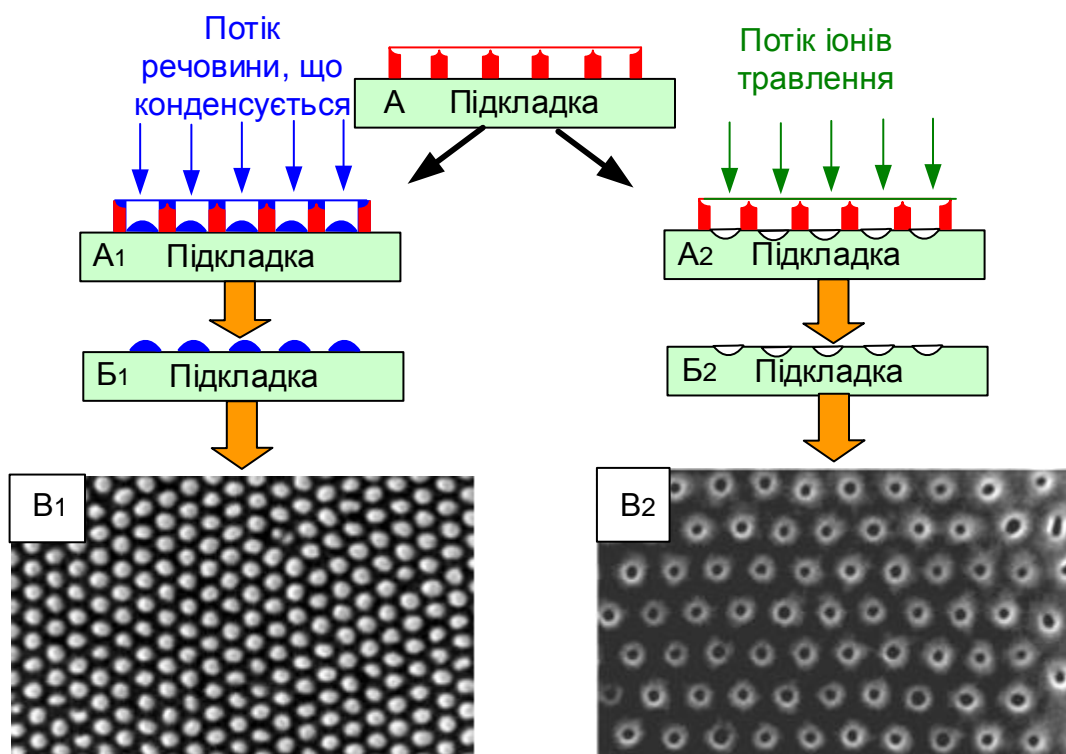


Рисунок 1.1 – Схематичний план процесу виготовлення наночастинок (А<sub>1</sub>-Б<sub>1</sub>) та нанодір (А<sub>2</sub>-Б<sub>2</sub>); В<sub>1</sub> і В<sub>2</sub> – масив упорядкованих наночастинок і нанодірок (протравлених за допомогою сфокусованого іонного пучка) на кремнієвих підкладках [1]

Передусім мембрана АОА була виготовлена і розміщена на поверхні підкладки (рис. 1.1 А). Потім наночастинки і нанодірки були виготовлені за допомогою осадження (рис. 1.1 А<sub>1</sub>) і травлення (рис. 1.1 Б<sub>2</sub>) відповідно.

На останньому етапі шаблон з АОА видаляється, залишаючи масиви високо-впорядкованих наночастинок (рис. 1.1 В<sub>1</sub>) або нанодірок (рис. 1.1 В<sub>2</sub>). Зазвичай як матеріал підкладок використовують кремній.

### 1.1.2. Використання колоїдних частинок як шаблонів

Колоїдна літографія – це загальна методика виготовлення впорядкованих наноструктур за допомогою моношару колоїдних частинок як шаблону. Для отримання наносистем порожніми в моношарах колоїдних частинок заповнюють необхідною речовиною шляхом електролітичного або хімічного осадження [26, 47 – 50].

Моношар із полістиролових сфер можна отримати на плоских підкладках за допомогою таких методів: самозбирання на межі вода/повітря [4, 5, 8, 34, 35], метод краплиного виливання [36], центрифугування [24, 37] та осадження [41].

Особливості отримання наноструктур за допомогою цього методу розглянуті в праці [7]. Починаючи з моношару полістиролових сфер, на підкладці можна отримати різні види наноструктур за допомогою таких процесів. Перпендикулярним осадженням речовини на шаблон із ПС можна отримати масив наноточок (рис. 1.2 а<sub>1</sub>).

У разі якщо осадження проводиться під певним кутом (рис. 1.2 б<sub>1</sub>), утворюються серпоподібні структури. Крім того, регулярні масиви стовпчастих структур можуть бути отримані при використанні змінного кута осадження (рис. 1.2 в<sub>1</sub>). Також наданий варіант формування порожнистих сфер у результаті видалення внутрішніх ПС (рис. 1.2 V:  $\gamma_1$ - $\gamma_2$ ) і масиву наночастинок, синтезованих шляхом просочення ПС у золь-розчині або водному розчині солей металів із подальшим видаленням шаблону (рис. 1.2 VI:  $d_1$ - $d_2$ ).

Шаблони з ПС видаляли за допомогою органічних розчинників (наприклад, толуол) або в процесі горіння (673 К у повітрі). Діаметри ПС регулювали в межах від 50 нм до 4,5 мкм, а відстань між сферами контролювали за допомогою плазмового травлення сфер, тобто зниженням їх діаметрів.

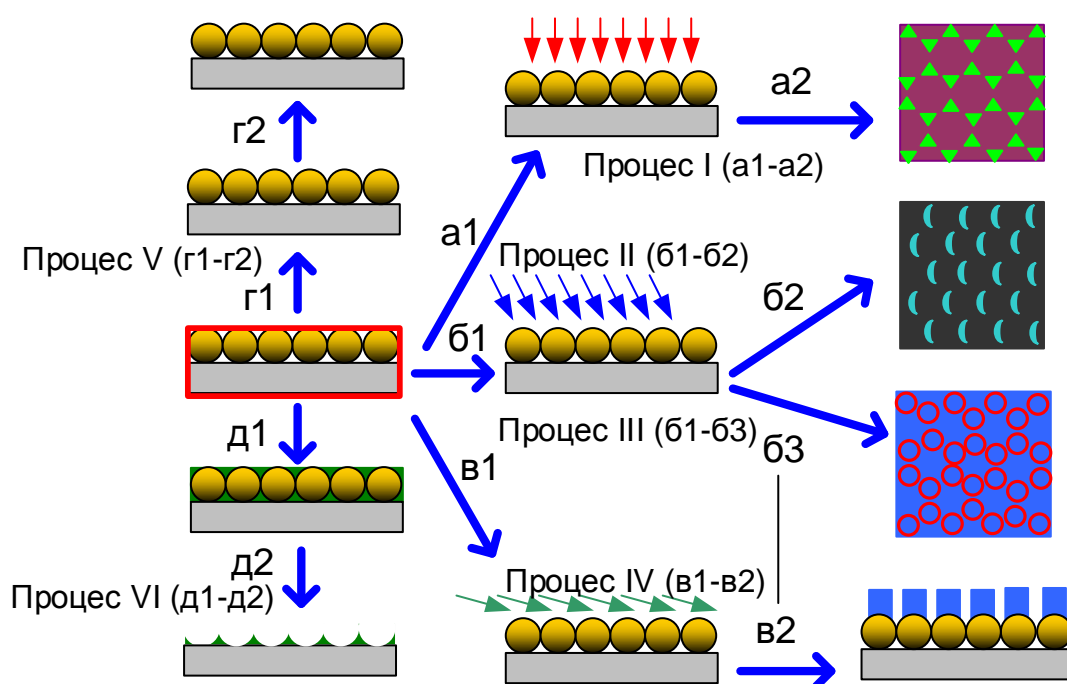


Рисунок 1.2 – Схематичне зображення поверхні ПС нанощаблону. Різні наноструктури, отримані з використанням шести різних технологічних процесів (I – VI): I – стільникові масиви наноточок ( $a_1 - a_2$ ).  $a_1$  – перпендикулярне осадження на шаблон,  $a_2$  – видалення шаблону ПС; II – масиви наносерпів ( $б_1 - б_2$ ); III – масиви нанокільця ( $б_1 - б_3$ );  $б_1$  – випаровування під певним кутом, коли шаблон закріплений на підкладці (наносерпи) або обертається з певною швидкістю (нанокільця);  $б_2$  і  $б_3$  – видалення шаблону; IV – масиви наностовпців отримані при осадженні під гострим кутом до поверхні ( $в_1 - в_2$ ); V – масиви порожнистих сфер ( $г_1 - г_2$ );  $г_1$  – закупорювання поверхні ПС методами осадження;  $г_2$  – видалення шаблону; VI – масиви наночаш ( $д_1 - д_2$ );  $д_1$  – інфільтрація в золь-розчині,  $д_2$  – видалення шаблону [7]

Розглянутий метод застосовується для отримання таких упорядкованих структур як: масиви, що складаються з наноточок [38, 40, 41, 43], наносерпів [27], порожнисті сфери [45], наночаші [46, 47], масиви з наностовпців [48] і нанокільця [26].

У праці [27] автори отримали щільноупаковані масиви наносерпів Au для 3D-резонаторів, що підтримують плазмонний резонанс у ближній інфрачервоній області спектра (рис. 1.3. а).

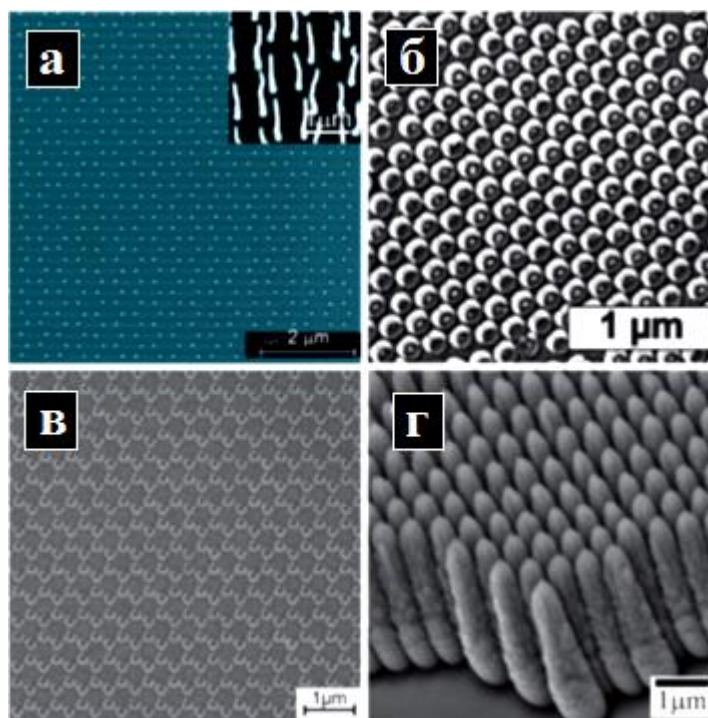


Рисунок 1.3: а – масиви наноточок Ni у вигляді стільників, вставка: вуглецеві нанотрубки, вирощені на наноточках Ni як каталізатори [38]; б – моношар масиву наноточок Au у формі серпів [27]; в – періодичне розміщення спліт-кілець металів [26]; г – масиви наностовпців, отриманих при осадженні зі змінним кутом на 500 нм ПС [48]

Розмір щільноупакованих ПС зменшили в результаті плазмового травлення. Травлення частинок здійснювали за допомогою Ar/O<sub>2</sub> суміші в 13,56 МГц плазмовому реакторі при 130 Вт і впродовж 30 с. Плівка золота товщиною 40 нм випаровувалася на колоїдний шаблон із зразками, нахиленими щодо джерела металу під кутом 30°. Потім зразок піддавали дії Ar-іонного пучка для видалення золота, за винятком області геометричної тіні під ПС. На останньому етапі колоїдна маска була видалена механічно із застосуванням клейкої стрічки.

### 1.1.3. Отримання масивів наноструктур за допомогою шаблонів АОА золь-гель методом

На сьогодні за допомогою золь-гель-технології можна отримувати наночастинки, пористі структури з упорядкованим і неврегульованим розміщенням пор, нанопокриття, волоконні їх монолітні структури [49 – 58].

У золь-гельсинтезі розчинна молекула прекурсора гідролізується з утворенням дисперсії колоїдних частинок (золь). Далі реакція приводить до утворення зв'язку між частинками золю, утворюючи в результаті нескінченну мережу частинок (гель). Потім гель зазвичай нагрівають отримуючи бажаний матеріал. Цей метод синтезу неорганічних матеріалів має ряд переваг порівняно з більш традиційними методами синтезу. Наприклад, високочисті матеріали можуть бути синтезовані за низької температури. Крім того, однорідні багатокomпонентні системи можуть бути отримані шляхом змішування розчинів прекурсорів [51]. Золь-гель синтез використовують для отримання мікро і наноструктур оксидів напівпровідників ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) у порах мікро- і нанопористих мембран [50 – 51].

У праці [52] масиви нанодротів  $\text{MnO}_2$  були отримані за допомогою мембран  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і золь-гель методу. Шаблони АОА з однаковим діаметром пор і періодичністю були виготовлені з використанням двокрокового методу окиснення за постійної густини струму  $1,5 \text{ А/дм}^2$  у змішаному розчині  $0,5 \text{ М}$  сульфатної кислоти і  $5 \%$  щавлевої кислоти за кімнатної температури, розширення пор було зроблене в  $5 \%$  розчині фосфорної кислоти.

Для отримання нанодротів  $\text{MnO}_2$  ацетат марганцю був використаний як катіоне джерело, а лимонна кислота і пропіловий спирт як мономер для формування полімерної матриці. При цьому  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  розчиняли в суміші лимонної кислоти і пропілового спирту. Молярне відношення  $\text{Mn}_2$  до лимонної кислоти становило  $1:2$ , рН середовища підтримували на рівні  $8,5$  за допомогою додавання гідроксиду амонію. Отриманий розчин нагрівали за температури  $353 \text{ К}$ , щоб викликати етерифікацію дистильованого надлишку пропілового спирту.

Коли розчин змінюється на прозорий в'язкий золь, шаблони АОА повільно занурюють у золь упродовж необхідного періоду часу, потім надлишок золю на поверхні мембран видаляють за допомогою лабораторної тканини з подальшим змішуванням на повітрі за температури 353 К упродовж 2 годин. Висушені мембрани нагрівають за температури 673 К упродовж 12 годин. Для отримання об'ємних нанодротів  $MnO_2$  термооброблені шаблони розчиняють у розчині 3М NaOH і промивають водою (рис. 1.4).

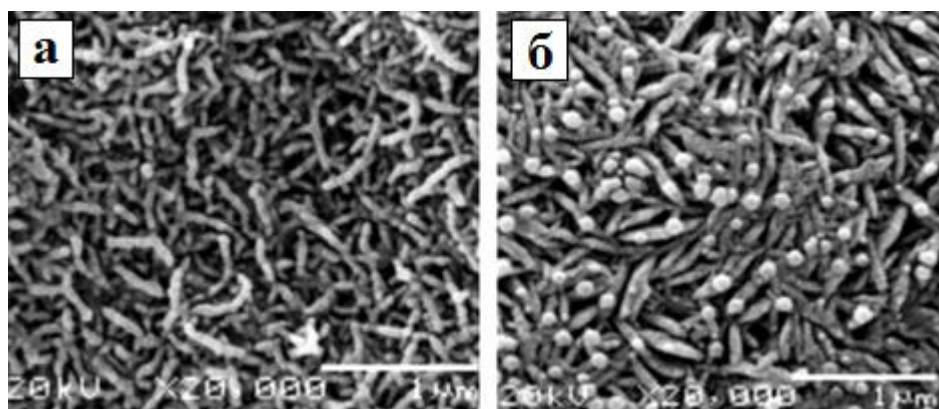


Рисунок 1.4 – РЕМ – зображення наноструктур  $MnO_2$ , виготовлених із використанням шаблону АОА з діаметром пор: а - 70 нм і б – 90 нм [52]

## 1.2. Отримання наноструктур Ni за допомогою хімічного методу

У праці [58] використовували такий спосіб збирання наночастинок Ni в потрібну архітектуру. Розчин етанолу диметилгліоксиму краплями додавали до 28-мольного водного розчину  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , щоб отримати пластівчасту червону масу. Далі до розчину додавали NaOH і 2,0 мл гідратованого гідрозину (80 %). Суміш поміщали в 40- мл автоклав і витримували за температури 383 К упродовж 12 годин.

Після нагрівання був отриманий чорний порошок, що утворився на дні автоклава, промитий дистильованою водою і етанолом кілька разів і висушений у вакуумній сушарці за температури 323 К.

Отриманий зразок складався квіткоподібних сфер з діаметром 0,5 – 1 мкм (рис.1.5 а).

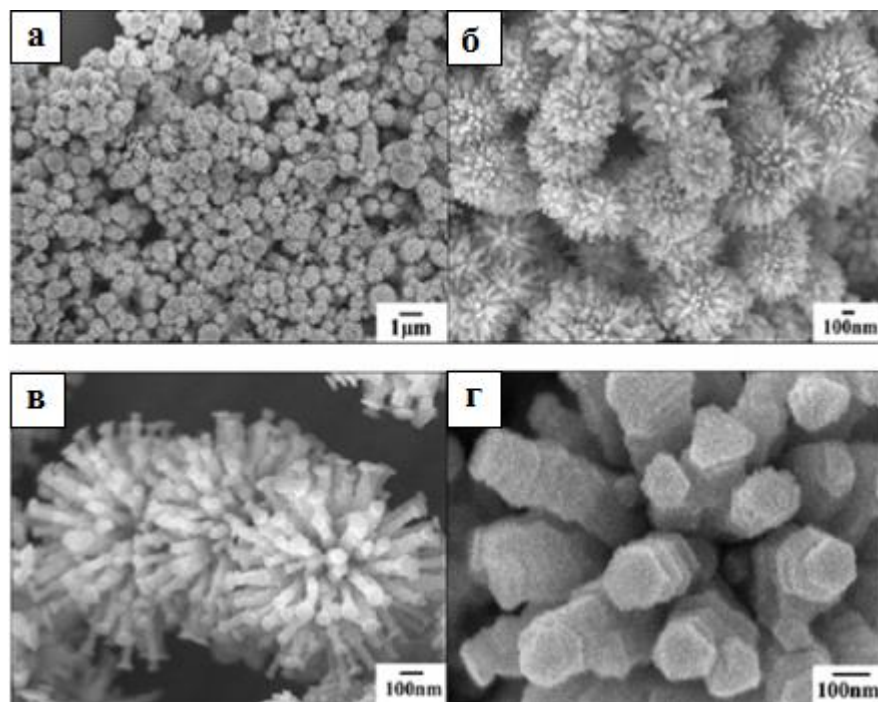


Рисунок 1.5 – Наноструктури Ni, отримані з гідразином у 50 мл гідроксиду натрію: а – с – панорамні зображення; b – d – збільшені зображення, отримані за допомогою РЕМ [58]

При значному збільшенні (рис. 1.5 с) бачимо, що «квітки» мають ієрархічну структуру, що вміщує десятки колоноподібних пелюсток, що виходять із центра.

Необхідно зазначити, що концентрація луку натрію є важливим фактором, який впливає на морфологію поверхні [59 – 61]. На рисунку. 1.6 показана типова морфологія трьох зразків, отриманих за різних концентрації луку.

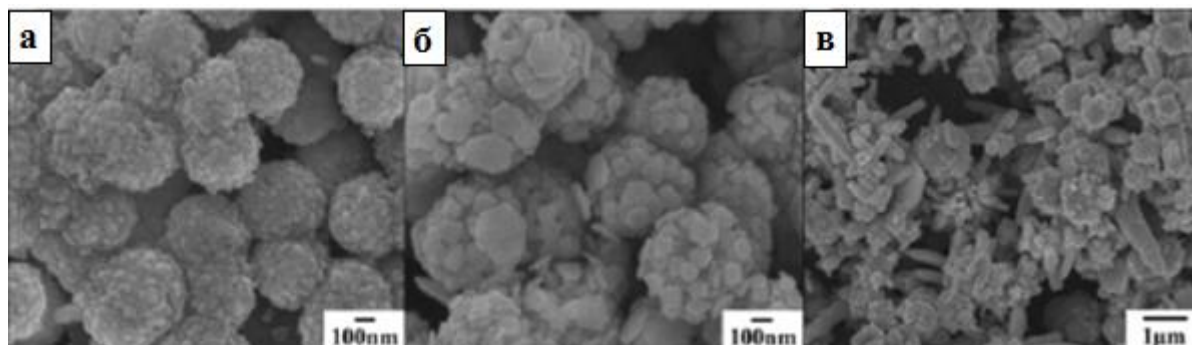


Рисунок 1.6 – Зображення наноструктур отриманих за різних лужних концентрацій: а – 40 мМ; б – 75 мМ; в – 0.1 М (зображення, отримані за допомогою РЕМ) [59]

За більш низької концентрації NaOH до 40 мМ зразок являє собою сферичні кристаліти, зібрані з наночастинок діаметром 10 – 20 нм (рис. 1.6 а). При концентрації луку 75 мМ, спостерігається поява кулястих кристалічних поверхонь, які були зібрані на основі наночастинок з діаметром 100-200 нм (рис. 1.6 б).

При збільшенні концентрації NaOH до 0,1 М можна спостерігати утворення суміші гексагональних пластинок, нанострижнів і сферичних кристалів (рис. 1.6 в). Також значний вплив на форму кристалів визначається дією температури. Було встановлено, що чітко виражену форму «квітки» мають кристали нікелю, отримані в діапазоні температур 373 – 413 К [58].

### **1.3. Отримання наносистем Zn, ZnO**

#### **1.3.1. Метод газотранспортного термічного випаровування**

Для отримання наносистем цинку часто використовують метод термічного випаровування [62 – 69]. При цьому найбільш поширені методи газотранспортного термічного випаровування [63 – 70], в яких випаровувана речовина, переноситься в зону осадження спрямованим потоком газу-носія. Як прекурсори для осадження може бути використаний як чистий цинк [63, 64, 67], так і продукти, що його містять, які після випаровування в процесі хімічних реакцій виділяють чистий цинк [65, 66, 68].

У праці [66] було проведено дослідження росту цинкових структур взаємно від швидкості потоку газу-носія – чистого N<sub>2</sub>. З'ясувалося, що при максимальному потоці формуються найбільш тонкі нанодроти з приблизно однаковим діаметром ~ 50 нм. При зменшенні потоку N<sub>2</sub> розкид за товщиною нанодротів збільшується та починають з'являтися більш товсті нитки (діаметром до 100 нм).

Перехід від вирощування цинкових нанодротів до формування мікрочастинок спостерігався і в праці [64]. Хоча тут зміна умов конденсації відбувається не за рахунок зміни швидкості газу-носія як у праці [64], а за рахунок зміни температури



підкладки та складу газової суміші. Так, до чистого  $N_2$  додавали аміак із невеликою кількістю води у співвідношенні  $H_2O:NH_3 = 1:20$ . При незмінному потоці суміші газів  $20 \text{ см}^3/\text{хв}$  була досліджена морфологія конденсатів залежно від температури підкладки. Встановлено [64], що за температури підкладки 523 К формуються ультратонкі нанодропи діаметром 3 – 8 нм і довжиною до декількох десятків нанометрів. У разі зниження температури осадження до 423 К серед ультратонких нанодропів можна спостерігати велику кількість значно більш товстих (50 – 70 нм) і сильніше скручених ниток. За зниження температури до 423 К ростуть ще більш товсті (діаметром 90-100 нм) нанодропи, які в скрученому стані формують сітчасту структуру.

Важливо відзначити, що зміна морфології конденсатів цинку в даному разі [64] має такий самий характер, що і в праці [66], і також може бути пояснена з позиції різних значень пересичень пари цинку в області підкладки. Так, за високих температур підкладки пересичення пари над її поверхнею буде набувати менших значень, ніж за низьких температур. Водночас використання чистого  $N_2$  як газу-носія приводить до формування на алюмінієвій підкладці лише огранованих цинкових мікрочастинок у вузькому діапазоні розмірів 3 – 5 мкм [64]. На думку авторів [64], у цьому разі молекули  $NH_3$  і  $H_2O$  швидше адсорбуються на зовнішніх стінках нанодропів, ніж на їх кінцях, що обмежує радіальне зростання і сприяє об'ємному росту кристалів цинку.

У разі заміни аміаку чистою водою відбувається заростання цинкових нанотрубок із 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 [64]. Автори праці [64] висунули гіпотезу про механізм утворення цинкових нанотрубок завдяки тому, що молекули води набагато легше формують кластери з водневими зв'язками, ніж молекули аміаку, а такі водні кластери можуть бути ядрами для росту цинкової оболонки.

Утворення цинкових нанотрубок спостерігалось і в праці [68]. Як прекурсор для виділення атомів цинку був використаний порошок  $ZnO$ , що випаровувався за

температури 1 333 К в потоці аргону насиченого чистим  $\text{NH}_3$ . У процесі подальшої хімічної реакції відбувається виділення не лише атомів цинку, а їх і молекул води:



У зв'язку з цим можна припустити, що молекули води відіграють визначальну роль у процесах формування цинкових нанотрубок. Ця гіпотеза побічно підтверджується ще й тим, що в інших експериментах без участі молекул води формування цинкових нанотрубок не спостерігалось. Поряд із цим в обговорюваній праці [68] були отримані нанотрубки з істотно більшими (приблизно на порядок) зовнішнім і внутрішнім діаметрами, ніж у праці [64].

Таким чином, перехід від одних ниткоподібних форм конденсату до інших, а також до кулястих форм відбувається за зміни таких технологічних параметрів, як швидкість проходження газуносія, 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 мікрочастинок [64].

### **1.3.2. Отримання наносистем Zn методом магнетронного розпилення**

При отриманні наноструктур методом магнетронного розпилення як мішень використовують чистий цинк і аргон як робочий газ [73]. Серед параметрів осадження, що впливають на морфологію конденсатів при магнетронному розпиленні, можна виділити такі: потужність розряду, температуру підкладки, тиск робочого газу. У праці [74] було проведено дослідження впливу технологічних параметрів магнетронної розпилювальної системи на морфологію конденсатів цинку. При цьому потужність розряду становила 50 і 150 Вт, температура підкладки змінювалася від кімнатної до 373 К, а тиск аргону становив 0,67 Па.

За кімнатної температури незалежно від потужності розряду були отримані майже суцільні плівки, з виступаючими огранованими гексагональними зернами на поверхні, що виступають (рис. 1.7 а).

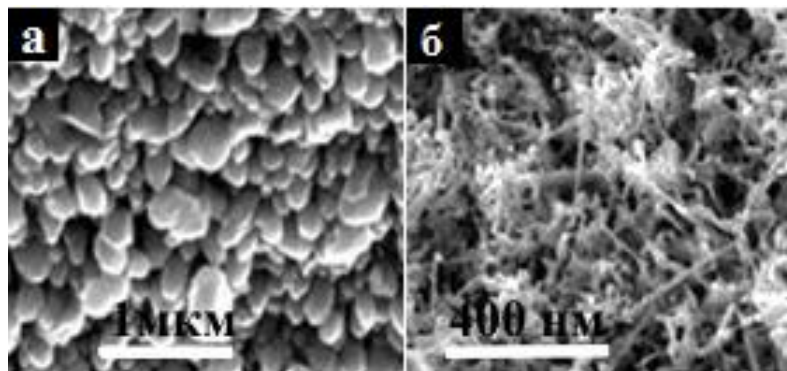


Рисунок 1.7 – Структура конденсатів цинку (а – потужність розряду 150 Вт, кімнатна температура підкладки), (б – потужність розряду 50 Вт, температура підкладки 273 К) [74]

Коли температура підкладки була збільшена до 373 К, а потужність розряду становила 150 Вт, формувалася перехідний варіант морфології від структури, поданої на рис. 1.7 а, до структури, наведеної на рис. 1.7 б. При зниженні потужності до 50 Вт відбувалося формування цинкових нанодротів (рис. 1.7 б).

Суцільні структури цинку, що складаються з огранованих зерен, які виступають над поверхнею, були також отримані іншими авторами за високих потужностей розряду і кімнатної температури підкладки як магнетронним розпиленням за постійного струму [75], так і при розпиленні за змінного струму [76].

Утворення високопористих структур, що складаються з довгастих з'єднаних наночастинок, відбувалося за потужності розряду магнетронного розпилювача 100 Вт і кімнатної температури підкладки [77]. При цьому зміна тиску робочого газу (аргону) від 0,36 до 2,67 Па не привела до істотної зміни морфології конденсату. Також встановлено [77], що на початковому етапі осадження формується суцільна структура, яка при подальшому нарощуванні переходить у пористу.

Зниження потужності розряду до 20 Вт за тиску аргону 0,67 Па приводить до утворення структури, що складається із щільного скупчення нанорозмірних (20 – 50 нм) кулястих цинкових частинок. За зниження тиску до 0,27 Па відбувається формування суцільної плівки. Поступове зменшення пористості конденсатів цинку спостерігали при збільшенні потужності розряду від 79 до 180 Вт (рис. 1.8) [78].

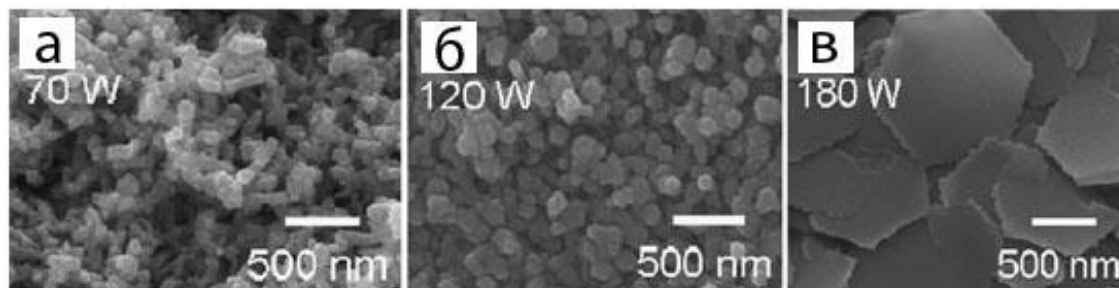


Рисунок 1.8 – Структура конденсатів цинку, отриманих за таких потужностей розряду: а – 70 Вт; б – 120 Вт; в – 180 Вт [78]

#### 1.4. Отримання наноструктур Cu та Cr методом магнетронного розпилення

Для отримання наноструктур також використовують метод магнетронного розпилення в умовах близькорівноважної конденсації. Розглянемо отримання наноструктур в умовах близькорівноважної конденсації методом магнетронного розпилення. У праці [80] були досліджені механізми самоорганізації наносистем міді, отримані за близькорівноважної конденсації. Конденсати були отримані за допомогою магнетронного розпилення за постійного струму при тиску аргону 10 Па, за низьких потужностей розряду ( $P_w = 24$  Вт) і підвищеної температури підкладки ( $T_c = 653$  К), за яку використовували сколи KCl.

Показано, що нуклеація нанокластерів спочатку відбувається на тонких шарах міді, які формуються на локальних ділянках свіжих сколів KCl, на скупченнях аніонних вакансій Cl (рис. 1.9 а).

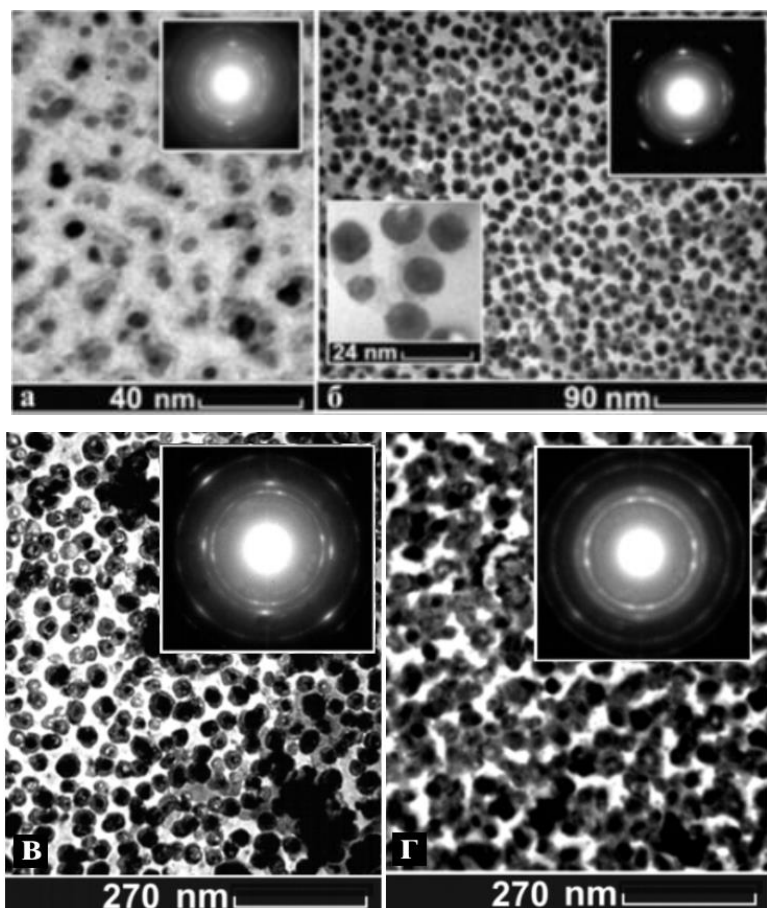


Рисунок 1.9 – Конденсати міді, сформовані на сколах (001) KCl при  $P_w = 24$  Вт,  $P_{Ar} = 10$  Па,  $T_c = 546$  К ( час осадження: а – 8 хв; б – 12 хв; в – 20 хв) [80]

Збільшення часу конденсації до 12 хв приводить до збільшення товщини базового шару за рахунок підвищення концентрації аніонних вакансій (рис. 1.9 б).

Подальший ріст острівців приводить до збільшення розмірів кластерів, а в окремих випадках через нерівномірне розміщення активних центрів спостерігається переважний ріст у місцях контакту кластерів (рис. 1.9 в), що в подальшому приводить до формування пористих структур (рис. 1.9 г).

Отже, в праці [80] встановлено, що квазірівноважна конденсація і дозрівання за Оствальдом є необхідними передумовами самоорганізації наносистем, а формування пористих структур обумовлене вторинним зародженням нанокластерів та їх переважною конденсацією в області зрощування.

У праці [81] наносистеми міді отримують магнетронним розпиленням і подальшим осадженням слабких парових потоків в умовах близькорівноважної конденсації.

При мінімальних потужностях розряду ( $P_w = 6,2$  Вт) на підкладках із ситалу формуються базовий шар у вигляді кристалів із різними розмірами (рис. 1.10 а). Збільшення часу конденсації спочатку приводить до формування розвиненої системи пор за рахунок неповного зрощення структурних фрагментів (рис. 1.10 б), а потім до зародження і росту видовжених монокристалів (рис. 1.10 с).

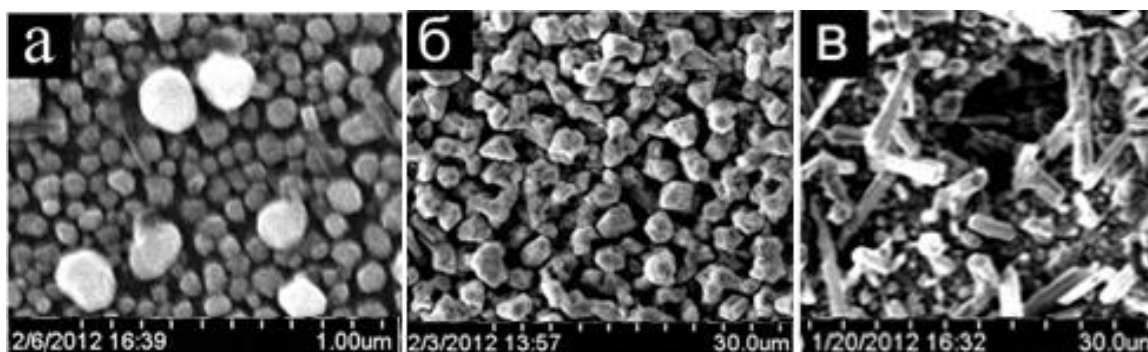


Рисунок 1.10 – Структура конденсатів міді, сформованих при  $P_{Ar} = 6$  Па,  $P_w = 6,2$  Вт,  $T_c = 843$  К упродовж п'яти хвилин (а), а також трьох (б) і п'яти (в) годин [90]

Підвищення потужності розряду приводить до формування шарів із розвиненою системою пор (рис. 1.11). У цьому разі процес зародкоутворення на активних центрах, які переважно розміщуються в місцях зрощування попередніх нанокристалів, а також відсутність коалесценції сприяє формуванню за тривалої конденсації високопористих структур міді.

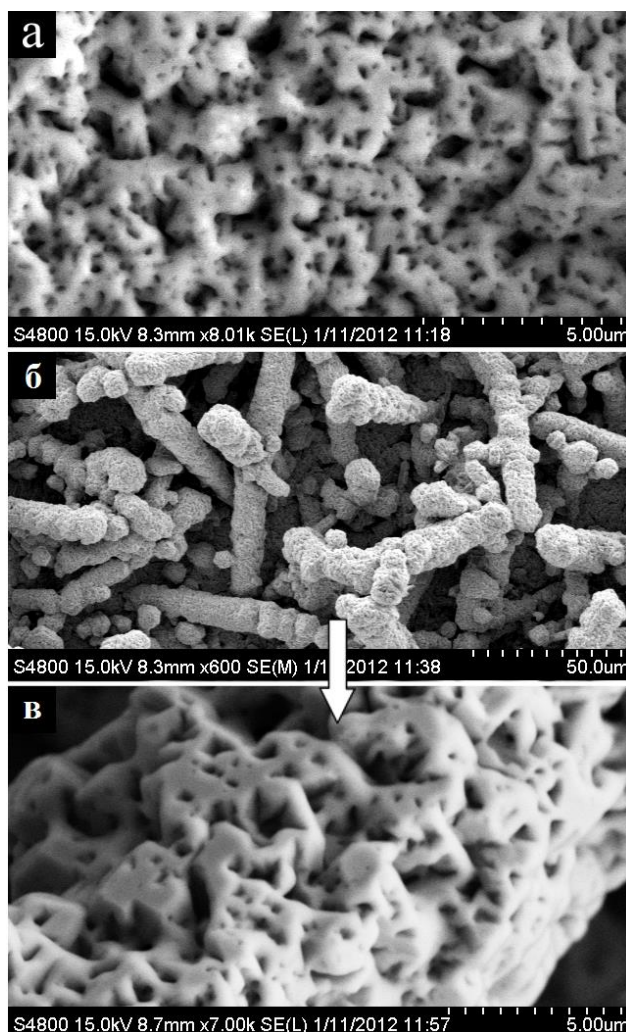


Рисунок 1.11 – Зображення пористої структури міді при різних збільшеннях, сформованої за  $P_w = 25$  Вт, упродовж чотирьох (а) і шести (б, в) годин [81]

Метод магнетронного розпилення в умовах близькорівноважної конденсації також використовують для отримання конденсатів хрому.

У праці [116], були досліджені процеси під час осадження слабких парових потоків, що складаються з відносно високоенергетичних атомів. Для виділення з осаджуваного парового потоку найбільш високоенергетичних атомів між підкладкою і мішенню Cr установлювали дві співвісно розміщені металеві діафрагми діаметром близько 10 мм. Ці діафрагми перебували під позитивними потенціалами щодо мішені. Така система діафрагм істотно знижувала потрапляння потоку вторинних електронів на поверхню плівки, що дозволило більш точно контролювати температуру конденсації. При цьому ймовірність проходження низькоенергетичних атомів через систему двох діафрагм знижувалася, оскільки кут

їх розсіювання на молекулах Ag перевищував кут розсіювання високоенергетичних атомів. Також система діафрагм дозволяла реалізувати низькі швидкості нарощування плівки за відносно високих напруг розряду ( $U \sim 500$  В). Отже, внаслідок того, що енергія розпилених атомів пропорційна  $U$ , система діафрагм визначала малі швидкості нарощування конденсату за відносно високих енергій атомів.

При цьому перехід до зростання кристалів у площині аморфної фази при використанні діафрагм свідчить про підвищення пересичених парів при зниженні впливу на ростову поверхню потоків вторинних електронів (рис. 1.12).

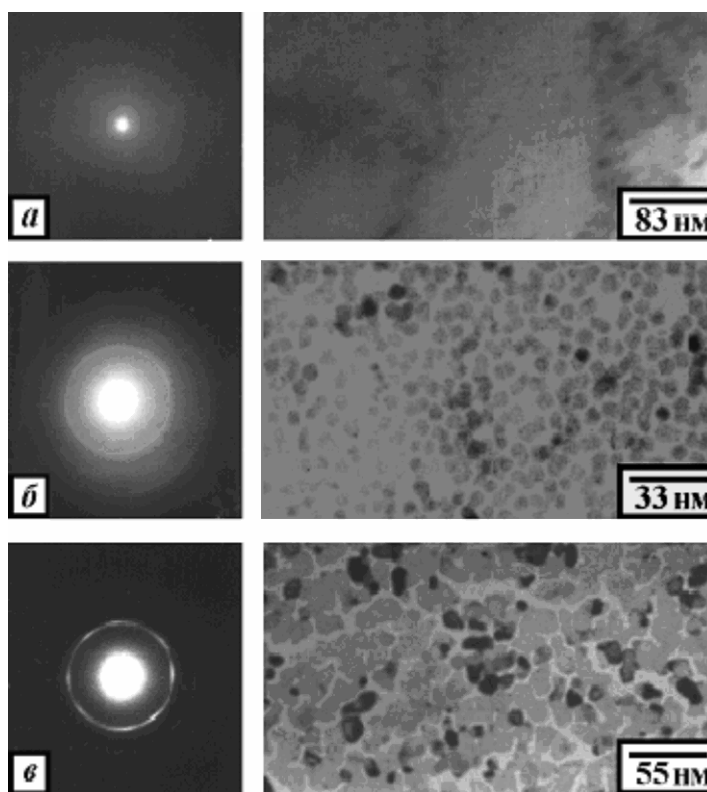


Рисунок 1.12 – Динаміка зміни структури плівок Sr в процесі їх осадження з використанням діафрагм [116]: а = 3 – 5 нм; б = 8 – 12 нм; в = 16 нм



## Висновки до розділу 1

1. На сьогодні існує широкий спектр технологій отримання впорядкованих наносистем, пов'язаних із використанням шаблонних методів. Серед них на значну увагу заслуговує метод отримання наносистем із використанням наномембран АОА. Так, незважаючи на те, що метод колоїдної літографії дозволяє отримати наносистеми з широким спектром морфологічних характеристик, шаблонний метод із використанням мембран АОА дозволяє одержувати більш відтворювані наносистеми з різними розмірами наночастинок.

2. Класичний метод магнетронного розпилення, що використовується для формування наносистем на основі відносно легкого Zn без самоорганізації технологічних умов конденсації, як показали проведені дослідження, має знижену швидкість нарощування наносистем, а також низьку відтворюваність структурно-морфологічних характеристик.

3. Дослідження процесів формування наносистем міді та хрому методом близькорівноважної конденсації свідчать про можливість ефективного керування структурно-морфологічними характеристиками отриманих мікро- і наносистем. При цьому заслуговує на увагу отримання наносистем Си у вигляді моношару наносфер як результат дозрівання за Оствальдом та переходу до атомно-шорсткої ростової поверхні.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1. Вакуумні умови проведення експерименту з отримання конденсатів

Отримання конденсатів цинку, нікелю і хрому проводили у вакуумній камері, укомплектованій двома магнетронними розпилювачами титану та одним магнетронним розпилювачем досліджуваної речовини. Схематичне зображення перерізу робочої вакуумної камери установки ВСА-350 подане на рис. 2.1.

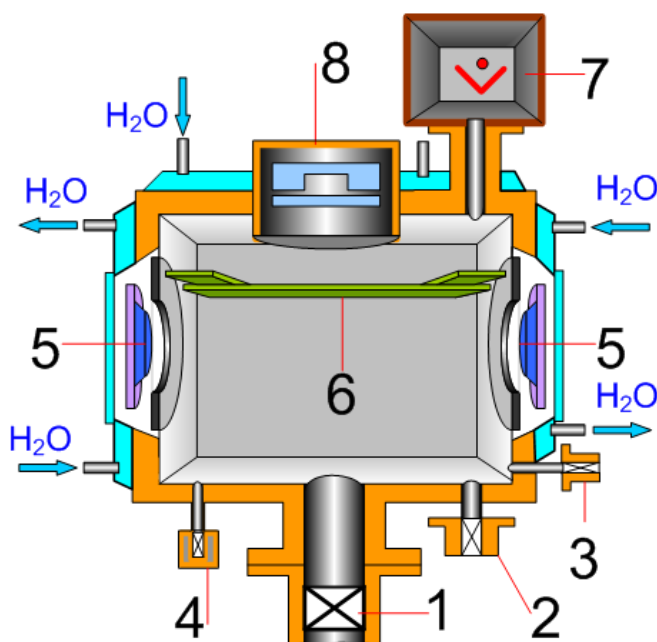


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення перерізу робочої вакуумної камери установки ВСА-350 (1 – клапан, що з'єднує вакуумну камеру із системою відкачування; 2 – клапан для напускання атмосферного повітря; 3 – клапан для напускання робочого газу; 4 – датчик вакууму; 5 – магнетрони для розпилення титану; 6 – екрани; 7 – мас-спектрометр залишкових газів; 8 – розпилювальна система для отримання наносистем)

Для отримання наносистем Ni, Cr і Zn були використані різні розпилювальні системи. Положення цих систем умовно позначене на рис. 2.1 позицією 8. Зазначені розпилювачі працювали на постійному струмі з використанням магнетронного

ефекту й ефекту порожнистого катода. Більш детально буде викладено про будову цих систем нижче. Спільною для всіх трьох варіантів фізичною основою формування наносистем є перехід речовини в сконденсований стан поблизу термодинамічної рівноваги за умов росту за механізмом Вольмера – Вебера.

Для формування конденсатів у зазначених умовах, тобто при критично малих пересиченнях, необхідно проводити конденсацію парових потоків, тиск яких зіставний із рівноважним тиском цинку, нікелю або хрому. Із літературних джерел добре відомо, що рівноважні тиски зазначених металів навіть за їх підвищених температур ( $\sim 1273$  К) мають досить низькі значення (для нікелю  $\sim 10^{-7}$  Па і для хрому  $\sim 10^{-6}$  Па). Таким чином, квазірівноважна конденсація можлива тільки при осадженні наднизьких за інтенсивністю парових потоків, що обов'язково підвищує ймовірність взаємодії конденсуючої речовини із залишковими хімічно активними газами.

На відміну від нікелю та хрому рівноважний тиск пари цинку має підвищені значення (за температури  $773$  К рівноважний тиск становить величину  $\sim 10^{-1}$  Па). Водночас, як показали проведені експерименти з формування наносистем цинку, незважаючи на його підвищений рівноважний тиск та можливість осадження більш інтенсивних парових потоків, наявність у робочому інертному газі навіть незначних концентрацій кисню значною мірою впливає на морфологію конденсатів. Через зазначені причини відтворюваний результат формування наносистем цинку, нікелю та хрому є можливий за умови глибокого очищення робочого газу. Необхідна чистота аргону, який був використаний як робочий газ, була досягнута під час послідовного виконання таких операцій:

1. Після отримання попереднього вакууму  $3 \cdot 10^{-5}$  Па і прогрівання вакуумної камери систему вакуумного відкачування повністю відключали від робочого об'єму.

2. Проводили напускання аргону до тиску  $\sim 8 - 15$  Па.

3. Включали два магнетронні розпилювачі 5 чистого титану. Пари титану конденсувалися на внутрішню поверхню вакуумної камери і поглинали хімічно активні гази.

Оскільки під час роботи магнетронних розпилувачів тиск Ar варіюється в межах від 3 до 25 Па, мас-спектрометричні дослідження складу та концентрації залишкових хімічно активних газів за такого тиску через малу довжину вільного пробігу іонів унеможливаються. У зв'язку з цим можна застосувати два варіанти дослідження складу та відносної кількості залишкових хімічно активних газів. Перший з яких полягає в застосуванні додаткового диференціального відкачування безпосередньо з об'єму мас-аналізатора.

Для реалізації цього варіанта необхідно додатково доукомплектувати вакуумну систему ще однією системою відкачування безпосередньо з об'єму мас-спектрометра. При цьому з'єднання мас-спектрометра з робочою камерою повинно відбуватися через клапан із можливістю регулювання прохідного отвору. Також необхідно звернути увагу на можливість додаткового забруднення диференціальним вакуумним відкачуванням вакуумного середовища в області мас-аналізатора. Це, у свою чергу, не дозволяє об'єктивно оцінювати склад залишкових хімічно активних газів. Іншими словами, така побудова експерименту неминуче буде спричиняти в спектрі хімічно активних газів зміни з боку диференціальної вакуумної системи. Через це був використаний другий варіант мас-спектрометричних досліджень. Його суть полягає в такому. Передусім до вакуумної камери, в якій уже відбулося очищення аргону, короткочасно (~5 – 15 с) підключали систему відкачування основним насосом Ar із залишковими газами до тиску, необхідного для роботи мас-аналізатора. При цьому виконувалися дві умови. Перша умова полягає в тому, що в процесі реєстрації мас-спектра тиск у робочій камері повинен залишатися постійним. Ця умова виконувалася завдяки тому, що перед цим нанесена на внутрішні стінки камери плівка Ti після відключення дифузійного насоса впродовж 2 – 5 хвилин ще продовжує поглинати хімічно активні гази. При цьому, як показали вимірювання вакууму, після короткочасного підключення системи відкачування, тиск у робочій камері залишався сталим. Друга умова полягає в тому, що при короткочасному підключенні дифузійного насоса до робочої камери не повинні змінюватися спектр хімічно активних газів, а також їх сумарний тиск. Основою виконання другої умови є непорівнянно більш високі швидкості відкачування

дифузійним насосом інертних газів щодо швидкості відкачування хімічно активних газів. Виконання другої умови було підтверджене таким експериментом. Після відкачування хімічно активних газів за 26 – 30 годин магнетронним розпиленням Ti з одночасним прогріванням робочої камери і мас-аналізатора очищений Ar практично повністю відкачується з вакуумної камери за допомогою дифузійного насоса за 12 - 15 с. Тиск Ar у вакуумній камері в цьому разі зменшується від 1,3 до  $8 \cdot 10^{-8}$  Па. Якщо ж після проведення попереднього експерименту напустити в камеру повітря до тиску 10 Па, то при подальшому підключенні дифузійного насоса можна отримати значно більш низький граничний вакуум ( $\sim 6 \cdot 10^{-4}$  Па). При цьому необхідно зауважити, що для отримання такого вакууму відкачування становить 25 – 30 хв. Таким чином, можна говорити про те, що, аналізуючи спектр залишкових газів після короткочасного підключення до робочої камери системи відкачування можна одержати інформацію про склад залишкових хімічно активних газів, а їх парціальний тиск після очищення розпиленням титаном упродовж 26 – 30 годин становить  $8 \cdot 10^{-8}$  Па [91].

Під час проведення експерименту процес очищення аргону тривав 26 – 30 годин і не припинявся при отриманні наносистем цинку, хрому та нікелю. При цьому, як уже зазначалося, на завершальному етапі очищення сумарний парціальний тиск хімічно активних газів становив  $\sim 8 \cdot 10^{-8} - 10^{-7}$  Па, а тиск Ar змінювався у межах від 2 до 14 Па. Тим самим незначний сумарний тиск хімічно активних газів мінімізував вплив на структуроутворення наносистем металів та ймовірність утворення домішкових фаз при осадженні гранично слабких парових потоків речовини за умов наближення до термодинамічної рівноваги.

Виконуючи експеримент, важливо знати склад залишкових хімічно активних газів, що контролювався мас-спектрометром MX7304A з абсолютною чутливістю  $\sim 10^{-12}$  Па. Проведені дослідження, процес очищення під час осадження титану за наявності плазми та масляного вакуумного відкачування має свої особливості. Для їх виявлення передусім розглянемо мас-спектр залишкових газів після відкачування лише паромасляним насосом до вакууму  $5 \cdot 10^{-3}$  Па (рис. 2.2 а).

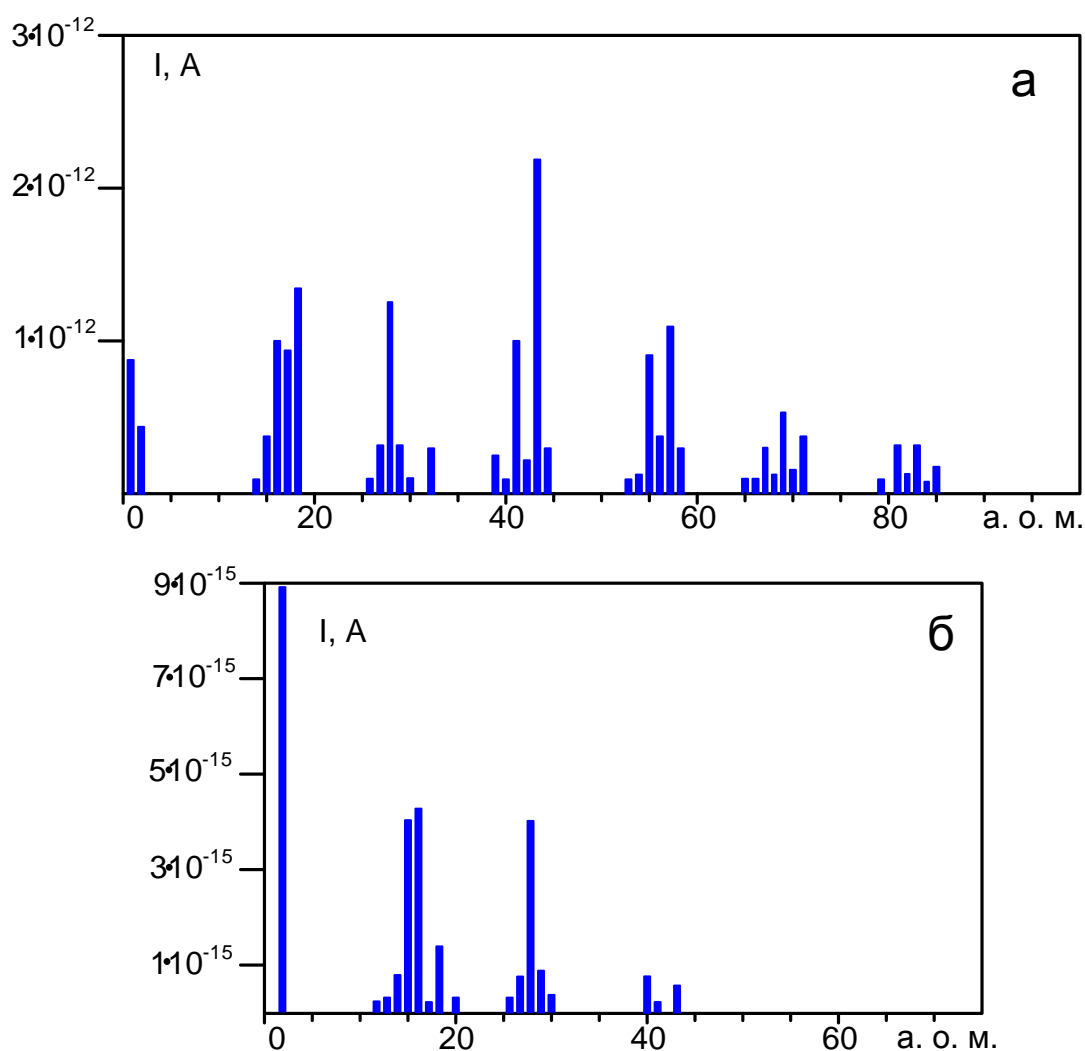


Рисунок 2.2 – Мас-спектри залишкових газів після відкачування лише паромасляним насосом (а) (тиск залишкових газів становив  $3 \cdot 10^{-3}$  Па, піки з масовими числами 1, 17, 18 зменшені в 10 разів), а також після безмасляного відкачування (б) (тиск залишкових газів становив  $8 \cdot 10^{-8}$  Па)

У цьому разі, аналізуючи спектр залишкових газів, можна говорити те, що поряд з основними залишковими газами ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  та їх похідними) на спектрі наявні лінії, які відповідають за наявність значної кількості вуглеводнів (лінії, що відповідають значенням а. о. м. більшим ніж 45).

Зниження парціального тиску хімічно активних газів від  $1,4 \cdot 10^{-5}$  до  $8 \cdot 10^{-8}$  Па у процесі роботи магнетронів упродовж 26 – 30 годин в основному відбувається за рахунок зменшення  $H_2O$ ,  $H_2$  і вуглеводнів (рис. 2.2 б). Цей факт свідчить про те, що

під час роботи магнетронних розпилювачів відбуваються дисоціація вуглеводнів та інтенсивне поглинання їх складових плівкою титану. Очевидно на спектр хімічно активних газів за їх парціального тиску  $\sim 8 \cdot 10^{-8}$  Па починає впливати натікання у вакуумну камеру газів через мікротечі, наявність яких є характерною практично для всіх вакуумних систем. Ймовірно через натікання  $N_2$  спостерігається менш значне зменшення піка з 28-ма а. о. м.

Отже, спектр при парціальному тиску хімічно активних газів  $8 \cdot 10^{-8}$  Па (рис. 2.2 б) в основному містить  $H_2$  (масове число 2),  $CH_4$  (масові числа 12, 13, 14, 15 і 16),  $H_2O$  (масові числа 17 і 18),  $CO$  і  $N_2$  (масові числа 28 і 29),  $Ar$  (масове число 40) і вуглеводні (масове число 43). Водночас необхідно зазначити, що під час роботи мас-спектрометра в режимі високої чутливості можна зареєструвати при тисках залишкових газів  $\sim 8 \cdot 10^{-8}$  Па незначні кількості практично всіх газів і складних вуглеводнів, наявних на спектрі (рис. 2.2 а) і відсутніх на мас-спектрі (рис. 2.2 б). Поряд із цим парціальний тиск зазначених незареєстрованих газів становить малу величину. Отже, привертає до себе увагу підвищене значення складової хімічно активних газів на основі  $H_2$  поряд із відсутністю атомарного водню (рис. 2.2 б). Цей факт можна пояснити дисоціацією вуглеводнів у плазмі та високою швидкістю поглинання атомарного водню плівкою титану. Крім того, з досліджень мас-спектрів був зроблений висновок про досить швидке поглинання титановою плівкою кисню й азоту.

У праці [83] з метою перевірки вакуумних умов осадження був вивчений отриманий за цих умов фазовий склад плівок  $Ti$ , сконденсованих при малих швидкостях нарощування. Як показали дослідження фазового складу титанових конденсатів, останні мали ГЩУ-гратку  $\alpha-Ti$ , що з урахуванням його гетерних властивостей підтверджує низькі парціальні тиски хімічно активних газів.

На завершення можна зазначити, що з метою запобігання потраплянню пари титану в область підкладки, де відбувається нарощування хрому, нікелю або цинку, відповідні магнетронні розпилювачі розділені спеціальною системою екранів (див. рис. 2.1, позиція б).

## 2.2. Теоретичні основи отримання конденсатів за умов квазірівноважної стаціонарної конденсації

Розглянемо питання стосовно формування конденсатів із точки зору значення зміни хімічних потенціалів  $\Delta\mu$  частинок при їх переході зі стану плазми в конденсат. Виходячи з цієї точки зору, необхідною передумовою переходу речовини в сконденсований стан є виконання нерівності  $\Delta\mu > 0$ .

При конденсації речовини за умов великих, малих та критично малих відхилень від термодинамічної рівноваги необхідно розглядати три відповідних варіанти зародження і росту нової фази. Оскільки кількість атомів у критичному зародку  $\sim 1/\Delta\mu$  [84], то в разі великих відхилень від рівноваги нова фаза утворюється у вигляді відносно малих критичних зародків при флуктуаційному об'єднанні адатомів [85 – 87]. Припускаючи, що при прискореному флуктуаційному об'єднанні адатомів конденсату в кластер його подальший фазовий склад визначається його тиском і температурою. Оскільки зазвичай конденсація відбувається за відносно невеликих тиску і температури, то в подальшому фазовий склад утворених кластерів визначається згідно з цими умовами діаграмами станів [88].

При малих відхиленнях від рівноваги або малих пересиченнях основою початкового етапу формування конденсату за умов росту за механізмом Вольмера – Вебера необхідно вважати процеси щодо подолання активаційного бар'єра нуклеації за рахунок позитивних флуктуацій вільної енергії [84 – 87]. При цьому прискореного флуктуаційного об'єднання адатомів у надкритичні кластери не спостерігається, а процес зародження нової фази пояснюється кінетичною теорією бар'єрної нуклеації [84 – 87].

Гранично малі значення  $\Delta\mu$  створюють передумови для формування структурного стану конденсатів за допомогою вбудовування окремих атомів у поверхню зростання. У цьому разі структура конденсатів визначається їх поатомною побудовою з максимально міцними хімічними зв'язками.



Саме за цих причин, реалізуючи за допомогою широкого спектра PVD- і CVD-технологій [89] поатомне збирання, можна отримати конденсати за межами рівноважної термодинаміки, що визначається діаграмою станів [89]. У системі плазма – конденсат, що складається з одного виду частинок, які входять до конденсату, в першому наближенні мале значення  $\Delta\mu$  можна записати таким чином [85]:

$$\Delta\mu = (\Omega_v - \Omega_c)(P - P_e) - (S_v - S_c)(T_p - T_e), \quad (2.1)$$

де  $\Omega_v$  і  $\Omega_c$  – відповідно питомі об'єми, що припадають на одну частинку в плазмі та конденсаті;

$S_v$  і  $S_c$  – ентропії частинок у плазмі й конденсаті;

$\Delta P = (P - P_e)$  – малі відхилення тиску осаджуваних парів  $P$  від рівноважного значення  $P_e$ ;

$\Delta T = T_p - T_e$  – малі відхилення температури плазми  $T_p$  від рівноважного значення  $T_e$ .

Необхідно відзначити, що в цьому разі рівноважна температура  $T_e$  приблизно відповідає температурі ростової поверхні  $T_c$ . Тоді рівноважний тиск  $P_e$  визначається виразом [85]:

$$P_0 = A(T) \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T_c}\right), \quad (2.2)$$

де  $E_d$  – енергія десорбції адатомів;

$A(T)$  – коефіцієнт, що залежить від температури і природи конденсату;

$k_B$  – стала Больцмана.

Згідно з довідковими даними [90] і співвідношенням (2.2) за температури близько 1 003 К рівноважний тиск пари над поверхнею таких металів, як Ni, Cr, не перевищує  $10^{-5}$  Па, що є значною проблемою їх конденсації за умов, наближених до

термодинамічної рівноваги. Так, у цьому разі тиск в осаджуваному паровому потоці, що сформувався за рахунок термічного випаровування зазначених металів, не повинний перевищувати рівноважного тиску. Осадження настільки слабких потоків із технічної точки зору є важкоздійсненним завданням. Цинк у цьому відношення має переваги, пов'язані з більш високою леткістю. Так, рівноважний тиск цинку вже за температури 617 К буде дорівнювати  $\sim 1$  Па.

При конденсації в плазмі аргону процес повторного випаровування адатомів стимулюється розігріванням ростової поверхні. Такий вплив фізично активного середовища можна вважати зниженням енергії десорбції до ефективного значення. Так, із співвідношення (2.1) випливає важливий висновок про те, що в міру збільшення температури плазми відбувається зниження  $\Delta\mu$ , тобто система плазма – конденсат наближається до рівноваги. З точки зору фізичних уявлень це пояснюється тим, що енергія атомів, які конденсуються в системі плазма – конденсат приблизно на порядок вища за відповідну енергію в системі пар – конденсат. Унаслідок цих причин у системі плазма – конденсат знижується коефіцієнт термічної акомодатії адатомів, що підвищує ймовірність їх повторного випаровування. З іншого боку, передавання енергії при безпосередньому впливі на адатоми частинок плазми додатково стимулює їх повторне випаровування. Вплив перелічених чинників на зменшення  $\Delta\mu$  можна вважати зниженням числового значення енергії десорбції  $E_d$  до ефективного значення  $E_{def}$ . Тоді для системи плазма – конденсат середнє значення ефективної енергії десорбції можна подати у вигляді [91, 92]:

$$E_{def} = E_d - \langle \Delta E \rangle, \quad (2.3)$$

де  $\langle \Delta E \rangle$  – усереднене на всій ростовій поверхні зниження енергії десорбції.

Отже, заміна у співвідношенні (2.3)  $E_d$  на  $E_{def}$  свідчить про те, що при використанні активних середовищ можна отримувати конденсати поблизу термодинамічної рівноваги навіть слабколетких речовин.

З огляду на введення ефективної енергії десорбції у співвідношення (2.1) для різниці хімічних потенціалів  $\Delta\mu$  необхідно прийняти відхилення температури від рівноважного значення таким, що дорівнює нулю, тобто  $T_p - T_e = 0$ .

Таким чином, після підстановки (2.2) в (2.1)  $\Delta\mu$  набуває такого вигляду:

$$\Delta\mu = (\Omega_v - \Omega_c) \left[ P - A(T) \exp\left(-\frac{E_d - \langle\Delta E\rangle}{k_b T}\right) \right]. \quad (2.4)$$

Необхідно зазначити, що співвідношення для  $\Delta\mu$  у вигляді (2.1) набирає сили, якщо вплив плазми враховується різницею температур  $\Delta T = T_p - T_e$ . Прирівнюючи праві частини співвідношень (2.1) і (2.4), можна одержати вираз для зменшення енергії десорбції у вигляді

$$\langle\Delta E\rangle = k_b T \ln \left[ \frac{P}{P_e} - \frac{(\Omega_v - \Omega_c)(P - P_e) - (S_v - S_e)(T_p - T)}{(\Omega_v - \Omega_c)P_e} \right]. \quad (2.5)$$

Як і слід було очікувати, згідно з (2.5) при збільшенні температури плазми  $T_p$  значення  $\langle\Delta E\rangle$  зростає. Умовно кажучи, зниження енергії десорбції у разі впливу плазми на поверхню росту еквівалентне підвищенню леткості речовин, що є необхідною умовою формування конденсатів поблизу рівноваги. З урахуванням рівності  $\Delta T = T_p - T_e = 0$  при заміні  $E_d$  на  $E_{def}$  співвідношення (2.1) можна подати в спрощеному вигляді [92]:

$$\Delta\mu \cong k_b T (\Delta P / P_e) = k_b T \xi, \quad (2.6)$$

де  $\xi = \Delta P / P_e = (n - n_e) / n_e$  – відносне пересичення, яке можна використовувати як критерій з визначення ступеня наближення системи плазма – конденсат до термодинамічної рівноваги.

Із вищенаведеного можна зробити висновок про те, що дія плазми на поверхню росту визначає наднизькі пересичення або малі значення  $\Delta\mu$ , що, у свою чергу, приводить до поатомної побудови конденсату з реалізацією максимально міцних хімічних зв'язків.

### **2.3. Отримання наносистем цинку за допомогою накопичувальної системи плазма – конденсат**

Очевидно, що для отримання пористих структур цинку з відтворювальними структурно-морфологічними характеристиками методом конденсації парів необхідно використовувати стаціонарні технологічні процеси. Одне з рішень цього завдання базується на штучно створеному зв'язку між структурою ростової поверхні та системою керування технологічними параметрами. Однак такий підхід неминуче приводить до зростання вартості технологічного обладнання та обмежує його використання для масового виробництва пристроїв сенсорної електроніки. У зв'язку з цим повинні бути розроблені нові методи для формування пористих наноструктур ZnO з різною морфологією. Це передбачає наявність таких характеристик, як легкість в експлуатації, дешевизна технологічного процесу, малий час формування шарів, висока стаціонарність і, як наслідок, висока відтворюваність пористих структур. Селективне утворення шарів із бажаною морфологією і фізичними властивостями може бути досягнуте при конденсації речовини за умов, близьких до термодинамічної рівноваги. Попередні експерименти на прикладі міді та хрому довели можливість формування пористих тривимірних систем, що складаються з мікро- і нанорозмірних структурних елементів [93 – 96].

У роботі використаний двоетапний варіант виготовлення 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. Також був досліджений

взаємозв'язок між структурно-морфологічними характеристиками пористих наносистем ZnO та їх сенсорними властивостями щодо водню.

Розглянемо більш детально методику отримання пористих наносистем оксиду цинку. Очевидно, що стаціонарна конденсація поблизу термодинамічної рівноваги характеризується незмінними в часі достатньо малими й усередненими по всій ростовій поверхні значеннями різниці хімічних потенціалів  $\Delta\mu$  атомів, які перебувають в пароподібному і сконденсованому станах.

З аналізу співвідношень (2.2) і (2.6) випливає важливий висновок про те, що для наближення системи пара – конденсат до рівноваги необхідно збільшити температуру ростової поверхні та знизити тиск осаджуваного потоку.

Схематичне зображення накопичувальної системи плазма – конденсат наведено на рис. 2.3. Стаціонарність роботи цієї системи полягає в самоорганізації малих пересичень конденсуючої пари.

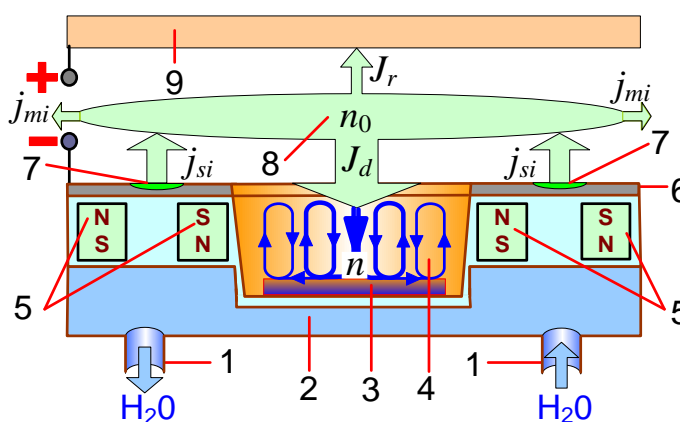


Рисунок 2.3 – Схематичне зображення перерізу НСПК: 1 – патрубки для води, що охолоджує розпилювач; 2 – корпус магнетронного розпилювача (катода); 3 – підкладка; 4 – порожнина для накопичення розпилених атомів; 5 – магнітна система; 6 – цинкова мішень; 7 – зона розпилення цинкової мішені; 8 – зона повністю термалізованих розпилених атомів; 9 – анод

Математична модель самоорганізації малих пересичень у НСПК та експериментальне підтвердження цього процесу на прикладі конденсації Zn викладені в [73, 81]. Зупинимось лише на основних принципах роботи НСПК.

Система складається з магнетронного розпилювача на постійному струмі, в середній частині якого розміщена порожнина 4 для поміщення підкладок 3 (рис. 2.3). НСПК ефективно працює за підвищених тисків робочого газу ( $P_{Ar} \sim 4 - 12$  Па) або якщо довжина вільного пробігу атомів істотно менша відстані мішень 6 – анод 9. Зона ерозії цинкової мішені 6 позначена позицією 7. Магнітне поле створюється системою магнітів 5.

У зв'язку з ефектом порожнистого катода [106] спостерігається підвищена іонізація атомів робочого газу (Ar) та атомів розпиленої речовини усередині порожнини 4. Атоми через взаємодію з плазмою робочого газу втрачають свою енергію (термалізуються). На рис. 2.3 позицією 8 позначена область повністю термалізованих атомів. У подальшому термалізовані атоми, переміщуючись дифузійним способом, накопичуються в порожнині 4 поблизу підкладки 3. Більшість адсорбованих на поверхні росту атомів знову випаровується через їх надмірну енергію, вплив на них плазми, а також завдяки малим пересиченням. При цьому повторно випарувані атоми знову іонізуються й повертаються на ростову поверхню, що обумовлено дією на них електричного поля. Такий коловий механізм масоперенесення накопичує додатково атоми в безпосередній близькості до поверхні росту.

На якісному рівні процеси самоорганізації малих пересичень у НСПК визначаються тим, що при збільшенні потужності розпилювальної системи  $P_w$  одночасно збільшуються розігрівання ростової поверхні плазмою до температури  $T_c$  і тиск парів над поверхнею росту. Згідно з виразами (2.6) і (2.2) цей взаємозв'язок певною мірою стабілізує пересичення на одному рівні за зміни  $P_w$ . Поряд із цим при використанні підвищених тисків робочого газу  $P_{Ar}$  інтенсивність осаджуваного потоку саморегулюється дифузійним переміщенням розпилених атомів. Так, підсилення дифузійних потоків, спрямованих до підкладки, обмежується до необхідного рівня завдяки накопиченню парів Zn над поверхнею росту, що відповідно зменшує градієнт концентрації. Крім того, дія плазми на поверхню росту стимулює повторне випаровування адатомів, що додатково наближає систему до рівноваги. Процес самоорганізації був підтверджений шляхом побудови

математичної моделі та її аналізу методом фазових портретів [98], а також високим ступенем відтворюваності структурно-морфологічних характеристик конденсатів цинку навіть за зміни таких технологічних параметрів, як потужність магнетронного розпилювача і тиск робочого газу в межах певних зон. Використовуючи раніше встановлені три такі зони в [93], відповідно отримані конденсати цинку з різними структурно-морфологічними характеристиками (рис. 5.1 а, в, г). Як показали проведені попередні дослідження [93], конденсати цинку в межах їх товщини не змінюють своїх структурно-морфологічних характеристик. При цьому товщина отриманих конденсатів становила величину  $\sim 12$  мкм.

#### 2.4. Отримання впорядкованих масивів острівців Zn і Ni за допомогою мембран $\text{Al}_2\text{O}_3$

##### Методика виготовлення мембран $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Наношаблони з пористих мембран АОА – це масив близько розміщених один до одного гексагональних осередків (рис. 2.4).

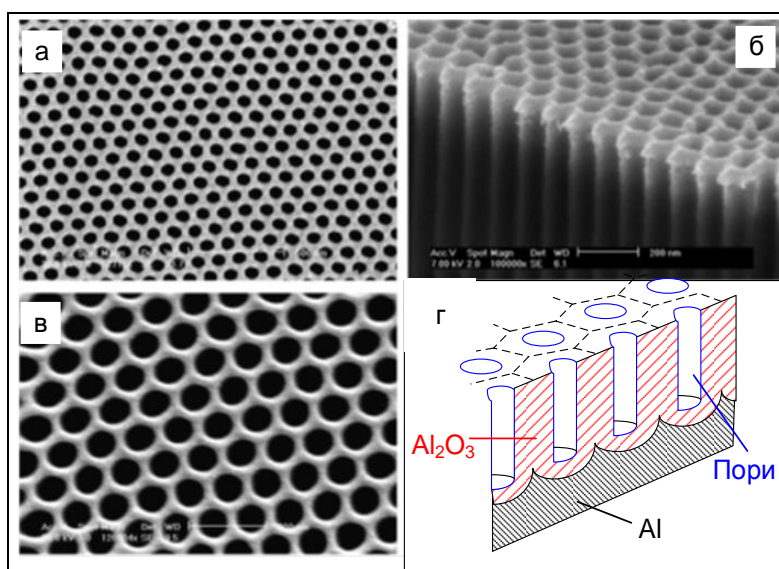


Рисунок 2.4 – Нанопористі мембрани АОА. Вигляд зверху (а) і поперечний переріз (б) мембрани з діаметром пор і розміром осередків 65 та 105 нм відповідно; (в) вигляд зверху мембрани з розширеними порами та ультратонкими стінками; схема конфігурації (г) пористих мембран з оксиду алюмінію [1]

У центрі кожного осередку знаходиться пора, розміщена перпендикулярно до поверхні нижнього шару алюмінію. Між порою та алюмінієм розміщений бар'єрний шар у вигляді  $Al_2O_3$ . Зазвичай діаметр пори становить  $1/3$  або  $1/2$  від розміру осередку. Розміри осередків АОА залежать від технологічних умов процесу анодування. Величина розміру осередків і, як результат, відстань між порами лінійно залежать від прикладеної напруги анодування. Розмір пор залежить від хімічного складу електроліту, температури, а також прикладеної напруги. Діаметр пор можна розширювати також після процесу анодування зануренням пористого оксиду алюмінію у відповідний розчин кислоти для травлення [5, 7, 8].

Розглянемо технологію отримання мембран оксиду алюмінію в результаті двоступеневого процесу анодного окиснення алюмінію у відповідній кислоті або розчині електроліту [7]. Як вихідний матеріал використовували алюмінієву фольгу (99,99 + % чистоти) товщиною 1 мм і діаметром 23 мм. Перед анодуванням проводили попереднє механічне оброблення алюмінієвих дисків та їх очищення.

На першому етапі були зроблені ідеально плоскі диски. Для цього був використаний прес. Для того щоб ліквідувати подряпини й нерівності використовували тріступеневе механічне полірування шліфувальним папером, а потім – електрополірування в розчині хлорної кислоти з етанолом у співвідношенні 4:7. Після полірування проводили ультразвукове очищення дисків ацетоном, етанолом і дистильованою водою.

На початковому етапі процесу анодування пори утворюються випадково у різних частинах алюмінієвої фольги. Але зі зростанням часу анодування кількість пор та їх організація на поверхні підкладки збільшуються. Тому на першому, досить тривалому, етапі анодування упродовж 10 годин були отримані мембрани, що мають нерегулярний верхній шар і шар з упорядкованими порами в нижній частині (рис. 2.5 б).

Для цього була використана двоступенева технологія анодування. За цією технологією після першого анодування верхній невпорядкований шар стравлюється впродовж 8 – 10 годин за температури 873 К у розчині кислот  $H_3PO_4$  і  $H_2CrO_4$ .



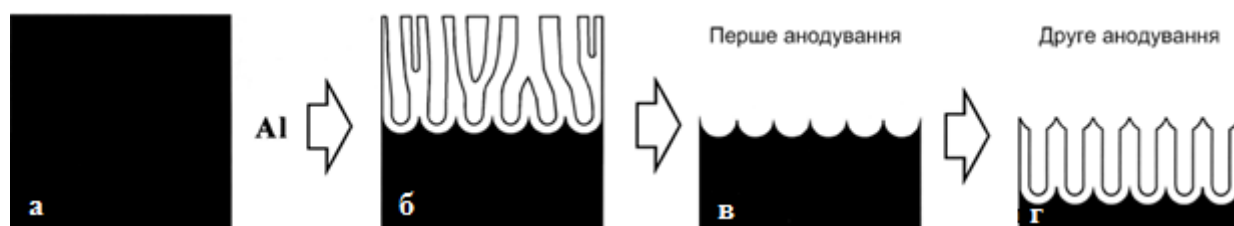


Рисунок 2.5 – Схематична діаграма двоступеневого процесу анодування [1]

У результаті залишається шар високовпорядкованих осередків, що мають вид увігнутих поверхонь на алюмінієвій фользі (рис. 2.5 в). Процес проведення анодного окиснення контролювали дослідженням структури за допомогою растрової електронної мікроскопії. Потім попередньо текстурований зразок алюмінію був використаний для повторного анодування. Нетривале повторне анодування упродовж 1 – 2 годин дає в результаті впорядкований масив нанопор (рис. 2.4 г).

Для процесу анодування були використані три види кислотних розчинів: сірчаної, щавлевої та фосфорної кислот. Сірчаноокислий розчин використовували для отримання мембран оксиду алюмінію з малими порами, що знаходяться в діапазоні від 10 до 30 нм. Розчин щавлевої кислоти підходить для приготування наномембран із середніми розмірами пор (близько 30 – 80 нм), у той час як фосфорно-кислотний розчин був використаний для отримання великих пор (більше ніж 80 нм) [7]. Також розмір пор залежить від прикладеної напруги. На рисунку 2.6 наведений графік залежності розміру осередків анодно-окисненого алюмінію від прикладеної напруги.

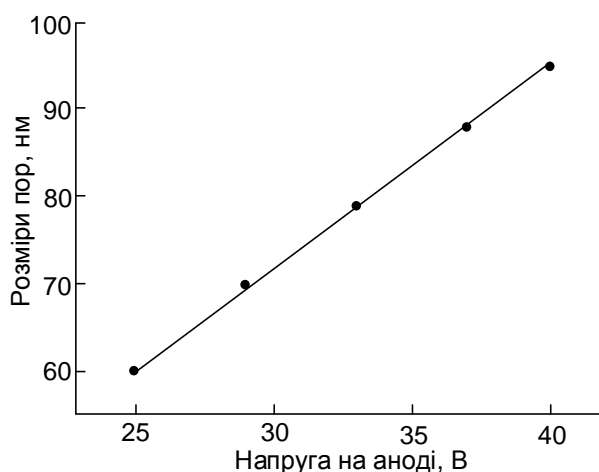


Рисунок 2.6 – Лінійна залежність розміру пор від напруги анодування [8]

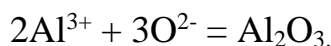
У процесі анодування алюмінію мають місце такі хімічні реакції [1, 32]:

1. На поверхні розділу метал/оксид формуються іони  $Al^{3+}$ , тобто  $Al = Al^{3+} + 3e$ , які в подальшому поширюються в оксидному шарі поблизу поверхні розділу оксид/метал.

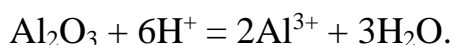
2. На дні поблизу межі поділу електроліт/оксид відбувається електроліз води:



3. Завдяки електричному полю іони  $O^{2-}$  мігрують у межах бар'єрного шару з межі поділу електроліт/оксид до межі поділу оксид/метал і реагують з іонами  $Al^{3+}$ , утворюючи  $Al_2O_3$ :



4. Також має місце розширення шару оксиду на межі поділу електроліт/оксид, що підсилюється дією електричного поля:



Для отримання впорядкованого масиву наноструктур необхідно використовувати ультратонкі мембрани АОА [8, 34 – 37]. До їх переваг необхідно віднести відносно велику площу осадження (перевищує  $1 \text{ cm}^2$ ), високу продуктивність, високу щільність отриманих на поверхні наноструктур ( $1010 - 1012 \text{ cm}^2$ ) і низьку ціну.

Ультратонкі мембрани являють собою наскрізну мембрану товщиною кілька сотень нанометрів. Для отримання надмалих товщини мембрани час другого анодування повинен бути досить коротким, тобто 5 – 15 хвилин. На рисунку 2.7 схематично зображено послідовність етапів, використану для отримання ультратонких мембран.

Після другого короткочасного процесу анодування на мембрану наносили шар полімеру поліметилметакрилату (ПММК) з розчину ПММК і хлорбензолу, що є підтримувальним шаром для мембрани (рис. 2.7 а). У подальшому нижній шар алюмінію видаляли розчиненням його в насиченому розчині хлориду міді  $CuCl_2$ .

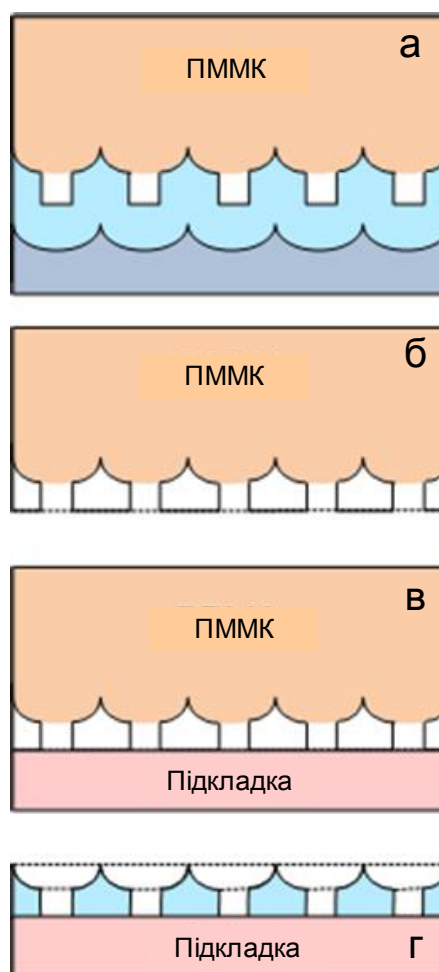


Рисунок 2.7 – Схематична діаграма, що пояснює процес отримання ультратонких мембран [8]

Для отримання наскрізних мембран необхідно також видалити бар'єрний шар  $Al_2O_3$ . Для цього використовували травлення в 5 % розчині фосфорної кислоти  $H_3PO_4$ . Таку наскрізну мембрану з полімером на поверхні (рис. 2.7 б) розміщували на поверхні кремнію (рис. 2.7 в). На останньому етапі шар полімеру розчиняли ацетоном або хлороформом (рис. 2.7 г).

## 2.5. Спосіб отримання конденсатів усередині пор $Al_2O_3$

Для вивчення процесів конденсації нікелю всередині пор АОА використовували вакуумну установку ВУП-5М, забезпечену трьома вдосконаленими незбалансованими магнетронними розпилювачами. Два

магнетрони використовувалися для очищення робочого газу аргону від хімічно активних газів за допомогою розпилення титану. Третій магнетронний розпилювач ізолювали від інших двох системою екранів та використовували для отримання конденсатів нікелю. Для керування просторово-розподіленою селективністю нарощування конденсатів нікелю всередині пор або за її межами необхідно використовувати різний ступінь пересичення пари поблизу термодинамічної рівноваги, яку можна забезпечити формуванням гранично слабких осаджуваних потоків. У свою чергу, малі швидкості осадження підвищували ймовірність утворення конденсатів, що мають домішкові фази. Для отримання бездомішкових конденсатів нікелю проводили глибоке очищення аргону за допомогою додаткового розпилення титану [82]. При цьому здійснювали безпроточне напускання аргону, а парціальний тиск залишкових хімічно активних газів становив величину  $10^{-7}$  Па.

Однак магнетронний спосіб отримання конденсатів усередині пор має важливий недолік. Так, розподіл за напрямками швидкостей атомів зазвичай має косинусоїдальний характер [103]. Ураховуючи відносно велику площу мішені, можна говорити про те, що атоми при наближенні до пор АОА мають широкий спектр напрямків. Це, у свою чергу, приводить до заростання вхідних частин пор осаджуваною речовиною, що в подальшому виключає проникнення речовини всередину пор і відповідно формування впорядкованих наносистем.

Для вирішення цієї проблеми під час виконання експерименту було розроблено технологічний підхід [100], який дозволяв формувати вузькоспрямований потік розпиленої речовини. Основним елементом відповідного пристрою є система щільно прилеглих одна до одної трубок діаметром  $\sim 2$  мм. Осі цих трубок орієнтовані перпендикулярно до поверхні мембрани або паралельні утворювальним порам. На рисунку 2.8 наведено схематичне зображення пристрою з магнетронним розпилювачем.

Основна функціональна особливість цього пристрою полягає в тому, що через систему трубок б проходять лише ті атоми, напрям руху яких орієнтований паралельно осі трубок.

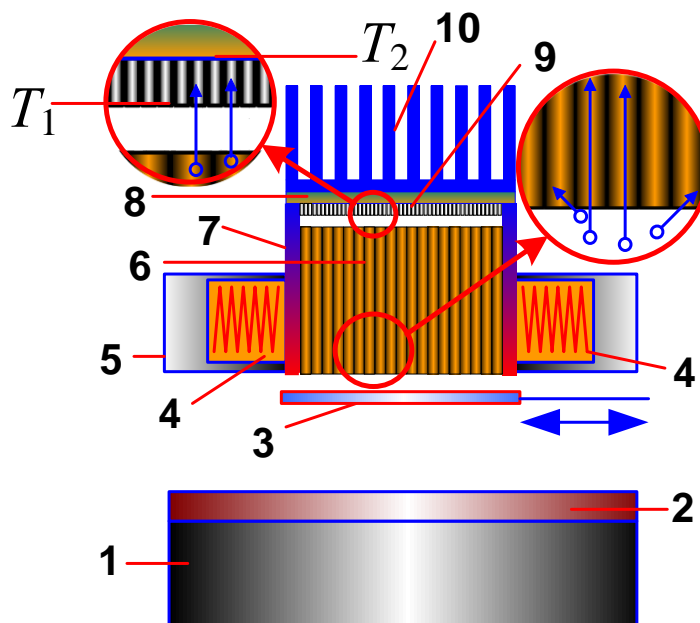


Рисунок 2.8 – Пристрій на основі магнетронного розпилювача та системи трубок (1 – незбалансований магнетронний розпилювач; 2 – мішень із цинку або нікелю; 3 – заслінка; 4 – нагрівач на базі галогенних ламп; 5 – корпус нагрівача; 6 – система трубок; 7 – мідний циліндр; 8 – підкладка; 9 – мембрана, 10 – холодильник на основі радіатора, використовуваний для охолодження інтегральних схем)

При цьому ефективність формування паралельного потоку розпиленої речовини найбільш висока при сумірності довжини вільного пробігу розпилених атомів із відстанню мішень – підкладка.

Окрім формування паралельного пучка розпилених атомів, за допомогою наведеного на рис. 2.8 пристрою вирішується ще одне важливе завдання. Без пристрою, який ми запропонували, можливий варіант нарощування конденсату на торцевій частині мембрани. Наявність такого конденсату перешкоджає проникненню речовини всередину пор. Мінімізувати небажану конденсацію на торці мембрани можна за допомогою інтенсивного розігрівання цієї поверхні. При цьому область мембрани, що безпосередньо контактує з поверхнею підкладки, повинна мати істотно більшу низьку температуру. Ці дві температури на схемі пристрою позначені через  $T_1$  і  $T_2$  (рис. 2.8). Створення умов, за яких  $T_1 \gg T_2$ ,

відбувається за рахунок охолодження підкладки холодильником 10 і розігрівання торцевої частини мембрани нагрівачем 4. Важливу роль у створенні подібного градієнта температур відіграє висока теплопровідність мідного циліндра 7. Так, у цьому випадку у внутрішній частині циліндра формує температурно-ізотропне середовище. Ця особливість пристрою підвищує відтворюваність експериментальних результатів.

Була проведена серія експериментів за різних температур нагрівача та потужності розряду. Відповідно до поставленої мети для проведення експерименту були виготовлені наномембрани з різними діаметрами пор (55, 70 і 95 нм).

Як уже зазначалося раніше, оскільки процес конденсації гранично слабких потоків атомів Ni і Zn сприяє утворенню домішкових фаз, значна увагу приділяли додатковому очищенню Ar. Методика очищення викладена в розділі 2.1. Для запобігання потраплянню пари титану в область конденсації нікелю та цинку використовували систему екранів.

Контроль складу залишкових газів проводили мас-спектрометром MX7304A за методикою [99]. Після тривалого очищення Ar сумарний парціальний тиск хімічно активних газів (в основному O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> і N<sub>2</sub>) зазвичай становив  $8 \cdot 10^{-8}$  Па [99]. Необхідно зазначити, що розпилення титану не припиняли під час конденсації Ni та Zn, що підтримувало високу чистоту Ar.

Структуру і фазовий склад острівцевих систем нікелю та цинку досліджували за допомогою РЕМ, АСМ, а також рентгенівського енергодисперсійного аналізу безпосередньо в РЕМ.

Таким чином, використання заявленого способу отримання конденсатів дає можливість реалізувати всі необхідні умови для формування системи впорядкованих острівців і відрізняється від електролітичного способу такими характеристиками:

а) він є найбільш універсальним підходом переведення речовини в пароподібний стан;

б) у розробленому способі ефективно проникнення розпиленої речовини всередину пор відбувається за допомогою системи трубок, осі яких орієнтовані

перпендикулярно до поверхні магнетронної мішені, а діаметр трубок не перевищує ширини зони розпилення магнетронної мішені;

в) у заявленому способі на відміну від дуже поширеного електролітичного методу збільшення ймовірності конденсації речовини всередині пор  $Al_2O_3$  відбувається внаслідок використання підвищеної температури  $T_1$  зовнішньої частини пористого шару  $Al_2O_3$ , а також температури поверхні підкладки  $T_2$ , що підтримується на нижчому, ніж  $T_1$ , рівні.

## 2.6. Отримання наносистем міді методом хімічного осадження з газової фази (метод CVD)

Для отримання конденсатів міді використовували CVD установку, схематичне зображення якої подане на рис. 2.9.

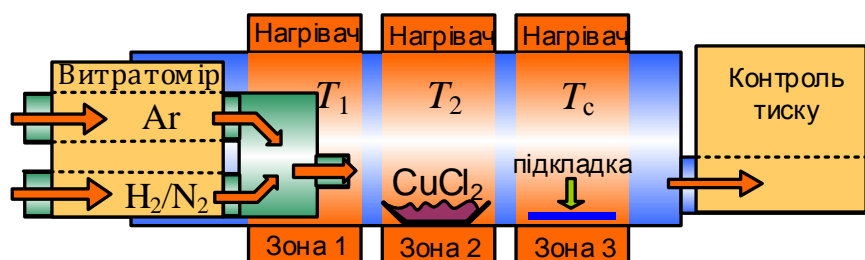
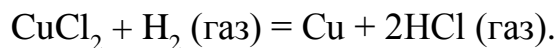


Рисунок 2.9 – Схематичне зображення CVD-установки

До основних елементів установки належать кварцова трубка, здатна витримувати високі температури розігрівання. Всередині цієї трубки розміщена трубка меншого діаметра із завуженим кінцем, для того щоб створити спрямований потік газу-носія. За газ-носії використовували суміш водню з азотом. Для контролю швидкості напускання газу використовували витратомір. При цьому необхідний тиск усередині трубки встановлювали регулятором тиску. Установка також оснащена системою вакуумного відкачування. Крім того, установка має три температурні зони, позначені Зона 1, Зона 2, Зона 3.

За допомогою нагрівальних елементів у кожній зоні окремо можна підтримувати температури відповідно  $T_1$ ,  $T_2$  і  $T_c$ .

Для отримання наносистем міді використовували порошок хлориду міді  $\text{CuCl}_2$ . Робоча реакція має вигляд



Порошок із хлоридом міді містився в кюветці з відкритим верхом, розміщеній у температурній зоні випаровування (Зона 2). Випаруваний хлорид міді реагував із воднем з утворенням міді та  $\text{HCl}$ . Мідь осаджувалася на підкладку, а утворений хлороводень переміщувався із зони осадження потоком газу-носія. Підкладки для осадження міді розміщені в зоні осадження (Зона 3). Оскільки характерні особливості зародження конденсатів поблизу термодинамічної рівноваги значною мірою визначаються характеристиками поверхні підкладок, як матеріал останніх використовували кремній із полірованою й шорсткою (обробленою наждачним папером) поверхнями.

Основні етапи технологічного процесу полягали в такому. Спочатку проводили глибоке відкачування кварцової трубки до тиску порядку  $10^{-5}$  Па. Потім напускали в робочу зону високочистий аргон до тиску  $10^4$  Па і нагрівали. Аргон закачували з метою блокування хімічної реакції до настання потрібного температурного режиму. Коли температура в усіх трьох зонах досягала необхідного значення, напускання аргону припиняли і напускали робочий газ  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  у співвідношенні 1:3. Цей момент вважали початком процесу осадження. Для встановлення близьких до термодинамічної рівноваги умов конденсації, використовуючи відносно низькі температури випаровування  $\text{CuCl}_2$  ( $T_2 = 473, 623$  К), а також варіюючи такі параметри, як температура осадження  $T_c$  і швидкість напускання газу-носія  $V_r$  та його тиску  $P_r$ , одержували гранично слабкі швидкості осадження  $\text{Cu}$  на полірованій поверхні  $\text{Si}$ . Після закінчення заданого часу осадження нагрівання припиняли, робочий об'єм відкачували і напускали  $\text{Ar}$  до тиску  $10^4$  Па. У такому стані система перебувала до повного охолодження.



## 2.7. Установка для дослідження сенсорних властивостей

Для дослідження сенсорних характеристик використовували установку схематичне зображення якої подано на рис. 2.10.

Для реалізації більш стабільного тиску в системі та можливості під'єднання до системи різних елементів вимірювання установку оснащували додатковим об'ємом (10), напускання в який зовнішньої атмосфери проводили за допомогою клапана (11). Для підтримання вакууму в установці використані гумові вакуумні ущільнення (4) і (9).

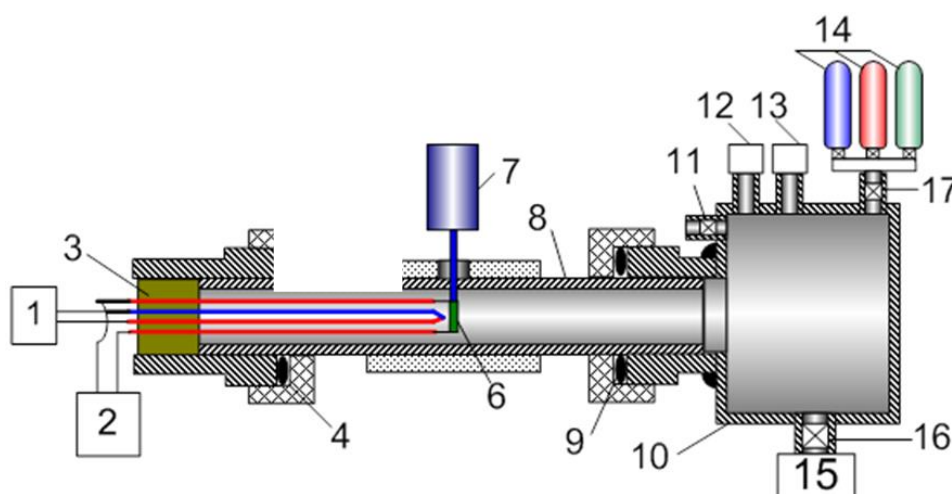


Рисунок 2.10 – Установка для дослідження сенсорних характеристик [93]

Залежності струм – напруга та інші характеристики зарядоперенесення вивчали в цифровому варіанті на підставі програмного забезпечення LabVIEW 2012. Блок вимірювання залежностей струм – напруга і напруга – температура позначений на схематичному зображенні установки позицією 2. До основних складових установки необхідно віднести систему вимірювання температури зразка (1) за допомогою термопари, датчики тиску газів різних діапазонів 12 і 13, змонтовані на основі приладів ВМТ-001 та ОБВ1-160.

Також установка оснащена системою вакуумного відкачування 15, що з'єднується з об'ємом за допомогою клапана 16. Для дослідження сенсорних властивостей в об'єм установки через систему напускання 17 можна вводити різні гази, що містяться в балонах 14.

## Висновки до розділу 2

1. У данному розділі викладені підходи щодо отримання конденсатів Cr, Ni і Zn методом магнетронного розпилення. Спільною для всіх трьох варіантів фізичною основою формування наносистем є перехід речовини в сконденсований стан поблизу термодинамічної рівноваги за умов Вольмера-Вебера. Для формування конденсатів в зазначених умовах, тобто при критично малих пересиченнях проводилася конденсація парових потоків, тиск яких відповідно співставний з рівноважним тиском цинку, нікелю або хрому.

2. Представлена 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 окислювалися в атмосфері чистого кисню або в повітрі. Також, викладена методика дослідження сенсорних характеристик пористих наносистем ZnO.

3. Викладений спосіб отримання упорядкованих масивів острівців Zn і Ni за допомогою мембран  $Al_2O_3$ . Спочатку описано технологію отримання мембран  $Al_2O_3$  в результаті двоступеневого процесу анодного окислення алюмінію у розчині кислот. Відповідно до поставленої мети, для проведення експерименту були виготовлені наномембрани з різними діаметрами пор (55, 70 і 95 нм).

4. 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 тільки ті атоми, напрям руху яких орієнтований паралельно осі пор АОА. Мінімізація небажаної конденсації на торці мембрани проводилася за допомогою інтенсивного розігріву цієї поверхні. При цьому поверхня підкладки, що безпосередньо контактує з поверхнею мембрани охолоджувалася до температури, що визначає процес конденсації.

5. Викладено методику отримання наносистем Cu методом хімічного осадження із газової фази (CVD). В якості газу носія використовувалася суміш

водню з азотом. Установа також оснащена системою вакуумної відкачки. Крім цього установка має три температурні зони, позначені зона 1, зона 2 і зона 3. За допомогою нагрівальних елементів в кожній зоні окремо можна підтримувати різну температуру, відповідно  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_c$ .

**РОЗДІЛ 3**  
**ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗАРОДЖЕННЯ ТА РОСТУ КОНДЕНСАТІВ Cr**  
**ЗА УМОВ РОСТУ ЗА МЕХАНІЗМОМ ВОЛЬМЕРА – ВЕБЕРА**  
**І КРИТИЧНО МАЛИХ ПЕРЕСИЧЕНЬ**

У розділі розглянуто структуру та механізми формування високотемпературних конденсатів гранично слабких парових потоків Cr, отриманих за допомогою незбалансованого магнетрона у середовищі високочистого Ar. На підставі ПЕМ- і РЕМ-дослідження встановлено, що механізми зародження і зростання конденсатів Cr в умовах росту за механізмом Вольмера-Вебера і критично малих пересичень істотно відрізняються від загальновідомих уявлень про формування конденсатів при підвищених пересиченнях, а також залежать від тиску робочого газу і негативного зміщення, підведеного до ростової поверхні. Отримано низькорозмірні системи Cr у вигляді сіткових утворень, нагромаджень слабоз'язаних один із одним кристалів, а також стовпчастих структур, що складаються із слабо пов'язаних довгастих кристалів з приблизно однаковими габітусами.

Існує значна кількість праць, в яких вивчається процес конденсації речовини в системі плазма – конденсат при підведенні до ростової поверхні негативного зміщення. У зв'язку з цим доречно послатися на аналітичний огляд праці [101], на підставі якої були виділені чотири основні зони формування конденсатів із характерними структурними особливостями. Однак автори цього огляду не звернули увагу на можливість формування високопористих структур, наприклад, таких легких речовин, як цинк [99, 102 – 105]. Очевидно, для цинку, що має на кілька порядків більше значення рівноважного тиску, ніж більшість інших металів (наприклад, Cu, Al, Ag, Fe, Ti, Ni та Au) [99], досить легко створити умови близькорівноважної конденсації, за яких формуються низькорозмірні системи у вигляді взаємозв'язаних нанодротів [102 – 105]. У зв'язку з цим можна вважати, що умови формування віскерів відповідають критерію близькорівноважної конденсації.

Вибір хрому як об'єкта досліджень обумовлений тим, що тип кристалічної ґратки відрізняється від симетрії кристалів уже досліджених раніше металів. Отже,

вивчаючи процеси конденсації хрому можна розширити уявлення про вплив симетрії щодо розміщення атомів на механізми зародження та подальшого росту конденсатів.

Раніше встановлено [106, 107], що при близькорівноважній конденсації флуктуації напруженості електричного поля безпосередньо над ростовою поверхнею можуть фокусувати іони на ділянки цієї поверхні що виступають, будучи при цьому важливим чинником формування архітектури конденсатів. З огляду на викладене вище у третьому розділі роботи поставлена мета вивчити механізми зародження конденсатів Cr за умов росту за механізмом Вольмера – Вебера і гранично малих пересичень, а також дослідити закономірності їх подальшого росту за наявності та відсутності підведеного до поверхні росту негативного зміщення.

Розглянемо спочатку структуру конденсатів хрому, отриманих без негативного зміщення і при відносно високих пересиченнях. Для конденсації в подібних умовах температура підкладки 333 К, потужність розряду магнетронного розпилювача  $P_w = 50$  Вт, а також тиск робочого газу  $P_{Ar} = 5$  Па. Після закінчення часу осадження  $t_c = 40$  с були отримані непористі плівки хрому, що мають слабовиражену текстуру зародження (рис. 3.1 а).

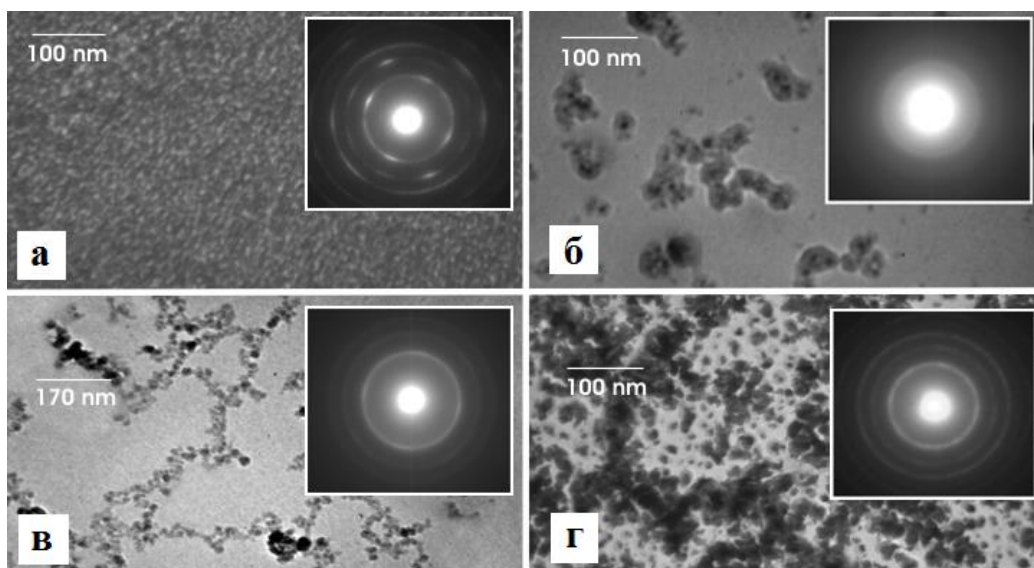


Рисунок 3.1 – Результати ПЕМ-досліджень структури і фазового складу конденсатів Cr, отриманих при відносно великих (а) і критично малих (б, в і г) пересиченнях

Очевидно наявність текстури, за якої  $(001)\text{KCl} \parallel (001)\text{Cr}$ , свідчить про орієнтувальний вплив підкладки при утворенні зародків на бездефектній ділянці  $(001)\text{KCl}$ .

Перейдемо до розгляду механізмів зародження конденсатів за умов критично малих пересичень, тобто за  $T_c = 693\text{ К}$ ,  $P_w = 5,4\text{ Вт}$  і  $P_{\text{Ar}} = 16\text{ Па}$ . При конденсації Cr в зазначених технологічних умовах упродовж часу осадження  $t_c = 120\text{ с}$  були отримані окремі скупчення зародків, що не мали кристалічного огранування (рис. 3.1 б).

Поряд із цим електронोगрами від отриманих конденсатів містять слабкі й розмиті відбиття від ОЦК-гратки хрому, які свідчать про те, що зародки мають дрібнодисперсну полікристалічну будову. В міру збільшення часу осадження до 180 с формуються ланцюжки зародків, які, зростаючись між собою, утворюють сіткові структури (рис. 3.1 в). Для кращого розуміння того, що відбувається при цьому процесі, розглянемо співвідношення для швидкості зародкоутворення ( $J$ ) при бар'єрній нуклеації у вигляді [112]:

$$J \propto \exp\left[-\frac{b}{\ln^2(\zeta)}\right], \quad (3.1)$$

де  $b = 16(\alpha/k_b T)^3 \sigma^3 F/3$ ,  $F = (2 + \cos \phi)(1 - \cos \phi)^2$ ;

$\phi$  – контактний кут кластера з поверхнею;

$\zeta = n/n_0$  – відношення поточної концентрації атомів  $n$  над поверхнею зростання до рівноважної концентрації  $n_0$ ;

$\alpha$  – поверхнева енергія кластера;

$\sigma$  – площа, яку займає один адатом.

Очевидно, що в разі наближення до рівноваги  $n$  наближається до  $n_0$ . Тоді, беручи до уваги пропорційність  $P_e \sim n_0$ , а також співвідношення (3.1), можна стверджувати, що з наближенням до рівноваги відповідно швидкість

зародкоутворення наближається до нуля. Іншими словами, у цьому разі багаторазово посилюється чутливість процесу зародкоутворення до наявності на поверхні підкладки активних центрів, що визначають підвищене значення  $E_d$ . Відсутність будь-якої текстури зародження конденсату, мабуть, пов'язана з нуклеацією виключно на активних центрах, які зазвичай являють собою структурні дефекти у вигляді аніонних вакансій  $\text{Cl}^-$ , сформованих при опроміненні кристала  $\text{KCl}$  зарядженими частинками магнетрона, що працює [95].

За умов росту за механізмом Вольмера – Вебера, активними центрами при вторинному зародкоутворенні також можуть бути ділянки на лініях розділу кластер – підкладка і кластер – кластер, а також структурні дефекти поверхні кластерів. Отже, за відсутності на поверхні (001)  $\text{KCl}$  потрібної кількості необхідних для нуклеації активних центрів процес конденсації відбувається або на межі поділу первинний кластер – підкладка або на самих кластерах. Оскільки скупчення первинних зародків є області переважної конденсації, в розміщених поряд областях підкладки спостерігається зниження пересичення [80], що додатково посилює просторову вибірковість процесу конденсації у вигляді ланцюжків надкритичних зародків (рис. 3.1 в). Однак необхідно пам'ятати, що процес конденсації супроводжується впливом на поверхню підкладки заряджених частинок, що приводить до утворення додаткових активних центрів. У зв'язку з цим після закінчення часу конденсації  $t_c = 360$  с вільна від конденсату поверхня підкладки поступово заповнюється зародками (рис. 3.1 г).

При підвищенні тиску робочого газу до 9,5 Па і збереженні всіх інших технологічних параметрів ( $T = 693$  К,  $P_w = 5,4$  Вт) відбуваються якісні зміни в механізмі зародження конденсату. На нашу думку це, насамперед пов'язано зі зниженням пересичення при підвищенні інтенсивності розсіювання осаджуваного потоку атомів  $\text{Sr}$  робочим газом. З іншого боку, при підвищенні тиску робочого газу відбувається більш ефективна термалізація атомів у середовищі плазми, що приводить до усереднення їх енергії. Необхідно зазначити, що розпилені атоми до термалізації мають більш високі енергії і, як наслідок, менший коефіцієнт конденсації. Такі зміни підтверджуються більш високою швидкістю

зародкоутворення, а також тим, що замість ланцюжків зародків після закінчення часу конденсації  $t_c = 140$  с формуються скупчення кластерів, що нагадують фрактальні структури (рис. 3.2 а).

Мабуть, це пояснюється розширенням можливості утворення вторинних зародків із різних боків первинного накопичення кластерів. Крім того, до важливих відмінних рис необхідно віднести формування зародків у вигляді монокристалів із добре вираженим огрануванням (рис. 3.2 а).

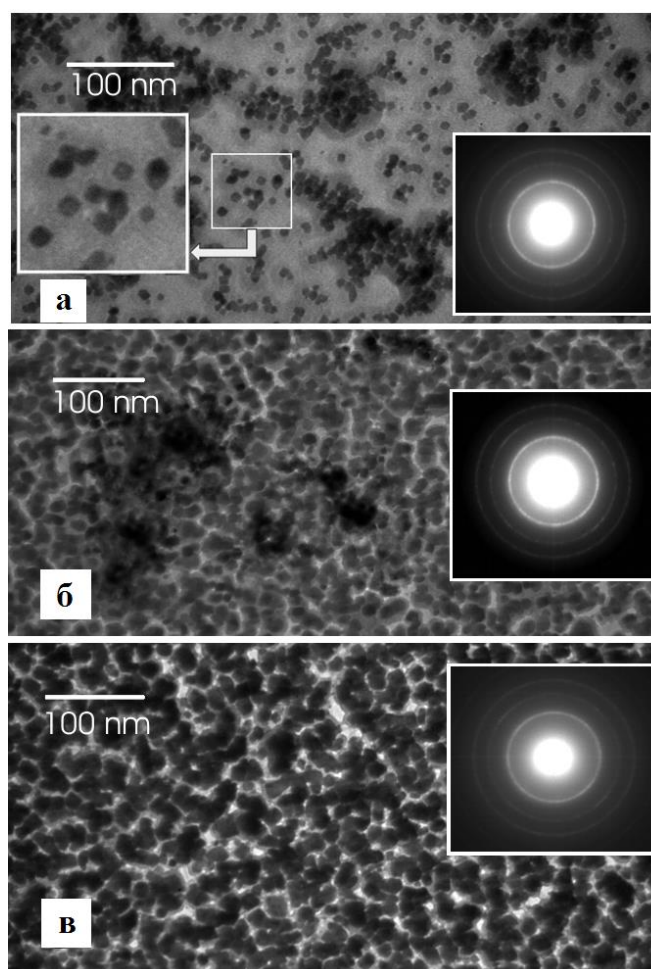


Рисунок 3.2 – Результати ПЕМ-досліджень структури і фазового складу конденсатів Sr, отриманих за тиску робочого газу 9,5 Па (а, б) і 5 Па (в)

Монокристалічна будова окремих зародків підтверджується також тим, що на більш тонких лініях електронограм (рис. 3.2 а) проглядаються окремі точкові рефлекси.



Після закінчення часу конденсації 300 с формується конденсат, в якому практично всі структурні фрагменти пов'язані один з одним, а скупчення первинних кластерів зберігають первинний вигляд (рис. 3.2 б). При цьому необхідно звернути увагу на ще одну важливу особливість формування конденсатів: кластери, що стикаються один з одним, зазвичай не коалесціують один з одним за звичайним класичним механізмом, а поступово зростаються. Така особливість зародження конденсатів неодноразово спостерігалася при близькорівноважній конденсації інших металів [80, 109]. Вона пояснюється мінімізацією вільної поверхневої енергії при реалізації адатомами максимально міцних хімічних зв'язків. У зв'язку з цим перебудова поверхні двох кластерів під час проходження коалесценції пов'язана з подоланням істотного енергетичного бар'єра.

Закономірності зміни структури конденсатів Cr при підвищенні тиску робочого газу до 5 Па і незмінності потужності розряду магнетронного розпилювача ( $P_w = 5,4$  Вт), а також температури підкладки ( $T_c = 693$  К), передусім визначаються відсутністю добре вираженого первинного накопичення кластерів (рис. 3.2 в). Найбільш імовірно це пов'язано з відповідним більш рівномірним розподілом первинних зародків на поверхні підкладки.

Певний інтерес становлять результати РЕМ-досліджень структури конденсатів хрому, отриманих за тисків аргону 16, 9,5 і 5 Па за більш тривалі проміжки часу ( $t_{c1} = 1$  год,  $t_{c2} = 1,5$  год), а також у разі незмінності інших технологічних параметрів ( $T = 693$  К,  $P_w = 5,4$  Вт). З наданих на рис. 3.3 морфологічних характеристик конденсатів можна зробити висновок про кореляцію їх структури зі структурами на етапі зародження. Так, базова сіткова структура конденсатів Cr, сформована за  $P_{Ar} = 16$  Па (рис. 3.1 а), набула подальшого розвитку вигляді тривимірних високопористих утворень (рис. 3.3 а, б). Тим самим підтверджується висновок про високий ступінь просторово розподіленої селективності нарощування конденсату в умовах гранично слабких пересичень.

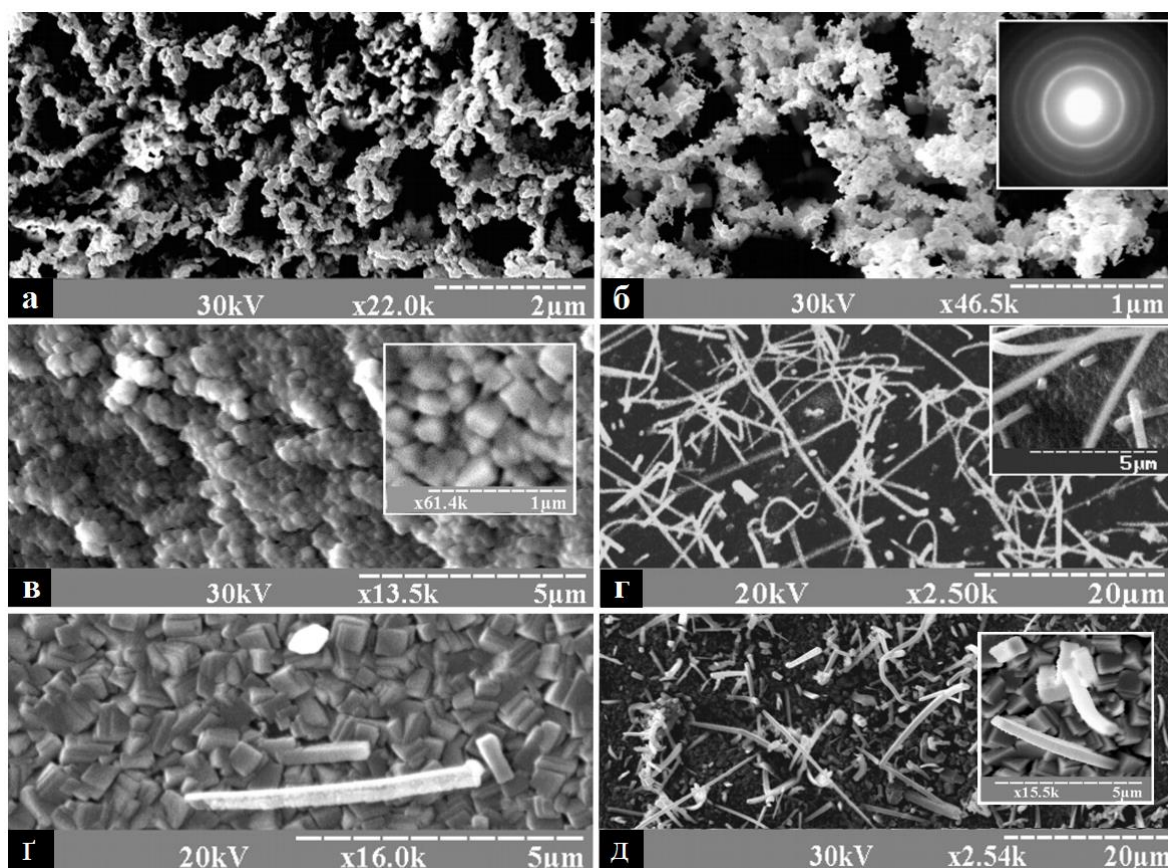


Рисунок 3.3 – Результати РЕМ-досліджень структури конденсатів Cr, отриманих за різних тисків робочого газу (а –  $P_{Ar} = 16$  Па,  $t_c = 1$  год; б –  $P_{Ar} = 16$  Па,  $t_c = 1,5$  год.; в –  $P_{Ar} = 9,5$  Па,  $t_c = 1$  год; г –  $P_{Ar} = 9,5$  Па,  $t_c = 1,5$  год; е –  $P_{Ar} = 5$  Па,  $t_c = 1$  год; д –  $P_{Ar} = 5$  Па,  $t_c = 1,5$  год)

Певною мірою зберігаються також початкові морфологічні характеристики конденсатів і при використанні тиску 9,5 Па (рис. 3.2 а і 3.3 б). Однак подальше нарощування конденсату приводить до зародження і росту віскерів (рис. 3.3 г), що є проявом близькості до термодинамічної рівноваги. Поряд із цим поверхня конденсатів, отриманих за тиску 5 Па упродовж однієї години, характеризується слабозв'язаними відносно великими (до 1 мкм) огранованими кристалами (рис. 3.3 е). Отже, в цьому разі можна зробити висновок про поступове збільшення кристалів у міру нарощування конденсатів. Так само, як і у випадку конденсації хрому за  $P_{Ar} = 9,5$  Па, на завершальному етапі формування конденсату за  $P_{Ar} = 5$  Па спостерігається перехід до утворення віскерів (рис. 3.3 д).

При конденсації речовини поблизу термодинамічної рівноваги зі стану плазми наявність негативного зміщення, підведеного до ростової поверхні, може істотно впливати на процес формування архітектури шарів [123, 124]. Для проведення порівняльного аналізу структурних особливостей конденсатів, отриманих за відсутності та наявності електричного поля, тиск робочого газу, температура підкладки і потужність розряду приблизно відповідали умовам попереднього експерименту, тобто  $T_c = 693$  К,  $P_w = 5,4$  Вт і  $P_{Ar} = 5$  Па. При цьому негативне зміщення  $U_s$  становило величину  $\sim 130$  В, а для більш ефективного прояву польової селективності час безперервного осадження збільшено до 8 годин.

На підставі РЕМ-досліджень встановлено, що поверхня росту конденсатів у цьому випадку складається зі слабозв'язаних між собою тригранних пірамід (рис. 3.4 а), а структура перерізу шарів (рис. 3.4 б) свідчить про їх будову у вигляді слабозв'язаних між собою ниткоподібних кристалів, орієнтованих перпендикулярно до поверхні підкладки.

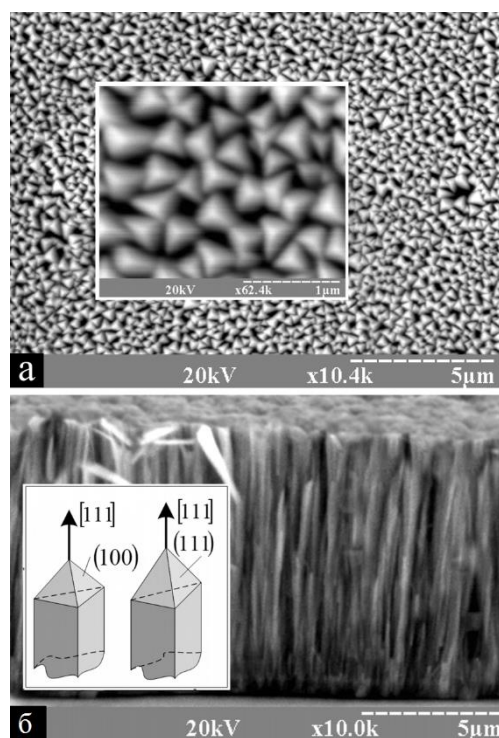


Рисунок 3.4 – Результати РЕМ-досліджень структури конденсатів Sr, отриманих упродовж 8 годин за наявності негативного зміщення 130 В (а – вигляд ростової поверхні; б – переріз конденсату), а також модельні уявлення про габітус ростової поверхні кристалів

Отже, наявність електричного поля над ростовою поверхнею докорінно змінила архітектуру конденсатів. Такі зміни є наслідком двох чинників. Так, з одного боку, енергія позитивних іонів, що діють на ростову поверхню, істотно зростає, що приводить до подальшого зменшення ефективної енергії десорбції й до відповідного зниження пересичення. З іншого боку, наявність підвищеної напруженості електричного поля над частинами поверхні росту, що виступають приводить до фокусування на ці частини осаджуваних іонних потоків. При цьому ефект самоорганізації однакової форми верхньої частини кристалів є наслідком мінімізації вільної поверхневої енергії, що реалізується за допомогою максимально міцних хімічних зв'язків поверхневих атомів тригранних пірамід. Для атомів, розміщених у напівкристалічному положенні на кристалографічній площині  $(hkl)$ , відповідна енергія хімічних зв'язків  $E_{(hkl)}$  буде пропорційною кількості сусідніх атомів, передусім першого, а також другого й третього порядків ( $Z_1$ ,  $Z_2$  і  $Z_3$ ).

Таблиця 3.1.

**Значення  $Z_1$ ,  $Z_2$  і  $Z_3$  для різних граней ОЦК кристала [125]**

Площина	(100)	(110)	(111)	(211)
$Z_1, Z_2, Z_3$	4, 1, 4	2, 2, 5	4, 3, 3	3, 3, 5

Згідно з таблицею 3.1 найвищу енергію хімічних зв'язків мають атоми, що знаходяться на площинах (100) і (111). Відповідно із зазначених типів кристалографічних площин повинні складатися приблизно однакові габітуси верхніх частин кристалів, модельні уявлення про які наведені на рис. 3.4 б.

Розрахунки міжплощинних відстаней на підставі рентгенограм від конденсатів Cr, отриманих за  $P_{Ar} = 9,5$  Па (рис. 3.5 а) і  $P_{Ar} = 5$  Па (рис. 3.5 б) без зміщення впродовж однієї години задовільно узгоджуються з табличними даними (див. табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Міжплощинні відстані  $d_{hkl}$  та інтенсивності дифракційних максимумів  $J$ , розраховані на підставі рентгенограм рис. 3.5, а також відповідні табличні дані

hkl	Табличні дані		$P_{Ar} = 9,5$ Па, $t_c = 1$ год		$P_{Ar} = 5$ Па, $t_c = 1$ год		$P_{Ar} = 5$ Па, $t_c = 8$ год, $U_s = 250$ В	
	$d_{hkl}$ , нм	$J$ , %	$d_{hkl}$ , нм	$J$ , %	$d_{hkl}$ , нм	$J$ , %	$d_{hkl}$ , нм	$J$ , %
110	0,2039	100	0,2041	100	0,2385	100	0,2388	45
200	0,1442	16	0,1442	25	0,1442	35	0,1442	16
211	0,1177	30	0,1178	45	0,1177	48	0,1177	24
220	0,1019	18	0,1012	20	0,1019	11	0,1019	10
310	0,9120	20	0,9121	31	0,9122	13	0,9121	12
222	0,8325	6	0,8327	7	0,8322	9	0,8327	100

При цьому співвідношення інтенсивностей дифракційних максимумів свідчать про відсутність добре вираженої текстури росту. Поряд із цим конденсатам, отриманим упродовж восьми годин за  $P_{Ar} = 5$  Па за наявності негативного зміщення 130 В, властива текстура росту, за якої  $(111)Cr \parallel (100)KCl$  (рис. 3.5 с і табл. 3.2).

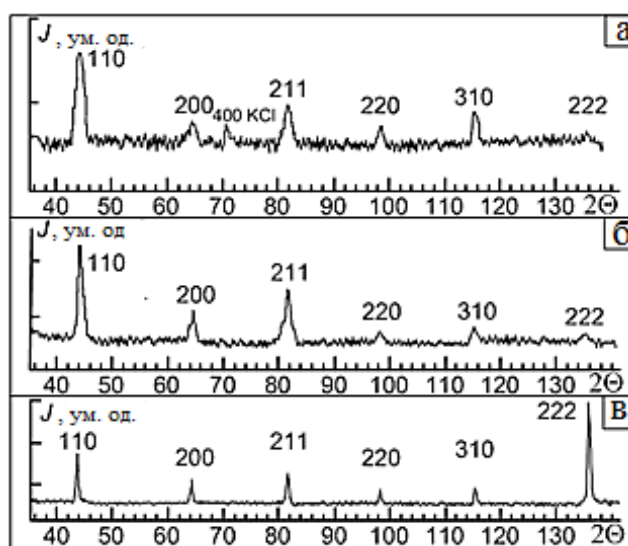


Рисунок 3.5 – Рентгенограми від конденсатів Cr, структура яких наведена на рис. 3.3 г, д (відповідно рентгенограми а, б), а також на рис. 3.4 (рентгенограма в)

Останній висновок добре узгоджується зі структурою конденсатів, поданих на рис. 3.4. Відомо [111 – 114], що наявність домішок на поверхні структурних фрагментів нарощуваних конденсатів може привести до істотних змін механізмів їх структуроутворення. Оскільки формування пористих шарів хрому відбувалося при конденсації гранично слабких парових потоків, виникає закономірне питання про ступінь впливу захоплених залишкових хімічно активних газів на процес конденсації. У зв'язку з цим був проведений енергодисперсійний елементний аналіз конденсатів Cr.

Результати елементного аналізу конденсатів, отриманих у найбільш екстремальних умовах, тобто за тиску 16 Па, а також підсумки дослідження елементного складу вихідної мішені Cr наведені на рис. 3.6. Якщо виключити з аналізу хімічні елементи підкладки (K і Cl), то конденсати хрому, отримані впродовж однієї години, містять ~ 1 % атомів кисню (рис. 3.6 а). При цьому більш тривалий час конденсації (1,5 год) приводить до незначного зниження концентрації атомів кисню до ~ 0,9 % (рис. 3.6 б). Поряд із цим концентрація атомів кисню під час аналізу мішені Cr становить ~ 0,60 %. Конденсація хрому впродовж однієї години за більш низького тиску робочого газу (9,5 і 5 Па) приводила до зниження концентрації кисню приблизно до 0,7 %. Необхідно відзначити, що в усіх випадках домішки азоту, з якими Cr також активно вступає в реакцію, в конденсатах не виявлені.

При цьому добре відомо, що особливо активно адсорбується пара води на відкритих поверхнях гігроскопічного KCl.

Аналіз літературних даних [111 – 114] свідчить про те, що самоорганізація кристала алюмінію подібних форми та розміру не спостерігається під час утворення шару за допомогою кисневих домішок. Невеликі пересичення і накопичення кисню поверхнею росту є двома найважливішими чинниками, що впливають на механізми структуроутворення хрому. При цьому вважається, що вплив вмісту кисню зростає зі збільшенням тиску залишкових газів.

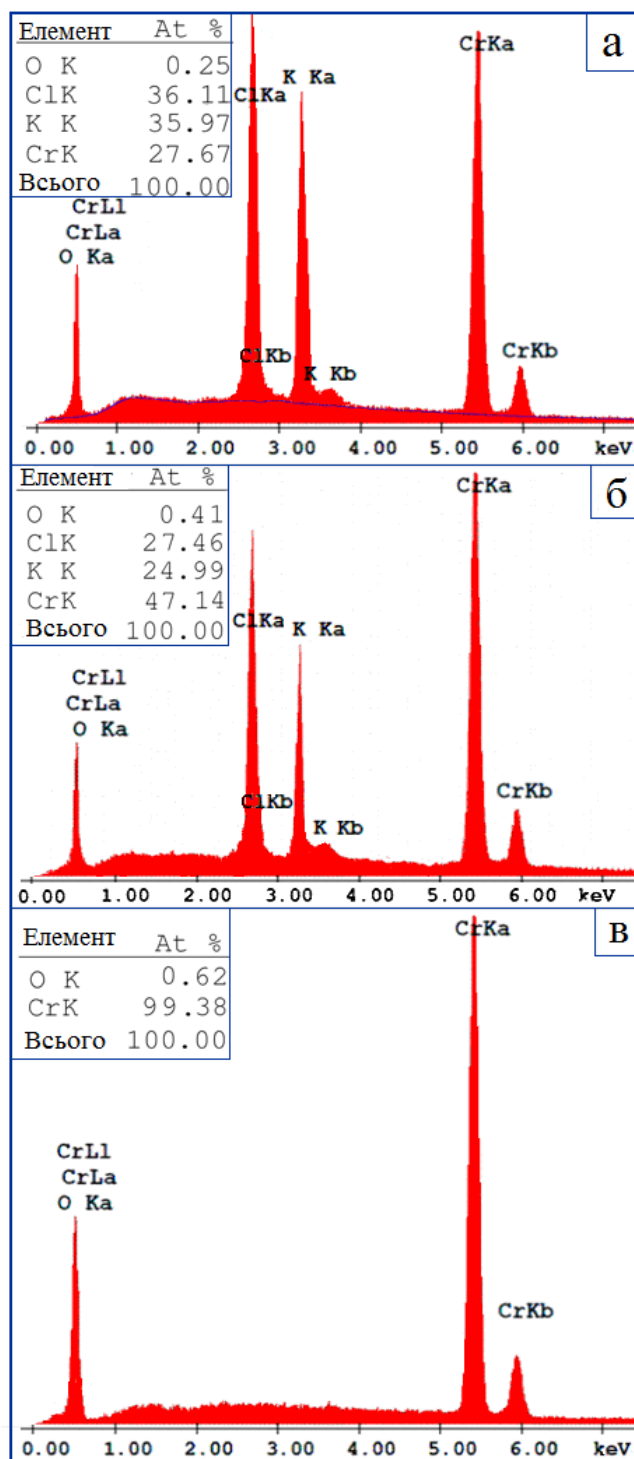


Рисунок 3.6 – Результати енергодисперсійного елементного аналізу конденсатів хрому, отриманих за  $P_{Ar} = 16$  Па (а –  $t_c = 1$  год; б –  $t_c = 1,5$  год), а також мішені з хрому (в) при прискорювальній напрузі електронів 10 кеВ

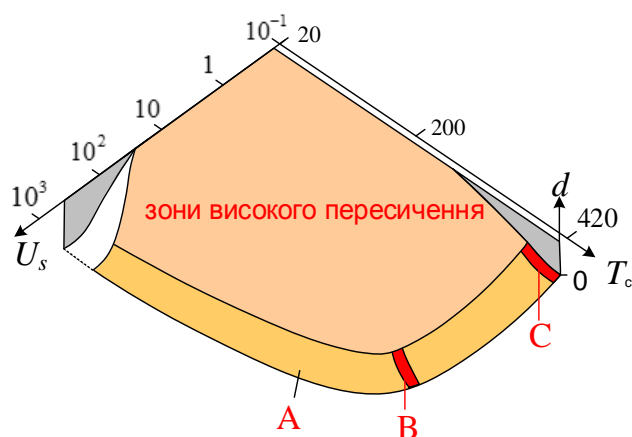


Рисунок 3.7 – Якісна залежність товщини конденсатів  $d$  від температури ростової поверхні  $T_c$  і негативного зміщення  $U_s$  при слабких осаджуваних потоках

При цьому зони високого пересичення (рис. 3.7) найбільш імовірно у зменшеному вигляді відповідають зонам, установленим в огляді [101], а ділянки В і С, виділені в області малих пересичень А, відповідають технологічним параметрам, що використовувалися при отриманні конденсатів Сг.



### Висновки до розділу 3

1. При використанні гранично малих пересичень первинне зародження субкритичних зародків Sr на атомарно чистій поверхні (001) KCl відбувається переважно на активних центрах. В якості яких можуть бути структурні дефекти у вигляді аніонних вакансій Cl<sup>-</sup>, сформованих при опроміненні кристала KCl частинками плазми. Подальше вторинне зародкоутворення в основному відбувається на межі поділу первинні кластери – підкладка або на структурних дефектах первинних кластерів. Локалізація активних центрів поблизу скупчень первинних кластерів при дуже малих пересиченнях ( $T_c = 693$  К,  $P_w = 5,4$  Вт і  $P_{Ar} = 16$  Па), приводить до утворення сіткових структур і фрактальних фрагментів, що є базовими для подальшого формування низькорозмірних систем із розвиненою поверхнею.

2. Установлено, що важливим технологічним параметром, що визначає формування конденсатів із різною архітектурою, може бути тиск робочого газу, механізм впливу якого в основному обумовлений ступенем розсіювання спрямованого до підкладки потоку атомів Sr.

3. Установлено, що отримані структури корелюють зі структурами на етапі зародження. Так, базова сіткова структура конденсатів Sr, сформована за  $P_{Ar} = 16$  Па,  $t_c = 120$  с, набула подальшого розвитку у вигляді тривимірних високопористих утворень за  $P_{Ar} = 16$  Па,  $t_c = 1,5$  год. Тим самим підтверджується висновок про високий ступінь просторово розподіленої селективності нарощування конденсату в умовах гранично слабких пересичень.

4. Показано, що використання в системі плазма – конденсат негативного зміщення  $U_s = 130$  В, підведеного до ростової поверхні, а також умови малих пересичень за  $T_c = 693$  К,  $P_w = 5,4$  Вт,  $P_{Ar} = 5$  Па,  $t_c = 8$  год приводить до самоорганізації слабозв'язаних один з одним ниткоподібних кристалів Sr, орієнтованих перпендикулярно до поверхні підкладки. При цьому результати рентгенівського дифракційного аналізу підтверджують припущення про те, що самоорганізація однакових габітусів верхньої частини кристалів є наслідком максимально можливих

енергій хімічних зв'язків атомів, що містяться на площинах (111) або (100). Ця відмінність є характерною для ОЦК кристалів і не спостерігалася раніше при формуванні габітусів ГЦУ або ГЦК кристалів [109, 115].

5. На завершальному етапі формування конденсатів хрому за  $P_{Ar} = 9,5$  Па і  $P_{Ar} = 5$  Па відбувається перехід до формування віскерів, що є підтвердженням конденсації речовини при дуже низьких пересиченнях.

6. На підставі узагальнення одержаних у роботі експериментальних даних і вже відомих приць [115, 122, 123, 152] можна зробити висновок про те, що проведена в огляді [101] систематизація механізмів структуроутворення конденсатів у вигляді чотирьох зон є неповною, тобто існує додаткова область близькорівноважної конденсації, в якій формується широкий спектр затребуваних низькорозмірних 3D-структур. Поява цієї області відбувається під час осадження надзвичайно малих потоків речовини, опромінення ростової поверхні частинками плазми з підвищеними енергіями, а також за відносно високої температури ростової поверхні.

## РОЗДІЛ 4

### ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОРИСТИХ СТРУКТУР Cu ПРИ ВИКОРИСТАННІ CVD-ТЕХНОЛОГІЇ

Досить часто можна отримати однакові за структурою конденсати, використовуючи різні за характером системи плазма – конденсат або хімічно активне середовище – конденсат. Особливо це спостерігається на прикладі формування поблизу термодинамічної рівноваги різних молекулярних форм вуглецю з використанням CVD- або PVD-технологій [117 – 119]. Такі збіги можна пояснити подібними термодинамічними умовами конденсації, які, у свою чергу, визначаються однаковими значеннями різниці хімічних потенціалів атомів у несконденсованому і сконденсованому станах. У зв'язку з цим виникає закономірне питання про вплив хімічно активного середовища на процес наближення системи до рівноваги. У праці [115] висловлене припущення про те, що слабозв'язані з ростовою поверхнею атоми можуть з'єднуватися з іншими хімічними елементами і перетворюватися на легку фракцію. Наприклад, адсорбовані атоми вуглецю, з'єднуючись з атомами водню, перетворюються на більш легку вуглеводневу фракцію і випаровуються за відносно низьких температурах.

Отже, можна припустити, що в кінцевому підсумку вплив плазми і хімічно активного середовища на поверхню росту має приблизно однаковий характер і в обох випадках наближення до рівноваги можна пояснити зниженням енергії десорбції до ефективного значення. Перевірка цього припущення на прикладі конденсації металів дозволить істотно розширити фізичні уявлення про кінетику цих процесів в області критично малих пересичень.

За об'єкт дослідження, на підставі якого буде проведено порівняльний аналіз механізмів структуроутворення конденсатів при використанні плазми і хімічно активного середовища була обрана мідь. Цей вибір насамперед обумовлений тим, що в працях [111, 121] уже розглянуті процеси зародження і подальшого росту

конденсатів міді на (001) KCl при використанні системи низькотемпературна плазма – конденсат і малих пересичень осаджуваних парів.

Для більш ефективного впливу плазми на поверхню росту, як розпилувальний пристрою був обраний незбалансований магнетрон. При цьому було встановлено, що зародження відбувається лише на обмеженій кількості активних центрів і супроводжується дозріванням за Оствальдом приблизно однакових за формою та розмірами кулястих кластерів, а пересичення становить  $\sim 0,1 - 0,06$  [122]. Подальша більш тривала конденсація приводить до зародження нових кластерів і неповного їх зрощення у вигляді різноманітних пористих структур [95, 121, 122]. Необхідно зауважити, що вибір міді за модельний матеріал також обумовлений застосуванням пористих наносистем на її основі як каталітичних матеріалів і біосенсорів [123-127, 110]. Крім того, мідь відрізняється від інших металів відносно слабкою взаємодією з хімічно активними залишковими газами в процесі формування конденсатів, що є важливим при малих швидкостях осадження. Так, згідно із [126, 127], за умов малих відхилень від рівноваги мідні конденсати можуть бути отримані навіть у середовищі кисню. Слабкий вплив залишкових хімічно активних газів дозволяє одержати більш реальні уявлення про процес конденсації.

З огляду на вищевикладене мета цієї частини роботи полягає у вивченні процесів зародження і подальшого формування конденсатів міді за умов малих пересичень, реалізованих на підставі системи хімічно активне середовище – конденсат, а також у зіставленні характерних особливостей отриманих при цьому структур зі структурами, отриманими раніше за допомогою системи плазма – конденсат. Крім того, з наукової та прикладної точок зору є важливим установлення залежності переважного характеру поверхні росту кристалів у вигляді атомно-гладкого або атомно-шорсткого стану від технологічних умов осадження міді. Також є важливим вивчення механізмів структуроутворення наносистем міді з різною архітектурою за зазначених вище умов. Процеси структуроутворення конденсатів міді поблизу термодинамічної рівноваги відбувалися при розкладанні пару  $\text{CuCl}_2$  в середовищі газової суміші  $\text{H}_2$  і  $\text{N}_2$ . Конденсати міді осаджувалися на

поліровану і шорстку поверхню Si. Будова установки для отримання конденсатів та особливості проведення експерименту розглянуті в підрозділі 2.6.

Усі конденсати Cu отримані за швидкості пропускання газової суміші  $H_2 + N_2$   $W_r = 15,35 \text{ см}^3/\text{хв}$ , тиск якої в реакторі становив  $P_r = 13,3 \text{ Па}$ . Різні механізми структуроутворення конденсатів реалізовані при варіюванні температур трьох зон –  $T_1$ ,  $T_2$  і  $T_c$  (рис. 2.9). При цьому час осадження в усіх випадках становив 2 години. Необхідно підкреслити, що конденсацію міді проводили одночасно на поряд розміщені підкладки з полірованою і шорсткою поверхнями, тобто при реалізації на зазначених підкладках однакових технологічних умов. На рисунку 4.1 наведені зображення наносистем на початковому етапі їх нарощування. При цьому наносистеми були отримані за  $T_1 = T_2 = T_c = 623 \text{ К}$ , на полірованій (а, б – зображення структури за різних збільшень) і шорсткій (в) поверхнях Si.

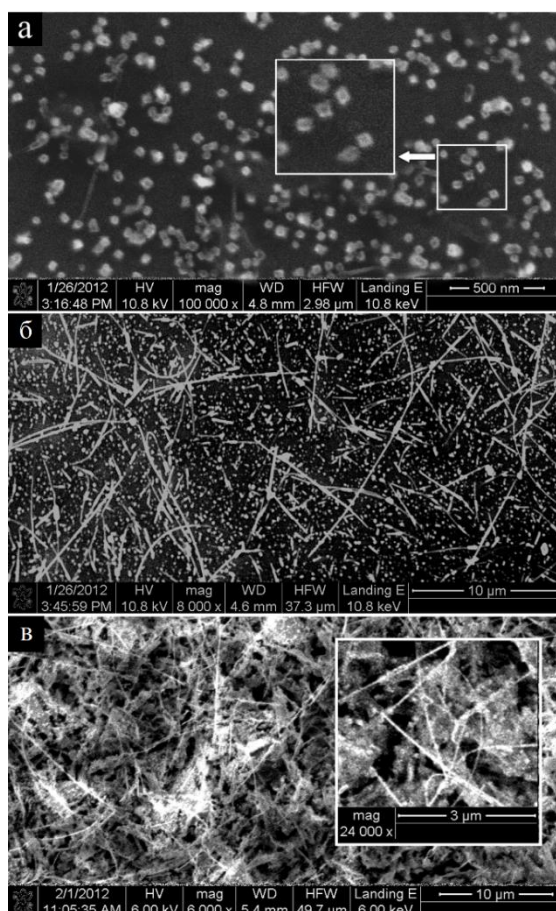


Рисунок 4.1 – Варіанти структуроутворення конденсатів Cu з ознаками кристалічного огранування, отриманих за  $T_1 = T_2 = T_c = 623 \text{ К}$ , на полірованій (а, б – зображення структури за різних збільшень) і шорсткій (в) поверхнях Si

Аналізуючи зображення структури, отримані за різних збільшень (рис. 4.1 а, б), можна говорити про гранично слабкі швидкості конденсації  $\text{Cu}$  на полірованій поверхні  $\text{Si}$ , що є доказом близьких до термодинамічної рівноваги умов конденсації. При цьому добре проглядаються наявність кристалічного огранування, а також зародження і ріст віскерів.

При незмінності всіх технологічних параметрів і переходу від полірованої до шорсткої поверхні підкладки з кремнію спостерігається істотне збільшення товщини конденсатів зі збереженням характеру їх структури (рис. 4.1 в).

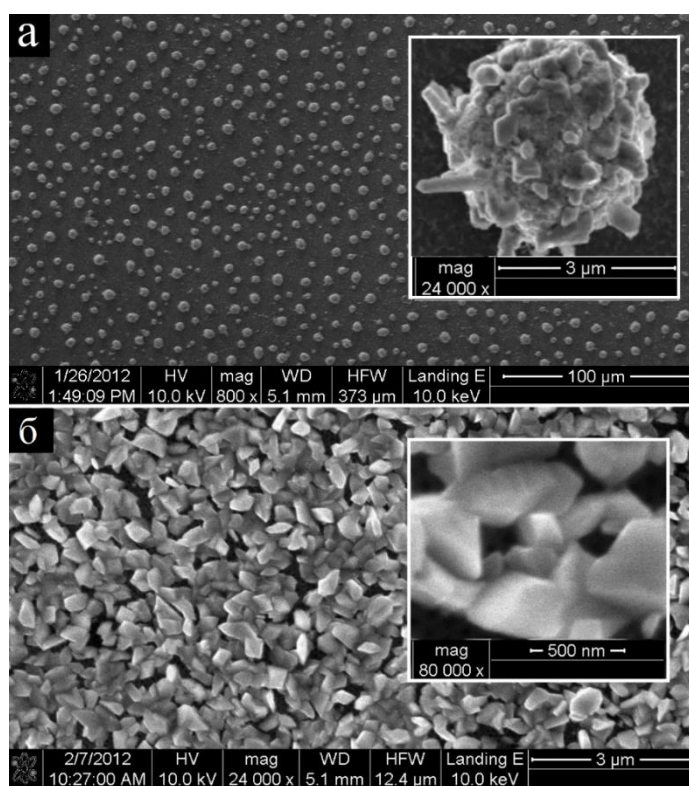


Рисунок 4.2 – Структура конденсатів  $\text{Cu}$ , отриманих на полірованій (а) і шорсткій (б) поверхнях  $\text{Si}$  за  $T_1 = T_2 = 593 \text{ K}$  і  $T_c = 773 \text{ K}$

Так, у цьому випадку спостерігається утворення високопористого шару, що містить пов'язані наночастинками віскери. Очевидно, більш інтенсивне нарощування конденсату на шорсткій поверхні визначається високою концентрацією активних центрів на етапі його зародження, що є передумовою до

формування додаткових активних центрів і подальшої більш ефективної гомонуклеації наночастинок і віскерів.

При збільшенні  $T_c = 773$  К і використанні полірованої поверхні підкладки на окремих її ділянках спостерігається формування більш великих кластерів (рис. 4.2 а). Подібний селективний ріст пояснюється малою щільністю активних центрів на полірованій поверхні і відповідно вибіркоким зародженням конденсату за умов росту за механізмом Вольмера – Вебера. При цьому кластери мають полікристалічну будову, що є наслідком більш ефективного зародження нових кристалів на поверхні сконденсованої міді.

Водночас при використанні підкладки з шорсткою поверхнею спостерігаються істотне збільшення кількості сконденсованої речовини і формування пористої структури у вигляді слабозв'язаних огранованих кристалів (рис. 4.2 б). Необхідно зазначити, що підвищення температури зони 3 понад  $T_c = 623$  К приводить до поступового зниження кількості віскерів і при досягненні  $T_c = 773$  К їх зародження не спостерігається.

На особливу увагу заслуговують експерименти, за допомогою яких реалізований переважно нормальний ріст кристалів. Перехід до такого механізму структуроутворення спостерігається за зниження температур в усіх трьох зонах до 473 К. До характерних ознак, що відповідають цим механізмам нарощування конденсату, необхідно віднести округлі форми структурних елементів. На рисунку 4.3 подані приклади подібних структур при їх нарощуванні на поліровану (а, б) і шорстку (в) поверхні Si.

Як і в попередніх випадках, швидкість нарощування конденсату на шорсткій поверхні Si істотно вища, ніж на полірованій. Поряд із цим зниження температури третьої зони від 573 до 473 К приводить до майже повного зникнення кристалічного огранування і деякого усереднення розмірів структурних елементів кулястої форми (рис. 4.3 а, б).

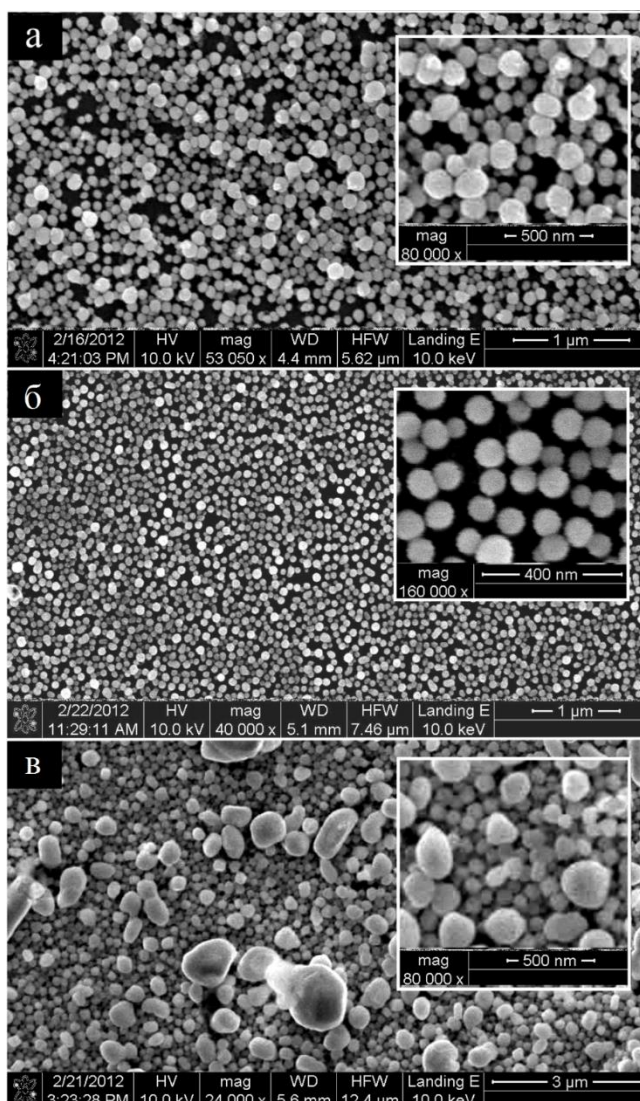


Рисунок 4.3 – Структура конденсатів Cu з переважним нормальним ростом кристалів, отриманих за однакової температури в зоні 1 і зоні 2:  $T_1 = T_2 = 473$  К на полірованих (а –  $T_c = 573$  К, б –  $T_c = 473$  К) і шорсткій (в –  $T_c = 473$  К) поверхнях Si

Зазначені процеси мають ознаки дозрівання за Оствальдом, ефективність якого зростає при зниженні пересичення осаджуваних парів [129]. Однак згідно із співвідношенням (2.2) рівноважний тиск при зниженні температури ростової поверхні або  $T_c$  повинен знижуватися, що за всіх інших однакових умов є основою для підвищення пересичення.

Як уже раніше зазначалося, це суперечність можна усунути зниженням енергії десорбції адатомів до ефективного значення. Найбільш реальний механізм такого



зниження може визначатися посиленням взаємодії парів HCl з адсорбованими на поверхні росту атомами Cu.

У цьому разі може відбуватися зворотний хімічний процес утворення більш леткого  $\text{CuCl}_2$  та його випаровування. Як зазначалося раніше, система кулеподібних кристалів, подана на рис. 4.3 б, може бути сформована завдяки двом факторам: переходу від атомно-гладкої до атомно-шорсткої поверхні, а також дозріванню за Оствальдом. Розглянемо ці фактори більш детально.

Для розуміння переходу від атомно-гладкої до атомно-шорсткої поверхні ростової поверхні необхідно розглянути атомну структуру поверхні кубічних кристалів, що визначає поверхневі конфігурації та їх енергії. Енергії зв'язку в різних положеннях атомів у металічних кристалах із короткодійними зв'язками оцінюються за кількістю перших, других і третіх сусідів, тобто сусідів, що знаходяться від атома на трьох різних відстанях. Відносна енергія зв'язку атома з поверхнею кристала, в якого  $Z_i$  сусідів  $i$ -го порядку записують у вигляді  $Z_1 Z_2 Z_3$ .

У процесах росту кристалів особливо важливим серед усіх положень виявляється положення 3, тобто в зламі моносходинки росту, де число зв'язків дорівнює половині числа зв'язків атома в об'ємі кристала. Важливість такого зламу для процесів кристалізації пов'язана з тим, що приєднання до нього нової частинки відтворює початкову конфігурацію і не змінює числа некомпенсованих зв'язків (поверхневої енергії кристала). У зв'язку з цим зміна внутрішньої енергії при відриві атома чи молекули зі зламу дорівнює теплоті перетворення (випаровування, плавлення) з розрахунку на одну частинку.

Положення в зламі називають положенням напівкристала, якому відповідає енергія  $\varepsilon_{1/2}$ . Для гранецентрованої ґратку енергії  $\varepsilon_{1/2}$ , та енергії атома, адсорбованого на різних гранях  $\varepsilon_a$  наведені в табл. 4.1.

При цьому дані енергій зв'язку наведені у вигляді різних значень  $Z_1 Z_2 Z_3$ . Необхідно також зазначити, що максимальний внесок в енергію зв'язку атома з поверхнею кристала робить число найближчих атомів, тобто  $Z_1$ .

Таблиця 4.1

Енергії десорбції на різних гранях  $\varepsilon_a$  та енергія атомів у положенні напівкристала  $\varepsilon_{1/2}$  у вигляді різних значень  $Z_1 Z_2 Z_3$  для гранецентрованої кубічної ґратки [125].

Площина	$\varepsilon_a (Z_1 Z_2 Z_3)$
$\varepsilon_{1/2} = 6\ 3\ 10$	
(100)	4 1 2
(110)	5 2 10
(111)	3 3 9
(210)	6 2 10
(311)	5 3 10
(531)	6 3 0

Із зазначеного вище легко зрозуміти, що атоми, які знаходяться на вершинах і ребрах кристалів, мають менші значення  $Z_i$ , ніж атоми в положенні напівкристалів або вбудовані в поверхню кристала, паралельну кристалографічній площині з максимальною щільністю атомів.

При наближенні процесу конденсації до термодинамічної рівноваги, наприклад, при підвищенні температури або зменшенні енергії десорбції до ефективного значення за дії на поверхню росту плазми, відбувається відрив найбільш слабко'язаних із кристалом атомів. Модельні уявлення цього процесу подані на рис. 4.4.

Червоним кольором позначені атоми, що мають найбільш слабкі хімічні зв'язки на кожному наступному етапі відривання. У кінцевому підсумку за достатньо близьких до термодинамічної рівноваги умов конденсації відбувається перехід від огранованих кристалів до кристалів шароподібної форми.

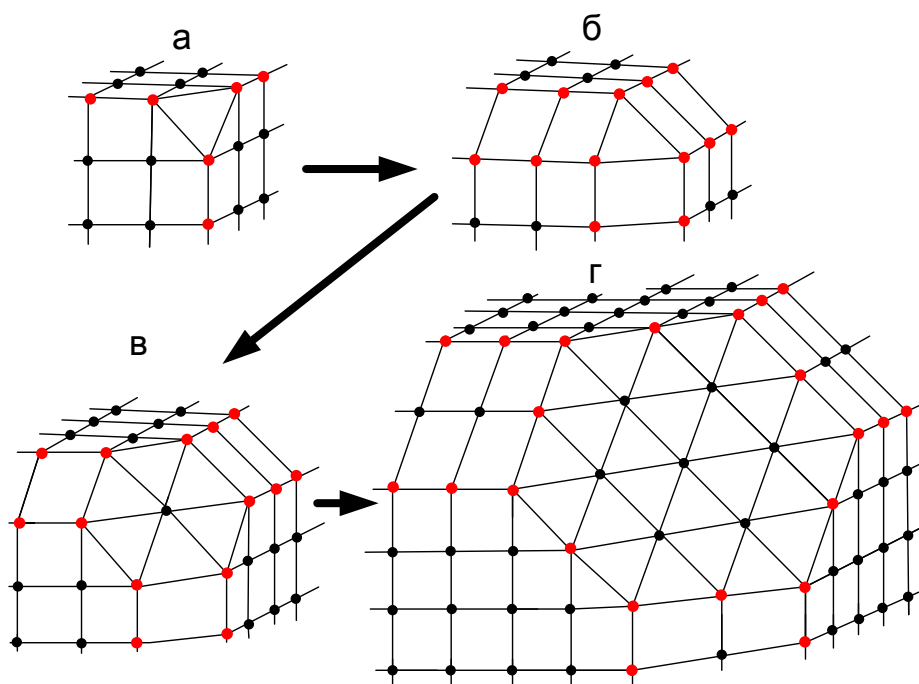


Рисунок 4.4 – Перехід кристалів до шароподібної форми шляхом відривання від їх поверхні атомів із найменшою енергією зв'язку

Оскільки в цьому разі відношення поверхні кристала до його об'єму має мінімальне значення, можна говорити про відповідну мінімізацію вільної поверхневої енергії. Водночас округлення поверхні кристалів обов'язково приводить до формування атомно-шорсткої ростової поверхні. Кінетика такого переходу також має свої особливості. Передусім, завдяки тепловому руху атоми та молекули мають можливість покинути торець сходинки для переходу в оточуюче середовище або на поверхню в один зі станів із різною кількістю зв'язків із решіткою.

Відносна кількість частинок на атомно-шорсткій поверхні в усіх зазначених положеннях на рис. 4.5 залежить від їх енергій зв'язку, тобто значень  $Z_1, Z_2, Z_3$  в цих положеннях і температури.

Згідно з теоретичними викладками за температур, що перевищують 0 К, теплові коливання атомів сходинки росту приводять до їх відривання і переходу в адсорбований стан на поверхні кристала. Оскільки такий перехід більш імовірний, ніж перехід до парового стану, поступово на поверхні кристала з підвищенням температури накопичуються адсорбовані атоми. З іншого боку, окремі адсорбовані

на поверхні кристала атоми завдяки дифузійному переміщенню об'єднуються або знову вбудовуються в моносходинку росту.

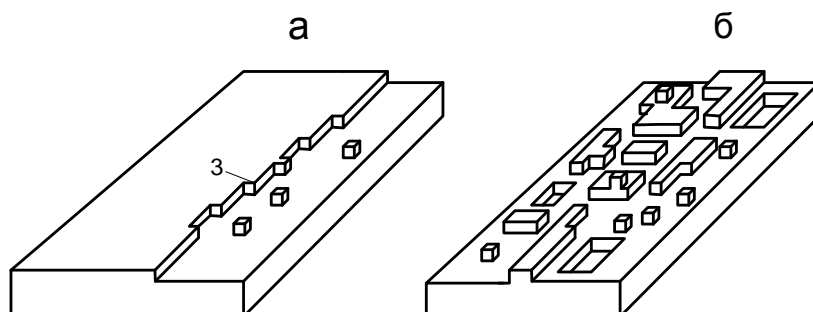


Рисунок 4.5 – Схема поверхні кристала з простою кубічною ґраткою, сформованої за різних умов наближення до термодинамічної рівноваги [125]:

- а – атомно-гладка поверхня з двома можливими рівнями поверхневих атомів;
- б – сформована при максимальному наближенні до термодинамічної рівноваги атомно-шорстка поверхня з чотирма можливими рівнями поверхневих атомів.

Завдяки зазначеним вище процесам моносходинка росту на нанорівні набирає форми ламаної лінії, тобто складається з великої кількості зламів. Іншими словами, торець моносходинки росту стає атомно-шорстким або абсолютно прямо моносходинка росту у разі підвищення температури трансформується в ламану. Цей висновок свідчить про те, що процес появи на моносходинці зламів є енергетично вигідним, оскільки в цьому випадку зменшується лінійна вільна енергія моносходинки  $\alpha_i$ . Дійсно, цю енергію можна подати в такому вигляді [110]:

$$\alpha_i = U_i - TS_i, \quad (4.1)$$

де  $U_i$  – повна енергія моносходинки;

$S_i$  – ентропія.

Оскільки за появи зламів на моносходинках відбувається підвищення ентропії, то зменшується лінійна вільна енергія моносходинки  $\alpha_i$ . У розгорнутому вигляді  $\alpha_i$  можна подати таким чином [53]:

$$\alpha_i = nw - nk_b T \ln(1 + 2\exp(-w/k_b T)), \quad (4.2)$$

де  $n$  – сумарне число некомпенсованих зв'язків на одиницю довжини моносходинки;

$w = \Delta H/Z$ , де  $\Delta H$  – молярна теплота випаровування;

$Z$  – число найближчих зв'язків атома в об'ємі кристала.

Аналіз виразу (4.2) показує, що з підвищенням температури відбувається зниження лінійної вільної енергії моносходинки. При цьому вважається що повний перехід до атомно-шорсткої поверхні відбувається за умови, якщо  $\alpha_i = 0$ .

Розглянемо більш детально етап дозрівання наносистем міді за Оствальдом. На рисунку 4.6 наведено зображення системи округлих кластерів на кінцевому етапі такого дозрівання, а також розподіл кластерів за розмірами.

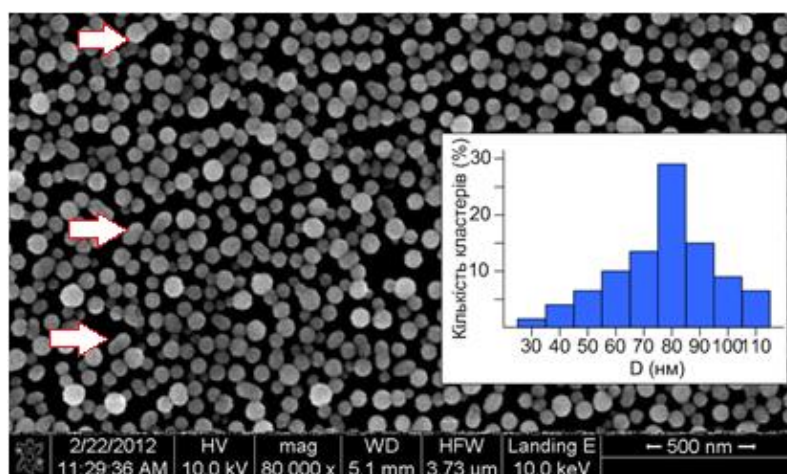


Рисунок 4.6 – Структура наносистем міді, отриманих на полірованих підкладках кремнію за  $T_1 = T_2 = T_c = 473$  К. Час осадження – 2 години

Виходячи з цього розподілу, приблизно 80 % кластерів мають розміри в межах від 60 до 100 нм. Цей факт підтверджує процес самоорганізації або дозрівання за Оствальдом, який умовно можна подати у вигляді трьох етапів. Перший з яких пов'язаний із процесами нуклеації на активних центрах поверхні Si. При цьому можна говорити про те, що велика щільність активних центрів на шорсткій поверхні кремнію значно збільшує кількість субкритичних зародків, що приводить до досить

швидкого їх зрощення та формування суцільної плівки без процесу дозрівання за Оствальдом (рис. 4.3 с). На відміну від шорсткої поверхні на полірованій кремнієвій підкладці концентрація субкритичних зародків значно менша, але достатня для створення передумов щодо обміну між кластерами атомами. Так, добре відомо, що передумовою для дозрівання за Оствальдом є виконання нерівності

$$\pi \left[ (\bar{r} + \lambda_i)^2 \right]^{-1} < n_c, \quad (4.3)$$

де  $n_c$  – поверхнева концентрація кластерів;

$\lambda_i$  – довжина вільного пробігу атомів по поверхні підкладки;

$\bar{r}$  – середній радіус кластерів.

Нерівність (4.3) свідчить про необхідні передумови дозрівання за Оствальдом, що базуються на зіставності довжини вільного пробігу атомів по поверхні підкладки із середньою відстанню між кластерами. Необхідно відзначити, що такий варіант нуклеації можливий за умови росту за механізмом Вольмера – Вебера.

Другий етап самоорганізації супроводжується інтенсивним обміном атомами між сусідніми кластерами. У цьому разі кластери, що мають більші розміри, мають більшу стійкість до розпаду. У зв'язку з цим атоми малих кластерів із підвищеною ймовірністю можуть переміщатися до кластерів більших розмірів. Таким чином, основною рушійною силою усереднення розмірів кластерів є поглинання кластерів меншого розміру кластерами більшого розміру. Внаслідок цього кількість кластерів із найменшими діаметрами (від 30 до 50 нм) становить лише  $\sim 12\%$  (рис. 4.6). Безумовно, необхідною передумовою зазначеної вище самоорганізації є наднизькі пересичення осаджуваної пари. У цьому разі наближення до термодинамічної рівноваги визначається приблизно однаково ймовірними прямими та зворотними реакціями:



Необхідно зазначити, що під час росту кластерів відбувається закономірне збільшення їх поверхні. Оскільки за умов росту за механізмом Вольмера – Вебера конденсація безпосередньо на поверхні підкладки кремнію з причини зайнятості наявних активних центрів унеможливується, ростовою поверхнею є поверхня кластерів, за винятком поверхні, що контактує з підкладкою. У цьому випадку завдяки закономірному збільшенню поверхні кластерів питомий потік осаджуваних атомів міді зменшується. У свою чергу, зменшення осаджуваного потоку обов'язково приведе до зменшення пересичення осаджуваних парів або до наближення системи до термодинамічної рівноваги. Згідно з [95] для нашого випадку зміну відносного пересичення з часом осадження можна подати у вигляді такого виразу:

$$\xi(t) = \frac{m(t)}{1 - m(t)}, \quad (4.5)$$

$$\text{де } m(t) = \frac{(1 - k_1)J_c(t) - k_1J_d(1 + k_1) \pm \sqrt{D}}{2k_1J_d(1 - k_1)(1 - F(t))};$$

$$D = (k_1(1 + k_1)J_d - (1 - k_1)J_c(t))^2 + 4k_1^2(1 - k_1)J_dJ_c(t);$$

$F(t)$  – залежна від часу вільна від конденсату частина поверхні підкладки;

$$J_c(t) = k_1J_d(1 - F(t))m(t) \left[ 1 + \frac{1}{1 - (1 - k_1)(m(t)F(t) + 1 - m(t))} \right] - \text{потік атомів міді, що}$$

конденсується;

$J_d$  – паровий потік атомів міді, утворений на основі реакції  $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Cu} + 2\text{HCl}$ ;

$k_1$  – коефіцієнт, що визначає частину потоку атомів міді від загальної їх кількості, що потрапляє на ростову поверхню.

При цьому, на основі аналізу кількості та геометричних характеристик кулеподібних кластерів було встановлено, що  $F(t)$  змінювалася в межах від 1 до 0,45, а при  $k_1 \approx 0,15$  параметр  $J_d \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$ . Зазначимо, що параметр  $k_1$  оцінювали на основі вихідної маси  $\text{CuCl}_2$ , а також маси цієї сполуки після закінчення

експерименту. Отже, легко можна було визначити масу міді, випаровану разом із  $\text{CuCl}_2$ . А масу сконденсованої міді визначили з площі підкладки та об'єму конденсату. Виходячи з цього, розрахунки на якісному рівні відносного пересичення, проведені на основі виразу (4.5), підтверджують характерне зниження з часом осадження дві години відносного пересичення приблизно від 0,03 до 0,015. Водночас відомо [130], що критичний радіус зародка визначається співвідношенням

$$r_c = \frac{2\Omega_c \sigma}{\xi k_b T_c}, \quad (4.6)$$

де  $\Omega_c$  – об'єм одного сконденсованого атома;

$\sigma$  – питома поверхнева енергія зародка.

При цьому швидкість зміни радіуса зародка  $r$  визначається таким виразом [130]:

$$\frac{dr}{dt} \sim \left( Q \frac{r_c^3}{r^3} + 1 \right) \left( \frac{r}{r_c} - 1 \right), \quad (4.7)$$

де  $Q$  – коефіцієнт, що залежить від дифузійних процесів.

Маючи на увазі зниження відносного пересичення в процесі конденсації кулеподібних нанокластерів міді, а також співвідношення (4.6) і (4.7), можна говорити про те, що для кластерів із відносно малими значеннями радіусів  $\frac{dr}{dt}$  може стати менше ніж нуль, тобто їх радіуси з часом будуть зменшуватися. Цей факт і є доказом дозрівання за Оствальдом.

Як уже відзначалося, на рис. 4.6 наведене зображення мікроструктури початку третього завершального етапу дозрівання за Оствальдом. Він характеризується тим, що кластери починають зрощуватися між собою. У місцях контакту кластерів між собою утворюються області з від'ємною кривизною, над якою згідно з



ефектом Гібса – Томсона формується підвищене пересичення осаджуваної пари. Іншими словами, область контакту двох кластерів формує активні центри, на яких із підвищеною ймовірністю закріплюються атоми. При цьому заростання області з від'ємною кривизною відбувається також за рахунок дифузійного переміщення адатомів із випуклої поверхні кластерів в область їх контакту. Необхідно також зазначити, що поява додаткових активних центрів під час контакту кластерів та переорієнтація на ці центри конденсуючих атомів знижують пересичення в інших областях ростової поверхні. Цей факт підсилює процеси дозрівання за Оствальдом кластерів, які ще не почали зрощуватися між собою. На рисунку 4.6 стрілками показані зрощені між собою кластери шляхом стовщення області контакту між ними, що є доказом переважної конденсації атомів в області взаємного контакту.

Таким чином, на підставі аналізу отриманих структур конденсатів  $\text{Cu}$  ми встановили істотний вплив на процес їх зародження і росту стану поверхні підкладки. При цьому залежно від температур у різних зонах можна реалізувати пошаровий і нормальний ріст кристалів відповідно при перебуванні адатомів на атомно-гладких і атомно-шорстких поверхнях. При цьому утворення пористих структур при пошаровому нарощуванні кристалів характеризується наявністю кристалічного огранування, а округла форма кристалів відповідає нормальному росту [128].

Вивчення елементного складу конденсатів за допомогою енергодисперсійного рентгенівського аналізу свідчить про наявність в них кисню з концентраціями від 1,4 до 3,5 ат. %. Найбільш часто концентрація киснюв конденсатах на полірованих і шорстких поверхнях приблизно збігається і становить близько 2 % (рис. 4.7).

При цьому з підвищенням пористості й товщини конденсатів концентрація кисню зростає до 3,4 ат. %. Прикладом таких високопористих утворень є варіант структури, наведеної на рис. 4.1 в.

Існує кілька причин, що приводять до підвищення концентрації кисню в системах конденсат – підкладка. Перша з яких визначається адсорбцією кисню і пари води поверхнею підкладки. Як показали дослідження елементного складу

поверхні підкладки з шорсткою поверхнею, концентрація на них кисню може становити 1,3 – 1,6 ат. %.

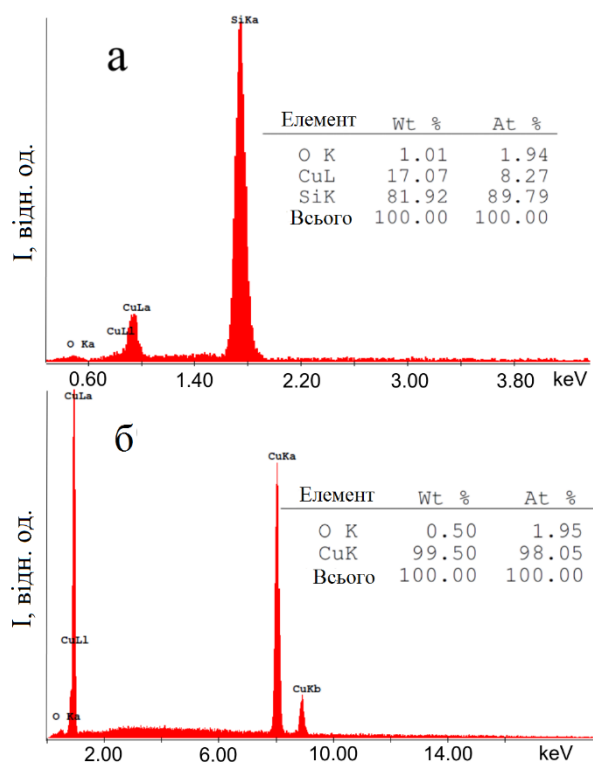


Рисунок 4.7 – Результати елементного аналізу конденсатів на полірований (а – структура, подана рис. 4.3 а) і шорсткій (б – структура, наведена на рис. 4.3 б) поверхнях підкладки із Si

Поряд із цим можна припустити, що при прогріванні підкладок у вакуумі перед нанесенням конденсату відбуваються знегажування їх поверхні і відповідне зниження концентрації кисню.

Другою причиною підвищення концентрації кисню може бути його захоплення із залишкових газів у процесі конденсації Cu, а також за рахунок адсорбції води та окиснення конденсату після розгерметизації технологічної установки. Ступінь впливу на процес підвищення концентрації кисню кожного з трьох перелічених вище факторів оцінити досить складно. Із цієї причини не можна виключити певний вплив кисню на процес структуроутворення конденсатів Cu.

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. Приклад типової дифрактограми поданий на рис. 4.8.

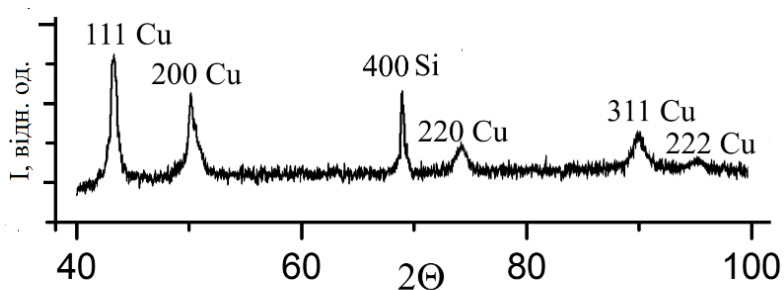


Рисунок 4.8 – Дифрактограма від конденсатів Cu, отриманих на шорсткій поверхні Si

Наведені в табл. 4.2 розрахунки рентгенограми свідчать про відповідність міжплощинних відстаней табличним даним у наносистемах міді.

Таблиця 4.2

**Міжплощинні відстані  $d_{hkl}$  та інтенсивності дифракційних максимумів міді, розраховані на підставі рентгенограм рис. 4.6, а також відповідні табличні дані**

hkl	Інтенсивність (%) (табл. дані)	Табл. дані $d_{hkl}$ , нм	Інтенсивність (%) (експ. дані)	Дані розрахунків $d_{hkl}$ , нм
(111)	100	0,2088	100	0,2086
(200)	46	0,1808	65	0,1805
(220)	20	0,1278	18	0,1277
(311)	17	0,1090	19	0,1091
(222)	5	0,1044	5	0,1046

При цьому період кристалічної ГЦК-гратки на підставі дифрактограми рис. 4.8 становить 0,3615 нм, що узгоджується з параметрами гратки міді.

Викладені вище механізми структуроутворення конденсатів міді за допомогою малих пересичень у системі хімічно активне середовище – конденсат значною мірою відповідає механізмам їх структуроутворення в системі плазма – конденсат [80, 81, 95]. 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 того, під час реалізації двох технологічних підходів можна отримати пористі конденсати у вигляді слабоз'язаних огранованих кристалів [81] та округлої форми [102, 103]. Поряд із цим зростання віскерів при використанні CVD-технології відбувається більш ефективно, а в системах плазма – конденсат спостерігається більш різноманітне формування пористих структур із меншим вмістом кисню [81].

## Висновки до розділу 4

1. Реалізована в усіх експериментах досить мала швидкість нарощування конденсату на полірованих поверхнях Si свідчить про дуже мале пересичення осаджуваної пари. Перехід до істотно більш високої швидкості нарощування конденсату на шорстку поверхні Si свідчить про наявність значної кількості активних центрів зародження конденсату, а також про більш ефективну подальшу гомонуклеацію нових кристалів Cu на вже сконденсованій речовині.

2. 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. При цьому на основі кількості та геометричних характеристик кулеподібних кластерів було встановлено, що  $F(t)$  змінювалася в межах від 1 до 0,45, а при  $k_1 \approx 0,15$  параметр  $J_d \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$ . Розрахунки пересичення підтверджують характерне зниження з часом осадження дві години відносного пересичення приблизно від 0,03 до 0,015

3. Детально розглянутий процес структуроутворення наносистем міді у вигляді шару кластерів округлої форми з малим розкидом їх діаметрів. Приблизно 80 % кластерів мають розміри в межах від 60 до 100 нм. Показано, що основою структуроутворення системи кулеподібних кластерів є перехід до атомно-шорсткої ростової поверхні та дозрівання за Оствальдом.

4. Порівняльний аналіз структурно-морфологічних характеристик конденсатів Cu, отриманих за допомогою системи плазма – конденсат і хімічно активне середовище – конденсат свідчить про їх подібний характер структуроутворення. Зокрема, при використанні зазначених двох технологій можна отримати шари кулястих кристалів із малим розкидом діаметрів, що є наслідком їх нормального

росту і дозрівання за Оствальдом. Крім того, основою формування практично всіх отриманих пористих структур є неповне зрощення кристалів, вибіркоче зародження яких відбувалося на активних центрах. Отже, основною передумовою для формування пористих структур або шару кулястих кристалів є 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.

## РОЗДІЛ 5

### ДВОСТУПЕНЕВА ТЕХНОЛОГІЯ ФОРМУВАННЯ ПОРИСТИХ НАНОСИСТЕМ ZnO ДЛЯ ПОТЕНЦІЙНОГО ВИКОРИСТАННЯ ЯК СЕНСОРІВ

Відомо, що матеріали на основі оксидів металів є дуже перспективними для застосування в газових сенсорах завдяки низькій вартості синтезу, високій стабільності та відгуку електропровідності для різних газів [131 – 133]. При цьому здебільшого сенсорні властивості щодо газів мають пористі наносистеми ZnO [133 – 137]. Так, установлено, що ця сполука має високу чутливість до таких «невидимих газів», як H<sub>2</sub>, CO, алкоголь, толуол і метанол. У свою чергу, контроль складу середовища необхідний під час виробництва електроніки, хімічної продукції, перероблення металів і в харчовій промисловості. Ці галузі потребують дешевих датчиків, що мають високу швидкість відгуку за відносно низьких температур. Відомо, що чутливість сенсорів на базі ZnO значно підвищується при збільшенні пористості у тривимірній системі та при зменшенні розміру структурних елементів до наномасштабу, що робить затребуваними відповідні технології.

Для того щоб отримати наноструктури ZnO використовують різні методи осадження. Найбільш часто пористі наноструктури оксиду цинку синтезуються термічним випаровуванням [139, 140], гідротермальним методом [141 – 142], золь – гель методом [143, 144], електрохімічним осадженням [137, 138], магнетронним розпиленням [139, 140], CVD [149, 150], металорганічним осадженням із парової фази [151, 152] або за допомогою молекулярно-променевої епітаксії [153, 154]. До цього часу структури оксиду ZnO були отримані в різних морфологічних формах. До останніх відносять такі, як нанолісти, нанострижні, наноквіти, нанодроти, нанотрубки, наноремінці. Більшість із перелічених вище методів вимагає використання високих температур і високого вакууму за участі комплексного використання хімічних реакцій. Крім того, звичайні методи формування пористих

наноструктур включають досить складні багатоступеневі процеси, що визначають негативний вплив на відтворюваність отриманих структур.

Виходячи з цього в розділі розглянуті результати отримання пористих структур ZnO двома етапами. На першому з них були отримані конденсати у вигляді пористих наноструктур Zn з різною морфологією при використанні самоорганізації малих пересичень Zn в накопичувальній системі плазма – конденсат. Методика отримання наносистем цинку розглянута в розділі 2.3. Основна особливість конденсації речовини при малих  $\Delta\mu$  визначається вбудовуванням окремих атомів в активні центри ростової поверхні з реалізацією ними максимально міцних хімічних зв'язків. Унаслідок неоднорідності в розподілі активних центрів на ростовій поверхні спостерігається вибірковий ріст структурних фрагментів із різною швидкістю. У свою чергу, неповне зрощення структурних фрагментів, що ростуть поряд приводить до формування пористих структур. Відомо [34, 35], що в першому наближенні  $\Delta\mu \propto \xi$  ( $\xi$  – відносне пересичення парів, що конденсуються). У зв'язку з цим як критерій близькості до термодинамічної рівноваги можуть також використовуватися малі значення  $\xi$ , що визначаються за допомогою співвідношення [151]:

$$\xi = (\Delta P / P_0), \quad (5.1)$$

де  $\Delta P = (P - P_0)$  – відхилення тиску осаджуваних парів  $P$  від рівноважних значень  $P_0$ .

У свою чергу, значення рівноважного тиску парів можна визначити на підставі співвідношення (2.2).

Під час проведення експерименту велика увага була приділена очищенню робочого газу аргону. Процедура очищення розпочиналася з відкачування робочої камери та її дегазації при нагріванні до тиску залишкових газів  $10^{-4}$  Па. Потім камера була відключена від вакуумної системи і заповнена Ar до відповідного тиску. Наступним кроком було довгострокове розпилення титану двома додатковими бічними магнетронами. При цьому система екранів була використана для того, щоб



запобігти проникненню потоків розпорошеного титану в область осадження цинку. Через високі гетерні властивості Ti залишкові хімічно активні гази поглиналися титановою плівкою, що осаджувалася на стінки камери. Після тривалої процедури очищення парціальний тиск хімічно активних газів становив близько  $8 \cdot 10^{-8}$  Па [82].

На другому етапі зразки Zn були окиснені в CVD-пристрої впродовж трьох годин у 99,9 % кисню за його тиску  $5 \cdot 10^4$  Па і температури 473, 623 або 673 К. Як підкладки використовували лабораторне скло і кремній. Структуру і фазовий склад вивчали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (PEM-102E і FEINanoSEM 230 оснащених енергодисперсійним елементним аналізом), а дифракцію рентгенівських променів – на рентгенівському дифрактометрі SIEMENS (2x) D5000.

Перевірка газових сенсорів були зроблена в закритій скляній камері з Au-електродами, що контактують із шаром ZnO. Температуру датчика контролювали за допомогою нагрівальної котушки постійного струму, пов'язаного з регульованим джерелом живлення. При цьому були використані температури 453 – 523 К. Температуру вимірювали за допомогою Ni-Cr-термопар в контакт з поверхнею підкладки. Тести газового датчика проводили за різних швидкостей потоку  $H_2$ : 150, 100, 50, 25 м<sup>3</sup>/с. Установка для вимірювання сенсорних властивостей розглянута в підрозділі 2.7. Водень високої чистоти був уведений у потік повітря через датчик камери. Швидкості потоку газу регулювали шляхом контролерів масової витрати. Властивості газового датчика були протестовані за допомогою вимірювання опору шару ZnO між електродами, використовуючи високошвидкісний МОм мультиметра (Keithly Model: 22-816). Виміри проводили кожну мілісекунду, використовуючи комерційне програмне забезпечення (LabVIEW 2012).

В умовах дуже малих пересичень, реалізованих у першій зоні технологічних параметрів, відбувається формування систем нанодротів, з'єднаних між собою у вузлах (рис. 5.1 а). Такі структури були отримані за  $P_{Ar} = 12$  Па і  $P_w = 29$  Вт [93]. Структура окиснених конденсатів Zn першої зони, наведена

на рис. 5.1 в, відрізняється від вихідних структур зменшенням кількості нанониток із найменшою товщиною.

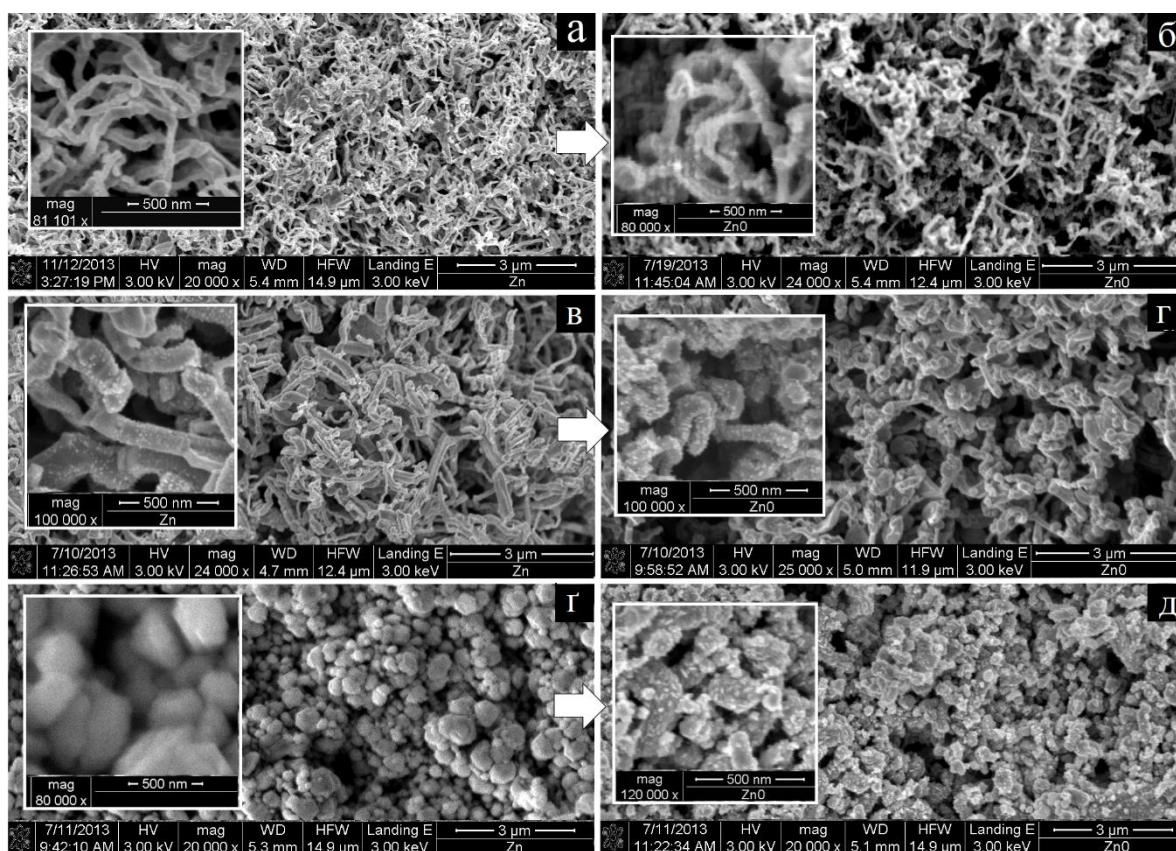


Рисунок 5.1. – Структурно-морфологічні характеристики конденсатів Zn (а, в, г) та їх оксидів (б, г, д), отриманих у зоні 1 (а, б), зоні 2 (в, г) і зоні 3 (г, д)

При переході від технологічних параметрів першої зони до технологічних параметрів другої зони ( $P_{Ar} = 10$  Па і  $P_w = 20$  Вт) відбувається підвищення пересичення [93], внаслідок цього спостерігається потовщення нанониток Zn (рис. 5.1 в). При цьому в процесі окиснення конденсатів зони 2 також спостерігається випаровування найбільш тонких ниток (рис. 5.1 г).

Порівняно підвищене пересичення третьої зони відповідає утворенню об'ємних огранованих кристалів (рис. 5.1 г) [93]. Такі структури формуються за  $P_{Ar} = 12$  Па і  $P_w = 10$  Вт. При цьому структура конденсатів зони 3 після окиснювання не зазнає істотних морфологічних змін (рис. 5.1 д).

На рисунку 5. 2 наведені рентгенівська дифрактограма та енергодисперсійний рентгенівський спектр, характерні для шарів Zn, отриманих у позначених раніше трьох зонах зміни  $P_W$  і  $P_{Ar}$ . Розрахунки поданої рентгенограми свідчать про наявність гексагональної ґратки, параметри якої збігаються з параметрами ґратки цинку ( $a = 0,2664$  нм,  $c = 0,4946$  нм).

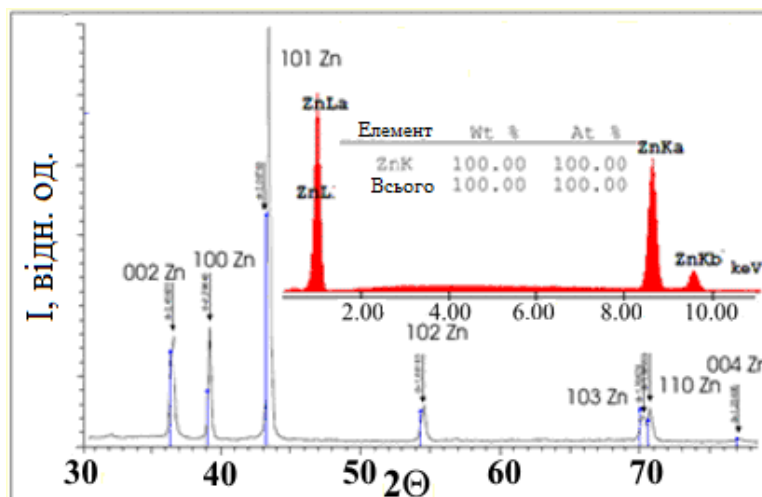


Рисунок 5.2 – Характерні рентгенівська дифрактограма та енергодисперсійний рентгенівський спектр від шарів цинку

При цьому наведені в табл. 5.1 розраховані міжплощинні відстані на основі рентгенограми, поданої на рис. 5.2, теж відповідають табличним даним.

Поряд із цим вивчення елементного складу окиснених зразків цинку показує, що при збільшенні часу й температури окиснення, відповідно в межах від 1,5 до 3 годин і від 473 до 673 К спостерігається закономірне підвищення концентрації кисню приблизно від 23 до 52 ат. %.

При цьому швидкість окиснення, яку контролювали на основі швидкості підвищення опору конденсатів, була істотно вища в зразках, що складаються з найбільш тонких нанониток.

На рисунку 5.3 наведені дифрактограма рентгенівських променів та енергодисперсійний рентгенівський спектр від шарів ZnO, структура яких подана на рис. 5.1 б, г і д. Окиснення цих конденсатів проводили за температури 673 К упродовж 3 годин.

Таблиця 5.1.

Міжплощинні відстані  $d_{hkl}$  і інтенсивності дифракційних максимумів цинку, розраховані на підставі рентгенограм рис.5.2, а також відповідні табличні дані

Індекси hkl	Табличні дані		Експериментальні дані	
	Інтенсивність, %	$d_{hkl}$ , нм	Інтенсивність, %	$d_{hkl}$ , нм
(002)	39	0,2473	25	0,2473
(100)	23	0,2307	28	0,2308
(101)	100	0,2091	100	0,2091
(102)	14	0,1687	13	0,1687
(103)	15	0,1341	12	0,1341
(110)	10	0,1332	10	0,1332
(004)	2	0,1236	2	0,1236

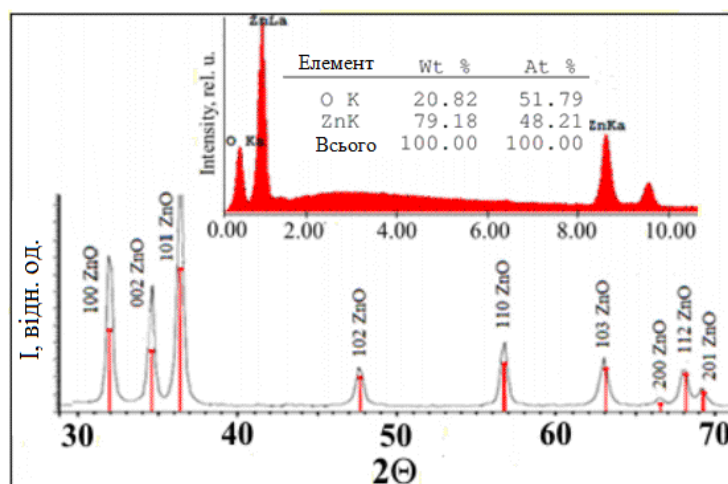


Рисунок 5.3 – Характерні рентгенівська дифрактограма і енергодисперсійний рентгенівський спектр від шарів ZnO

У цьому випадку такі умови окиснення дозволяли максимально зберегти вихідні структурно-морфологічні характеристики всіх наведених у роботі конденсатів цинку. При цьому розрахунки рентгенограми, поданої на рис. 5.3,

свідчать про наявність гексагональної ґратки, параметри якої збігаються з параметрами ґратки оксиду цинку ( $a = 0,3249$  нм,  $c = 0,5206$  нм). Наведені в табл. 5.2 міжплощинні відстані, розраховані на основі рентгенограми, зображеної на рис. 5.3, досить добре збігаються з табличними даними.

Таблиця 5.2.

**Міжплощинні відстані  $d_{hkl}$  та інтенсивності дифракційних максимумів ZnO, розраховані на підставі рентгенограм рис. 5.3, а також відповідні табличні дані**

Індекси hkl	Табличні дані		Експериментальні дані	
	Інтенсивність, %	$d_{hkl}$ , нм	Інтенсивність, %	$d_{hkl}$ , нм
(100)	58	0,2817	62	0,2818
(002)	44	0,2604	45	0,2604
(101)	100	0,2478	100	0,2478
(102)	23	0,1912	23	0,1912
(110)	32	0,1626	30	0,1627
(103)	28	0,1478	28	0,1478
(200)	4	0,1408	7	0,1409
(112)	24	0,1379	25	0,1379
(201)	11	0,1360	12	0,1360

Результати рентгенівських досліджень засвідчили, що найбільш ефективний режим окиснення відповідає температурі 623 К. У цьому разі повне перетворення цинку та ZnO відбувається без значних змін у морфології (рис. 5.1 б, г, д).

Вищезгаданий висновок підтверджується дослідженням поперечних перерізів, виконаними до та після окиснення шарів із морфологією типу «нейронна мережа» (рис.5.4).

У подальшому в наносистемах оксиду цинку, структура яких наведена на рис. 5.1 б, г, д, досліджували залежності опору від температури в діапазоні від 523 до 2 273 К.

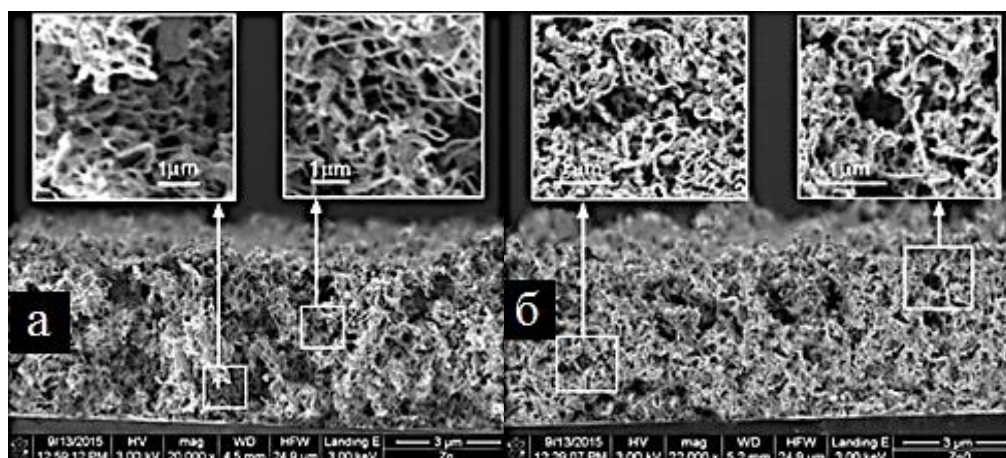


Рисунок 5.4 – Дослідження поперечних перерізів наносистем цинку та його оксидів, отриманих за технологічних умов першої зони

На рисунку 5.5 показаний графік у логарифмічному масштабі  $\ln R$  щодо зворотної абсолютної температури ( $1/T$ ) для трьох різних морфологій ZnO. Відомо, що опір  $R$  залежить від температури  $T$  відповідно до закону [155, 156]:

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_b T}\right), \quad (5.2)$$

де  $R_0$  – опір за високої температури;

$E_a$  – енергія активації;

$k_b$  – стала Больцмана.

Дослідження залежностей опору від температури проводили у вакуумі, а як матеріал для контактів використовували золото. При цьому встановлене монотонне зменшення опору  $R$  при збільшенні абсолютного значення температури  $T$  відповідає добре відомій поведінці напівпровідників [156, 157]. Значення енергії активації були розраховані для всіх трьох зразків шляхом

підстановки експериментально вимірних даних опору на рис 5.5, в рівняння 5.2. Відповідно до наносистем оксиду цинку, отриманих у трьох зонах, розраховані енергії активації  $E_a$  мають такі значення: 0,54, 0,45 і 0,37 еВ.

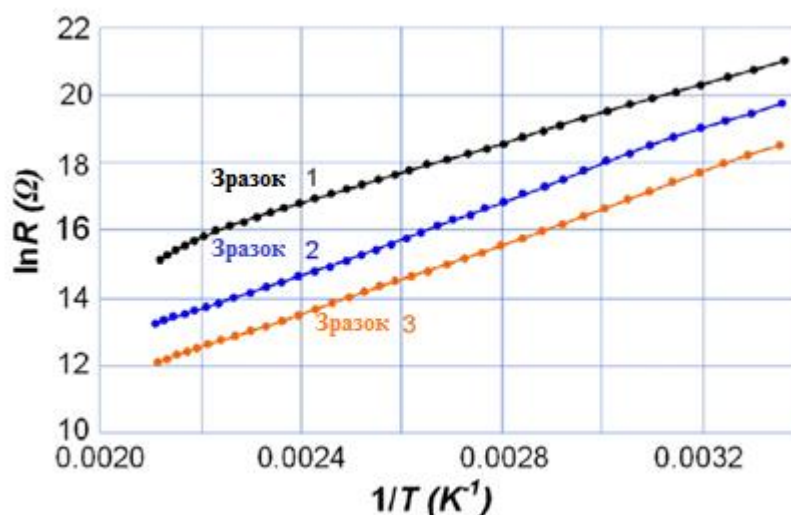


Рисунок 5.5 – Логарифмічна залежність питомого опору  $R$  від абсолютної температури ( $1/T$ ) наносистем  $ZnO$ , отриманих у трьох відповідних зонах змін технологічних параметрів

Найнижчу енергію активації має зразок із морфологією у вигляді нанодротів і найвищу – зразок із морфологією з'єднаних між собою наночастинок. Можна зробити висновок, що зниження розміру структурних елементів пористого шару приводять до зменшення енергії активації.

### 5.1. Дослідження наносистем $ZnO$ для потенційного використання як сенсорів водню

Процедура тестування газових сенсорів полягає в такому: спочатку в скляну камеру вводять газоподібний водень, що приводить до збільшення опору датчиків. Коли опір досягає рівня насичення, газ відкачується, а опір повертається до початкового значення. Ця поведінка була досліджена для різних концентрацій водневого газу.

Відомо, що принцип роботи газових сенсорів на основі ZnO визначається наявністю кисню в повітрі. Вакансії кисню, розміщені на поверхні ZnO, є електрично і хімічно активними. На вакансії молекула кисню утворює зв'язок з електроном, захопленим поблизу поверхні ZnO. Захоплений електрон більше не сприяє провідності матеріалу, внаслідок цього підвищується опір поверхні ZnO. У температурному інтервалі 423 – 673 К молекула кисню, що займає вакансію, утворює зв'язки з двома електронами. Для температур, менших ніж 423 К вона зв'язується лише одним електроном. Цей факт пояснює, чому датчики газу на основі ZnO зазвичай працюють за підвищених значень температури. Наявність газів, крім кисню, в повітряній атмосфері також може спричинити зміни в опорі ZnO. Це відбувається тому, що молекули інших газів конкурують із киснем на наявних поверхневих вакансіях.

Відповідь газового датчика була розрахована з використанням такого рівняння:

$$S = \left( \frac{R_q - R_a}{R_a} \right) \times 100\%, \quad (5.3)$$

де  $R_q$  – опір датчика ZnO за наявності газоподібного водню;

$R_a$  – опір датчика в сухому повітрі.

Сенсорні властивості наносистем оксиду цинку були досліджені за температур 423, 523 та 723 К. Найвищі сенсорні властивості спостерігалися за температури 523 К. За цієї температури резистивність наноструктур ZnO без наявності водню має такі відповідні значення, як  $R_{a1} = 9,1$  ГОм,  $R_{a2} = 7,4$  ГОм і  $R_{a3} = 2,0$  ГОм. Ці значення відповідають морфології конденсатів ZnO, отриманих у різних зонах параметрів. На рисунку 5.6 подані реакції сенсорів на концентрації водню 1 667, 2 500 і 3 000 ppm в повітрі для трьох морфологій ZnO, наведених на рис. 5.1 б, г, д.



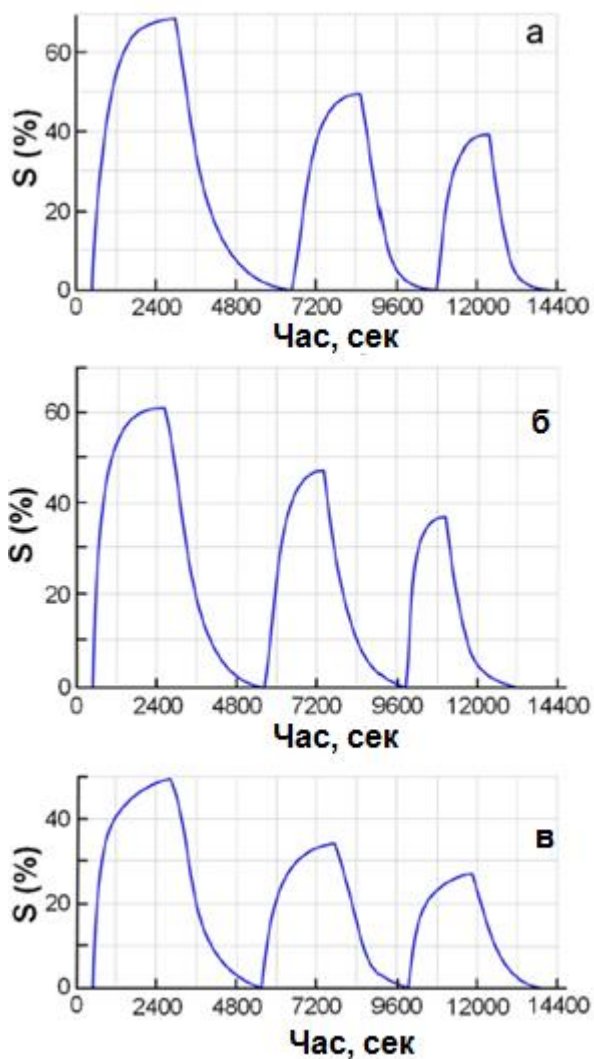


Рисунок 5.6 – Сенсорні властивості ZnO водневого сенсора для зразків із різними морфологіями та за концентрації водню в повітрі 1 667, 2 500 і 3 000 ppm: а – структури на рис. 5.1 б; б – структура на рис. 5.1 г; в – структура на рис. 5.1 д

На основі наведених на рис. 5.6 залежностей можна зробити висновок про те, що відгук отриманих наносистем збільшується з підвищенням концентрації водню. При цьому найвищі сенсорні характеристики мають наносистеми, що отримані при технологічних параметрах першої зони. Так, у цьому разі відгук за концентрації водню 3 000 ppm досягає майже 60 %. Цей результат є цілком закономірним оскільки ці наносистеми складаються з нанопроводів із діаметрами, зіставними з товщиною дебаєвського екранування. У цьому разі відношення поверхні нанониток до їх об'єму набуває в порівняно із іншими наносистемами найбільших значень. У той самий час відновлення зменшується при переході від зони 1 та 2 до технологічних параметрів

зони 3. Швидше за все, це викликано більш розвиненою пористістю шарів, утворених у перших двох зонах, та відповідно глибшим проникненням водню. Необхідно зазначити, що реакція сенсорів має такий самий порядок, як і результати, про які повідомляють інші автори [137, 138], для нелегованих пористих структур ZnO.

## **5.2. Вольт–амперні характеристики наносистем ZnO при дії на них ацетону ( $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3$ ), етанолу ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) та пропан-бутанової суміші ( $\text{C}_3\text{H}_8+\text{C}_4\text{H}_{10}$ )**

Аналізуючи розвиток технологій отримання сенсорів з підвищеною селективністю можна зробити висновок про те, що вирішити цю проблему можна шляхом підвищення обсягу різноманітної інформації, яка надходить від сенсора при дії на нього різних газових реагентів [160 – 165].

Як правило, підвищену чутливість і селективність мають сенсори, що складаються з 1-D елементів. У свою чергу об'єм сенсорної інформації визначається різноманітністю його структурно-морфологічних характеристик, елементним складом, а також способом вилучення інформації. Як показали проведені дослідження щодо підвищення обсягу інформації, і, відповідно, селективності, можна вирішити на підставі фрактально-перколяційних наносистем ZnO. Для подібних наносистем локальна товщина окремих наноноток, що з'єднуються в вузли, повинна бути менша дебаєвської довжини екранування (ДДЕ). Залежно від концентрації носіїв, ДДЕ за рахунок адсорбції кисню на поверхні ZnO, може змінюватися в межах від 8,3 до 50 нм [166 – 168].

У зв'язку з цим в ідеалізованому випадку або на межі протікання адсорбція кисню на локальні частини досить тонких ниток може перекрити протікання струму через всю наносистему. І навпаки, при появі відновлюючого газу виникають канали протікання струму, що істотно може підвищити провідність тривимірної системи. Тонкі діелектричні перемички, утворення яких відбувається при адсорбції кисню, визначають конденсаторні властивості наносистеми. Таким чином, наявність в

тривимірній сітці досить тонких елементів нанониток з ZnO еквівалентно складно з'єднаним між собою RC-ланцюгам, зарядоперенос в яких визначається балансом адсорбованого кисню і відновлюючого газу. Вивчення зарядопереносу в подібних фрактально-перколяційних системах, що нагадують нейронну мережу, становить значний інтерес для створення універсальних сенсорів.

Пористі наносистеми цинку були сконденсовані на підкладках з лабораторного скла з попередньо нанесеними плівковими контактами на основі ІТО шарів. В якості матеріалу прижимних контактів було використано золото.

Вивчення ВАХ проводилося в цифровому варіанті з залученням програмного забезпечення LabVIEW 2012.

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.

Вихідна морфологія неокисленої наносистеми Zn представлена на рис. 5.7 а.

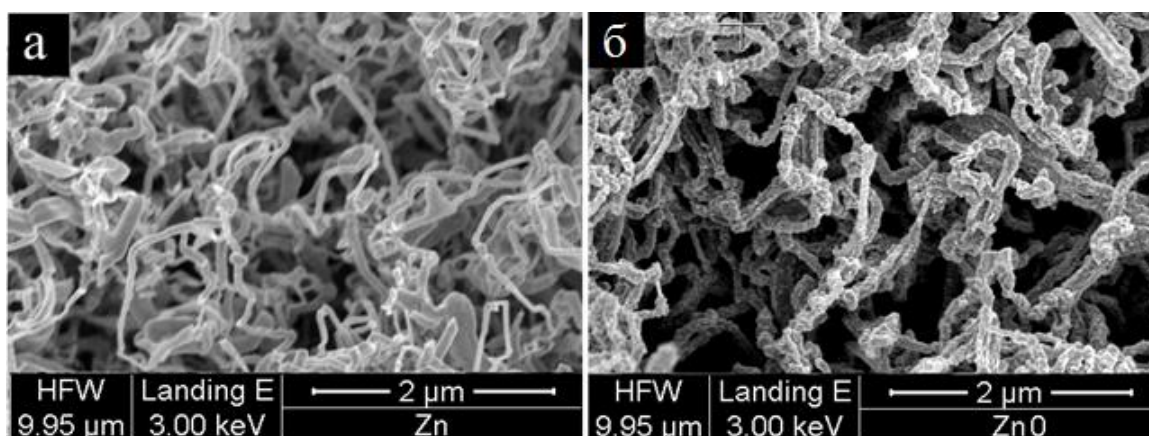


Рисунок 5.7 – Структурно-морфологічні характеристики конденсатів Zn (а), наносистем ZnO після окислення вихідних конденсатів цинку(б)

Прискорений початковий розігрів наносистем цинку в атмосфері повітря зі середньою швидкістю  $\sim 16 - 21$  град/с і подальше окислення отриманих наносистем цинку при температурі 623 K на протязі трьох годин приводить до формування

наносистем ZnO з незначними округлими наростами (див. рис. 5.7 б). При цьому морфологічні характеристики окислених зразків більшою мірою відповідали вихідній морфології неокисленого цинку (рис. 5.7 а, б), а загальна товщина наносистем складала величину  $\sim 5$  мкм.

Рентгено-фазові дослідження окислених конденсатів вказують на наявність гексагональної решітки, параметри якої добре відповідають параметрам гексагонального ZnO (рис. 5.8).

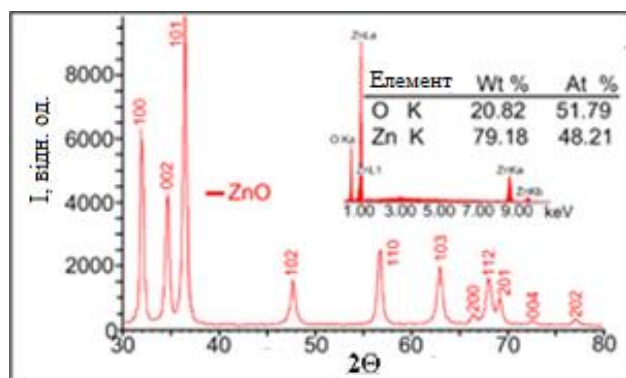


Рисунок 5.8 – Рентгенівська дифрактограма і енергодисперсійний рентгенівський спектр від зразків, структура яких представлена на рис. 5.7 б

Поряд з цим на основі енергодисперсійних рентгенівських спектрів нами встановлено, що елементний склад наносистем ZnO, близький до стехіометричного (див. вставку на рис. 5.8).

Результати дослідження ВАХ за умов атмосферного тиску та наявності в повітрі різних концентрацій парів спирту, ацетону або пропан-бутанової суміші вказують на суттєве підвищення струму по відношенню до струму в чистому повітрі (рис. 5.9).

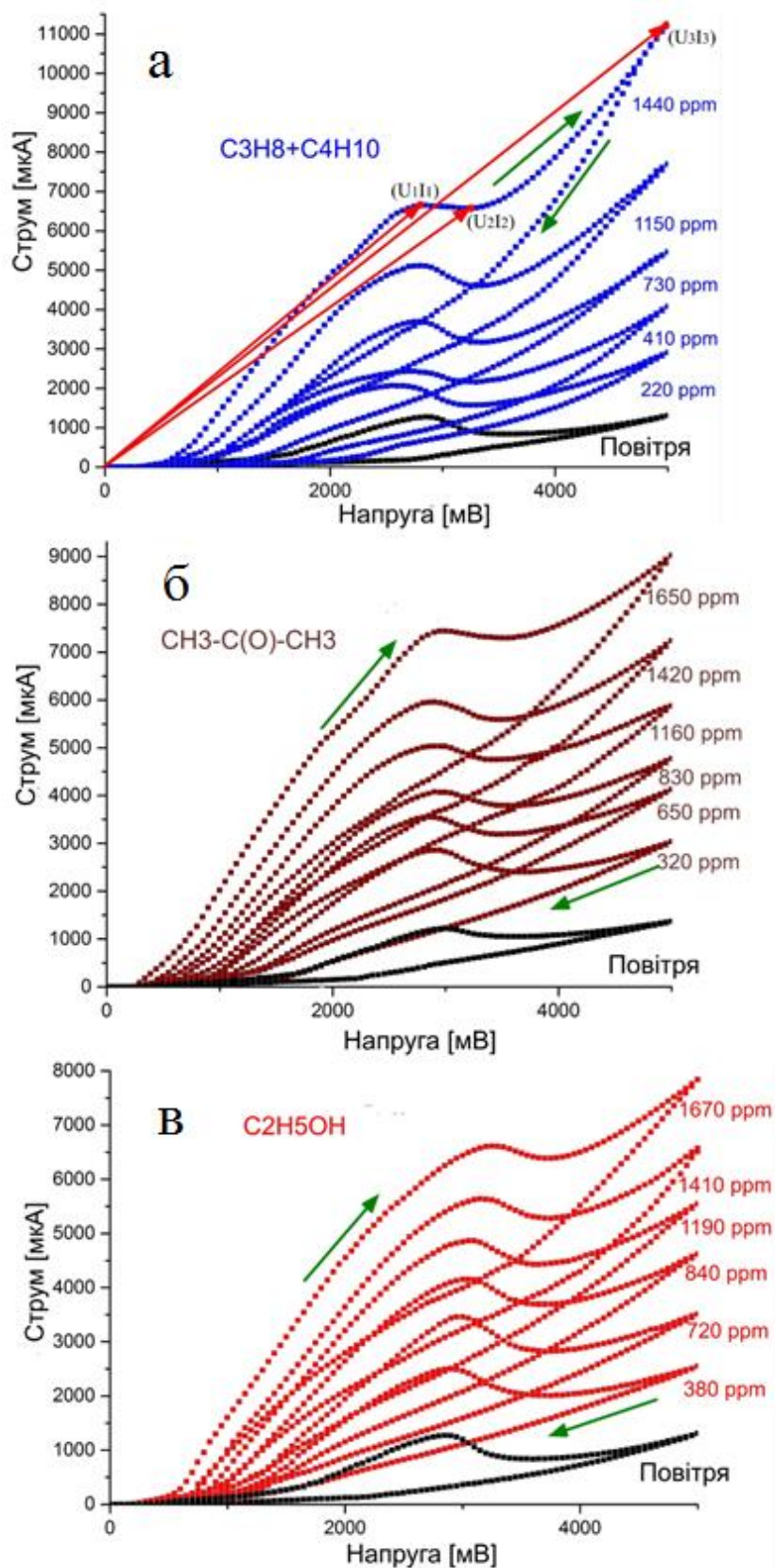


Рисунок 5.9 – ВАХ при атмосферному тиску та наявності в повітрі різних концентрацій пропан-бутанової суміші (а), парів ацетону (б) або спирту (в)

З наведених на рис. 5.9 ВАХ можна зробити наступні висновки:

1. В усіх випадках ВАХ мають значний гістерезис та характерні мінімуми і максимуми, координати яких відповідно позначені на рис. 5.9 ( $U_1I_1$ ), ( $U_2I_2$ ) та ( $U_3I_3$ );
2. При переході від пропан-бутанової суміші до парів спирту і далі до парів ацетону чутливість сенсора зменшується. При цьому також змінюються положення на ВАХ характерних мінімумів та максимумів.

В якості параметрів, що дозволяють розпізнавати той чи інший газ можна використовувати параметри  $X$  і  $Y$ , визначаються відповідно співвідношеннями:

$$X=(U_1+U_2+U_3)/10; Y=(I_1+I_2+I_3)/1000$$

Для різних реагентів та їх концентрацій на рис. 5.10 представлені залежності  $Y(X)$ , з яких можна зробити висновки про те, що система точок в координатах  $Y(X)$  для кожного відновлюючого газу не перекривається, тобто має свою область розташування, що є передумовою розпізнавання того чи іншого газового реагенту.

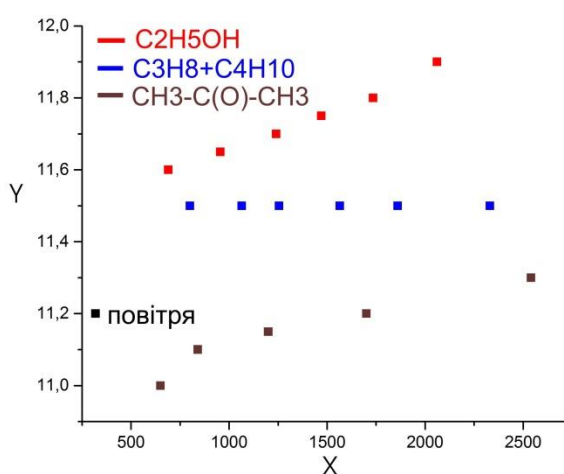


Рисунок 5.10 – Залежності  $Y(X)$  для різних реагентів і їх концентрацій

Таким чином при дії на сенсор різних реагентів змінюється характер ВАХ, що обумовлено відповідною зміною балансу поверхневих адсорбційно-десорбційних реакцій. В свою чергу зміщення балансу реакцій при взаємодії різних газів з різними поверхневими активними центрами визначатиме утворення різних конфігурацій кластерів, що беруть участь у процесі електропровідності при різних напругах.

## Висновки до розділу 5

1. У роботі запропонована двоступенева технологія формування пористого оксиду цинку. На першому етапі були синтезовані пористі наноструктури Zn з різною морфологією з використанням самоорганізації критично малих пересичень у НСПК. Процес самоорганізації малих пересичень дозволяв використовувати три зони зміни  $P_w$  і  $P_{Ar}$ , в межах яких були отримані пористі конденсати Zn з високою відтворюваністю їх структурно-морфологічних характеристик. В умовах дуже малих пересичень, реалізованих у першій зоні технологічних параметрів, відбувається формування систем нанодротів, отриманих за  $P_{Ar} = 12$  Па і  $P_w = 29$  Вт. При переході до технологічних параметрів другої зони ( $P_{Ar} = 10$  Па і  $P_w = 20$  Вт) відбувається підвищення пересичення, внаслідок цього спостерігається потовщення нанониток Zn. Порівняно підвищене пересичення третьої зони відповідає утворенню об'ємних огранованих кристалів, такі структури формуються за  $P_{Ar} = 12$  Па і  $P_w = 10$  Вт.

2. На другому етапі пористі шари Zn окиснювалися в середовищі кисню. Методологія окиснення Zn була розроблена з метою створення датчика водню. Ця методика дозволяє формувати пористі шари ZnO з відносно малими змінами вихідної морфології. Процес окиснення був досліджений залежно від температури і часу окиснення. Поряд із цим вивчення елементного складу окиснених зразків цинку засвідчує, що при збільшенні часу й температури окиснення відповідно в межах від 1,5 до 3 год і від 473 до 673 К спостерігається закономірне підвищення концентрації кисню приблизно від 23 до 52 ат. %.

3. Були досліджені властивості різних за морфологією наносистем ZnO щодо водню. Установлений відгук сенсорів становить більше ніж 50 % при концентрації водню 3 000 ppm, і температури 523 К. При цьому відгук залежить від морфології і має максимальне значення для структури та нагадує нейронну мережу.

4. На основі досліджень характеру ВАХ в фрактально-перколяційних наносистемах ZnO показана принципова можливість розпізнавання таких реагентів, як ацетон, метил та метан-бутанова суміш. Зроблено припущення про те, що характер ВАХ залежний від змін поверхневих адсорбційно-десорбційних реакцій при дії різних реагентів, які в свою чергу призводять до формування різних за конфігурацією кластерів, що забезпечують зарядоперенос.



## РОЗДІЛ 6

### ФОРМУВАННЯ НАНОСИСТЕМ МЕТАЛІВ ЗА ДОПОМОГОЮ МЕМБРАН $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 6.1. Формування системи наноострівців нікелю поблизу термодинамічної рівноваги за допомогою мембран $\text{Al}_2\text{O}_3$

У цьому розділі запропоновано принципово новий технологічний підхід до процесу отримання впорядкованих наносистем Ni та Zn за допомогою мембран АОА. Цей підхід базується на іонному розпиленні з використанням незбалансованих магнетронів, що дозволяє формувати стаціонарні гранично малі потоки. Зазначені особливості є передумовою для створення наносистем поблизу термодинамічної рівноваги. Процес конденсації всередині пор мембран АОА реалізується за допомогою використання пристрою на основі магнетронного розпилювача та системи трубок, який ми розробили, що дозволяє формувати вузькоспрямований потік розпилених атомів усередину пор мембрани [100]. Розглянемо цей процес більш детально. Для отримання конденсатів усередині пор та відповідного формування системи впорядкованих наноострівців зазвичай використовують електролітичне осадження або термічне випаровування речовини й подальшу конденсацію у вакуумі. До недоліків цих двох технологічних підходів необхідно віднести неуніверсальність їх щодо отримання острівців широкого спектра речовин, а також слабку структурну досконалість острівцевих систем. Також при термічному випаровуванні енергія випаруваних атомів має значення  $\sim 0,1$  еВ [169], що унеможлиблює конденсацію слабколеткої речовини за умов, наближених до термодинамічної рівноваги, і відповідно виключає конденсацію речовини переважно всередині пор. Крім того, електролітичне осадження не є екологічно чистим методом, а вибір підкладок обмежується електропровідними матеріалами.

На відміну від раніше використовуваних технологій запропоновано найбільш універсальний підхід переведення речовини в пароподібний стан, тобто іонне розпилення з використанням незбалансованих магнетронів. Такий технологічний

підхід також дозволяє формувати стаціонарні гранично малі потоки, що є передумовою для створення наносистем поблизу термодинамічної рівноваги.

Як критерій малого пересичення може бути використане мале значення різниці хімічних потенціалів частинок у несконденсованому і сконденсованому станах, яка поблизу термодинамічної рівноваги визначається співвідношенням (2.1) [111].

Необхідно зазначити, що другий доданок у співвідношенні (2.1) завдяки підвищеній температурі плазми має від'ємний знак, що наближає систему плазма – конденсат до термодинамічної рівноваги.

Для кращого розуміння процесів конденсації при використанні плазми скористаємося діаграмою станів системи пар – конденсат (рис. 6.1).

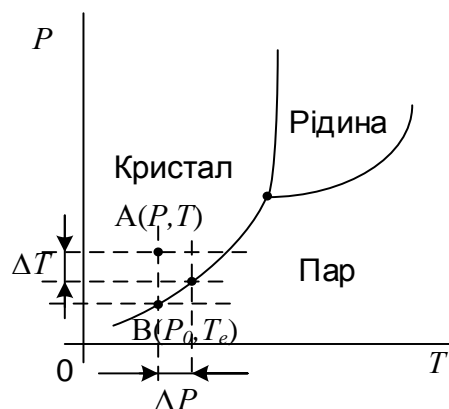


Рисунок 6.1 – Діаграма станів системи пара – конденсат

Насамперед, необхідно відзначити, що температура плазми при використанні незбалансованого магнетронного розпилувача може досягати 2 200 К. За такої температури атоми, що мають надлишкову енергію переходять у сконденсований стан поетапно. Так на початку процесу конденсації атоми адсорбуються на ростовій поверхні і частково втрачають свою енергію. Зазвичай коефіцієнт термічної акомодатії адатомів у цьому разі значно менші від одиниці. У зв'язку з цим більшість з адатомів повторно переходить у стан пари і лише окремим з адсорбованих атомів вдається передати надлишкову енергію в оточуюче середовище та перейти в сконденсований стан. На момент такого переходу різниця температури

в стані пари і сконденсованому стані  $\Delta T$  набуває малих значень, які, як впливає з діаграми станів, відповідають малим значенням  $\Delta P$ .

Особливості конденсації речовини та процесів масоперенесення поблизу ростової поверхні і математична модель, що їм відповідає, раніше розглянуті в роботах [80, 107, 171]. Для летких речовин, що мають малі значення  $E_d$  і відповідно великі рівноважні тиски парів  $P_e$ , отримання критично малих пересичень істотно спрощується. Оскільки нікель має малу леткість і внаслідок цього – малі рівноважні тиски парів, це приводить до складності формування низьковимірних систем. Відомо, що за температури конденсації  $T_c \sim 1\ 003\ \text{K}$  сконденсувати нікель у близьких до рівноважних умовах можна осадженням парів за їх тиску  $10^{-7}\ \text{Па}$ . Через те, що отримати настільки слабкі стаціонарні потоки осаджуваної речовини надзвичайно складно необхідно стимулювати повторне випаровування адатомів. Для цього потрібно залучити додаткові чинники впливу на поверхню нарощування. У зв'язку з цим ми використали незбалансований магнетронний розпилювач нікелю, що дозволило впливати частинками плазми безпосередньо на адсорбовані атоми. Крім того, на поверхню росту впливає потік вторинних електронів, що приводить до її додаткового розігрівання приблизно на 30 – 50 %. Необхідно також брати до уваги, що атоми нікелю на момент конденсації мають підвищені енергії [99].

Більш значне підвищення температури ростової поверхні обмежується тепловим випромінюванням із підкладки згідно із законом Стефана – Больцмана, теплопровідністю в область більш низьких температур підкладкотримача та іншими факторами. Як зазначалося раніше в підрозділі 2.2, взаємодію частинок плазми з адатомами і підвищену енергію конденсованих атомів можна врахувати зниженням енергії десорбції до ефективного значення [80, 98].

Оскільки осаджуваний потік речовини пропорційний концентрації осаджуваних атомів ( $J_c \sim n$ ), знизити пересичення до критичного значення в системі плазма – конденсат можна підвищенням температури конденсації, зниженням  $J_c$  або  $n$ , а також зниженням до ефективного значення енергії десорбції.

Ураховуючи вищевикладене, у цій частині роботи поставлена мета вдосконалення способу отримання впорядкованих наносистем Ni на поверхні

діелектричних або електропровідних підкладок шляхом розпилення речовини магнетроном із подальшими формуванням та конденсацією спрямованих слабопересичених парових потоків усередині впорядкованої системи пор АОА, а також дослідження закономірностей їх подальшого росту та умов гранично малих пересичень конденсуючої пари.

Для вивчення механізмів структуроутворення впорядкованої системи острівців нікелю залежно від діаметра пор анодно-окисненого алюмінію використали мембрани, діаметр отворів яких становив 55-100 нм. Конденсація відбувалася з використанням пристрою, зображеного на рис. 2.8.

Під час конденсації нікелю на підкладці за умов проходження парів через систему нанопор АОА і трубок були використані високі температури нагрівача, що становили  $\sim 753 - 793$  К. При цьому був використаний тиск робочого газу 1,5 Па, а потужність розряду магнетронного розпилювача змінювали в межах від 0,45 до 0,7 Вт. Подібні екстремальні умови осадження стали можливими завдяки очищенню робочого газу (аргону) за допомогою методики [99] до рівня, за якого сумарний парціальний тиск хімічно активних залишкових газів становив  $7 \cdot 10^{-8}$  Па. Час осадження змінювався від 2 до 5 годин.

Аналіз зображення мембран та отриманої з їх допомогою відповідної структури впорядкованих наносистем нікелю (рис. 6.2) дозволив виявити, що збільшення часу осадження від двох до п'яти годин, температури нагрівача від 753 до 793 К та потужності розряду магнетронного розпилювача від 0,45 до 0,7 Вт приводить до формування системи наноострівців нікелю, які, у свою чергу, складаються із слабозв'язаних один з одним нанокластерів розмірами 10 – 15 нм (рис. 6.2 г, г).

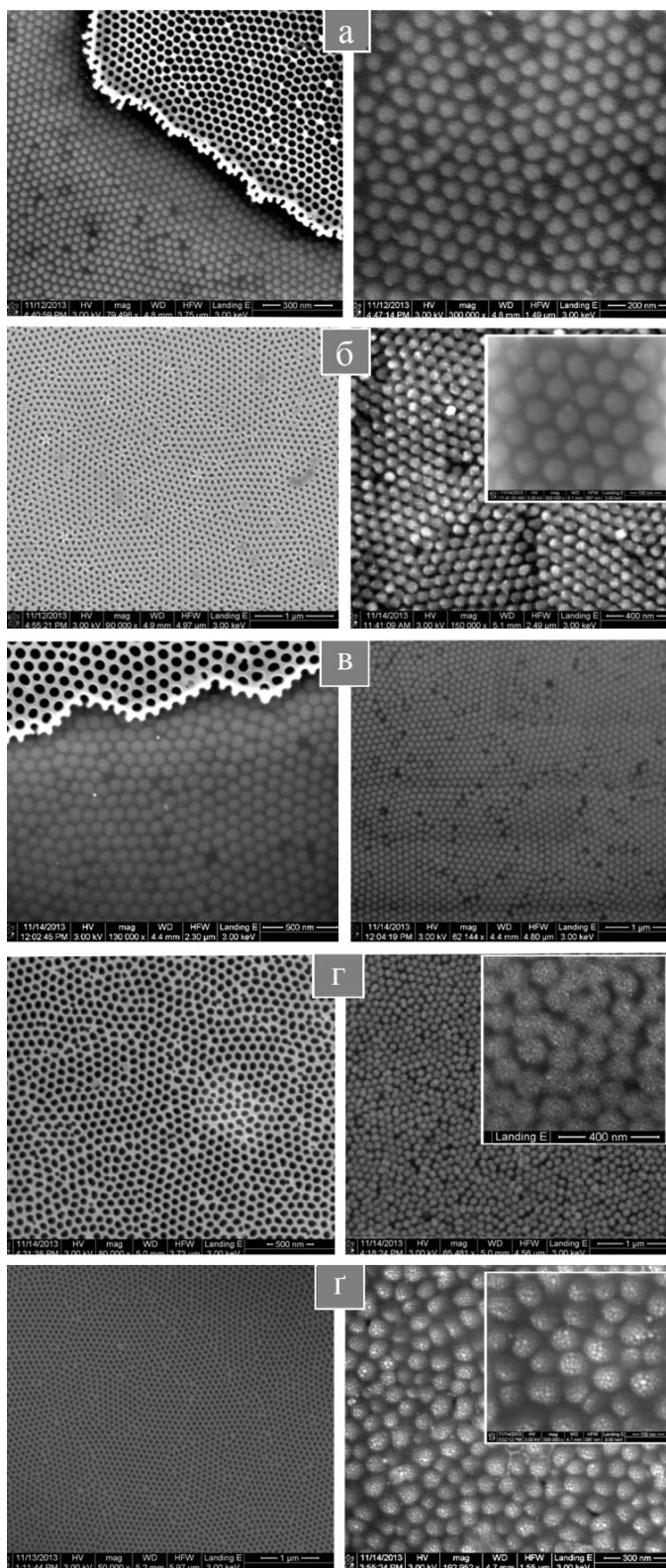


Рисунок 6.2 – Структура мембран до та після конденсації нікелю з різними діаметрами пор (а – 50 нм; б – 70 нм; в, г, г – 95 нм) і відповідна система впорядкованих наноострівців нікелю, отриманих за дві (а, б, в, г) і п'ять (г) годин за різних температур нагрівача (а, б, в –  $T = 753$  К; г, г –  $T = 793$  К) та потужностей розряду (а, б, в –  $P_w = 0,34$  Вт; г –  $P_w = 0,45$  Вт; г –  $P_w = 0,7$  Вт)

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

Це, у свою чергу, унеможливорює перебудову поверхні кластерів при їх коалесценції [80, 109]. У подальшому формування нових субкритичних зародків відбувається на активних центрах, більшість з яких розміщені в областях з'єднання попередніх кластерів [109]. Циклічність викладених вище процесів і відповідає за створення тривимірної системи кластерів. Також потрібно звернути увагу на те, що в дослідженому інтервалі діаметрів пор не формується конденсат безпосередньо на поверхні мембран, що підтверджує селективну конденсацію нікелю всередині пор. Як зазначалося раніше, така вибіркова конденсація можлива за умов гранично малих пересичень конденсуючої пари або якщо пересичення на поверхні мембрани нижче від нуля, а на поверхні підкладки має додатне значення.

Додаткова інформація про структурно-морфологічні властивості низькорозмірних систем нікелю була отримана за допомогою високороздільних режимів роботи атомно-силового мікроскопа (АСМ).

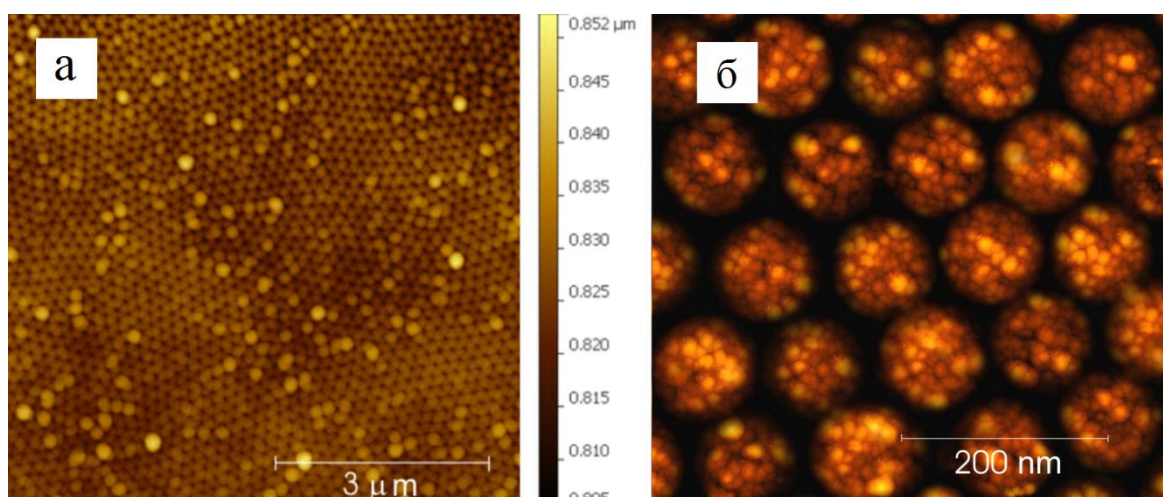


Рисунок 6.3 – АСМ-зображення поверхні мембрани (а) та структури острівців нікелю (б). РЕМ-зображення цієї структури наведено на рис. 6.2 г

На рисунку 6.3 наведено зображення мембрани, а також системи острівців нікелю, що складаються з нанокластерів. При використанні високої роздільної здатності АСМ була встановлена більш детальна структура острівців нікелю, сформованих за 5 годин за температури нагрівача 793 К та потужності розряду 0,7 Вт (рис. 6.3 б). Так, острівці дійсно складаються з нанокластерів, розмір яких змінюється в межах від 5 до 22 нм.

Дослідження локального елементного складу острівцевих систем нікелю проводили за допомогою рентгенівського енергодисперсійного аналізу безпосередньо в РЕМ. Було встановлено, що кількість кисню в острівцевих системах нікелю, наведених на рис. 6.3 б, а також наявність кремнію зменшуються при збільшенні напруги прискорення електронів (рис. 6.4 а і б).

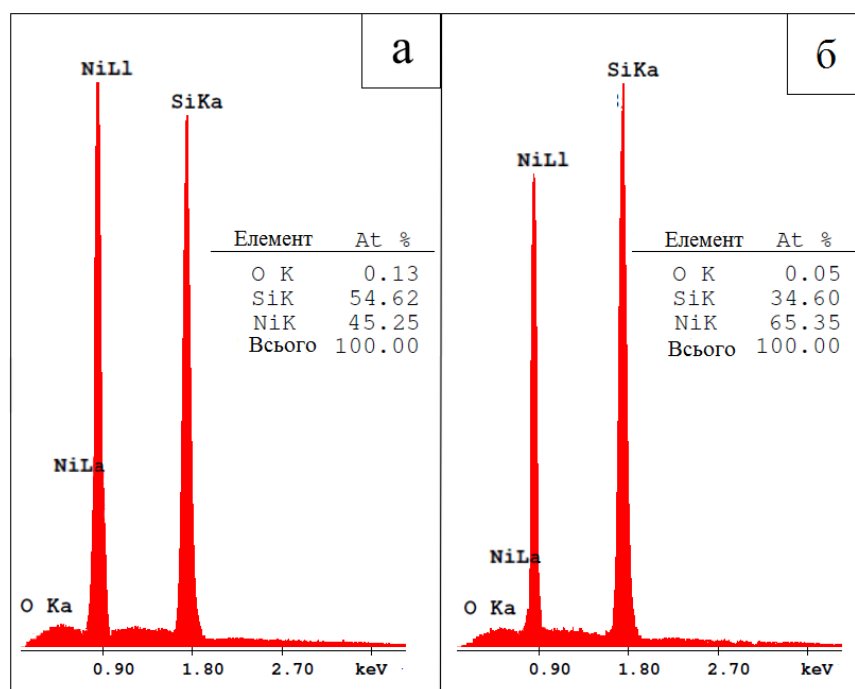


Рисунок 6.4 – Спектри характеристичного рентгенівського випромінювання, отримані під час локального аналізу острівців нікелю за різних значень прискорювальної напруги (а – 15 кВ; б – 10 кВ). Структура відповідних острівців наведена на рис. 6.2 б

Очевидно, це пояснюється відповідним зменшенням глибини аналізу зразків за умов, що переважна частина зафіксованого кисню міститься безпосередньо на поверхні підкладки. Також встановлено, що кількість кисню в острівцях, поданих на рис. 6.2 а, б і в, перебувала на рівні 0,03 – 0,20 ат. %. В окремих випадках встановлена наявність незначної кількості алюмінію, обумовленої залишками фрагментів мембран.

## **6.2. Структурування наносистем цинку при використанні мембран $\text{Al}_2\text{O}_3$**

У цьому розділі наведено результати отримання наносистем Zn при конденсації слабopersичених парів на систему мембрана анодно-окисненого алюмінію – підкладка (Si). Як і в попередньому випадку, для ефективного проникнення пари Zn вглиб пор АОА паралельно стінкам пор формувався спрямований паровий потік, а температура зовнішньої поверхні мембрани була вищою від температури підкладки. Слабкі парові потоки отримані при магнетронному розпиленні Zn у високочистому інертному середовищі. При цьому визначені оптимальні умови формування наносистем Zn у вигляді масиву впорядкованих острівців на поверхні підкладки і пов'язаних між собою нанониток на поверхні мембрани.

Для реалізації шаблонного методу із застосуванням мембран АОА зазвичай використовують електролітичне осадження [8, 11]. Необхідною умовою для реалізації електролітичного осадження є достатня для цього електропровідність підкладок. Отже, застосований спектр підкладок має певні обмеження. На відміну від електролітичного осадження для формування впорядкованих масивів наноострівців Zn запропонований більш універсальний метод конденсації речовини поблизу термодинамічної рівноваги на систему мембрана АОА – підкладка. При цьому провідність підкладок не має значення, а для ефективного формування наносистем шаблонним методом на поверхні підкладки створювався вузькоспрямований паровий потік углуб пор, а також підтримувалося більш



високим пересичення парів над поверхнею підкладки порівняно з пересиченням над зовнішньою поверхнею мембрани. Такий підхід дозволяє формувати наносистеми на будь-яких підкладках [103].

Деякі особливості самоорганізації низькорозмірних систем при конденсації слабопересиченої пари ми розглянули в [95]. У зв'язку з цим певний інтерес становлять характерні особливості формування наносистем Zn безпосередньо на зовнішній поверхні мембрани АОА за умови гранично слабких пересичень осаджуваної пари. Вибір Zn як об'єкта дослідження обумовлений тим, що після відносно простої методики окиснення можна отримати наносистеми ZnO, які мають широкий спектр застосувань.

Таким чином, основна мета цієї частини роботи полягає у вивченні механізмів структуроутворення наносистем Zn на поверхні підкладки із Si і на зовнішній поверхні мембран АОА при конденсації слабопересиченої пари на систему мембрана (АОА) – підкладка (Si), а також за умови нижчих температур поверхні підкладки порівняно із зовнішньою поверхнею мембрани.

Конденсація речовини за умов, близьких до термодинамічної рівноваги, можлива при незначному перевищенні поточного тиску осаджуваних парів над рівноважним тиском. Оскільки рівноважний тиск повинен бути близьким до тиску осаджуваних парів цинку, необхідно підтримувати відносно високі температури поверхні росту  $T_c$  та слабкі осаджувані парові потоки цинку. Необхідно зазначити, що на відміну від переважної більшості металів рівноважний тиск парів цинку навіть за досить помірних температур (683 К) досягає 1,3 Па. Цей факт, як зазначалося в розділі 1.3, дозволяє легко формувати різні за морфологією наносистеми шляхом переходу парів у сконденсований стан. При цьому навіть незначний перепад температур на різних ділянках ростової поверхні може визначити істотну відмінність швидкості нарощування конденсату, що є основою запропонованого технологічного підходу.

Очевидно малі значення тисків осаджуваних парів  $P$  можна забезпечити формуванням гранично слабких стаціонарних осаджуваних потоків. У свою чергу, малі швидкості осадження підвищують ймовірність утворення конденсатів, що

мають домішкові фази, це у свою чергу, може впливати на процес структуроутворення наносистем. Із цих причин, як і в попередніх випадках, для отримання бездомішкових конденсатів Zn ми скористалися вакуумною камерою, забезпеченою трьома незбалансованими магнетронними розпилювачами. Два з яких застосовували для очищення робочого газу (Ar) від хімічно активних газів за допомогою розпилення титану [8]. При цьому проводили непроточне напускання Ar, а після його очищення парціальний тиск усіх залишкових хімічно активних газів становив  $8 \cdot 10^{-8}$  Па [8]. Третій магнетронний розпилювач відокремлювався від двох інших системою екранів і використовувався для отримання конденсатів Zn. Пристрій для отримання наносистем цинку розглянуто в підрозділі 2.3.

Відомо, що розподіл за напрямками швидкостей розпилених магнетроном атомів зазвичай має косинусоїдальний характер [7]. З огляду на відносно велику площу зони розпилення мішені можна говорити про те, що атоми при наближенні до пор АОА мають широкий спектр напрямків. Це, у свою чергу, може викликати заростання вхідних отворів пор АОА осаджуваною речовиною, що в подальшому перешкоджатиме формуванню впорядкованих наносистем на підкладках за принципом шаблонного методу. Для вирішення цієї проблеми використовували розроблений пристрій [100], що дозволяє формувати вузькоспрямований потік розпилених магнетроном атомів. Для вивчення морфології конденсатів Zn і геометричних характеристик мембран АОА використовували растровий електронний мікроскоп FEI NanoSEM 230.

На рисунку 6.5 наведено зображення мембран АОА до (а) та після (б) його оброблення за допомогою спеціальної програми. Це дозволило більш наглядно подати ступінь однорідності мембран.

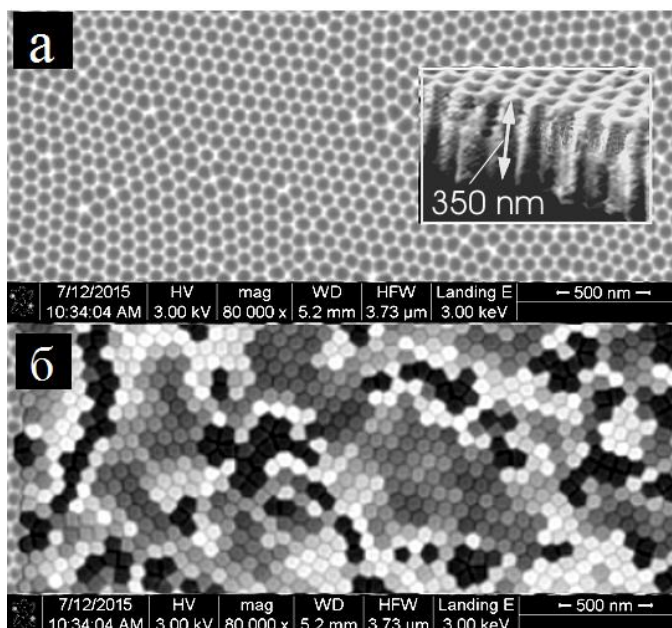


Рисунок 6.5 – Зображення пор анодно-окисненого алюмінію у вигляді мембрани до (а) та після (б) оброблення зображення за допомогою спеціальної програми

Так, добре бачимо, що мембрана складається з областей, у межах яких виконується суворий порядок щодо розміщення пор. При цьому на межах цих областей симетрія щодо розміщення пор порушується. Області зображення з однаковими кольорами відповідають типу пор, ряди яких орієнтовані в одному напрямку (рис. 6.5 б).

Залежно від технологічних параметрів приготування, діаметр отворів в мембранах становив величину  $\sim 55 - 95$  нм, а їх товщина варіювалася в межах від 350 до 400 нм.

Насамперед розрахунки на підставі методики [7] показали, що за тиску робочого газу  $P_{Ar} < 2,2$  Па, довжина вільного пробігу розпорошених атомів Zn перевищує відстань мішень – підкладка ( $\sim 90$  мм). Оскільки при  $P_{Ar} < 0,8$  Па стаціонарність роботи магнетронних розпилювачів знижується, ефективне формування вузькоспрямованого розпиленого потоку Zn всередину пор АОА буде спостерігатися за  $P_{Ar} \sim 0,8 - 2,2$  Па.

Друге не менш важливе завдання полягало у визначенні температури конденсації й потужності розряду магнетронного розпилувача цинку  $P_w$ , за яких, в основному формуються наносистеми Zn на підкладці із Si, а не на зовнішній поверхні мембрани.

Необхідно зазначити, що чітке визначення температур  $T_1$  і  $T_2$  (рис. 2.8) є досить складним завданням. У зв'язку з цим ми за допомогою термопари визначали температуру  $T_c$  у зазорі між системою трубок 5 і мембраною 8, яка приблизно відповідала температурі  $T_1$ . При цьому встановлено, що зміна  $T_c$  від 308 до 423 К приводить до зміни температури радіатора охолодження 9 в межах від 303 до 338 К.

Розглянемо закономірність структуроутворення впорядкованих наносистем Zn за різних значень  $T_c$ , а також за  $P_{Ar} \sim 1,5$  Па і потужності розряду магнетронного розпилувача 12 Вт. На основі досліджень структурно-морфологічних характеристик отриманих наносистем цинку ми встановили, що за відносно низьких значень  $T_c$  (308 – 343 К) на підкладці із Si формується впорядкована система острівців Zn (рис. 6.6 а). Поряд із цим, як показали РЕМ-дослідження, на зовнішній поверхні мембран за  $T_c \sim 308 - 343$  К також спостерігається утворення пористої структури Zn (рис. 6.6 б). Необхідно відзначити, що перші ознаки формування пористих систем на поверхні мембрани спостерігаються після закінчення часу конденсації  $t_c \sim 0,4 - 0,6$  години. За відносно високих значень  $T_c$  (423 К) і часу осадження  $\sim 0,6$  години росту пористих утворень на поверхні мембрани не спостерігається (рис. 6.6 в). При цьому ми встановили, що за  $T_c \sim 423$  К можна отримати конденсати виключно всередині пор навіть за часу осадження 0,9 години (рис. 6.6 г). Однак у цьому разі пори заповнені конденсатом Zn з різним ступенем, а за більш тривалої конденсації ( $t_c \sim 1,6$  години) на поверхні мембран формуються пористі структури у вигляді тривимірних мереж із нанониток (рис. 6.6 г).

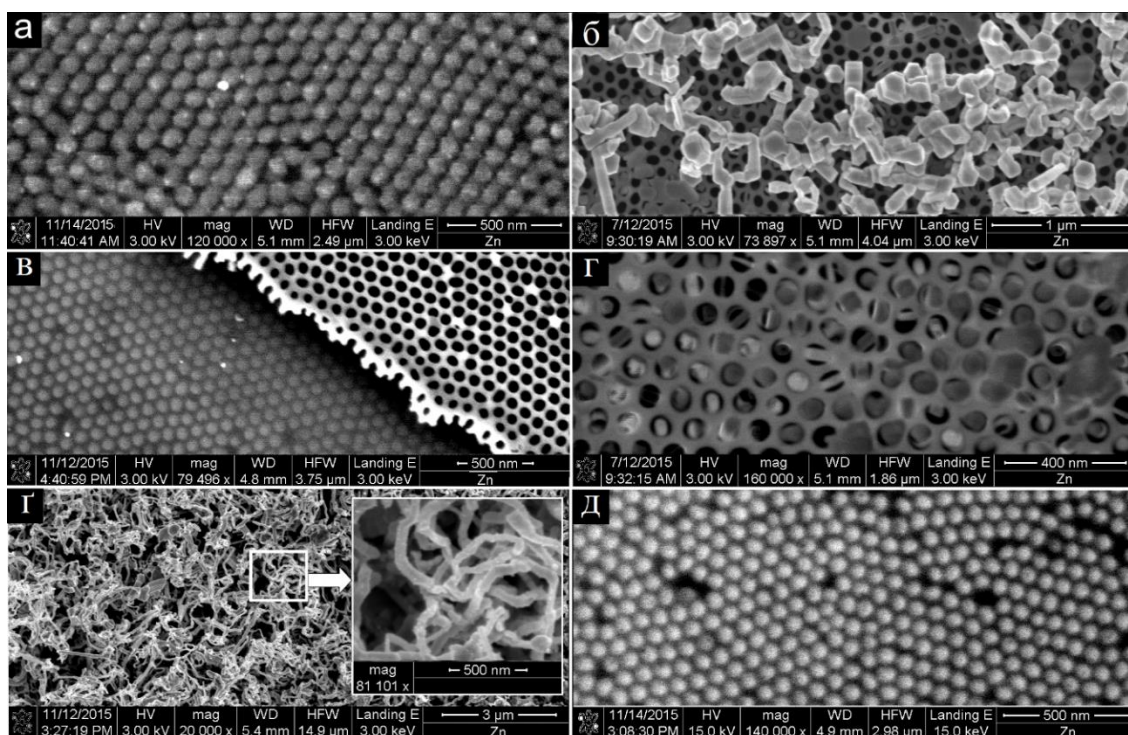


Рисунок 6.6 – Структура наносистем Zn, сформованих на поверхні підкладки із Si або всередині пор мембрани (а, в, г, д), а також на поверхні мембрани АОА (б, г) (а –  $T_c \sim 308 - 343$  К,  $t_c \sim 0,4 - 0,6$  год.; б –  $T_c \sim 308 - 343$  К,  $t_c \sim 0,4 - 0,6$  год.; в –  $T_c = 423$  К,  $t_c = 0,6$  год.; г –  $T_c = 423$  К,  $t_c = 0,9$  год.; д –  $T_c \sim 308 - 343$  К,  $t_c \sim 0,4 - 0,6$  год.)

## Висновки до розділу 6

1. На відміну від раніше використаних технологій запропоновано найбільш універсальний підхід переведення речовини в пароподібний стан, тобто іонне розпилення з використанням незбалансованих магнетронів. Такий технологічний підхід також дозволяє формувати стаціонарні гранично малі потоки, що є передумовою для створення наносистем поблизу термодинамічної рівноваги.

2. Керування процесом конденсації всередині пор мембран реалізується за допомогою використання розробленого пристрою на основі магнетронного розпилювача та системи трубок, що дозволяє формувати вузькоспрямований потік розпилених атомів усередину пор мембрани.

3. Для підвищення структурної досконалості конденсатів та зменшення можливості їх формування безпосередньо на поверхні мембрани запропоновано проводити конденсацію речовини за наднизьких пересичень. Для цього використовують систему плазма – конденсат, наднизькі стаціонарні осаджувані потоки та градієнт температур у напрямку товщини мембрани.

4. Установлено, що збільшення часу осадження від двох до п'яти годин, температури нагрівача – від 753 до 793 К і потужності розряду магнетронного розпилювача – від 0,45 до 0,7 Вт призводить до формування системи наноострівців нікелю, які, в свою чергу, складаються із слабозв'язаних один з одним нанокластерів розмірами 10 – 15 нм.

5. У дослідженому інтервалі діаметрів пор (50, 70, 95 нм) не відбувається формування конденсату безпосередньо на поверхні мембран, що підтверджує селективну конденсацію нікелю всередині пор.

6. Не встановлено відмінності механізмів структуроутворення наносистем Zn при використанні мембран із відносно великими (0,9 нм) і малими (0,55 нм) діаметрами отворів та інших однакових технологічних умов. Таким чином, пропонується універсальний технологічний підхід формування впорядкованих масивів наноострівців і з'єднаних між собою нанониток Zn при використанні близькорівноважної конденсації пари на систему мембрана (АОА) – підкладка (Si).

## 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 у вигляді аніонних вакансій Cl<sup>-</sup>, сформованих при опроміненні кристала KCl частинками плазми. Подальше вторинне зародкоутворення в основному відбувається на межі поділу первинні кластери – підкладка або на структурних дефектах скупчень первинних кластерів. Локалізація активних центрів поблизу скупчень первинних кластерів при дуже малих пересиченнях за таких технологічних умов:  $T_c = 693$  К,  $P_w = 5.4$  Вт і  $P_{Ar} = 16$  Па, приводить до утворення сіткових структур і фрактальних фрагментів, що 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 умови малих пересичень за  $T_c = 693$  К,  $P_w = 5.4$  Вт,  $P_{Ar} = 5$  Па,  $t_c = 8$  год приводить до самоорганізації слабоз'язаних один з одним ниткоподібних кристалів Sr, орієнтованих перпендикулярно до поверхні підкладки. Результати рентгенівського дифракційного аналізу підтверджують припущення про те, що самоорганізація однакових габітусів верхньої частини кристалів є наслідком максимально можливих енергій хімічних зв'язків атомів, що знаходяться на площинах (111) або (100).

3. Установлено, що реалізація наднизьких пересичень у системі пари  $\text{CuCl}_2$  – 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 Си до ефективного значення за рахунок зворотних хімічних реакцій. На основі кількості та геометричних характеристик кулеподібних кластерів було встановлено, що  $F(t)$  змінювалася в межах від 1 до 0,45, а при  $k_l \approx 0,15$  параметр  $J_d \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$ . Розрахунки пересичення підтверджують характерне зниження з часом осадження дві години відносного пересичення приблизно від 0,03 до 0,015.

5. Установлена подібність між механізмами структуроутворення конденсатів Си за умов наднизьких пересичень осаджуваних парів та використання систем плазма – конденсат і хімічно активне середовище – конденсат, що виражається у формуванні за допомогою зазначених технологій моношару кулястих кристалів приблизно однакового розміру. 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 знайдена кореляція між сенсорними властивостями по відношенню до водню зазначених наносистем, та їх структурно – морфологічними характеристиками. Встановлений відгук сенсорів більш ніж 50% при концентрації водню 3000 ppm, і при температурі 523 К. При цьому відгук залежить від морфології і має максимальне значення для структури і нагадує нейронну мережу. Також, на основі досліджень вольт-амперних характеристик в 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 наночастинок із використанням шаблонів на основі наномембран АОА, а також пристрою, що формує вузькоспрямований потік розпилених магнетроном атомів усередину пор шаблону.



**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Lei Y. Highly ordered nanostructures with tunable size, shape and properties: A new way to surface nano-patterning using ultra-thin alumina masks / Y. Lei, W. Cai, G. Wilde // *Progress in Materials Science*. – 2007. – № 52. – P. 465 – 539.
2. Matsui S. Focused ion beam applications to solid state devices./ S. Matsui, Y. Ochiai // *Nanotechnology*. – 1996. – V. 7. – P. 247–258.
3. Chu W. Replication of 50-nm-linewidth device patterns using proximity X-ray-lithography at large gaps / W. Chu, H. I. Smith, M. L. Schattenburg. // *Applied Physics Letters*. – 1991. – V. 59. – P.1641–1643.
4. Shingubara S. Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates / S. Shingubara // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2003. – V. 5. – P. 17–30.
5. Lei Y. Ordered arrays of nanostructures and applications in high-efficient nano-generators / Y. Lei, Z. Jiao, M. Wu, G. Wilde // *Advanced engineering materials*. – 2007. – V. 9, N. 5. – P. 343-348.
6. Joa W. Scanning probe lithography for fabrication of Ti metal nanodot arrays / W. Joa, M. J. Gwona, E. Leea, D.-W. Kim. // *Ultramicroscopy*. – 2010. – V. 110. – P. 737–740.
7. Lei Y. Surface patterning using templates: concept, properties and device applications / Y. Lei, S. Yang, M. Wub, G. Wilde // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – № 40. – P. 1247–1258.
8. Wu. M. Ultrathin Alumina Membranes for Surface Nanopatterning in Fabricating Quantum-Sized Nanodots / M. Wu, L. Wen, Y. Lei, S. Ostendorp, K. Chen, G. Wilde // *Small*. – 2010. – V. 6. – P. 695–699.
9. Piao Y. Nanostructured materials prepared by use of ordered template / Y. Piao, H. Lima, J. Young Changb, W-Y. Lee, H. Kima // *Electrochimica Acta*. – 2005. – № 15. – P. 2997-3013.

10. Gultepe E. High-throughput assembly of nanoelements in nanoporous alumina templates / E. Gultepe, D. Nagesha, L. Menon, A. Busnaina. // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V.90. – P.163 – 171.
11. Huczko A. Template-based synthesis of nanomaterials / *Applied Physics A*. – 2000. – V.70. – P. 365-376.
12. Shannon W. Nanoparticle Assembly of Ordered Multicomponent Mesostructured / W. Shannon , D. Stucky // *Chem. Mater.* – 2006. – V.18. – P. 6391-6396.
13. Giallongo G. Growth and optical properties of silver nanostructures obtained on connected anodic / G. Giallongo, C. Durante, R. Pilot, D. Garoli // *Nanotechnology*. – 2012. – V.8. – P. 325604.
14. Gibson J.M. Reading and writing with electron beams / J.M. Gibson // *Phys Today*. – 1997. – V.50. – P. 56–61.
15. Direct writing of patterned ceramics using electron-beam lithography and metallopolymer resists / S. B. Clendenning, S. Aouba, M.S. Rayat, D. Grozea, J.B. Sorge, P. M. Brodersen // *Adv Mater.* – 2004. – V.16. – P. 215 – 221.
16. Puentes V. F. Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt / V. F. Puentes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos // *Science*. – 2001. – V.291. – P. 2115–2117.
17. Whitesides G. M. Self-assembly at all scales / G. M. Whitesides, B. A. Grzybowski // *Science*. – 2002. – V.295. – P.2418–2421.
18. Kraemer S. Scanning probe lithography using self-assembled monolayers / S. Kraemer, R. R. Frazier, C. B. Gorman // *Chem Rev.* – 2003. – V.103. – P.4367–4418.
19. Thurn-Albrecht T. Nanoscopic templates from oriented block copolymer films / T. Thurn-Albrecht, R. Steiner, J. DeRouchey, C. M. Stafford, E. Huang, M. Bal // *Adv Mater.* – 2000. – V.12. – P.787–791.
20. A generalized approach to the modification of solid surfaces / D. Y. Ryu, K. Shin, E. Drockenmuller, C. J. Hawker, T. P. Russell // *Science*. – 2005. – V.308. – P.236–239.

21. High-temperature resistant, ordered gold nanoparticle arrays / D. Zschech, D. H Kim, A. P. Milenin, S. Hopfe // *Nanotechnology*. – 2006. – V.17. – P.2122–2126.
22. Differences in the Magnetic Properties of Co, Fe, and Ni / J. Qin, J. Nogue's, M. Mikhaylova, A. Roig // *Chem. Mater.* – 2005. – V.17. – P.1829-1834.
23. Fabrication of Nanoscale Rings, Dots, and Rods / A. Kosiorek, W. Kandulski, H. Glaczynska, M. Giersig // *Small*. – 2005. – V.1(4). – P. 439-444.
24. Kreiter M. Parallel Preparation of Densely Packed Arrays of 150-nm / M. Kreiter, M. Retsch, M. Tamm, N. Bocchio.// *Small*. – 2009. – V.5(18). – P.2105-2110.
25. Nielsch K. Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition / K. Nielsch, F. Müller, A. Li, U. Gösele // *Adv. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 582–586.
26. Xiong Y.-Y. Fabrication and characterization of three-dimensional core–shell structure ZnO photonic crystals by magnetron sputtering / Y.-Y. Xiong, K. Feng, K. Zheng // *Journal of Crystal Growth* – 2010. – V. 312. – P. 2484–2488.
27. Dongdong L. Self-Assembly of Periodic Serrated Nanostructures / L. Dongdong, J. Chuanhai, J. Jianhua // *Chem. Mater* – 2009. – V. 21. – P. 253–258.
28. Tiginyanu I.M. Nanostructures of Metal Oxides / I. M. Tiginyanu, O. Lupan, V. V. Ursaki. // Elsevier. – 2011. – P. 396–479.
29. Self-assembled templates for the generation of arrays of 1-dimensional nanostructures: From molecules to devices / R. A. Farrell, N. Petkov, Michael A. Morris, J. D. Holmes // *Journal of Colloid and Interface Science* – 2010. – V. 349. – P. 449–472.
30. Tiwari J. N. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices / J. N. Tiwari, N. Rajanish, S. Kwang // *Progress in Materials Science*. – 2012. – V. 57. – P. 724–803.
31. Qin L. The growth of ordered  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  nanostructures using UTAAM as a reactive template / L. Qin, G. A. Jones, T. H. Shen // *Materials Letters*. – 2010. – V. 64. – P. 2685– 2687.

32. Wehrspohn R. B. *Ordered Porous Nanostructures and Applications* / R. B. Wehrspohn. – New York. Springer, 2005. – 207 p.
33. Martin C. R. *Membrane-based synthesis of nanomaterials* / C. R. Martin // *Chemistry of Materials*. –1996. – V. 8. – P. 1739-1746.
34. Lei Y. *Shape and size control of regularly arrayed nanodots fabricated using ultrathin alumina masks* / Y. Lei, W.-K. Chim // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17. – P. 580-585.
35. Masuda H. *Fabrication of ordered arrays of multiple nanodots using anodic porous alumina as an evaporation mask* / H. Masuda, K. Yasui, K. Nishio // *Advanced Materials*. – 2000. – V. 12(14) – P. 1031-1033.
36. Chen Z. *Synthesis of germanium nanodots on silicon using an anodic alumina membrane mask* / Z. Chen, Y. Lei, H. G. Chew, L. W. Teo, W. K. Choi, W. K. Chim // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – V.268. – P. 560–563.
37. Matsuura N. *Ultrahigh-density, nonlithographic, sub-100 nm pattern transfer by ion implantation and selective chemical etching* / N. Matsuura, T. W. Simpson, I. V. Mitchell, X. Y. Mei, P. Morales, H. E. Ruda // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 13(81). – P. 4826-4834.
38. Kempa K. *Photonic Crystals Based on Periodic Arrays of Aligned Carbon Nanotubes* / K. Kempa et al. // *Nano Lett.* – 2003. – V.3. – P.13–18.
39. Huang W. *Effect of the Lattice Crystallinity on the Electron-Phonon Relaxation Rates in Gold Nanoparticles* / W. Huang, W. Qian, M. A. El-Sayed // *Nano Lett.* – 2004. – V.4. – P.1741–1747.
40. Chan G. H. *Plasmonic Properties of Copper Nanoparticles Fabricated by Nanosphere Lithography* / G. H. Chan, J. Zhao, E. M. Hicks, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne // *Nano Lett.* – 2007. – V.7. – P.1947–1952.
41. Vogel N. *Reusable Localized Surface Plasmon Sensors Based on Ultrastable Nanostructures* / N. Vogel, M. Jung, N. L. Bocchio, M. Retsch, M. Kreiter // *Small*. – 2010. – V.6. – P.104–109.

42. Wang X. D. Large-Scale Fabrication of Ordered Nanobowl / X. D. Wang, E. Graugnard, J. S. King, Z. L. Wang and C. J. Summers // *Arrays Nano Lett.* – 2004. – V.4. – P. 2223–2226.
43. Zhang X. Electrochemical Tuning of Silver Nanoparticles Fabricated by Nanosphere Lithography / X. Zhang, E. M. Hicks, J. Zhao, G. C. Schatz, R. P. V. Duyne // *Nano Lett.* – 2005. – V. 5. – P.1503–1507.
44. Duan G. Transferable Ordered Ni Hollow Sphere Arrays Induced by Electrodeposition on Colloidal Monolayer / G. Duan, W. Cai, Y. Li, Z. Li, B. Cao, Y. Luo // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V.110. – P.7184–7188.
45. Yang S. General way to nanoshell array Si / S. Yang, W. Cai, J. Yang, H. Zeng // *Langmuir.* – 2009. V.25. – P.8287–8291.
46. Duan G. Transferable Ordered Ni Hollow Sphere Arrays Induced by Electrodeposition on Colloidal Monolayer / G. Duan, W. Cai, Y. Li, Z. Li, B. Cao, Y. Luo // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V.110. – P.7184–7188.
47. Li Y. Silver hierarchical bowl-like array: synthesis, superhydrophobicity, and optical properties / Y. Li, C. Li, S. O. Cho, G. Duan, W. Cai // *Langmuir.* – 2007. – V.23. – P.9802–9807.
48. Kesapragada S. V. Two-component nanopillar arrays grown by glancing angle deposition / S. V. Kesapragada, D. Gall // *Thin Solid Films.* – 2006. – 494. – P. 234–239.
49. Huczko A. Template-based synthesis of nanomaterials / A. Huczko // *Applied Physics A.* – 2000. – V.70. – P. 365-376.
50. Fan J. Nanoparticle Assembly of Ordered Multicomponent Mesostructured Metal Oxides via a Versatile Sol-Gel Process / J. Fan, S. W. Boettcher, G. D. Stucky // *Chem. Mater.* 2006. – V.18. – P. 6391-6396.
51. Lakshmi B. B. Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro- and Nanostructures / B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, C. R. Martin // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9. – P. 2544-2550.

52. Xingyan W. Sol-gel template synthesis of highly ordered MnO<sub>2</sub> nanowire arrays / W. Xingyan, W. Xianyou, H. Weiguo, P. J. Sebastianb, S. Gamboa // *Journal of Power Source*. – 2005. – V.140. – P. 211–215
53. Single ZnO Nanowire p-type GaN Heterojunctions for Photovoltaic Devices and UV Light-Emitting Diodes / Da-Peng Yu et al. // *Adv. Mater.* – 2010. – V.22. – P. 4284–4287.
54. Rakesh K. Synthesis of ZnO nanopetals and its application as NO<sub>2</sub> gas sensor / K. Rakesh, S. R. Sabhajeeta, S. Singhb, B. C. Yadava // *Materials Letters*. – 2015. – V.152, P. 189–191.
55. Lee J. Evolution of ZnO nanostructures in sol–gel synthesis /J. Lee, A.J. Easteal, U. Pal, D. Bhattacharyya // *Current Applied Physics*. – 2009. – V.9. – P.792–796.
56. Piao Y. Nanostructured materials prepared by use of ordered porous alumina /Y. Piao, H. Lima, J. Young Chang, W.-Y. Lee, H. Kima // *Electrochimica Acta*. – 2005. – V.50 – P. 2997-3013.
57. Okuyama K. Formation of Highly Ordered by drying micrometer colloidal droplets / K. Okuyama // *ACSnano*. – 2010. – V.8(4). – P. 4717-4724.
58. Ni X.. Novel Hierarchical Nanostructures of Nickel: Self-Assembly of Hexagonal Nanoplatelets / X. Ni, Q. Zhao, D. Zhang, X. Zhang // *J. Phys. Chem.* – 2007. – V.11. – P .30-39.
59. Zhang D. E. Solvothermal Synthesis of Magnetic Chains Self-Assembled by Flowerlike Cobalt Submicrospheres / D. E. Zhang, X. J. Zhang // *J. Inorg. Chem.* – 2005. – V.23. – P. 478-516.
60. Cheng L. Fabrication of Nickel Hydroxide Microtubes with Micro and Nano-Scale Composite Structure and Improving Electrochemical Performance/ L. Cheng, H. Zheng, Q. Zhao// *J. Chem. Lett.* – 2004. – V.33. – P. 156-164.
61. Liu Z. Synthesis of nickel nanoparticles using sodium hypophosphite / Z. Liu, Y. Yang, J. Liang // *Y. J.Phys. Chem.* – 2003. – V.10. – P. 26-38.

62. 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.
63. 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.
64. 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.
65. Controlled growth of zinc nanowires / Y. J. Chen, B. Chi, H. Z. Zhang [et al.] // *Mater. Lett.* – 2007. – V. 61, №. 1. – P. 144-147.
66. 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.
67. 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.
68. 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.
69. 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.
70. 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.
71. 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.

72. 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.

73. Латышев В. М. Механизмы роста 3D-структур С, Cu, Zn в условиях околоравновесной стационарной конденсации [Текст] : диссертация на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук / В. М. Латышев ; Научн. рук. В. И. Перекрестов. - Сумы : СумГУ, 2015. - 142 с.

74. 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.

75. 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.

76. 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.

77. 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.

78. Поликристаллический тонкопленочный гетеропереход n-ZnO/p-CuO / О. Л. Лисицкий, М. Е. Кумеков, С. Е. Кумеков, Е.И.Теруков // *Физика и техника полупроводников.* – 2009. – том 43(6) – С.794-796.

79. 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 // *Физика и техника полупроводников.* – 2016. – том 50. – вып.9. – С.1276-1282.



80. Perekrestov V. I. Formation of Nanosystems under Near-Equilibrium Copper Condensation in an Ultrapure Inert Medium /V. I. Perekrestov, A. S. Korniyushchenko, Yu. A. Kosminskaya // JETP Letters. – 2007. – V.86(12). –P. 767–771.

81. Perekrestov V. I. Self-assembly of porous Cu structures during steady-state condensation of weakly supersaturated vapors / V. I. Perekrestov, A. S. Korniyushchenko, V. M. Latyshev // J Porous Mater. – 2014. – V.21. – P.1159–1167.

82. Перекрестов В. И. Изменение состава остаточных газов в камере в процессе осаждения пленки Ti / В. И. Перекрестов, С. Н. Кравченко // Приборы и техника эксперимента. – 2002 –№3. – С. 123-126.

83. Механизмы роста и структура пленок Ti, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе / В. И. Перекрестов, С. Н. Кравченко, А. В. Павлов // ФММ. – 1999. – Т.88, №5. – С. 72-77.

84. Journet C. Carbon nanotube synthesis: from large-scale production to atom-by-atom growth / C. Journet, M. Picher, V. Jourdain // Nanotechnology. – 2012. – V. 23. – P. 142001.

85. Fetterman A. J. Enhanced ablation of small anodes in a carbon nanotube arc plasma / A. J. Fetterman, Y. Raitses, M. Keidar // Carbon. – 2008. – V. 46. – P. 1322 – 1326.

86. Colbert D. T. Growth and sintering of fullerene nanotubes / D. T. Colbert, J. Zhang, S. M. McClure[et al.] // Science. – 1994. – V. 266. – P. 1218–1221.

87. Ebbesen T. W. Large-scale synthesis of carbon nanotubes / T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan // Nature. – 1992. – V. 358. – P. 220 –222.

88. Gamaly E. G. Mechanism of carbon nanotube formation in the arc discharge / E. G. Gamaly, T. W. Ebbesen // Physical Review B. – 1995. – V. 52, No. 3. – P. 2083–2089.

89. Ostrikov K. K. Plasma nanoscience. basic concepts and applications of deterministic nanofabrication / K. K. Ostrikov. – Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. – 538 p.
90. Levchenko I. Carbon saturation of arrays of ni catalyst nanoparticles of different size and pattern uniformity on a silicon substrate / I. Levchenko, K. Ostrikov // *Nanotechnology*. – 2008. – V. 19. – P. 335703 (7pp).
91. Kumar S. Plasma-enabled , catalyst-free growth of carbon nanotubes on mechanically-written si features with arbitrary shape / S. Kumar, I. Levchenko, K. (Ken) Ostrikov, J. A. McLaughlin // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – P. 325–329.
92. Ebbesen T. W. Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes / T. W. Ebbesen, H. Hiura, J. Fujita[et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 1993. – V. 209, No. 1,2. – P. 83–90.
93. Formation of porous zinc nanostructures during self-organization of critically small steady-state supersaturations / V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, V.M. Latyshev, A. Ostendorp, G. Wilde // *Phys. Status Solidi B* – 2015. – V.252 – P.397–403.
94. Formation of porous low-dimensional nickel systems during nearequilibrium condensation in ultrapure inert environment / V. I. Perekrestov, A. S. Korniyushchenko, Y. O. Kosminska, G. Wilde, S. Ostendorp, N. Winkler // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – V.316 – P. 155–162.
95. 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.
96. 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 Sci.* – 2014 – V.33 – P.12–18.
97. Danilin B. S., Application of Low-Temperature Plasma for Thin Film Deposition / B. S. Danilin // *Energoatomizdat, Moscow*. – 1989.

98. Perekrestov V. I. The phase and morphological inhomogeneity of the TiC system deposits formed at the plasma-titanium substrate interface /V. I. Perekrestov, Yu. A. Kosminskaya //JETP Lett. – 2003. – V.78 (4). – P.223-229.

99. Майссел Л. Получение пленок методом ионного распыления // Технология тонких пленок. / Под ред. Л.Майссела, Р.Глэнга. – М.: Сов. радио, 1977. – Т.1, С. 405-460.

100. Пат. на корисну модель 95509 Україна, МПК7 H01L 21/20 (2006.01) Спосіб отримання конденсатів всередині нанопор анодно-окисленого алюмінію / В. И. Перекерестов; В. В. Наталіч, Г. С. Корнющенко, власник Сумський державний університет. – № u2014 07832; заявл. 11.07.2014 ; опубл. 25.12.2014, Бюл. № 24.

101. Anders A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching / A. Anders // Thin Solid Films. – 2010. – V.518 (15). – P.4087-4090.

102. Soumitra K. Simple thermal evaporation route to synthesize Zn and Cd metal nanowires /S. Kar, T. Ghoshal, S. Chaudhuri // Chem. Phys. Lett. – 2006. –V.419. –P. 174-178.

103. Yuvaraj D. Effect of oxygen partial pressure on the growth of zinc micro and nanostructures / D. Yuvaraj, K. Narasimha Rao, K. K. Nanda, // J. Cryst. Growth. – 2009. – V.311 (18). – P.4329-4333.

104. The large-scale synthesis and growth mechanism of II-B metal nanosponges through a vacuum vapor deposition route / Q. Wang, G. Chen, N. Zhou// Nanotechnology. – 2009. – V.20 (18) – P. 2567–2570

105. Plasma-assisted synthesis of zinc nanowires / R. Cong, Q. Wang, J. Zhang, J. Wang, Y. Xu, Y. Jin, Q. Cui, // Chem. Phys. – 2011. – V.129. – P. 611-613.

106. Impact of selective processes on Al porous structures formation during selforganized quasi-equilibrium steady-state condensation / V.I. Perekrestov, Yu.O. Kosminska, A. S. Kornushchenko, A. A. Mokrenko // Journal of Porous Materials. – 2013. – V.20. – P. 967-974.

107. Kosminska Yu. O. Self-assembly of amorphous silicon island systems due to field-induced selectivity / Yu. O. Kosminska, A. A. Mokrenko, V. I. Perekrestov // *Tech. Phys. Lett.* – 2011. – V.37 (6). – P.538-540.

108. Nucleation on active centers in confined volumes / Z. Kozisek, M. Hikosaka, K. Okada, P. Demo // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V.136. – P.164506-164510.

109. 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, A. S. Korniyushchenko // *Vacuum.* – 2011. – V.86 (1). – P.111-118.

110. Чернов А. А. Современная кристаллография. Образование кристаллов. Т3 / А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров, В. А. Кузнецов, Л. М. Демьянец и др. // – М.: Наука, 1980. – 407 с.

111. Petrov I. Microstructural evolution during film growth / I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2003. – V. 21 (5). – P.117-128

112. Barna P.B. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models / P. B. Barna, M. Adamik // *Thin Solid Films* 317. – 1998. – V1(2). – P.27-33.

113. Kolk G. J. Microstructural studies of the growth of aluminum films with water contamination / G. J. van der Kolk, M. J. Verkerk // *J. Appl. Phys.* – 1986. – V.59 (12). – P.4062-4067.

114. Effects of co-depositing oxygen on the growth morphology of (111) and (100) Al single crystal faces in thin films / P. B. Barna, F. M. Reicha, G. Barcza, L. Gosztola, F. Kolta // *Vacuum.* – 1983. – V.33 – P. 25-30.

115. 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.

116. Perekrestov V. I. High-porosity metal structure formation under stationary nonequilibrium condensation conditions /V. I. Perekrestov, // *Tech. Phys. Lett.* – 2005. – V.31. – N.10. –P.830-832.

117. Synthesis of carbon nanostructures with different morphologies by CVD of methane /N. Zhao, Q. Cui, C. He, C. Shi, J. Li, H. Li, X. Du // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2007. –V.461. – P.255-260.

118. Simple Catalyst for the Effective Growth of Carbon Nanotubes by CVD / S. Vetrivel, J. S. Do, M.-Y. Cheng, B.J. Hwang // *J. Phys. Chem. C.* – 2007 – V.111(44) – P.16211-16218.

119. Arc plasma synthesis of carbon nanostructures: where is the frontier /M. Keidar, A. Shashurin, J. Li, O. Volotskova, M. Kundrapu, T. S. Zhuang, J. // *Phys. D: Appl. Phys.* – 2011. – 44 (17) (2011) P.174006.

120. Zinke-Allmang M. Clustering on surfaces /M. L.C. Feldman, M.H. Grabow // *Surf. Sci. Rep.* – 1992. –V.16(8). –P.377-463.

121. Facile Solvothermal Synthesis of Porous Cubic Cu Microparticles as Copper Catalysts for Rochow Reaction /Z. Zhang, H. Che, Y. Wang, X. She, J. Sun, P. Gunawan, Z. Zhong, F. Su // *Appl. Mater. Interfaces.* – 2012. – V.44(3). – P.1295–1302.

122. Surfactant-free single-nano-sized colloidal Cu nanoparticles for use as an active catalyst in Ullmann-coupling reaction /Y. Isomura, T. Narushima, H. Kawasaki, T. Yonezawa, Y. Obora // *Chem. Commun.* – 2012. –V.48. –P.3784-3786.

123. Self-Assembly of Copper(II) Ion-Mediated Nanotube and Its Supramolecular Chiral Catalytic Behavior /Q. Jin, L. Zhang, H. Cao, T. Wang, X. Zhu, J. Jiang, M. Liu // *Langmuir* . – 2011. – V.7(22) – P.13847-13853.

124. Siddhanta S. Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Proteins: Implications for Drug Designing / S. Siddhanta, Ch. Narayana// *Nanomater. Nanotechnol.* – 2012. – V.2. – P.1-13.

125. Optimal energy management of a rural microgrid system using multi-objective optimization /X. Zhang, Q. Zhou, Y. Huang, Z. Li, Z. Zhang // *Spectrosc.-Int. J.*

– 2012. – V.20. – P.1-8.

126. Perny G. Influence des caractéristiques du plasma initiateur sur la formation des couches minces d'oxydes de cuivre dans la pulvérisation cathodique reactive / G. Perny, B. Laville-Saint-Martin // *J.Phys.* – 1964. – V.64. – P.993–998.

127. Aspects physico-chimiques de la préparation de couches minces semiconductrices par condensation de plasmas froids / B. L. Saint Martin, G. Perny, M. Samirant, P. van den Berge // *Rev.Phys.Appl.* – 1966. – V.1. – P.230–236.

128. Pierson H. O. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology and Applications, 2<sup>nd</sup> edition / H. O. Pierson // Noyes Publications, New York.(1999). – P.153–154.

129. A computer simulation of nucleation and growth of thin films /P. Zhang, X. heng ,S. Wu, D. He// *Comput.Mater.Sci.* – 2004. – V.30(3–4). – P.331–336.

130. Kukushkin S.A. Thin-film condensation processes / S. A. Kukushkin, A. V Osipov // *Physics-Uspekhi.* – 1998. – V. 41 , № 10. – P.983-1014.

131. Kim H.-J. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors / H.-J. Kim, J. H. Lee // *Sensors Actuators B* – 2014. – V.192 – P.607–627.

132. Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides /M. M. rafat, B. Dinan, S. A. Akbar,M. A. Haseeb // *Sensors* – 2012. – V.12. – P.7207–7258.

133. Bogue R. Nanomaterials for gas sensing: a review of recent research / R. Bogue // *Sens. Rev.* – 2014. – V.34 – P.1–8.

134. Synthesis of porous ZnO structure for gas sensor and photocatalytic applications /D. An, Y. Li, X. Lian, Y. Zou, G. Deng // *Colloids Surf. A* – 2014. – V.447 – P.81–87.

135. A high-sensitivity room-temperature hydrogen gas sensor based on oblique and vertical ZnO nanorod arrays / J. Hassan, M.A. Mahdi, C.W. Chin, H. Abu-Hassan, Z. Hassan // *Sensors Actuators B.* – 2013. – V.176 – P.360–367.

136. Sensor response formula for sensor based on ZnO nanostructures /

N. Hongsith, E. Wongra, T. Kerdcharoen, S. Choopun // *Sensors Actuators B.* – 2010. – V.144 – P.67–72.

137. Structural and optical properties of ZnO nanostructures grown by aerosol spray pyrolysis: candidates for room temperature methane and hydrogen gas sensing / D. E Motaung, G. H. Mhlongo, I. Kortidis, S. S. Nkosi, G. F. Malgas, B. W. Mwakikunga, S. Sinha Ray, G. Kiriakidis // *Appl. Surf. Sci.* – 2013 – V.279 – P.142–149.

138. Huang B. R. A facile synthesis of ZnO nanotubes and their hydrogen sensing properties / B. R. Huang, J. C. Lin // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V.280 – P.945–949.

139. Room temperature hydrogen sensing of multiple networked ZnO/WO<sub>3</sub> core-shell nanowire sensors under UV illumination /S. Park, T. Hong, J. Jung, C. Lee// *Curr. Appl. Phys.* – 2014 – V.14. – P.1171–1175.

140. Catalyst-free growth of one-dimensional ZnO nanostructures on SiO<sub>2</sub> substrate and in situ investigation of their H<sub>2</sub> sensing properties / X. San, G. Wang, B. Liang, Y. Song, S. Gao, J. Zhang, F. Meng// *J. Alloys Compd.* – 2015. – V.622 – P.73–78.

141. Downing J.M. Hydrothermal growth of ZnO nanorods: the role of KCl in controlling rod morphology /J. M. Downing, M. P. Ryan, M. A. McLachlan // *Thin Solid Films* – 2013. – V.539 – P.18–22.

142. Zhou Q. Hydrothermal synthesis of various hierarchical ZnO nanostructures and their methane sensing properties / Q. Zhou, W. Chen, L. Xu, S. Peng// *Sensor.* – 2013. – V.13 – P.6171–6182.

143. Hancock J. M. Optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles doped with Co, Ni and Mn and synthesized at low temperature / J. M. Hancock // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2015. – V.15. – P.3809–3815.

144. Structural, optical and electrical properties of Hf-doped ZnO transparent conducting films prepared by sol-gel method /F. Wang, X. Zhao, L. Duan, Y. Wang, H. Niu, A. Ali// *J. Alloys Compd.* – 2015. – V.623. – P.290–297.

145. Highly sensitive and selective hydrogen single-nanowire nanosensor

/O. Lupan, L. Chow, Th. Pauporte, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, G. Chai // *Sensors Actuators B* – 2012. – V.173 –P.772–780.

146. Electrochemical deposition of ZnO nanostructures onto porous silicon and their enhanced gas sensing to NO<sub>2</sub> at room temperature / D. Yan, M. Hu, S. Li, J. Liang, Y. Wu, S. Ma // *Electrochim. Acta* – 2014. –V.115 – P.297–305.

147. Ponnusamy D. Nanostructured ZnO films for room temperature ammonia sensing /D. Ponnusamy, S. Madanagurusamy // *J. Electron. Mater.* – 2014. – V.43 – P.3211–3216.

148. Effects of different morphologies of ZnO films on hydrogen sensing properties / D.-T. Phan, G.-S. Chung // *J. Electroceram.* – 2014. – V.32 – P.353–360.

149. 1D ZnO nano-assemblies by plasma-CVD as chemical sensors for flammable and toxic gases / D. Barreca, D. Bekermann, E. Comini, A. Devi, R.A. Fischer, A. Gasparotto, C. Maccato, G. Sberveglieri, E. Tondello// *Sensors Actuators B* – 2010. – V.149 – P.1–7.

150. The impacts of growth temperature on morphologies, compositions and optical properties of Mg-doped ZnO nanomaterials by chemical vapor deposition /X. H.Wang, L. Q. Huang, L. J. Niu, R. B. Li, D. H. Fan, F. B. Zhang, Z. W. Chen, X. Wang, Q. X. Guo // *J. Alloys Compd.* – 2015 – V.622 – P.440–445.

151. CVD grown textured surface ZnO conductive layers with modulated structure for thin film solar cells / X. L. Chen, X. Yang, J. M. Liu, D. K. Zhang, J. J. Zhang, Y. Zhao, X. D. Zhang, // *Vacuum* – 2014 – V.109. –P.74–77.

152. Addonizio M. L. Preparation method of double-textured ZnO:B films deposited by MOCVD on plasma etched polymer buffer / M.L. Addonizio, L. Fusco // *J. Alloys Compd.* – 2015. – V.622 –P.851–858.

153. Characterization of deep acceptor level in as-grown ZnO thin film by molecular beam epitaxy / M. Asghar, K. Mahmood, M. A. Hasan, I. T. Ferguson, R. Tsu, M. Willander// *Chin. Phys. B* – 2014. – V.407 – P.11–16.

154. Effects of buffer-layer thickness and active-layer growth temperature on ZnO



nanocrystalline thin films grown by molecular beam epitaxy / B. Kim, G. Nam, Y. Park, H. Park, J.Y. Leem // *Korean J. Met. Mater.* – 2014. – V.52 – P.739–744.

155. Ion trapping model and the non-Arrhenius ionic conductivity in fast ion conducting glasses / Q. Mei, B. Meyer, D. Martin, S.W. Martin // *Solid State Ionics.* – 2004. – V.168 – P.75–85.

156. Jayatissa A. H. Methane gas sensor application of cuprous oxide synthesized by thermal oxidation / A. H. Jayatissa, P. Samarasekara, G. Kun// *Phys. Status Solidi A.* – 2009. – V. 206 – P. 332–337.

157. Soleimanpour A. M. Enhancement of hydrogen gas sensing of nanocrystalline nickel oxide by pulsed-laser irradiation / A. M. Soleimanpour, S. V. Khare, A. H. Jayatissa // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2012. – V.4 – P. 4651–4657.

158. Chernov A. A. *Modern Crystallography V. III* / A. A. Chernov // Springer-Verlag, Berlin. – 1984.

159. Perekrestov V. I. Change in the composition of residual gases in a vacuum chamber during Ti film deposition / V. I. Perekrestov, S. N. Kravchenko // *Instrum. Exp. Tech.* – 2002. – V.45 – P.404–407.

160. Muller R. Multisensor signal processing, in *Sensors: a Comprehensive Survey* / R. Muller, W. Göpel, J Hesse, C.N. Zemel // Wiley-VCH, Berlin. – 1989. – V.1. – P.314 - 330.

161. Chen J. Vertically aligned ZnO nanorod arrays coated with SnO<sub>2</sub>/noble metal nanoparticles for highly sensitive and selective gas detection / J. Chen, K. Wang, W.L. Zhou // *IEEE Trans. Nanotechnol.* – 2011. – V.1. – P. 968-974.

162. Wolfrum E. J. Metal oxide sensor arrays for the detection, differentiation, and quantification of volatile organic compounds at subparts-per-million concentration levels / E. J. Wolfrum, R. M. Meglen, D. Peterson, J. Sluiter // *Sens. Actuators.* – 2006. – V.115. – P. 322-329.

163. Chen P.-C. A nanoelectronic nose: A hybrid nanowire/carbon nanotube sensor array with integrated micromachined hotplates for sensitive gas discrimination

/P.- C. Chen, F. N. Ishikawa, H.-K. Chang, K. Ryu, C. Zhou // Nanotechnology. – 2009. V.20. – P.125503.

164. Star A. Gas sensor array based on metal-decorated carbon nanotubes / A. Star, V. Joshi, S. Skarupo, D. Thomas, J.-C. P. Gabriel // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – P.21014-21020.

165. Kunt T. Dynamic modeling and optimization of microhotplate chemical gas sensors / T. Kunt, T.J. McAvoy, R.E. Cavicchi, S. Semancik // Proc. of ADCHEM. – 1997. – V.1997. – P. 91-95.

166. Ultraporous Electron-Depleted ZnO Nanoparticle Networks for Highly Sensitive Portable Visible-Blind UV Photodetectors / Nasiri N. et al. // Advanced Materials. – 2015. – V. 27. – №. 29. – P. 4336-4343.

167. Jose J. Impedance spectroscopic analysis of AC response of nanophase ZnO and ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites / J. Jose, M. A. Khadar // Nanostructured materials. – 1999. – V. 11. – №. 8. – P. 1091-1099.

168. Investigation of Li-doped ferroelectric and piezoelectric ZnO films by electric force microscopy and Raman spectroscopy / Ni H. Q. et al. // Applied Physics Letters. – 2001. – V. 79. – №. 6. – P. 812-814.

169. Данилин Б. С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок // Б. С. Данилин – Москва: Энергоатомиздат, 1989. – 328 с.

170. Production of carbon nanostructures under stationary quasi-equilibrium condensation during magnetron sputtering / V. I. Perekrestov, V. M. Latyshev, A. S. Korniyushchenko, T.A. Davidenko // Instruments and Experimental Techniques. – 2013. – V. 56. – N.6. – P.736-740.

171. Formation of Nickel Extended Surface upon Quasi-Equilibrium Steady-State Condensation / V. I. Perekrestov, A. A. Mokrenko, Yu. A. Kosminskaya, D. I. Rubets // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2011. – V.5. – N.4. - P.667-671.

## ДОДАТОК А

### Список опублікованих робіт за темою дисертації

#### 1. Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати

1. Zinc-nanosystem-structure formation using anodic-oxidized aluminum membranes / A.S. Kornyushchenko, 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. Kornyushchenko, 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. Kornyushchenko, **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. Kornyushchenko, **V.V. Natalich** // *Solid State Sciences*. – 2014. – V. 33. – P. 12-18.

5. 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.

#### 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. Kornyushchenko // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2015) (Lviv, 16 – 23 September 2015). – Sumy, 2015. – V. 4, № 1 – P. 01NTF11(2pp). (форма участі – заочна).

7. Perekrestov V.I. Regularities of Chromium Structure Formation under Volmer-Weber conditions and critically low supersaturations / V.I. Perekrestov, A.S. Kornyushchenko, **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. (форма участі – очна).

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. (форма участі – очна).

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. (форма участі – очна).

### **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. Kornyushchenko, V.I. Perekrstov // II International research and practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (Lviv, 26 – 29 August 2015) – Lviv, 2015 – 1p.

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