

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

УКІП

№ держреєстрації 0116U002620

Інв. №

Міністерство освіти і науки України

Сумський державний університет

(СумДУ)

40007, г. Суми, ул. Римського-Корсакова, 2;

тел. (0542) 33-41-08 факс (0542) 33-40-49

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи,

д-р фіз.-мат. наук, професор

\_\_\_\_\_ А. М. Черноус

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

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

(Остаточний)

Начальник НДЧ

канд. фіз.-мат. наук, снс

Д.І. Курбатов

Керівник НДР

д-р техн. наук, професор

В.І. Перекрестов

Суми-2018

Рукопис закінчено 15 грудня 2018 р.

Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ,  
протокол № 7 від 27.12.2018

**СПИСОК АВТОРІВ**

Головний науковий співробітник, д-р техн. наук	(15.12.2018)	В. І. Перекрестов (розділи 1.2–1.3, 4.1, 7.1, 8 )
Молодший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук	(15.12.2018)	В. М. Латишев (розділи 1.4, 3.1, 4.1)
Доцент, канд. фіз.-мат. наук	(15.12.2018)	Ю. О. Космінська (розділи 1.4–1.6 )
Доцент, канд. фіз.-мат. наук	(15.12.2018)	Г. С. Корнющенко (розділи 2.1–2.4, 2.4.1– 2.4.3, 2.5, 3.2, 3.3, 4.2– 4.4, 5.1, 5.2, 6, 7.2–7.3)
Асистент	(15.12.2018)	В. В. Наталіч (розділ 2, 5)
Студент	(15.12.2018)	О. В. Бездідько (розділи 1.5, 1.6)
Студент	(15.12.2018)	С. Т. Шевченко (розділ 1,1)

## РЕФЕРАТ

Звіт: 141 с., 63 рисунки, 4 таблиця, 228 посилань.

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

Об'єкт дослідження: процеси структуроутворення тривимірних мереж на основі наносистем ZnO, ZnO/CuO та ZnO/NiO та зміни в них характеру ВАХ при дії таких газових реагентів, як H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (LPG), CH<sub>3</sub>-C(O)-CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> АБО C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Предмет дослідження: механізми та закономірності структуроутворення мереж на основі наносистем ZnO, ZnO/CuO та ZnO/NiO у вигляді фрактально-перколяційних систем та фізичні основи формування в них сенсорного відгуку при дії таких газових реагентів, як H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (LPG), CH<sub>3</sub>-C(O)-CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> АБО C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Конкретна фундаментальна задача в рамках загальної проблеми, яка була вирішена при виконанні проекту полягала у встановленні взаємозалежності між структурно-морфологічними і газосенсорними характеристиками наносистем ZnO, ZnO/CuO та ZnO/NiO з одного боку, і такими технологічними параметрами, як потужність розряду в накопичувальній системі плазма-конденсат, тиск робочого газу та складу газового середовища і температури окислення наносистем Zn і Cu, з іншого боку.

Проведено дослідження структурно-морфологічних характеристик, елементного і фазового складів конденсатів за допомогою растрової і просвітлювальної електронної мікроскопії, рентгенофазового аналізу і енергодисперсійного елементного аналізу, на підставі яких були встановлені оптимальні технологічні параметри формування наносистем ZnO, ZnO/CuO та ZnO/NiO.

На основі досліджень характеру ВАХ в фрактально-перколяційних наносистемах ZnO, ZnO/CuO та ZnO/NiO показана принципова можливість

розпізнавання таких реагентів, як  $C_3H_8 + C_4H_{10}$  (LPG),  $CH_3-C(O)-CH_3$ ,  $CH_4$  АБО  $C_2H_5OH$ . Зроблено припущення про те, що характер ВАХ для різних реагентів залежний від змін поверхневих адсорбційно-десорбційних реакцій, які в свою чергу призводять до формування різних за конфігурацією кластерів, що забезпечують зарядоперенесення.

Отримані при виконанні проекту сенсори на основі наносистем  $ZnO$ ,  $ZnO/CuO$  та  $ZnO/NiO$  можуть бути використані для виявлення в атмосфері повітря різних газових реагентів, а також для вимірювання температури і вакуума.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
1 ОТРИМАННЯ НАНОСИСТЕМ Zn, ZnO, CuO ТА ВИКОРИСТАННЯ ГЕТЕРОПЕРЕХОДУ ZnO/CuO (літературний огляд).....	9
1.1 Спосіб отримання наносистем Zn методом газотранспортного термічного випаровування.....	9
1.2 Електрохімічне осадження наносистем Zn .....	11
1.3 Отримання наносистем Zn при магнетронному розпиленні .....	12
1.4 Способи отримання наносистем ZnO методом спреї – піроліз .....	14
1.5 Методи гідротермального синтезу ZnO, а також гетероструктури ZnO/CuO .....	17
1.6 Використання наноструктур на основі гетеропереходу ZnO/CuO у якості високочутливих сенсорів .....	19
2 ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ МЕТАЛЕВИХ КОНДЕНСАТІВ У ВИГЛЯДІ МЕРЕЖ.....	25
2.1 Методика отримання наносистем цинку.....	26
2.2 Технологічні умови отримання конденсатів цинку з доперколяційною товщиною. Їх структурно-морфологічні характеристики та фазовий і елементний склад .....	30
2.3 Закономірності формування наносистем міді (літературний огляд)....	36
2.4 Методика отримання наносистем міді .....	40
2.4.1 Реагенти.....	40
2.4.2 Установка для отримання конденсатів .....	41
2.4.3 Методи дослідження конденсатів .....	42
2.5 Структурно-морфологічні характеристики, а також фазовий та елементний склад наносистем міді .....	43
3 ВСТАНОВЛЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСІВ ОКИСЛЕННЯ ОТРИМАНИХ МЕТАЛЕВИХ МЕРЕЖ В СУМІШІ CO І O <sub>2</sub> ТА В АТМОСФЕРІ ПОВІТРЯ.....	51

3.1 Окислення наносистем Zn в кисню та суміші кисню і оксиду вуглецю при температурах 200÷400 °С.....	51
3.2 Окислення наносистем Zn в атмосфері повітря.....	56
3.3 Окислення наносистем Cu і Zn/Cu в атмосфері повітря.....	64
4 ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЄМНІСТЬ–НАПРУГА ТА СТРУМ–НАПРУГА В ОТРИМАНИХ МЕРАЖАХ НА ОСНОВІ ZnO І CuO АБО Cu <sub>2</sub> O ПРИ ДІЇ НА НИХ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ТА СУМІШІ ТАКИХ ГАЗІВ, ЯК N <sub>2</sub> І O <sub>2</sub> З H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (LPG) АБО C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH [136,143].....	68
4.1 Літературний огляд.....	68
4.2 Зміна провідності наносистем ZnO з різною морфологією при дії на неї газової суміші N <sub>2</sub> і O <sub>2</sub> з H <sub>2</sub> .....	70
4.3 Зміна провідності наносистем ZnO при дії на неї газової суміші N <sub>2</sub> і O <sub>2</sub> з метан-пропановою сумішшю (LPG).....	73
4.4 Дослідження характеристик струм-напруга при наявності ємності в наносистемах ZnO або ZnO/CuO та дії на них газової суміші N <sub>2</sub> і O <sub>2</sub> і малих концентрацій CO <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (LPG) або C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH.....	79
5 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ФРАКТАЛЬНО–ПЕРКОЛЯЦІЙНИХ НАНОСИСТЕМ ZnO ШЛЯХОМ ОКИСЛЕННЯ ВИХІДНИХ СТРУКТУР В ОПТИМАЛЬНИХ УМОВАХ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СЕНСОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДО АЦЕТОНУ, МЕТАНОЛУ ТА СУМІШІ МЕТАН-БУТАН.....	88
5.1 Отримання, структурно–морфологічні характеристики та елементний склад фрактально–перколяційних наносистем ZnO.....	88
5.2 Дослідження характеристик струм-напруга фрактально–перколяційних наносистем ZnO при дії на них суміші таких газів, як повітря та C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , CH <sub>3</sub> –C(O)–CH <sub>3</sub> або C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH.....	91
6 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ НАНОСИСТЕМ ТИПУ НЕЙРОННІ МЕРЕЖІ НА ОСНОВІ ZnO/CuO ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СЕНСОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО LPG, CO <sub>2</sub> І CO <sub>2</sub> +LPG.....	95

6.1 Отримання, структурно–морфологічні характеристики та елементний склад наносистем ZnO/CuO .....	95
6.2 Дослідження сенсорних характеристик наносистем ZnO/CuO по відношенню до LPG, CO <sub>2</sub> і CO <sub>2</sub> +LPG .....	99
7 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ НАНОСИСТЕМ ТИПУ НЕЙРОННІ МЕРЕЖІ НА ОСНОВІ ZnO/NiO ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СЕНСОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH ТА ЇХ СУМІШІ .....	103
7.1 Передумови створення сенсорних елементів на основі наносистем ZnO/NiO .....	103
7.2 Отримання, структурно–морфологічні характеристики фрактально-перколяційних наносистем на основі ZnO/NiO .....	106
7.3 Дослідження сенсорних характеристик наносистем ZnO/NiO по відношенню до CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH та їх суміші .....	109
8. ВИВЧЕННЯ ХАРАКТЕРУ ЗАЛЕЖНОСТІ СТРУМ–НАПРУГА ПРИ ДІЇ НА СЕНСОРИ ZnO І ZnO/NiO ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ТА МАГНІТНОГО ПОЛЯ, А ТАКОЖ ВИБІРКОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ ТА БІОСЕНСОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОТРИМАНИХ ОКСИДНИХ МЕРЕЖ.....	112
8.1 Вибіркові дослідження фотокаталітичних та біосенсорних властивостей отриманих оксидних мереж.....	112
8.2 Пробні дослідження характеру залежності струм-напруга при дії на сенсори ZnO, ZnO/NiO і ZnO/CuO магнітного поля та лазерного випромінювання.....	113
ВИСНОВКИ.....	115
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ .....	119

## ВСТУП

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

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



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

## 1.1 Спосіб отримання наносистем Zn методом газотранспортного термічного випаровування

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

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

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

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

Перехід від зростання цинкових нанониток до зростання мікрочастинок спостерігався і в роботі [3]. Хоча тут зміна умов конденсації відбувається не за рахунок зміни швидкості газу-носія як в роботі [5], а за рахунок зміни

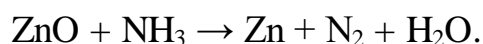
температури підкладки і складу газової суміші. Так в чистий  $N_2$  додавали аміак з невеликою кількістю води в співвідношенні  $H_2O:NH_3 = 1:20$ . При незмінному потоці суміші газів 20 кубічних сантиметрів за хвилину була досліджена морфологія конденсатів в залежності від температури підкладки. Було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

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

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

Утворення цинкових нанотрубок спостерігалось і в роботі [7]. Як

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



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

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

## 1.2 Електрохімічне осадження наносистем Zn

На відміну від термічного випаровування, яке вимагає відносно високих температур для отримання мікро- та наноструктур, електроосадження зазвичай проводиться при істотно більш низьких температурах (від кімнатної температури [10] до 110 °C [11]), що робить дану технологію привабливою для осадження на полімери, пластмасу і біологічні структури.

В роботі [12] вперше проведено осадження цинкових нанониток при температурі 0 °C. Електроосадження на постійному струмі було здійснено в звичайній трьохелектродній скляній колбі, вміщену в термостат з температурою 0

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

### **1.3 Отримання наносистем $\text{Zn}$ при магнетронному розпиленні**

При отриманні наноструктур методом магнетронного розпилення в якості мішені використовують чистий цинк, а аргон в якості робочого газу [13]. Серед параметрів осадження, які впливають на морфологію конденсатів при магнетронному розпиленні можна виділити наступні: потужність розряду, температуру підкладки, тиск робочого газу. В роботі [14] було проведено дослідження впливу технологічних параметрів магнетронної розпилювальної системи на морфологію конденсатів цинку. При цьому потужність розряду становила  $50 \text{ Вт}$  і  $150 \text{ Вт}$ , температура підкладки змінювалася від кімнатної до  $100 \text{ °C}$ , а тиск аргону становив  $0,67 \text{ Па}$ .

При кімнатній температурі незалежно від потужності розряду, були отримані майже суцільні плівки, з виступаючими огранованими гексагональними

зернами на поверхні (рис. 1.1 а). Коли температура підкладки була збільшена до 100 °С, а потужність розряду становила 150 Вт, формувався перехідний варіант морфології від структури, що представлена на рис. 1.1 а до структури, представленої на рис. 1.1 б. При зниженні потужності до 50 Вт відбувалося формування цинкових нанониток (рис. 1.1 б).

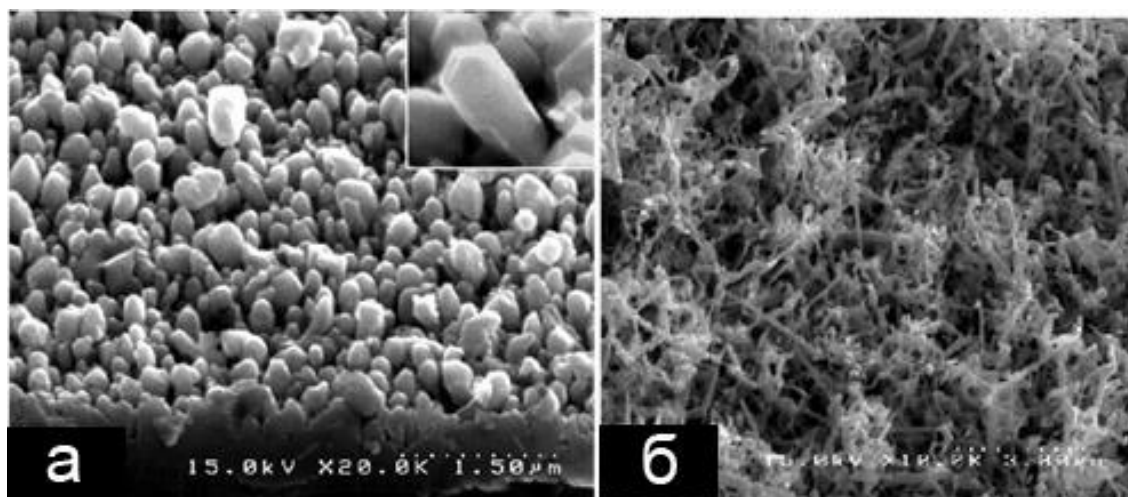


Рисунок 1.1 – Структура конденсатів цинку: (а) потужність розряду 150 Вт, кімнатна температура підкладки, (б) потужність розряду 50 Вт, температура підкладки 100 °С [14]

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

Утворення високопористих структур, що складаються з довгастих з'єднаних наночастинок відбувалося при потужності розряду магнетронного розпилювача 100 Вт і кімнатній температурі підкладки [17]. При цьому зміна тиску робочого газу (аргону) від 0,36 Па до 2,67 Па не привела до істотної зміни морфології конденсату. Також встановлено [17], що на початковому етапі осадження формується суцільна структура, яка при подальшому нарощуванні переходить в

пористу. Зниження потужності розряду до 20 Вт при тиску аргону 0,67 Па призводить до утворення структури, що складається з щільного скупчення нанорозмірних (20 ÷ 50 нм) кулястих цинкових частинок. При зниженні тиску до 0,27 Па відбувається формування суцільних плівки. Поступове зменшення пористості конденсатів цинку (рис. 1.2 а, б) спостерігали при збільшенні потужності розряду від 79 до 180 Вт [18] (див рис. 1.2).

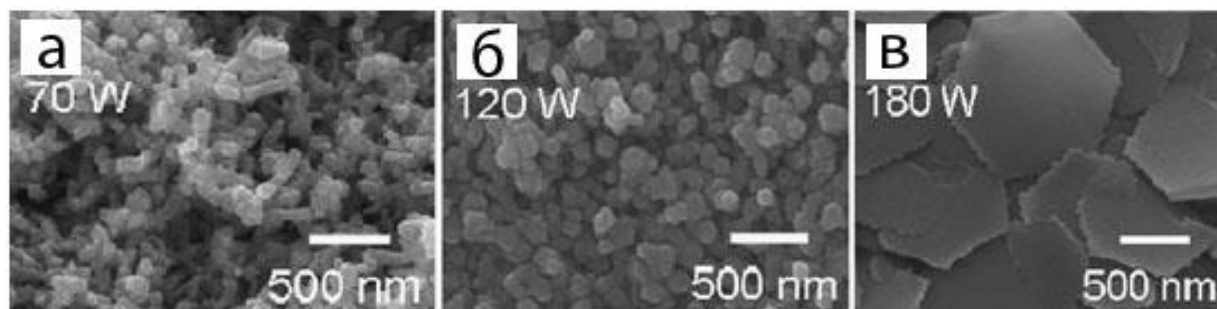


Рисунок 1.2 – Структура конденсатів цинку, отриманих при потужностях розряду (а) 70 Вт, (б) 120 Вт (в) 180 Вт [18]

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

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

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

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

Реалізація методу заснована на пульверизації розчину за допомогою пневматичного аерографа. Розчин містить солі металів і осаджується на поверхню попередньо розігрітих підкладок. В якості газу-носія в роботі [19] виступало повітря. Тиск газу-носія, контроль якого здійснювався манометром, в

експерименті становило 1.4 бар. Температура підкладок підтримувалася на рівні 350-400°C. Після операції нанесення шару для запобігання термоудару зразки проходили процедуру повільного охолодження до кімнатної температури.

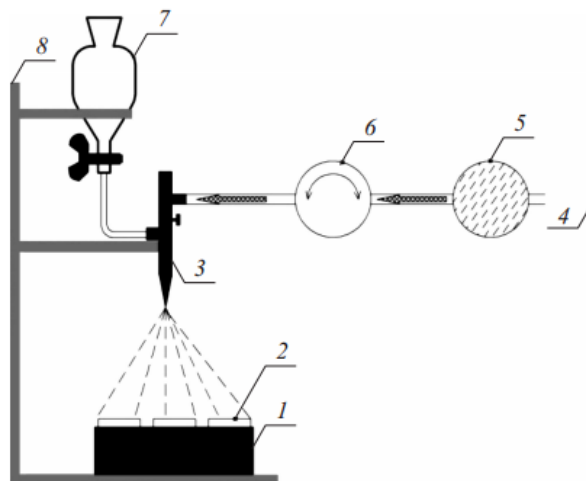


Рисунок 1.3 – Схема установки для спрій – піролізу

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

Зразки тонких плівок нелегованого оксиду цинку отримані з використанням водно-спиртового розчинів солі цинку. Джерелом цинку служив хімічно чистий дигідрат ацетату цинку  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ . Використання ацетату цинку дозволяє знизити забруднення плівки оксиду цинку іонами інших елементів. Як розчинник використовувалися водно-спиртові розчини із співвідношенням об'ємних часток води і ізопропілового спирту 1:3. Зазначене співвідношення вибрано з метою зменшення опору одержуваних шарів оксиду цинку, так як використання чистих водних розчинів призводить до формування високоомних структур. Щоб уникнути утворення пластівців гідроксиду цинку, що утворюються в результаті гідролізу солі, до розчину додавалося невелика кількість крижаної оцтової кислоти (1 об%), в результаті чого розчин залишався прозорим протягом процесу піролізу. Концентрація основного компонента (ацетату цинку) у всіх дослідях становила 0,1 моль / л. В якості підкладок були обрані Si і  $SiO_2$ .

Для визначення оптимального часу пульверизації розчину і залежності

товщини плівки від часу піролізу в одному технологічному процесі була отримана серія зразків з різним часом піролізу аерозолі.

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

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

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

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

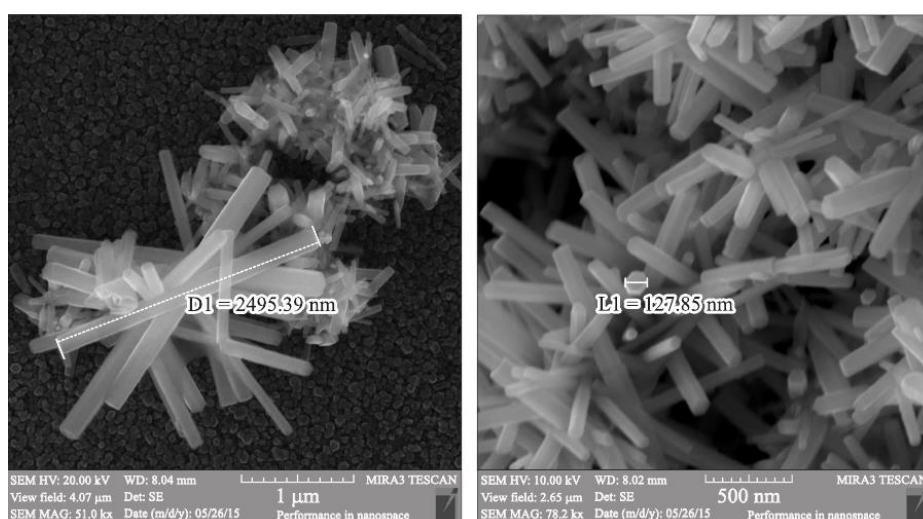


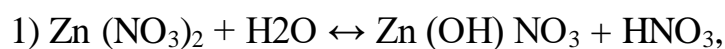
Рисунок 1.4 – РЕМ-зображення масива нанострижнів ZnO



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

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

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



При розчиненні утворюються іони цинку і їх взаємодія з гідроксіонами призводить до утворення нестійкого  $Zn(OH)_2$ , що переходить по реакції  $Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO_{solid} + H_2O$  в оксид цинку. Концентрація кожного реагенту в розчині, що використовується для зростання нанострижнів, становила 25 ммоль/л. Підкладки поміщалися в розчин і витримувалися в термостаті при 85°C протягом 1 год. Після закінчення процедури формування нанострижнів підкладки промивалися дистильованою водою і сушилися на повітрі. Використання гексаметилентетраміна (ГМТА,  $(CH_2)_6N_4$ ) знижує температуру синтезу до 100°C, що дозволяє відмовитися від застосування автоклавів.

Як видно з рис. 1.5, середній розмір голчастою структури становить 3 мкм, при цьому окремі наноб'єкти мають гексагональну огранювання і звужуються в напрямку від центру зростання. Слід зазначити, що таке покриття має високу

пористість з великою площею поверхні, що робить їх перспективними для формування об'ємного гетеропереходу.

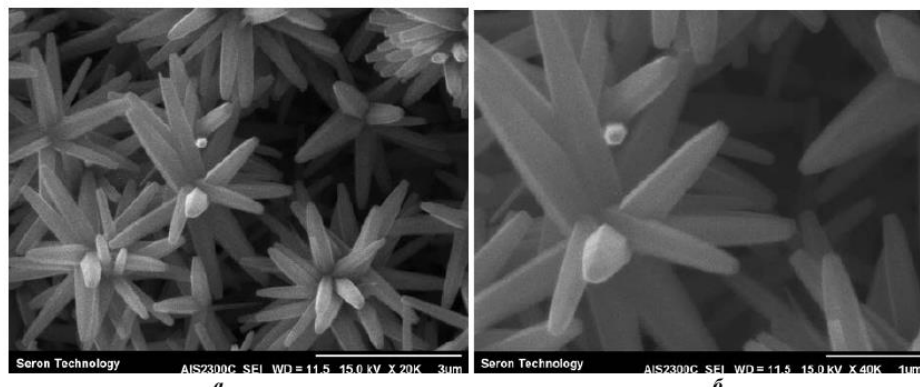
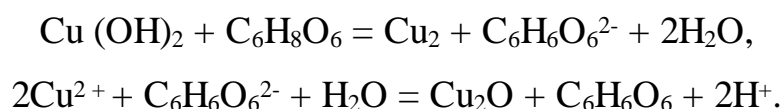


Рисунок 1.5 – Наноструктури ZnO, вирощені в лужному середовищі

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

У роботах [15, 16] проводився синтез плівок оксиду міді (II) методом спреї-піролізу. В роботі [20] формування тонких шарів CuO проводилося методом золь-гель. Основні технологічні особливості золь-гель-методу описані в [21,22]. Методика полягає в тому, що розчин мідного купоросу ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) кімнатної температури з масовою часткою  $\omega = 0,075$  змішується з водним розчином гідрооксиду літію LiOH ( $\omega = 0,002$ ). Після перемішування протягом 30 хвилин проводиться центрифугування з подальшим промиванням осаду для видалення непрореагировавших іонів  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  і  $\text{Li}^+$ . Процес промивання проводиться 3 рази. Додавання розчину аскорбінової кислоти ( $\omega = 0,005$ ) необхідно для формування частинок оксиду міді (I) [23]:



Потім колоїдний розчин наночасток  $\text{Cu}_2\text{O}$  центрифугується і промивається

дистильованою водою для видалення непрореагованих іонів. Процес приготування колоїдних суспензій включає в себе сушку, отримання порошку з наступним створенням розчину-золю. Стабілізація золів проводиться за допомогою етилового спирту і досягається обробкою в ультразвуковій ванні протягом 15 хвилин. Нанесення на підшари проводилося методом центрифугування зі швидкістю 1000 об./хв.. з подальшим відпалом при  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

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

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

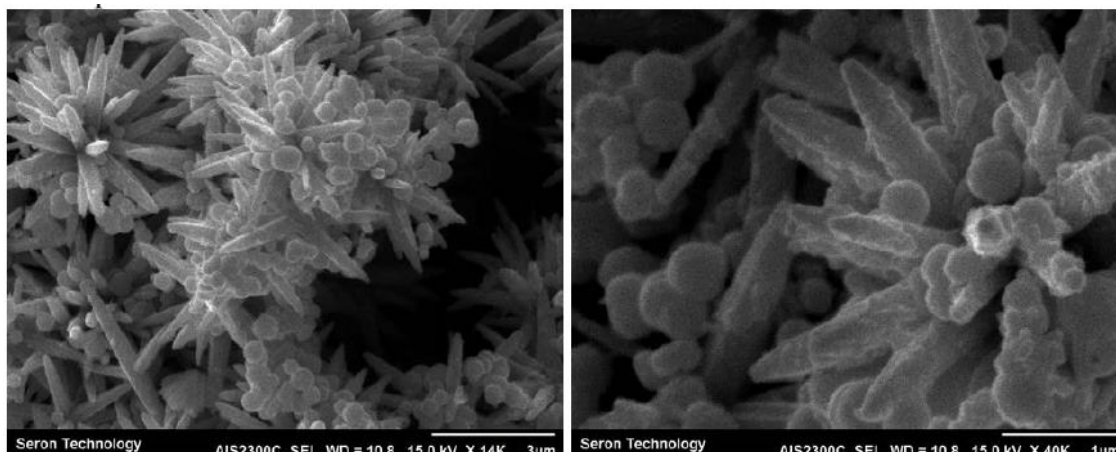


Рисунок 1.6 – РЕМ зображення структури ZnO/CuO

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

Газова чутливість напівпровідників заснована на оборотних ефектах, що виникають в результаті хемосорбції молекул, утворення областей просторового

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

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

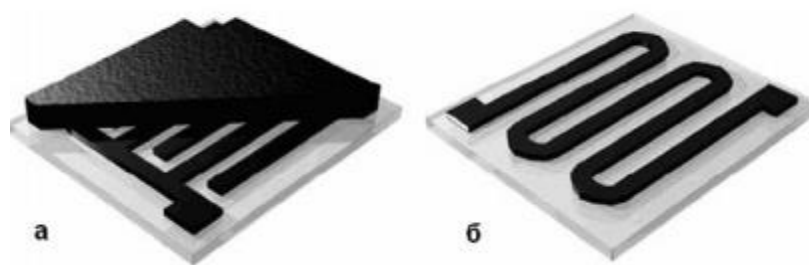


Рисунок 1.7 – Варіант конструкції сенсора: (а) вимірювальні електроди і

чутливий шар (вид зверху), (б) нагрівач (вид знизу) [26]

В чутливому шарі резистивного напівпровідникового сенсора при впливі газової домішки протікає сукупність взаємопов'язаних процесів: електронні процеси, поверхнева і об'ємна дифузія адсорбованих частинок, перенесення носіїв заряду між зернами полікристалічних зразків. Відповідно опис відгуку напівпровідникового газового сенсора проводять на основі теорій, встановлюючих взаємозв'язок між молекулярними та електронними процесами на поверхні напівпровідника, переважно по електронній теорії хемосорбції. У моделях, що описують сигнал сенсора, функціонуючого в повітряному середовищі, враховують присутність на поверхні сенсора адсорбованого кисню. Процес переносу заряду між зернами кристалітів розраховують в рамках теорії перколяції, моделі поверхневих пасток і бар'єрної провідності; для опису дифузії в чутливому шарі використовують підходи, розвинуті в гетерогенному каталізі. Дифузію адсорбованих частинок і перенесення заряду між кристалітами розглядають у зв'язку з кристалічною структурою і морфологією чутливого шару.

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

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

Для поліпшення селективності широкозонних напівпровідникових оксидів модифікують їх поверхню, створюючи складні негомогенні системи - наноккомпозити  $\text{M}^{\text{I}}\text{O}-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ . У загальному випадку при поверхневій модифікації використовується не тільки зміна складу і розмірів нанокристалітів

напівпровідникових оксидів, але і ряд додаткових можливостей, серед яких найбільш важливими є [1]:

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

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

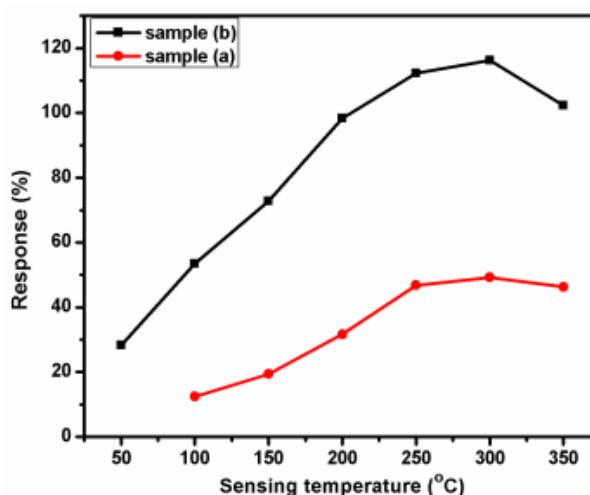


Рисунок 1.8 – Температурна залежність відгуку для сенсорів з використанням 10 ppm ацетону: (а) містить малу частину Cu<sub>2</sub>O разом з ZnO і CuO; (б) містить тільки наночастки ZnO і CuO

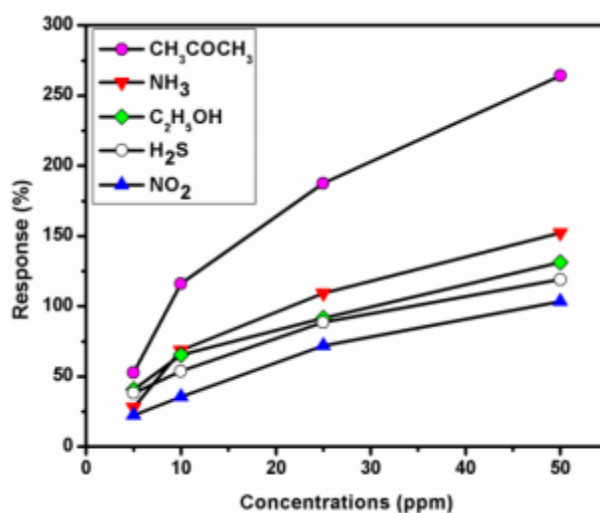


Рисунок 1.9 – Відгук сенсорів для різних концентрацій ацетону, NH<sub>3</sub>, етанолу, H<sub>2</sub>S і NO<sub>2</sub> при 300 °С

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

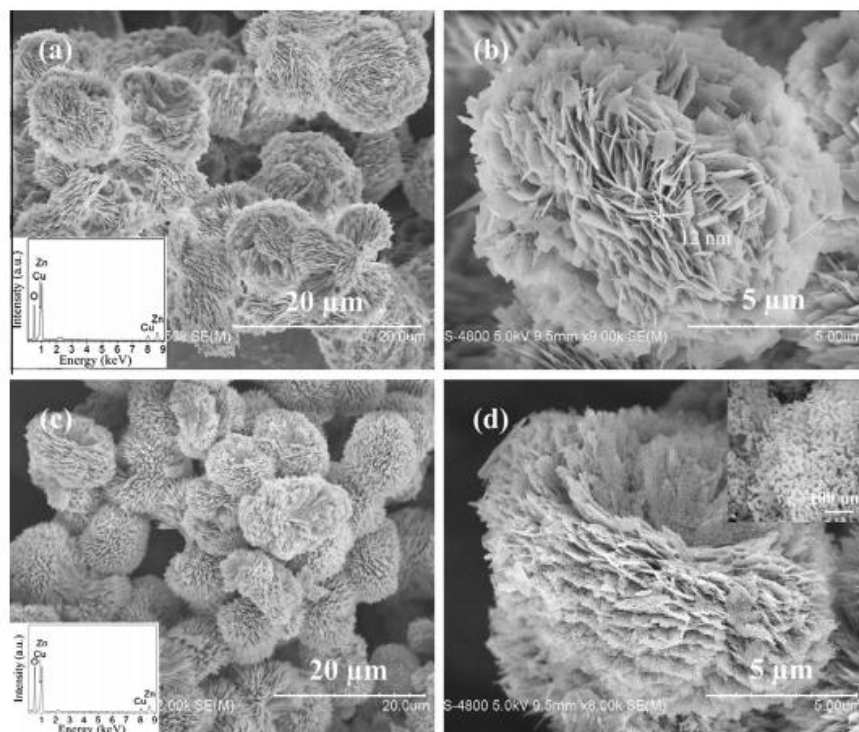


Рисунок 1.10 – SEM зображення квіткоподібних наносистем CuO/ZnO до (а і б) і після (с і d) відпалу

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

Цікавою для нас є робота [37], в якій в якості методу для отримання наноструктур ZnO/CuO, або в скороченому виді CZO було використано магнетронне розпилення. Тонка плівка CZO наносилася на скляну підкладку при розпиленні мішені ZnO (99,999% чистоти) і мішень Cu (99,99%). Використовувана потужність складала  $5,0 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$  для мішені ZnO і  $1,5 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$  для мішеней Cu. В якості робочого газу використовувався аргон. Плівка CZO напилялася при постійній температурі підкладки  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Товщина плівки контролювалася часом осадження (1 година в цій роботі). Для дослідження структури плівок були використані дифракція рентгенівських променів, просвітлююча електронна мікроскопія, скануюча електронна мікроскопія та атомно-силова мікроскопія.



## 2 ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ МЕТАЛЕВИХ КОНДЕНСАТІВ У ВИГЛЯДІ МЕРЕЖ

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

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

Раніше ми відмічали [41,42], що процес нуклеації плівки за умов Фольмера-Вебера при конденсації слабкопересичених іонно-розпилених парів Ti або Al відрізняється від такого процесу при термічному випаровуванні та може проходити у два етапи. На першому етапі утворюється неперервна надтонка аморфна плівка, яка на подальшому етапі конденсації переходить у кристалічний стан із зародженням окремих об'ємних кристалів. Очевидно, за таких умов класичні етапи зародження плівок відсутні. В цьому випадку доцільно зробити

висновок про те, що зазначена відмінність є наслідком підвищеної енергії іонно-розпиленних атомів. Так, відомо [43,44], що розпилені атоми мають розподіл по енергіям із максимумом в області декількох одиниць еВ та широким «хвостом» до декількох десятків еВ. Оскільки зародження плівки починається саме з формування надтонкого аморфного шару, то можна вважати, що в порівнянні з класичними етапами росту плівок тут має місце зниження порогу перколяції по аморфній фазі. На нашу думку, цей факт може мати важливе значення з наукової та прикладної точок зору. Також слід відмітити, що на цей час відсутні роботи, в яких зазначений ефект був досліджений для шляхетних металів.

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

## 2.1 Методика отримання наносистем цинку

Для осадження плівок цинку використовувався магнетронний розпилювач із двома варіантами розташування підкладок. Схематичне зображення осесиметричного перерізу розпилювача приведене на рис. 2.1. В першому варіанті підкладка може бути розташована в положенні 2 на аноді 1, що обладнаний автономним нагрівачем. При цьому для більш інтенсивної дії плазми на підкладку 2 використовувався магнетронний розпилювач із незбалансованим магнітним полем. У другому варіанті підкладка розташовується в положенні 6 в порожнині розпилювача. Як зазначено вище, розпилені атоми мають широкий спектр енергій (~1-30 еВ). При отриманні плівок тиск робочого газу (аргону) складав величину  $\sim 3 \div 8$  Па. Такому тиску відповідає довжина вільного пробігу розпиленних атомів з енергіями  $2 \div 20$  еВ в межах  $2 \div 55$  мм [45]. Оскільки відстань між мішенню 5 та підкладкою 2 складає 60 мм, то очевидно, що деяка частина розпиленних атомів при зіткненні з частинками робочого газу буде змінювати напрямок руху на протилежний та потрапляти на підкладку 6 (див. рис. 2.1).

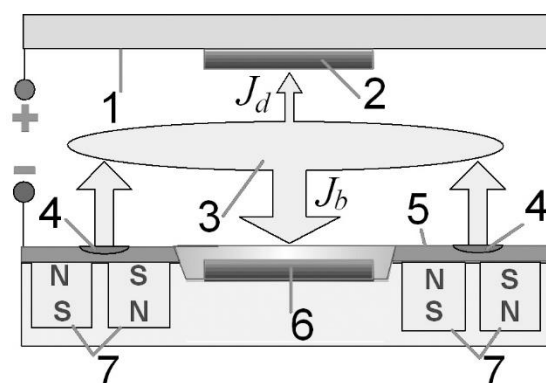


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення магнетронного розпилювача з двома варіантами розміщення підкладок (1 – анод з нагрівачем; 2 – підкладка, розташована на аноді; 3 – зона взаємодії розпилених атомів з робочим газом; 4 – зона ерозії розпилювальної мішені; 5 – розпилювальна мішень з Ag; 6 – підкладка,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

При цьому слід враховувати можливість іонізації атомів Zn, розсіяних на аргоні, та їх подальше прискорення в напрямку підкладки 6 під дією електричного поля магнетронного розпилювача. В цьому випадку можна говорити про те, що окремі розпилені атоми Zn, потрапляючи на підкладку 6, будуть мати енергію більше 100 еВ. Такі енергії не виключають імплантацію атомів Zn в приповерхневий шар підкладки. В подальшому парові потоки, які осаджуються на підкладку 2, скорочено будемо називати «прямими», а потоки, що осаджуються на підкладку 6 – «зворотними». На рис. 2.1 прямі та зворотні потоки позначені відповідно через  $J_d$  та  $J_b$ .

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

переходу атомів з пароподібного у конденсований стан. В першому наближенні [46]:

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

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

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

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

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

Важливу роль для зниження відносного пересичення відіграють дія плазми на поверхню росту та підвищена енергія осаджуваних атомів. В цьому випадку передача надлишкової енергії від частинок плазми до адатомів, додатковий розігрів ростової поверхні плазмою, а також надлишкова енергія осаджуваних атомів, в значній мірі підвищують ймовірність повторного ревіпаровування адатомів. Раніше ми зазначали [53-64], що врахувати дію плазми на поверхню росту можна шляхом зниження  $E_d$  до ефективного значення. При цьому конденсація зворотних парових потоків має свої відмітні особливості, які визначаються тим, що підкладка б може деякою мірою розігріватися за рахунок нагрівача аноду 1 та дією на ростову поверхню більш енергетичних іонів плазми. В цьому випадку специфіка масопереносу розпиленої речовини та пов'язаний з

нею розігрів ростової поверхні під дією плазми призводять до самоорганізації слабких стаціонарних пересичень [53]. Факт конденсації зворотних потоків поблизу рівноваги також підтверджується цілим рядом експериментальних результатів [53-64].

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

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

Процеси зародження плівок досліджувались на свіжих відколах КСІ, а також на підкладках із кремнія та скла. Для окремих експериментів відколи КСІ отримувались безпосередньо у вакуумі перед нанесенням конденсатів. Процес отримання вакуумних відколів полягав у зламі видовжених добре закріплених кристалів в місцях попереднього насичення. Для досліджень конденсатів Zn в ПЕМ та за допомогою дифракції електронів останні відокремлювалися від підкладки методом розчинення сколів КСІ у воді. При цьому доперколяційна товщина визначалася за допомогою відсутності протікання току через зразок в напрямку, паралельному товщині підкладки, а морфологія та елементний склад наносистем досліджувалися відповідно за допомогою РЕМ і рентгенівського енергодисперсійного аналізу.

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

Нами проведені дослідження механізмів зародження в залежності від чистоти поверхні підкладок, температури підкладки, чистоти інертного газу та часу осадження. Як відмічалось вище, для цього на першому етапі досліджень в якості підкладок використовувалися відколи КСІ, отримані безпосередньо перед конденсацією у вакуумі та заздалегідь у повітрі. Порівняльний аналіз електронно-мікроскопічних досліджень конденсатів показав, що умови проведення сколювання суттєво не впливає на процес зародження. Поряд із цим, температура підкладок в значній мірі визначає початковий етап росту конденсатів. Про це свідчать ПЕМ-зображення структур (рис. 2.2), що отримані при осадженні слабких парових потоків ( $P_w = 5,1$  Вт) на підкладки, нагріті до високих температур ( $T_c = 250$  °С). Так, конденсація визначається добре вираженими етапом формування надтонкого аморфного шару (див. рис. 2.2). Другий етап різко контрастує з першим і характеризується тим, що на поверхні аморфної фази зароджуються і ростуть нанонитки. Параметри кристалічної ґратки цих нанониток, обчислені на основі електроннограм, добре узгоджуються з параметрами ГПУ ґратки Zn. Поряд з цим, при формуванні низькотемпературних конденсатів ( $T_c = 35$  °С) не спостерігались ні два різко відмінні етапи, ні присутність аморфної фази з товщиною, що дозволяла би відокремити її від підкладки без повного руйнування. Можна припустити, що в цьому випадку спочатку формується надтонка і структурно неупорядкована плівка, яка у міру нарощування конденсату поступово переходить у дрібнодисперсний полікристал без утворення нанониток.

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

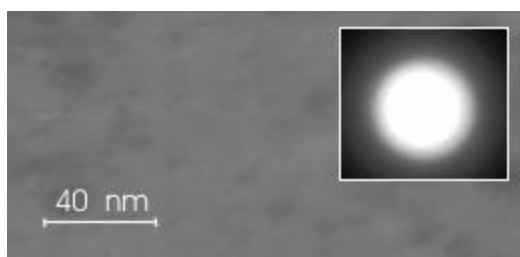


Рисунок 2.2 – ПЕМ-зображення та електронограми конденсатів Zn, отриманих протягом часу осадження  $t = 60$  с і при температурі  $T_c = 260$  °C

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

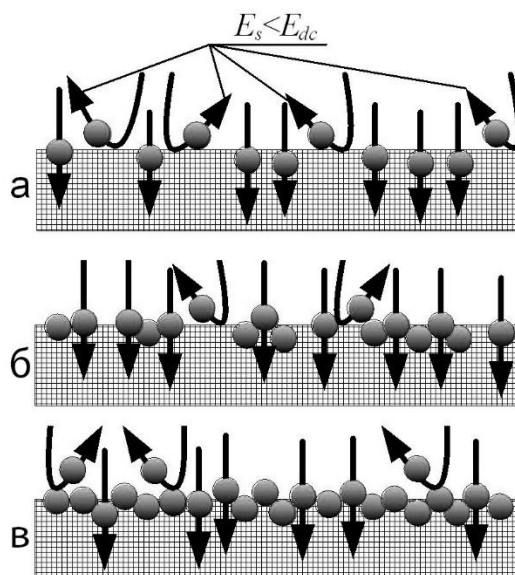


Рисунок 2.3 – Модельні уявлення про стадії зародження аморфних конденсатів цинку

Продовження цих процесів на наступних двох стадіях призводить до утворення міцно зв'язаного з підкладкою базового неупорядкованого шару (рис.

2.3 б, в), який в подальшому стає основою для псевдоморфного росту аморфної фази. Зі збільшенням товщини аморфного шару до деякого критичного значення спостерігається стрибкоподібний або плавний перехід в більш рівноважний кристалічний стан.

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

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

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

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

Конденсації «прямих» потоків цинку при температурах  $150 \div 180$  °C та потужності розряду 5,6 Вт, як правило, уже на етапі нуклеації призведе до



формування наносистем типу мережі. При цьому відтворюваність структурно-морфологічних характеристик отриманих наносистем не перевищує 30 %. Через це, в подальшому, отримання конденсатів цинку проводилося виключно при використанні «зворотних» осаджуваних потоків Zn.

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

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

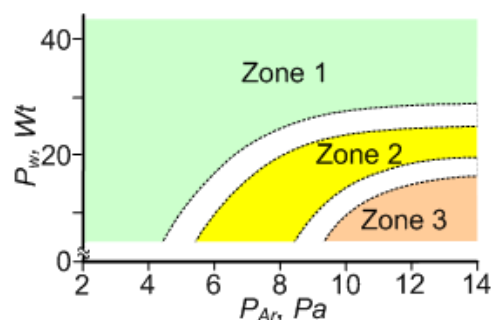


Рисунок 2.4 – Зони технологічних параметрів  $P_w$  і  $P_{Ar}$  в межах яких формуються конденсати цинку з приблизно однаковою морфологією

При цьому, в процесі окислення конденсатів зони 2 також спостерігається випаровування найбільш тонких ниток (рис.2.5 d). Порівняно підвищені пересичення в зоні 3 відповідають утворенню об'ємних кристалів, що мають

огранку (рис. 2.5 е) [65]. Такі структури формуються при  $P_{Ar} = 12$  Па і  $P_w = 10$  Вт. При цьому структура конденсатів зони 3 після окислювання не зазнає суттєвих змін (рис. 2.5 ф).

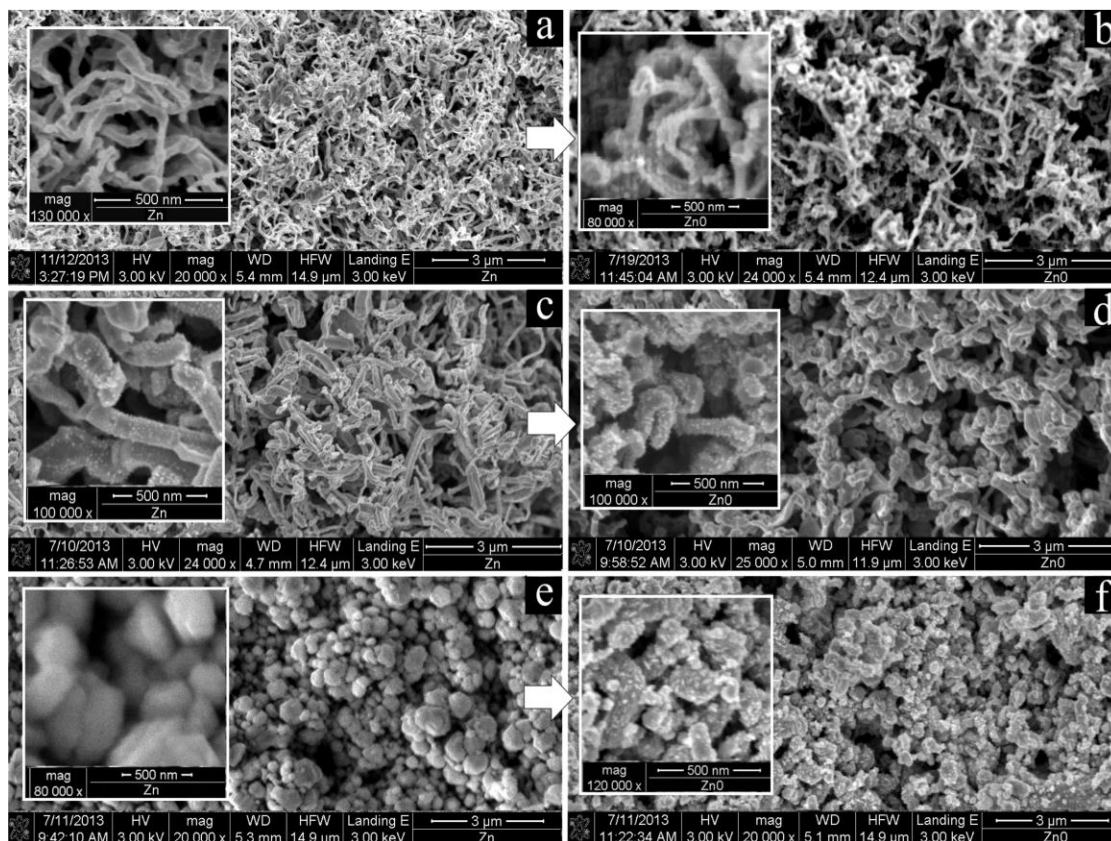


Рисунок 2.5 – Структурно-морфологічні характеристики конденсатів Zn (а, с, е) та їх оксидів (b,d,f), отриманих в зоні 1 (а, b), зоні 2 (с, d) та зоні 3 (е, f)

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

визначається механізмом Фольмера-Вебера. При цьому початковий етап формування конденсатів відбувається без утворення суцільної аморфної плівки.

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

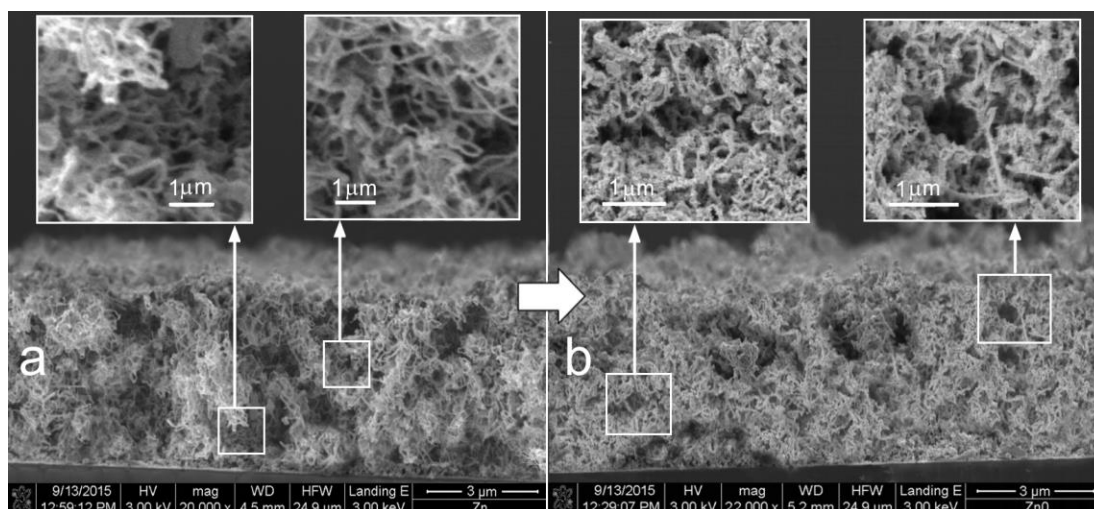


Рисунок 2.6 – Структура поперечних перетинів конденсатів Zn, отриманих в зоні 1, (а) до та (б) після окислення

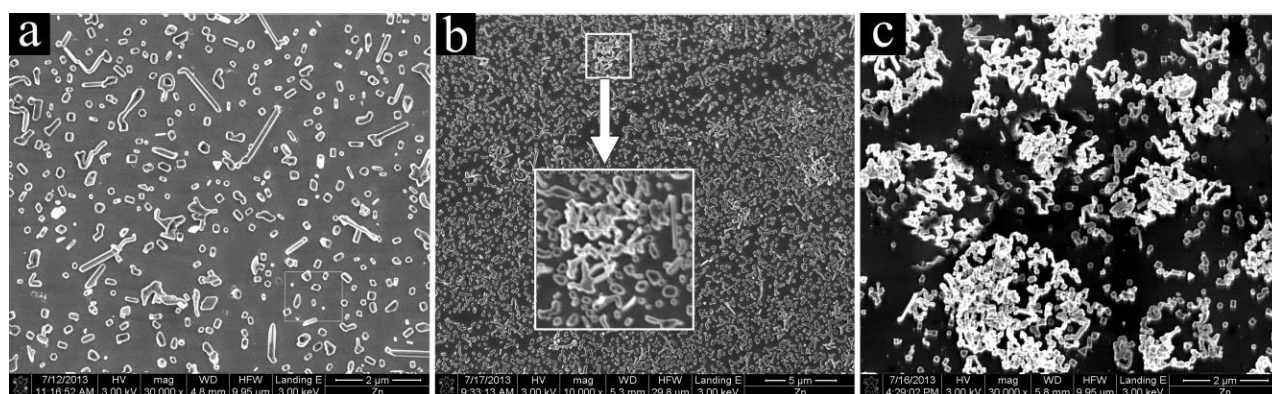


Рисунок 2.7 – Початковий етап формування конденсатів Zn на склі: (а) час осадження 30 с; (б) 50 с; (с) 70 с

При цьому також контролювалася відсутність формування суцільної аморфної плівки безпосередньо на поверхні підкладки із скла. Останній критерій легко контролювався відсутністю дзеркального стану при розгляді конденсату

чез прозору скляну підкладку. Також важливого значення контролю доперколяційної товщини набувають РЕМ – дослідження морфології конденсатів, що представлені на рис. 2.7 b, c.

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

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

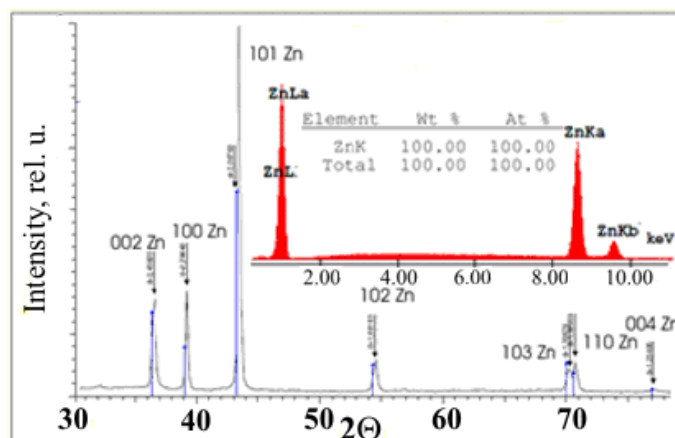


Рисунок 2.8 – Результати рентгенофазового та елементного аналізу шарів цинку

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

При виконанні проекту досліджені механізми структуроутворення конденсатів Cu на підкладках із кремнію в умовах близькості до термодинамічної

рівноваги при проходженні реакції відновлення  $\text{CuCl}_2$  і розкладанні випаруваного  $\text{CuCl}_2$  в середовищі газової суміші  $\text{H}_2$  та  $\text{N}_2$ . Пористі системи або системи наночастинок в залежності від матеріалу та структурно-морфологічних характеристик мають великий потенціал застосування в якості каталізаторів [65-69], чутливих елементів різних сенсорів [70-74], електродів в гальванічних елементах живлення [75-78], в сонячних елементах [79], в паливних елементах [80]. Серед існуючих варіантів синтезу монодисперсних наночастинок металів слід виділити об'ємну конденсацію із парової фази (CVD) [81-86] або технологію осаження із колоїдних розчинів [87,88]. Для отримання впорядкованої системи наночастинок на підкладці часто використовується шаблонний метод на основі мембран оксиду алюмінію [89-92]. Досить відомим методом отримання пористих металів з нанорозмірними структурними елементами являється метод селективного хімічного або електрохімічного травлення окремих складових із сплаву [93-98]. Також для отримання пористих наносистем широко використовується метод заповнення металом пористого шаблону з подальшим його видаленням [99,100].

Таким чином, для отримання систем наночастинок або пористих шарів найбільш часто використовуються досить складні багатоступінчасті технології. У зв'язку з цим перспективним напрямком є розробка одноступінчастих технологій принцип роботи яких базується на самозбиранні систем наночастинок або пористих наносистем на підкладці в умовах наднизьких пересичень [49, 50, 101, 102]. В цьому випадку, на першому етапі конденсації однакова форма і розміри системи наночастинок визначаються мінімізацією вільної енергії та дозріванням за Оствальдом [52, 103-105]. При подальшій конденсації формуються пористі шари за рахунок неповного зрощення структурних елементів між собою та подальшого зародження нових наночастинок у місцях зрощування [49, 50, 57, 102, 101]. Слід зазначити, що дана технологія самозбирання пористих шарів з нанорозмірними структурними елементами знаходиться на початковому етапі свого розвитку. Так, навіть в порівняно нових літературних оглядах технологій отримання пористих металів їй ще не приділено увагу [106]. У зв'язку з цим для

реалізації самозбирання пористих наносистем при конденсації металів поблизу термодинамічної рівноваги необхідно вирішити три основні завдання:

1. Створити технологічні умови, що дозволяють конденсувати пари металів в умовах критично малих пересичень.

2. Реалізувати стаціонарні умови конденсації, що дозволяють отримувати відтворювані структурно-морфологічні характеристики.

3. Вивчити взаємозв'язок між технологічними параметрами отримання конденсатів і фізичними процесами їх структуроутворення.

Завдяки слабкій летючості металів та низьким значенням тиску їх рівноважних парів, перше технологічне завдання дуже важко реалізувати. Очевидно, поблизу термодинамічної рівноваги, тиск парів що осаджуються повинен бути порівняним з рівноважним тиском. Відомо, що для більшості поширених металів навіть при температурі 900 К рівноважний тиск парів не перевищує  $10^{-5}$  Па (виняток становлять Mg, Zn, Cd і Hg [111]). Таким чином, в переважній більшості випадків парові потоки що осаджуються повинні бути гранично слабкими. Управляти такими потоками і отримувати при цьому відтворювані результати досить складно.

Підсилити процеси повторного випаровування речовини що конденсується, і тим самим, умовно підвищити рівноважний тиск можна при впливі плазми на поверхню нарощування конденсату. У цьому випадку можна говорити про стимулювання повторного випаровування не тільки під впливом нагріву, але і за рахунок безпосередньої передачі адатомам енергії від часток плазми. У наших роботах [50, 57] ми запропонували враховувати передачу енергії з боку плазми зниженням енергії десорбції адатомів до ефективного значення. Відомо [108], що рівноважний тиск парів  $P_o$  визначається співвідношенням (2.2), на підставі якого можна говорити про те, що при зниженні енергії десорбції адатомів  $E_d$  до ефективного значення відбувається підвищення рівноважного тиску. Отже, як раніше зазначалося, вплив плазми на ростову поверхню дозволяє осаджувати інтенсивніші, а, отже, і більш контрольовані парові потоки при малих пересиченнях, що підвищує стаціонарність процесу.

Досить часто можна отримати однакові за структурою конденсати, використовуючи не схожі за характером системи плазма-конденсат або хімічно активне середовище-конденсат. Особливо це наочно проглядається на прикладі формування різних молекулярних форм вуглецю з використанням CVD або PVD технологій поблизу термодинамічної рівноваги [109-111]. Цей факт можна пояснити схожими термодинамічними умовами конденсації, які в свою чергу визначаються однаковими значеннями різниці хімічних потенціалів атомів в паровому і сконденсованому станах. У зв'язку з цим виникає закономірне питання про вплив хімічно активного середовища на процес наближення системи до рівноваги. В роботі [50] нами висловлено припущення про те, що слабо пов'язані з ростовою поверхнею атоми можуть з'єднуватися з іншими хімічними елементами і знову переходити в летючу фазу. Наприклад, адсорбовані атоми вуглецю з'єднуючись з атомами водню перетворюються в більш летючу вуглеводневу фракцію і випаровуються при відносно низьких температурах. Отже, можна припустити, що результат впливу плазми і хімічно активного середовища на поверхню росту носить приблизно однаковий характер і в обох випадках наближення до рівноваги можна пояснити зниженням енергії десорбції до ефективного значення. Ми вважаємо, що перевірка цього припущення на прикладі конденсації металів дозволить істотно розширити фізичні уявлення про кінетику цих процесів в області критично малих пересичень.

В роботах [52,55,112] нами раніше розглянуті зародження та подальший ріст конденсатів міді на підкладках із (001) KCl при використанні системи низькотемпературна плазма-конденсат в умовах малих пересичень. В цьому випадку для більш ефективного впливу плазми на поверхню росту у якості розпилювального пристрою використовувався незбалансований магнетрон. При цьому було встановлено, що зародження відбувається тільки на обмеженій кількості активних центрів. На наступному етапі відбувається дозрівання за Оствальдом, що призводить до формування приблизно однакових за формою і розмірами кулястих кластерів. В цьому випадку, пересичення становило величину  $\sim 0.1 \div 0.06$  [55].

Подальша більш тривала конденсація призводить до зародження нових кластерів та до їх неповного зрощення у вигляді різноманітних пористих структур [52,112,113]. Слід підкреслити, що вибір міді та її оксидів в якості наносистем обумовлений їх застосуванням в якості каталітичних матеріалів і біосенсорів [113-118]. Так згідно [119,120], за умови малих відхилень від рівноваги мідні конденсати можуть бути отримані навіть в середовищі кисню. Такий слабкий вплив залишкових хімічно активних газів дозволяє отримати більш реальні уявлення про процес конденсації.

З огляду на вище сказане, мета цієї частини досліджень полягає у вивченні процесів зародження і подальшого формування конденсатів міді з доперколяційною товщиною в умовах малих пересичень і з використанням CVD-технологій.

## **2.4 Методика отримання наносистем міді**

### **2.4.1 Реагенти**

Відомо, що для отримання металів методом CVD часто використовуються металоорганічні сполуки. Але недоліком цих матеріалів є те що вони нестабільні, та забруднюють вихідне покриття вуглецем та киснем. Одним з відомих методів отримання металів за допомогою методу хімічного осадження з газової фази є реакція відновлення металу воднем із його хлориду [121]:



Тому саме хлорид міді був обраний у якості вихідного матеріалу для отримання міді. Хлорид міді  $\text{CuCl}_2$  це порошок сірого кольору. Він є однією з найбільш розповсюджених сполук міді після сульфідів міді. Температура плавлення складає  $498^\circ\text{C}$ , температура кипіння  $993^\circ\text{C}$ . Розкладається на  $\text{CuCl}$  та  $\text{Cl}_2$  при температурі  $1000^\circ\text{C}$ . Для реалізації цієї методики також можна використовувати  $\text{CuCl}$  [122,123]. Для порівняння температура плавлення  $\text{CuCl}$  складає  $426^\circ\text{C}$ , температура кипіння  $1490^\circ\text{C}$ . Основна проблема, яка



вирішувалася в нашій роботі полягала в створенні умов надслабкої швидкості осадження Cu. В силу цих причин, ми вибрали в якості початкового матеріалу  $\text{CuCl}_2$  через те, що ця сполука має менший процентний вміст Cu. Чистота  $\text{CuCl}_2$  складала 99,95.

Шари міді були отримані на підкладках із кремнію, які мали орієнтацією  $\langle 111 \rangle$ . Оскільки характерні особливості зародження конденсатів поблизу термодинамічної рівноваги значною мірою визначаються характеристиками поверхні підкладок, в якості матеріалу останніх ми використовували кремній із полірованою та шорсткою (обробленої наждачним папером) поверхнями.

#### 2.4.2 Установа для отримання конденсатів

Для отримання конденсатів міді використовувалася CVD установа, схематичне зображення якої представлено на рис. 2.9.

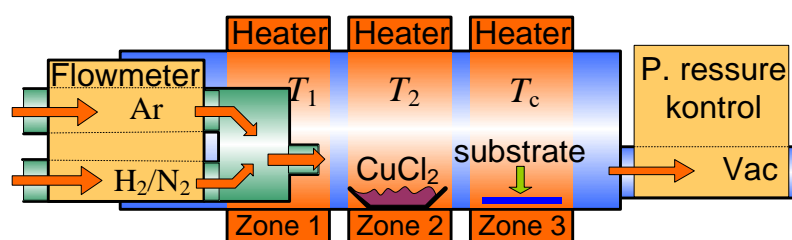


Рисунок 2.9 – Схематичне зображення CVD установки

До основних елементів установки відносяться кварцова трубка, здатна витримувати високі температури нагріву. Всередині цієї трубки містилася трубка меншого діаметру із завуженим кінцем, для того щоб створити спрямований потік газу носія. У якості газу носія використовувалася суміш водню з азотом. Для контролю швидкості напуску газу використовувався витратомір. При цьому необхідний тиск всередині трубки встановлювалося регулятором тиску. Відкачування системи проводилося за допомогою турбонасосів. Установка має три температурні зони, позначені на рисунку як *Zone 1*, *Zone 2*, *Zone 3*. За

допомогою нагрівальних елементів в кожній зоні окремо можна підтримувати різні значення температури,  $T_1$ ,  $T_2$  і  $T_c$ .

В основу технологічного процесу покладена реакція відновлення  $\text{CuCl}_2$  (формула 2.4) в атмосфері  $\text{H}_2$ . Порошок з хлоридом міді поміщався в кюветку з відкритим верхом, яка розташовувалася в температурній зоні 2 (зона випаровування). Мідь осаджувалася на кремнієву підкладку, а утворений хлороводень відводився із зони осадження потоком газу носія. Підкладки для осадження міді були розміщені в зоні 3 (зона осадження).

Основні етапи технологічного процесу полягали в наступному. Спочатку проводилася глибока відкачка робочого об'єму до тиску порядку  $10^{-5}$  Па. Потім проводився напуск високочистого аргону до тиску 7500 Па в робочу зону і включався нагрів. Аргон закачувався з метою пригнічування хімічної реакції відновлення до встановлення необхідного температурного режиму. Коли температура в усіх трьох зонах досягала потрібного значення, аргон відкачувався і включався напуск робочого газу  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  у співвідношенні 1:3. Під час осадження використовувався проточний варіант напуску газу  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  і одночасно з цим відкачка підтримувала тиск на рівні 10000 Па. Цей момент вважався початком процесу осадження.

Для встановлення близьких до термодинамічної рівноваги умов конденсації, використовувались відносно низькі температури випаровування  $\text{CuCl}_2$  ( $T_2 = 200, 350^\circ\text{C}$ ). Також гранично слабкі швидкості осадження  $\text{Cu}$  на полірованій поверхні  $\text{Si}$  досягались варіюючи такі параметри технологічного процесу, як температура осадження  $T_c$ , швидкість напуску газу носія  $V_r$  і тиск газу носія  $P_r$ . Після закінчення заданого часу осадження, нагрів вимикався, а робочий об'єм відкачувався і проводився напуск  $\text{Ar}$  до тиску 50000 Па. У такому стані система перебувала до повного охолодження.

#### 2.4.3 Методи дослідження конденсатів

Отримані конденсати міді досліджувались за допомогою РЕМ і рентгенофазового аналізу, а елементний склад вивчався на підставі енерго-дисперсійного

рентгенівського аналізу, яким укомплектований растровий електронний мікроскоп. Пористість шарів визначалася на підставі співвідношення

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

де  $\rho_{Cu}$  – густина міді;

$m_1$  – маса підкладки без нанесеного шару Cu;

$m_2$  – маса підкладки з нанесеним шаром Cu;

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

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

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

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

Таблиця 2.1 – Технологічні параметри осадження міді в чотирьох серіях експериментів

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

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

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

На підставі аналізу отриманих структур ми встановили, що стан поверхні підкладки істотно впливає на процес зародження і росту конденсатів Cu. При цьому в залежності від температури в різних зонах можна реалізувати пошаровий або нормальний ріст кристалів, при вбудовуванні адатомів в атомно-гладку і атомно-шорстку поверхню, відповідно. Утворення пористих структур при пошаровому нарощуванні кристалів характеризується наявністю кристалічної огранки, а округла форма кристалів відповідає нормальному росту [123]. Проаналізуємо структуру конденсатів, отриманих в першій серії експериментів на полірованих і шорстких кремнієвих підкладках (рис. 2.10).

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

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

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

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

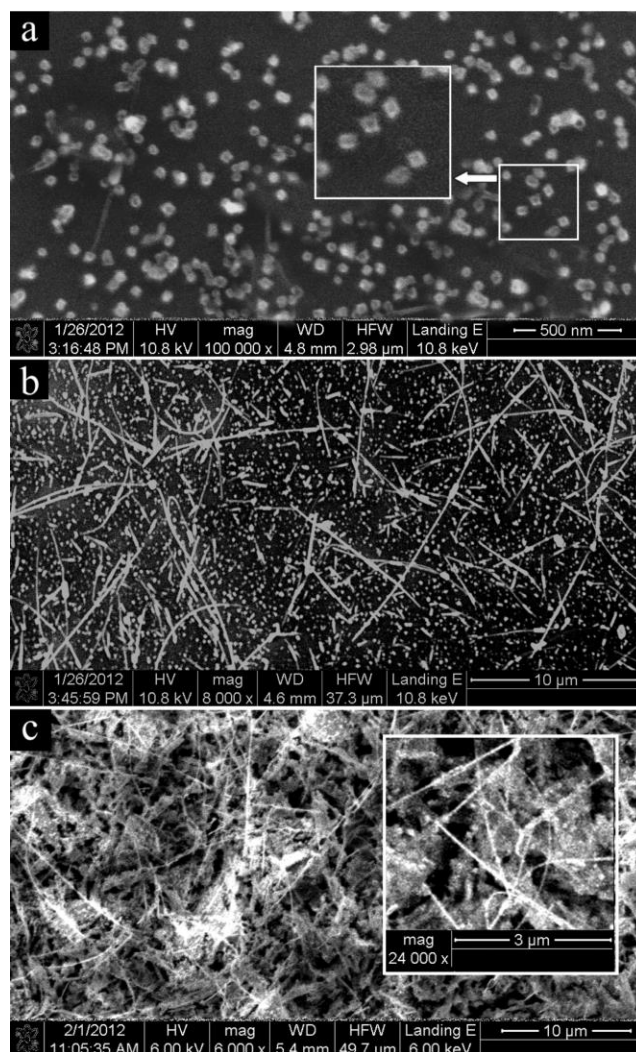


Рисунок 2.10 – Морфології конденсатів Cu з ознаками кристалічної огранки, які отримані при  $T_c = 350$  °C, (a, b) на полірованій (зображення структури при різних збільшеннях) і шорсткій (c) поверхні Si

При використанні шорсткої поверхні підкладки і технологічних параметрів другої серії експериментів, спостерігається істотне збільшення кількості

сконденсованої речовини і формування пористої структури у вигляді слабо пов'язаних кристалів, що мають кристалічну огранку (рис. 2.11 b).

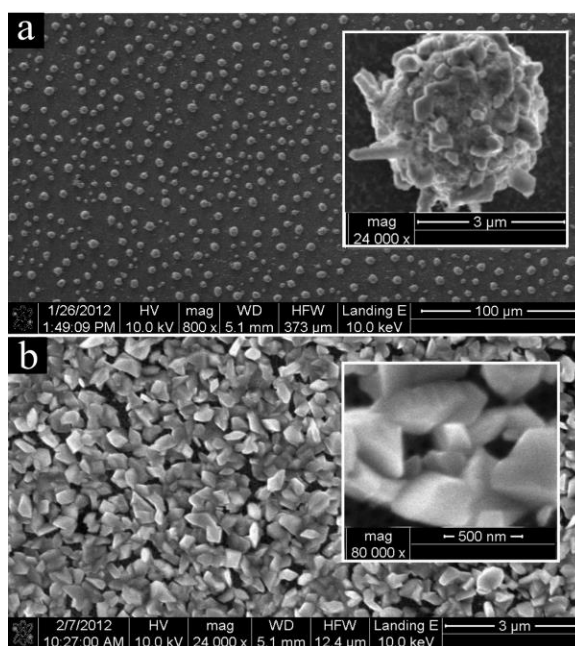


Рисунок 2.11 – Структура конденсатів Cu з ознаками кристалічної огранки, отриманих на полірованій (a) та шорсткій (b) поверхні Si при 350 °C і  $T_c = 500$  °C

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

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

кристалічної огранки і до усереднення розмірів структурних елементів, що мають кулясту форму (рис. 2.12 а, b).

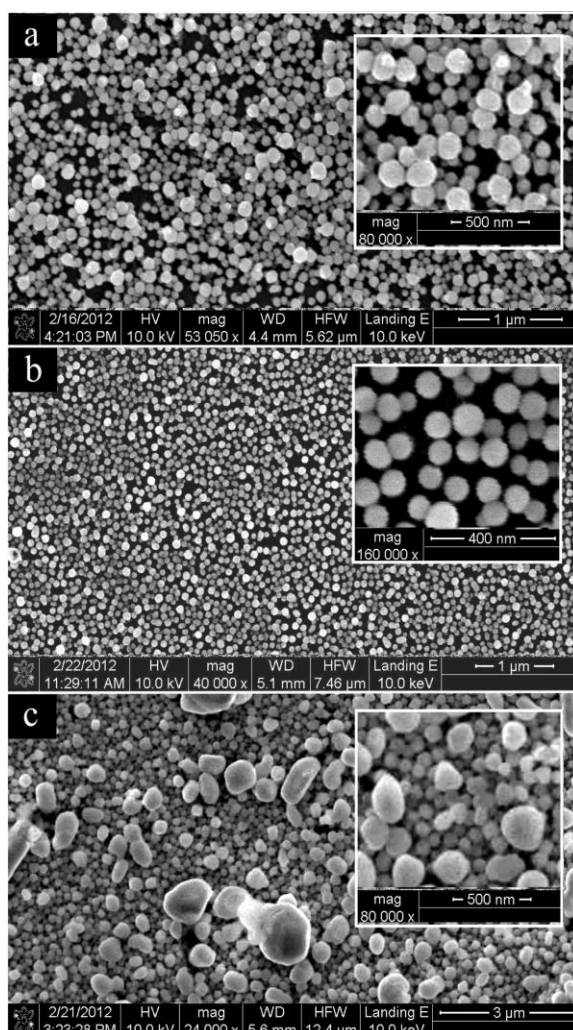


Рисунок 2.12 – Структура конденсатів Cu, отриманих при 200 °C на полірованих (а –  $T_c = 300$  °C, b –  $T_c = 200$  °C) і шорсткій (c –  $T_c = 200$  °C) поверхні Si

Зазначені процеси несуть в собі ознаки дозрівання за Оствальдом, ефективність якого зростає при зниженні пересичення парів, що осаджуються. Однак згідно до співвідношення (2.2) рівноважний тиск при зниженні температури зростає, що при всіх інших однакових умовах є основою для підвищення пересичення. Як зазначалося раніше, це протиріччя можна усунути зниженням енергії десорбції адатомів до ефективного значення. Найбільш реальний механізм такого зниження може визначатися наближенням реакції (2.4)

відновлення Cu до рівноважних умов. У цьому випадку, унаслідок надлишку хлору може відбуватися зворотний відновленню хімічний процес з утворенням більш летких, ніж мідь, з'єднань  $\text{CuCl}$  або  $\text{CuCl}_2$  з подальшим їх випаровуванням.

Відмічений раніше перехід від атомно-гладкої (див. рис. 2.11 b) до атомно-шорсткої (див рис. 2.12 a, b) ростової поверхні пояснюється перетворенням в нуль вільної енергії  $\alpha_i$  моносходинок росту кристалів, яка у найпростішому випадку визначається за формулою [123]

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

де  $\chi = \exp(-E_1/k_B T_c)$ ;

$n$  – густина атомів на моносходинок росту кристалів;

$E_1$  – енергія зв'язку між найближчими атомами Cu на моносходинок росту.

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

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

Крім цього не можна виключити захоплення кисню в процесі отримання шарів Cu. Поряд з цим можна припустити, що при прогріванні підкладок в



вакуумі перед нанесенням конденсату відбувається знегажування їх поверхні і відповідне зниження концентрації кисню.

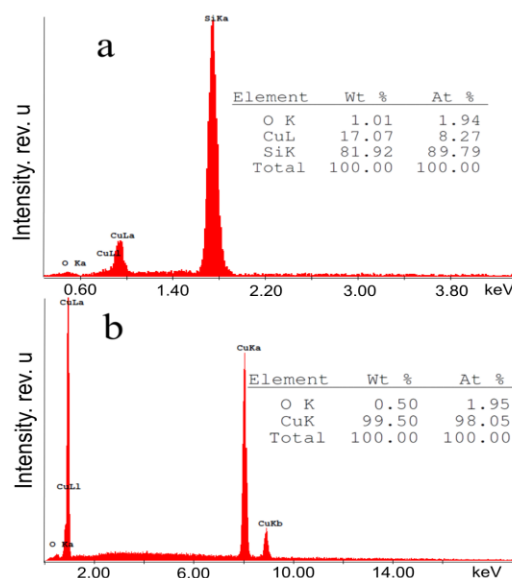


Рисунок 2.13 – Результати елементного аналізу конденсатів на полірованій (a – структура представлена рис. 2.11 a) і шорсткій (b – структура представлена на рис. 2.11 b) поверхні підкладки Si

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

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

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

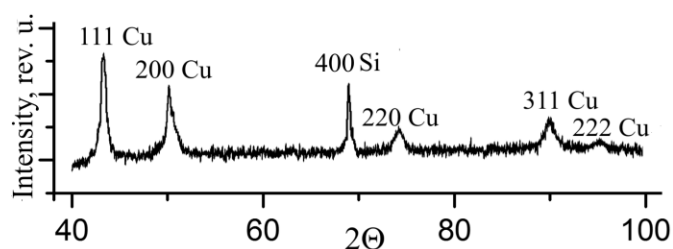


Рисунок 2.14 – Дифрактограма від конденсатів Cu, отриманих на шорстких поверхнях Si, структура яких представлена на рис. 2.11 б

Описані механізми структуроутворення конденсатів міді в системі хімічно активне середовище-конденсат в умовах наднизьких пересичень в значній мірі відповідають механізмам структуроутворення в системі плазма-конденсат [52,55,112]. Так для обох варіантів технологічних систем, конденсація міді поблизу термодинамічної рівноваги дозволяє реалізувати перехід до нормального росту кристалів кулястої форми з ознаками усереднення їх розмірів в процесі дозрівання за Оствальдом. Крім цього при реалізації двох технологічних підходів можна отримати пористі конденсату у вигляді слабо пов'язаних кристалів з огранкою [55] і округлої форми [52,116]. Поряд з цим ріст віскерів при використанні CVD-технології відбувається більш ефективно, а в системах плазма-конденсат спостерігається більш різноманітне формування пористих структур з меншим вмістом кисню [55].

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

### **3 ВСТАНОВЛЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСІВ ОКИСЛЕННЯ ОТРИМАНИХ МЕТАЛЕВИХ МЕРЕЖ В СУМІШІ СО І О<sub>2</sub> ТА В АТМОСФЕРІ ПОВІТРЯ**

#### **3.1 Окислення наносистем Zn в кисню та суміші кисню і оксиду вуглецю при температурах 200÷400 °С**

Для отримання наносистем ZnO часто використовується метод, що складається з двох етапів. Перший з них базується на різних методах конденсації цинку у вигляді різноманітних структурно-морфологічних форм, а на другому – проводиться їх окислення [14,124-128]. При цьому різні умови окислення можуть істотно впливати на структуру і морфологію наносистем. Так процеси окислення дозволяють отримати з конденсату з не ниткоподібної структурою систему тонких віскерів [124,125]. З іншого боку при повільному окисленні нанониток Zn в розрідженому кисні можна отримати коаксимальний нанокабель, що складається з нитки цинку, покритої ZnO [14]. Слід також зазначити, що використання для окислення суміші різних газів призводить до окислення цинку з мінімальними змінами морфології вихідних нановолокон [129].

Процеси окислення в значній мірі визначають нанокристалічний або полікристалічний стан нанониток, а також ступінь їх структурної дефектності. При цьому відзначимо, що в залежності від внутрішньої структури нанониток можна реалізувати нові їх властивості [131-135] і, відповідно, розширити спектр можливого практичного використання. Так тривимірні мережі з нанониток ZnO мають значний потенціал практичного використання в якості високочутливих газових сенсорів [130,136]. На відміну від інших структурних форм, мережі, що складаються з нанониток ZnO, являють собою фрактально-перколяційні системи. Поряд з цим добре відомо, що ефективні газові сенсори можна створити на основі тривимірних сіткових структур ZnO, що нагадують нейронну мережу. Це можливо за умови коли локальна товщина окремих ниток, що з'єднують вузли, буде співставна з дебаєвською товщиною екранування, викликаної наявністю на поверхні адсорбованого кисню [137-139]. За оцінками різних авторів, для ZnO

радіус дебаєвського екранування становить величину  $\sim 8,3 \div 50$  нм [140-142]. Складний структурно-морфологічний характер тривимірних сіткових наноструктур, а також плавна зміна опору однорідних за товщиною нанониток при адсорбційно-десорбційних процесах різних газів, розмивають стрибкоподібний перехід діелектрик–напівпровідник при переході через поріг протікання. Однак в цьому випадку висока сенсорна чутливість до газових реагентів поблизу порогу протікання зберігається [137,140-142]. Слід також зазначити, що зміна морфології нанониток в процесі окислення призводить до утворення активних центрів, здатних на собі адсорбувати з різною енергією десорбції різні гази. У зв'язку з цим в сенсорах на базі тривимірних сіткових структур ZnO слід очікувати для різних газів різні за формою вольт–амперні характеристики. Така особливість сенсорів є важливим кроком в розпізнаванні реагентів або в підвищенні селективності сенсорів. Виходячи з викладеного вище, в цій частині звіту викладені зміни структурно-морфологічних характеристик тривимірних сіткових наносистем Zn і Zn/Cu при їх окисненні в суміші газів CO і O<sub>2</sub>.

На першому етапі отримання наносистем ми використовували розроблений нами метод конденсації іонно розпорощених атомів Zn в високочистому аргоні. Особливості формування тривимірних сіткових наносистем на підставі запропонованого нами методу детально викладені в [130,136,137], а також у звіті за 2016 рік. З цієї причини ми коротко зупинимося тільки на деяких технологічних особливостях формування наносистем. Базовим елементом застосовуваного пристрою для отримання конденсатів є магнетрон-ний розпилювач, в середній частині якого є порожнина (порожнистий катод) для розміщення підкладок [138]. Найбільш важливою особливістю роботи цього пристрою є самоорганізація малих пересичень при конденсації розпорощених парів речовини. Математична модель такої самоорганізації і її експериментальне підтвердження викладено в [138]. Конденсація речовини поблизу термодинамічної рівноваги визначає поатомное закріплення на поверхні нарощування з реалізацією максимально міцних хімічних зв'язків. Оскільки

кількість активних центрів, які дозволяють реалізувати максимально міцні хімічні зв'язки обмежена, спостерігається просторово розподілена селективність нарощування окремих частин конденсату у вигляді нанониток. Подальше зрощення між собою частин нанониток призводить до утворення пористих тривимірних сіткових структур. Ми показали [130,137], що формування відтворюваних наносистем Zn відбувається навіть при зміні в певних межах таких технологічних параметрів, як тиск робочого газу і підведена до розпилювача потужність. Запропонований нами метод дозволяв формувати трьохмірні сіткові структури Zn, середні товщини нанониток яких в різних зразках змінювалися в межах від 60 до 250 нм. Пористі конденсати цинку осідали на підкладках з лабораторного скла з попередньо нанесеними плівочними контактами на основі ІТО шарів. Процес окислення проводився в кварцовій трубці, на зовнішню поверхню якої намотувалася спіраль нагрівача. Отримані тривимірні сіткові системи півністю окислялись при їх розігріві в кисню та суміші кисню і оксиду вуглецю до температури 200÷400 °С. Структура і фазовий склад конденсатів досліджувалися за допомогою РЕМ, ПЕМ, а також дифракції електронів і рентгенівських променів. За допомогою рентгенівського енергодисперсійного аналізу визначався елементний склад зразків до і після окислення.

Перша серія експериментів була проведена з використанням чистого кисню при його тисках  $P_{O_2} \sim 10^3 \div 10^4$  Па, і температурах окислення  $T_r \sim 200, 300, 350$  і  $400$  °С. Вихідна структура представлена на рис. 3.1 а. Усі окислені конденсати, за виключенням  $T_r \sim 200$  °С виходячи з даних рентгеноструктурних досліджень, складаються тільки з гексагонального ZnO. Швидкість початкового розігріву наносистем до температури окислення складала 2.3÷8.5 град./с. Було встановлено, що при низькому тиску кисню ( $\sim 10^3$  Па) незалежно від температури окислення початкова морфологія нанониток цинку досить сильно змінюється (див. рис. 3.1, б, с). При цьому, як можна помітити відбувається руйнування надтонких ниток, а біль товсті нитки як-би спікається між собою. Поява на поверхні ниток наростів, «спікання» і руйнування ниток відбувається, найбільш ймовірно, через дифузійного переміщення атомів цинку під час окислення.

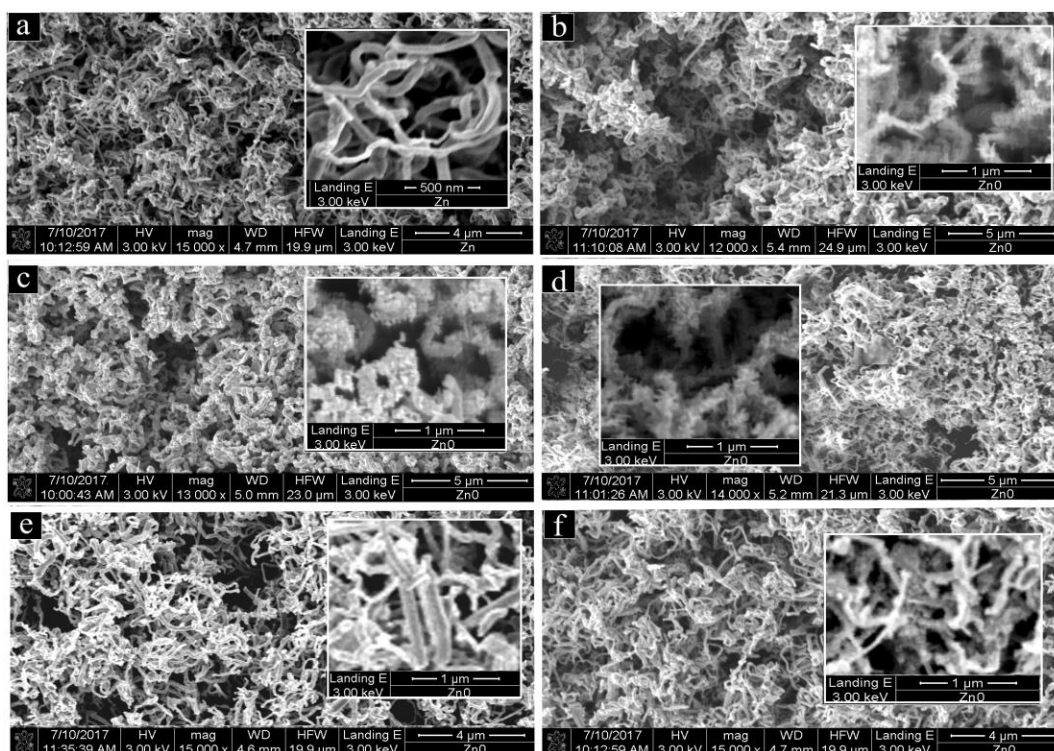


Рисунок 3.1 – Структурно-морфологічні характеристики конденсатів цинку і їх оксидів (a – структура вихідних конденсатів Zn; b –  $P_{O_2} = 10^3 \div 2 \cdot 10^4$  Па,  $T_r = 300 \div 350$  °C; c –  $P_{O_2} = 10^3 \div 2 \cdot 10^4$  Па,  $T_r = 400$  °C; d –  $P_{O_2} = 5 \cdot 10^4$  Па,  $T_r = 300-350$  °C; e –  $P_{O_2} = 5 \cdot 10^4$  Па,  $T_r = 400$  °C; f – після окислення в суміші 90% CO<sub>2</sub> + 10% O<sub>2</sub> при 380 °C

Можна припустити, що на початковому етапі окислення на поверхні ниток в силу тих чи інших причин створюються окремі місця, в яких швидкість окислення вище, ніж на решті поверхні. Такі місця можуть виникати, наприклад, в результаті того, що утворилася на поверхні цинкової нитки тонка оксидна плівка тріскається під тиском розігрітого цинку. В області тріщин цинк, частково виходячи на поверхню, буде інтенсивно окислюватися, тоді як в інших місцях дифузійні процеси будуть придушуватися оксидною плівкою. Цим припущенням можна пояснити наявність на поверхні ниток наростів. Оскільки описаний масоперенос цинку в області тріщин призводить до локального стоншення ниток, може відбутися їх розрив. При більш низьких  $T_r$  (~ 300-350 °C) морфологія окислених зразків залишається ближчою до вихідної морфології чистого цинку, тому що

спостерігається присутність більш тонких ниток і менш виражено їх спікання (рис. 3.1 d).

З підвищенням температури до 400 °С в окисленій структурі здебільшого присутні найбільш товсті нитки (рис. 3.1e). Слід зазначити, що при підвищенні температури одночасно відбувається збільшення швидкості початкового розігріву наносистем до 8.5 град./с. Як буде показано нижче, таке збільшення суттєво впливає на морфологію окислених зразків. При цьому збільшення температури від 300 до 400 °С суттєво підвищує швидкість окислення. Про це свідчить представлена на рис. 3.2 швидкість зміни в часі опору зразків при температурі окислення 300 і 400 °С.

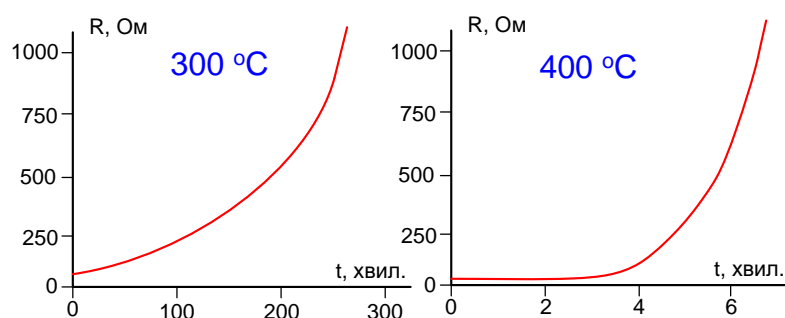


Рисунок 3.2 – Швидкість зміни в часі опору зразків при температурі окислення 300 і 400 °С.

В подальшому ми провели серію експериментів по окисленню наносистем цинку в атмосфері  $\text{CO}_2$ . Для цього цинкові зразки тривалий час (понад 30 год) окислялись в атмосфері  $\text{CO}_2$  при 420 °С. Однак за даними рентгеноструктурних досліджень у всіх зразках присутня досить велика кількість полікристалічного цинку, що свідчить про неможливість повного окислення цинкових нанониток в атмосфері чистого  $\text{CO}_2$ .

На заключному етапі цієї серії експериментів для окислення була використана суміш 90%  $\text{CO}_2$  і 10%  $\text{O}_2$ , а також температуру окислення 350 °С. За цих умов були отримані структури (рис. 3.1 f) морфологія яких є досить близькою до вихідної (рис. 3.1 a), а фазовий склад повністю відповідав гексагональному  $\text{ZnO}$

(рис. 3.3). Слід також зазначити, що відповідність елементних складів окислених і вихідних наносистем підтверджується спектрами рентгенівського енергодисперсійного аналізу (див рис. 3.3).

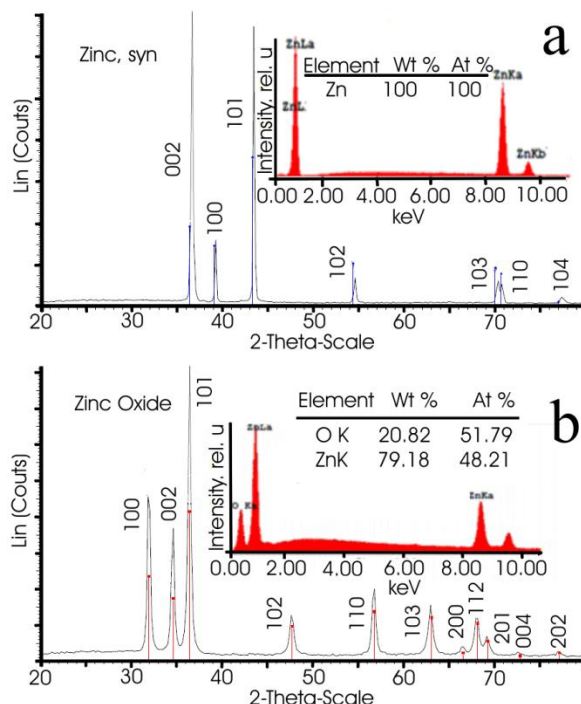


Рисунок 3.3 – Рентгенограми не окислених (а) і окислених (б) цинкових наносистем в суміші 90% CO<sub>2</sub>+10% O<sub>2</sub>, а також відповідний елементний склад.

### 3.2 Окислення наносистем Zn в атмосфері повітря

Розглянемо спочатку закономірності зміни структури наноніток з товщиною  $\sim 60 \div 120$  нм при повільному їх розігріві. Вихідна морфологія нео-кисленної системи наноніттей Zn представлена на рис. 3.4 а. Для вивчення початкового етапу окислення ми повільно нагрівали зразки до 80 °С, а потім відключали нагрівач і охолоджували наносистеми до кімнатної температури. При цьому середня швидкість початкового розігріву становила  $\sim 0.27$  град. /с. Порівнюючи зображення наносистем до і після окислення (рис. 3.4 а та рис. 3.4 б) можна говорити про те, що перший етап окислення супроводжується появленим на поверхні ниток більш свіглих наростів.



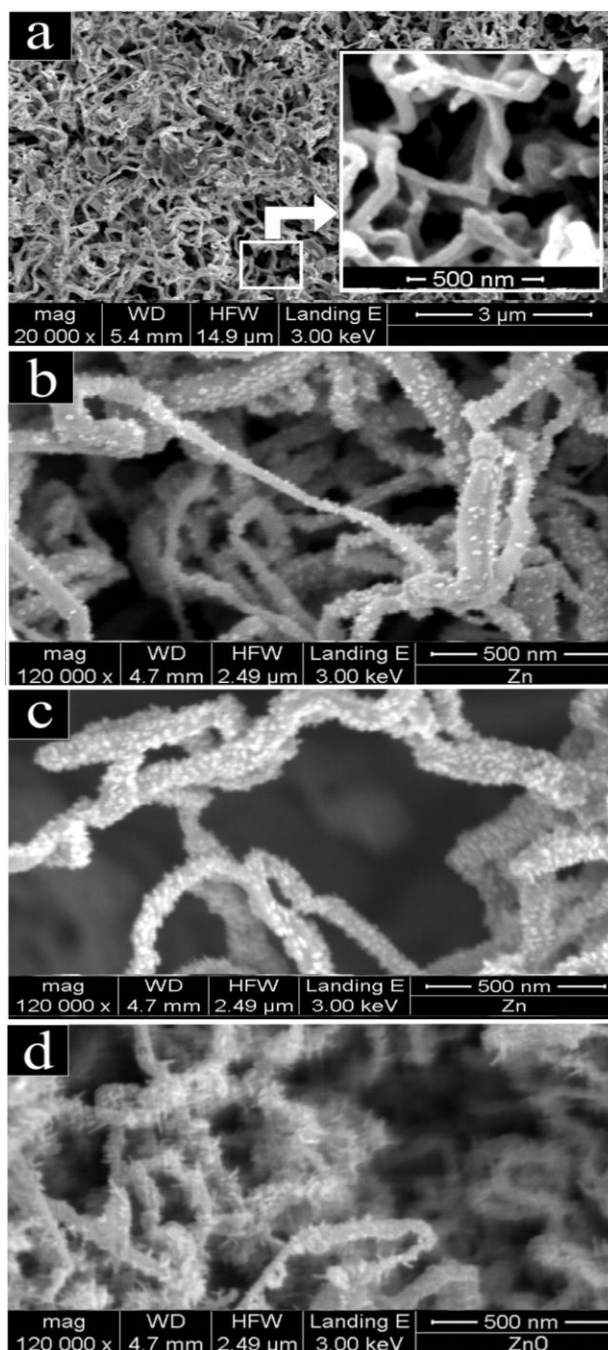


Рисунок 3.4 – Закономірності зміни морфології наносистем цинку з відносно тонкими нитками ( $\sim 100$  нм) при їх окисленні в процесі повільного розігріву в атмосфері повітря (мікроструктура вихідних наносистем Zn (a), морфологія частково окислених наносистем Zn (b, c), мофології ZnO (d))

На користь приналежності оксиду цинку наростів говорить той факт, що їх розміри і кількість при подальшому окисленні зростає (рис. 3.4 c, d). Очевидно, при формуванні окислених наростів важливу роль відіграють дифузійні процеси,

а також сублімація атомів Zn на з поверхні ниток і можлива подальша їх конденсація на нарости з одночасним окисленням. При цьому встановлено, що при однакових умовах початкового етапу окислення кількість наростів на одиницю площі поверхні тонких ниток, істотно більше, ніж на плоскій поверхні (рис. 3.5). Таку відмінність можна пояснити циліндричною формою нанониток з малим радіусом кривизни, що, згідно з ефектом Гіббса-Томсона, є передумовою до більш високого тиску рівноважних парів або до зниження енергій зв'язку поверхневих атомів. Мабуть, важливе значення також має більш розвинена система структурних дефектів на викривленій поверхні ниток в порівнянні з плоскою атомногладкою поверхнею. Поряд з цим не можна виключити з розгляду стимулювання термодифузійних процесів малою теплоємністю тонких ниток, що визначає більш швидкий їх розігрів. Оскільки ZnO має істотно більш високу температуру сублімації (~ 1800 °C) в порівнянні з чистим Zn (~ 350 °C) дифузія і сублімація атомів цинку з окисленої поверхні ниток до зростаючих окислених наростів буде істотно менше, ніж з не окисленої цинкової поверхні. У зв'язку з цим термодифузійні процеси можуть посилюватися за рахунок появи на окисленій поверхні ниток тріщин, які також можуть відігравати роль центрів зародження і подальшого формування наростів.

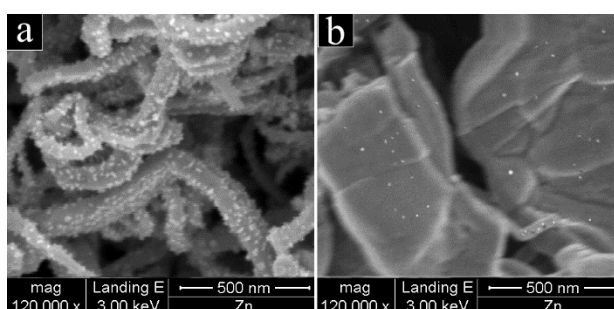


Рисунок 3.5– Щільність наростів при однакових умовах початкового етапу окислення ниток (a) і плоскої поверхні Zn (b).

Після розігріву тривимірних сіткових систем цинку із середньою швидкістю ~ 0.31 град./с до температури 110 °C і подальшого за цим відключенням нагрівача,

кількість наростів на поверхні ниток зростає (рис. 3.4 с). При цьому повне окислювання нанониток нами було реалізовано при швидкості розігріву  $\sim 0.35$  град./с до температури 350 °С і подальшій витримці при цій температурі конденсатів протягом 3-х годин. Завершення окислювальних процесів визначалося на підставі незмінності в часі опору окислюваних зразків. Морфологія повністю окислених конденсатів (рис. 3.4 d) характеризується більш високою щільністю наростів, а також їх збільшеними розмірами.

Розглянемо мікроструктуру і електроннограму фрагмента повністю окисленої нанонитки, зображення якої отримано за допомогою ПЕМ (рис. 3.6). Перш за все, відзначимо, що результати ПЕМ-досліджень в достатній мірі узгоджуються з раніше наведеними дослідженнями за допомогою растрової електронної мікроскопії. Так на поверхні нитки ZnO проглядаються нарости, сформовані за рахунок дифузії матеріалу ниток. Цей факт ще раз підтверджується тим, що поруч з зтовщенням нитки розташовується більш тонка її частина (рис. 3.6 а).

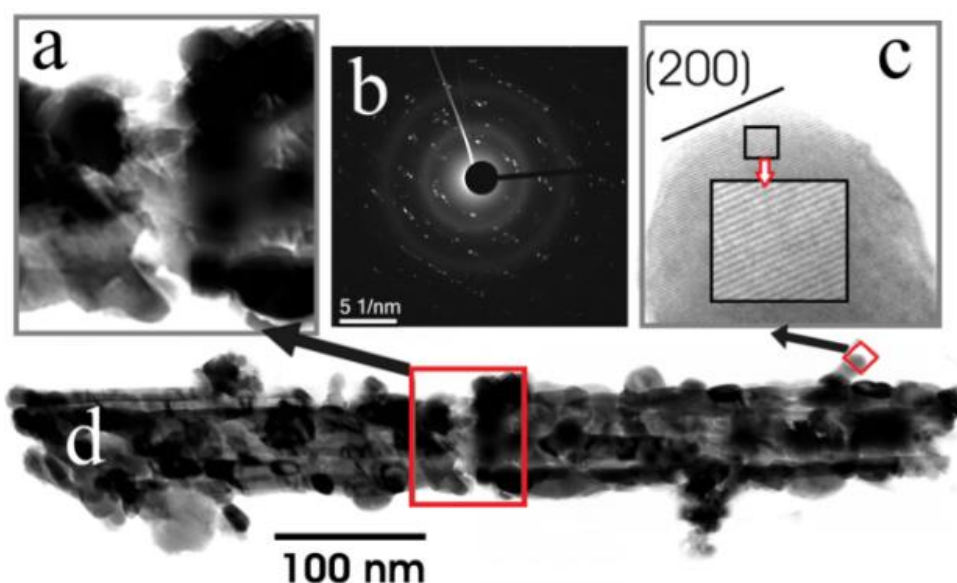


Рисунок 3.6 – Мікроструктура і електроннограма фрагмента повністю окисленої нанонитки при її повільному початковому розігріві (ПЕМ-дослідження).

Окислені нитки мають полікристалічне будову, а з розташованих паралельно осі нитки темних смуг (рис. 3.6 d) можна зробити висновок про те, що

після окислення певною мірою зберігається переважна кристалографічна орієнтація. Розташування дифракційних максимумів уздовж одного напрямку, деякою мірою, підтверджує переважну орієнтацію кристалів ZnO і можливо свідчить про наявність дефектів упаковки (див. рис. 3.6 b). Поряд з цим використання високороздільної ПЕМ дозволяє говорити про те, що, по крайній мірі, частина наростів на поверхні ниток має монокристалічну будову (рис. 3.6 c).

Розглянемо результати вивчення фазового і елементного складів наносистем, структура яких представлена на рис. 3.4. Рентгенівські дослідження фазового складу вихідних зразків вказують на наявність гексагональної решітки (рис. 3.7 a), параметри якої добре збігаються з параметрами неокисленого Zn. Поряд з цим дослідження елементного складу з використанням енергодисперсійних рентгенівських спектрів свідчать про наявність у вихідних зразках Zn незначної кількості кисню (див. вставку на рис. 3.7 a). Можна припустити, що присутність кисню пов'язана з розвиненою поверхнею наносистем і відповідною адсорбцією присутніх в атмосфері повітря кисню і кисневмісних газів.

Вже на початковому етапі окислення на рентгенограмах з'являються максимуми від гексагональної решітки, параметри якої збігаються з параметрами решітки оксиду цинку (рис. 3.7 b). При цьому концентрація кисню становить  $\sim 27$  ат. % (див. вставку на рис. 3.7 b). Подальший процес окислення супроводжується ростом максимумів від решітки оксиду цинку і відповідним зростанням концентрації кисню приблизно до 39 ат. % (рис. 3.7 c). У повністю окислених зразках концентрація кисню сягає приблизно стехіометричного значення, а на рентгенограмах усі дифракційні максимуми належать гексагональній решітці ZnO (рис. 3.7 d).

Прискорений розігрів наносистем цинку зі середньою швидкістю  $\sim 16 \div 21$  град./с проводився швидким введенням зразків в розігріту до  $350^\circ\text{C}$  область трубки. В цьому випадку при окисленні тонких ниток ( $\sim 60 \div 120$  нм) в процесі подальшої їх витримки при температурі  $350^\circ\text{C}$  протягом 3 годин відбувалося формування наростів округлої форми. При цьому морфологія окислених зразків більшою мірою відповідала вихідній морфології неокисленого цинку. Така

відповідність можливо обумовлена швидким окисленням безпосередньо поверхні ниток, що запобігає розвиток дифузійних процесів.

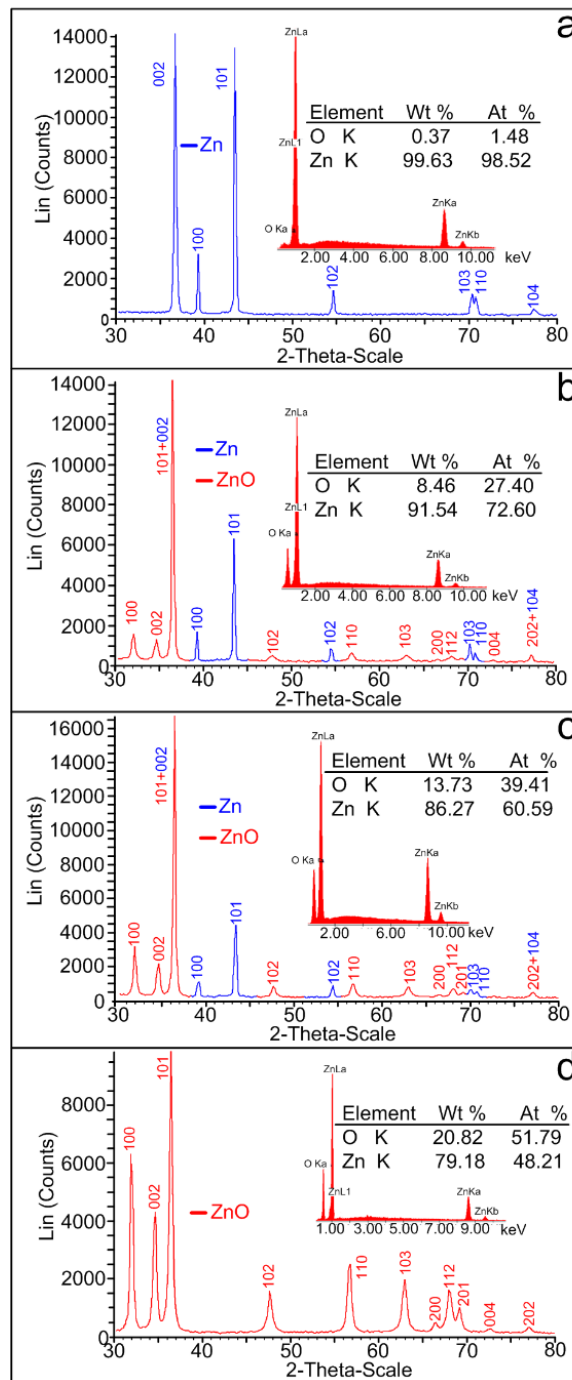


Рисунок 3.7 – Характерні рентгенівські дифрактограми і енергодисперсійні рентгенівські спектри від зразків, структура яких представлена на рис. 3.4.

Зазначені вище зміни структурно-морфологічних характеристик збігаються зі змінами при окисленні наноситом з більш товстими (~ 250 нм) нитками. Так,

при повільному розігріві більш товстих ниток зі швидкістю  $\sim 0.35$  град./с до температури  $350$  °C і подальшої їх витримці за цих температурних умов протягом 3-х годин формується значна кількість наростів (рис. 3.8 а, б). Поряд з цим збільшення швидкості розігріву до  $\sim 16 \div 21$  град/с і незмінність всіх інших параметрів подальшого окислення визначають формування наносистем ZnO, морфологія яких найближче відповідає морфології вихідних зразків (рис. 3.8 а, с). При цьому на гладкій поверхні цинку проглядається зростання окремих кристалів ZnO (див. вставку на рис. 3.8 с).

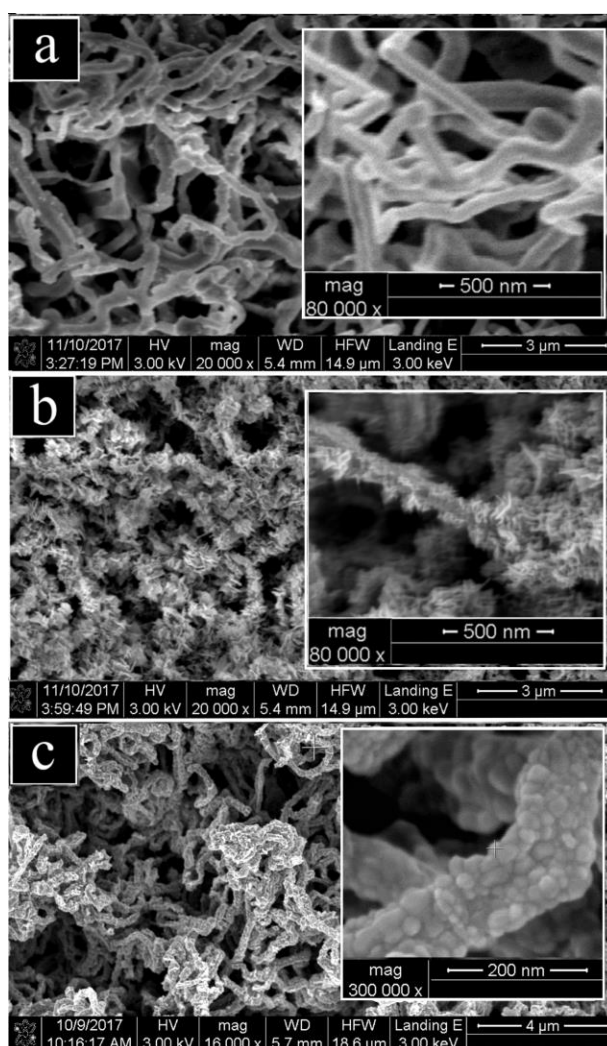


Рисунок 3.8 – Закономірності зміни морфології наносистем Zn з відносно товстими нитками ( $\sim 250$  нм) при їх окисленні в процесі повільного (б) і швидкого (с) розігріву (а-мікроструктура вихідних наносистем Zn)

У заключній частині роботи були досліджені спектри фотолюмінесценції наноструктур ZnO. Отримані експериментальні результати указують на наявність відносно вузьких піків в ультрафіолетовому (УФ) діапазоні з довжиною хвилі  $\sim 374$  нм і широких – в зеленому діапазоні ( $\sim 510$  нм) (рис. 3.9). При цьому співвідношення піків УФ і зеленого діапазонів значною мірою залежать від режимів розігріву зразків. Так більш виражені УФ піки (рис. 3.9 а, б) характерні для повністю окислених зразків при їх початковому розігріві з малою швидкістю. Структура таких зразків представлена на рис. 3.1 d і рис. 3.8 b. Характерною особливістю цих наноструктур є найбільш розвинена на поверхні ниток система наростів. Оскільки ультра-фіолетова область спектра визначається екситонною рекомбінацією, можна говорити про те, що в системі наростів міститься відносно менше структурних дефектів. Поряд з цим характерною особливістю недоокислених зразків (структура їх представлена на рис. 3.1 c) є зниження УФ піків по відношенню до повністю окисленим зразкам в умовах як повільного, так прискореного початкового розігріву (рис. 3.8 c)

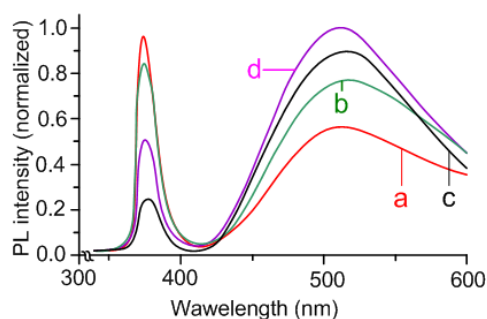


Рисунок 3.8 – Спектри фотолюмінесценції наноструктур ZnO (а – спектр наноструктури, представленої на рис. 3.8 b; б – спектр наноструктури, представленої на рис. 3.1 d; с – спектр наноструктури, представленої на рис. 3.1 c; d – спектр наноструктури, представленої на рис. 3.8 c)

Більш розвинена зелена частина спектра в недоокислених зразках (рис. 3.1 c), а також в зразках, отриманих при прискореному розігріві (рис. 3.8 d),

визначається донорно-акцепторною рекомбінацією, що свідчить про підвищену концентрацію в окислених нанонитках структурних дефектів.

### 3.3 Окислення наносистем Cu і Zn/Cu в атмосфері повітря

Наносистеми міді були отримані, як безпосередньо на поверхні лабораторного скла, так і на уже сформованому пористому конденсаті ZnO. Методика отримання наносистем докладно викладена в звіті за 2016 рік. Окислення наносистем проводилося в атмосфері повітря при температурі 380 °C на протязі 3-х годин. При цьому швидкість початкового розігріву до температури окислення складала  $\sim 16 \div 21$  град/с. На відміну від процесу окислення Zn структура окислених конденсатів Cu складалася з більш товстих (320÷530 нм) та більш коротких ниток (рис. 3.9 а). З наведених на рис. 3.9 експериментальних результатів дослідження фазового та елементного складів можна зробити висновок про те, що за умов зазначених температурних режимів окислення завжди формуються конденсати сполуки CuO з моноклінною кристалічною ґраткою (рис. 3.9 б). Цей факт підтверджується проведеними на основі рентгено-фазового аналізу розрахунків міжплощинних відстаней, що наведені в табл. 3.1, а також дослідженнями спектрів рентгенівського енергодисперсійного аналізу (див. рис. 3.9 б).

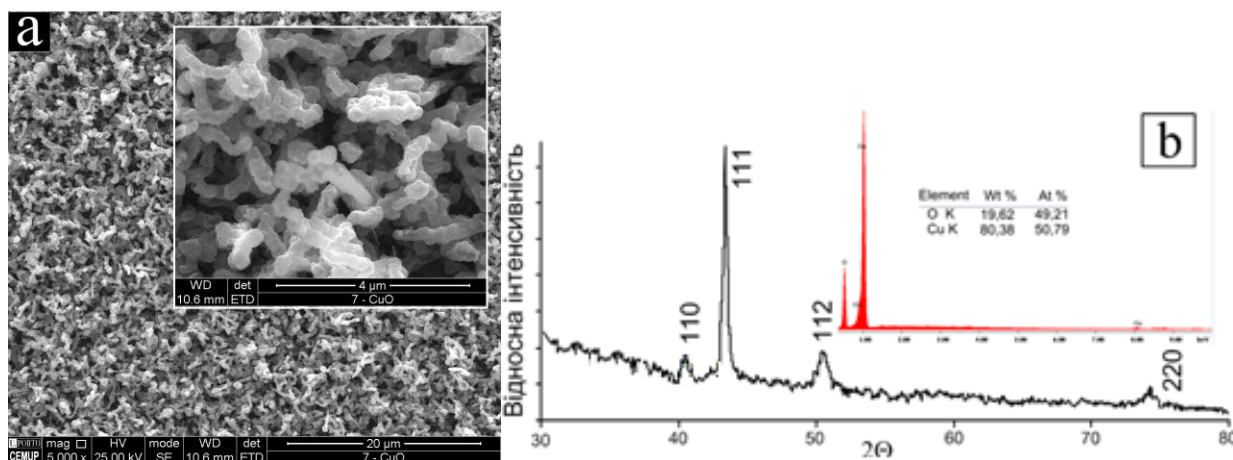


Рисунок 3.9 – Структурно-морфологічні характеристики (а), а також фазовий та елементний склад (б) наносистем CuO.



Таблиця 3.1 – Експериментальні і табличні дані міжплощинних відстаней сполуки CuO

Площина ( <i>hkl</i> )	Табличні дані ( <i>d</i> , нм)	Експериментальні дані ( <i>d</i> , нм)
110	0,27529	0,2749
111	0,25263	0,2533
112	0,19629	0,1961
220	0,13764	0,1374

Як показали рентгенівські дослідження, а також вивчення елементного складу, процеси окислення при знижених температурах ( $\sim 200\div 240$  °C) визначають формування сполуки Cu<sub>2</sub>O, або суміші фаз CuO+Cu<sub>2</sub>O. Оскільки оптимальна температура дослідження сенсорних властивостей складала 350 °C, проводити окислення при знижених температурах не доцільно, так як в цьому випадку буде відбуватися доокислення Cu<sub>2</sub>O.

Розглянемо результати окислення наносистем міді в зазначених вище умовах у випадку формування наносистем Cu на раніше отриманій наносистемі ZnO. Як показали РЕМ-дослідження морфологія наносистем CuO, сформованих на пористих системах ZnO мало чим відрізняється від морфології наносистем CuO, сформованих безпосередньо на склі (див. рис. 3.9 а і рис. 3.10 а). При цьому, відповідно до досліджень елементного складу (див. рис. 3.10 б), більша концентрація цинку обумовлена значно меншою товщиною шару CuO ( $\sim 240\div 300$  нм) в порівнянні з шаром ZnO ( $\sim 5200$  нм).

При виконанні проекту були додатково проведені дослідження по отриманню конденсатів оксиду міді методом магнетронного розпилення міді в атмосфері повітрі. При цьому для конденсації були використані зворотні дифузійні потоки розпиленої речовини [50]. Такий підхід дозволив проводити процес конденсації за умов, наближених до термодинамічної рівноваги. Перша серія отримання конденсатів CuO проводилася в присутності атмосфери повітря при тиску  $\sim 4$  Па та при температурі ростової поверхні  $\sim 75$  °C. Результати ПЕМ мікроскопії показані на рис. 3.11.

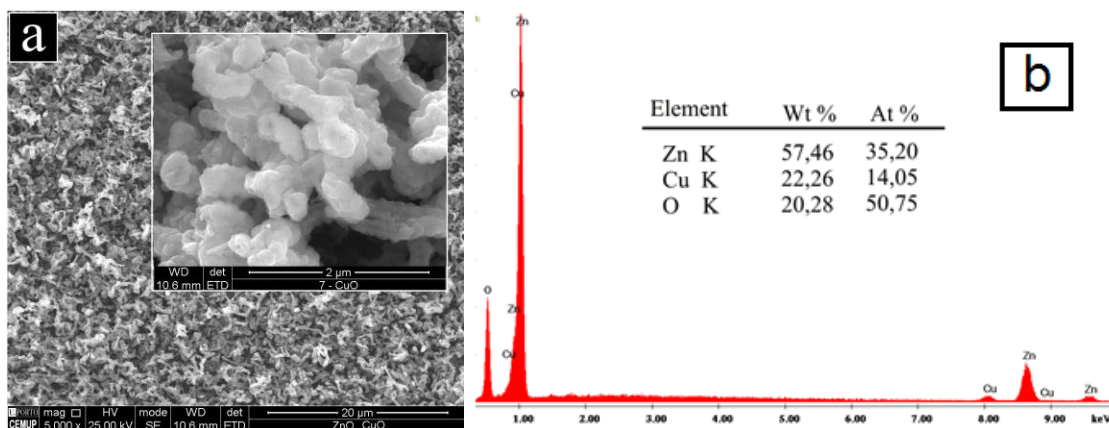


Рисунок 3.10 – Структурно-морфологічні характеристики (а), а також елементний склад (b) наносистем ZnO/CuO

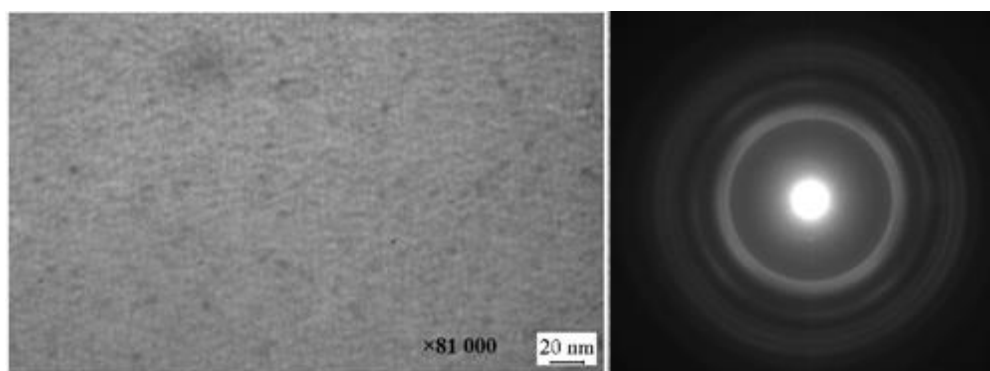


Рисунок 3.11 – Структура та електронограма конденсатів CuO

Наведене зображення структури конденсатів свідчить про її належність до дрібнодисперсного полікристалу з розмірами зерен  $\sim 2\div 5$  нм. Результати розрахунку електронограми вказують на присутність фази, що відповідає сполуці CuO з моноклінною кристалічною ґраткою (табл. 3.2). Отримані плівки напівпрозорі і мають світлокоричневий колір.

При підвищенні температури ростової поверхні до 350 °C та збереженні незмінними інших технологічних параметрів попереднього експеримента, були отримані конденсати CuO, мікроструктура яких наведена на рис. 3.12. Порівнявши експериментальні дані з табличними значеннями, було виявлено, що на відміну від зразків отриманих при низьких температурах, утворився оксид CuO, в якому присутня суміш моноклінної і ГЦК решіток (табл. 3.3). Аналізуючи зображення мікростри, наведеної на рис. 3.12, можна говорити про те, що

підвищення температури ростової поверхні до 350 °С призводить до збільшення розмірів окремих зерен приблизно до до 25 нм. Про суттєве збільшення розмірів зерен також свідчать більш чіткі лінії електронограми, розрахунки якої вказують на присутність моноклінної кристалічної ґратки CuO (табл. 3.3).

Таблиця 3.2 – Міжплощинні відстані, отримані при розрахунку електронограми, предсталеної на рис. 3.11

Площина ( <i>hkl</i> )	Табличні дані ( <i>d</i> , нм)	Експериментальні дані ( <i>d</i> , нм)
111	0,25263	0,258
112	0,19629	0,201
020	0,17134	0,176
021	0,16228	0,166
113	0,15066	0,153
220	0,13764	0,138

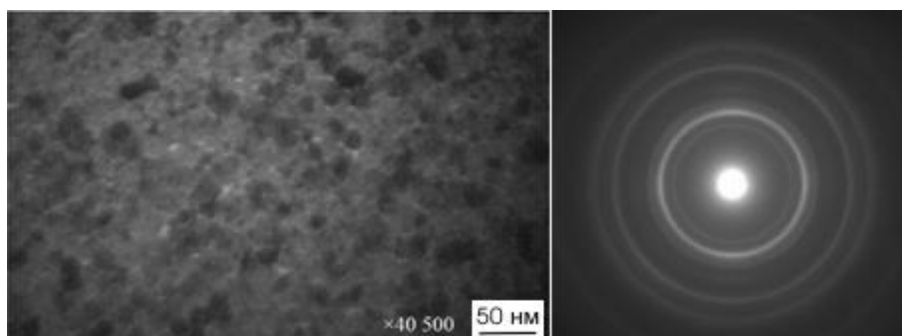


Рисунок 3.12 – Структура та електронограма високотемпературних конденсатів CuO+Cu<sub>2</sub>O

Таблиця 3.3 – Міжплощинні відстані, отримані при розрахунку електронограми, предсталеної на рис. 3.12

Площина ( <i>hkl</i> )	Табличні дані ( <i>d</i> , нм)	Експериментальні дані ( <i>d</i> , нм)
110 монок.	0,27529	0,271
111 монок.	0,25263	0,25
111 ГЦК	0,24508	0,25
200 ГЦК	0,21225	0,213
021 монок.	0,16228	0,165
220 ГЦК	0,15008	0,149
311 ГЦК	0,12799	0,137

#### **4. ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЄМНІСТЬ–НАПРУГА ТА СТРУМ–НАПРУГА В ОТРИМАНИХ МЕРАЖАХ НА ОСНОВІ ZnO І CuO АБО Cu<sub>2</sub>O ПРИ ДІЇ НА НИХ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ТА СУМІШІ ТАКИХ ГАЗІВ, ЯК N<sub>2</sub> І O<sub>2</sub> З H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (LPG) АБО C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH [136,143]**

##### **4.1 Літературний огляд**

Відомо, що матеріали на основі оксидів металів є дуже перспективними для застосування в газових сенсорах завдяки низькій вартості синтезу, високої стабільності і відгуку електропровідності для різних газів [147-149]. При цьому досить високі сенсорні властивості по відношенню до газів мають пористі наносистеми ZnO [150-154]. Так встановлено, що ця сполука має високу чутливість до H<sub>2</sub>, CO, алкоголю, толуолу і метанолу. У свою чергу контроль газового середовища по відношенню малої кількості водню необхідний при виробництві електроніки, хімічної продукції, переробки металів, в харчовій промисловості і т.д. [144-146]. Ці галузі потребують дешевих датчиків, що мають високу швидкість відгуку при відносно низьких температурах. Відомо, що чутливість сенсорів на базі ZnO значно підвищується при збільшенні пористості в тривимірній системі, і при зменшенні розміру структурних елементів до наномасштаба, що робить затребуваними відповідні технології.

Пористі наносистеми ZnO, що володіють високою сенсорної чутливістю [150-154], отримують за допомогою широкого спектру технологій. Найбільш часто пористі наноструктури ZnO оксиду цинку синтезуються термічним випаровуванням [155,156], гідротермальним методом [157-160], золь-гель методом [161-163], електрохімічним осадженням [164,165], магнетронним розпиленням [166, 167], CVD методом [168,169], метал-органічним осадженням з парової фази [170,171], молекулярно-променево. епітаксією [172,173] і т.д. До цього часу структури оксиду цинку ZnO були отримані в таких морфологічних формах, як нанолісти, нанострижні, наноквіти, нанопроволоки, нанотрубки, наноремні і таке інше. Але більшість з перерахованих вище методів вимагають

високих температур і високого вакууму за участю комплексного використання хімічних реакцій. Крім того, звичайні методи формування пористих наноструктур включають досить складні багатоступеневі процеси, що впливає на відтворюваність отриманих структур. Очевидно, що для отримання пористих структур з відтвореними структурно-морфологічними характеристиками методом конденсації парів необхідно використовувати стаціонарні технологічні процеси. При цьому селективне утворення шарів з бажаної морфологією і фізичними властивостями може бути досягнуто при конденсації речовини в умовах, близьких до термодинамічної рівноваги. Наші попередні експерименти на прикладі конденсації міді, алюмінію, титану, цинку, хрому та ін. показали можливість формування пористих тривимірних систем, що складаються з мікро- і нанорозмірних структурних елементів [52,54,55,57,174].

Слід зазначити, що сенсори на основі ZnO мають низькі селективні характеристики, що істотно обмежує їх практичне застосування. Підвищити селективні характеристики і розширити функціональні можливості сенсорів можна при створенні пористих наносистем на основі ZnO-CuO [175]. Також до числа важливих технологічних завдань слід віднести формування наносистем ZnO у вигляді тривимірних мереж з елементами синаптичної електроніки [176]. З цієї причини особливу цінність набувають технології, що дозволяють відносно просто створювати відтворювані багатокомпонентні тривимірні наносітки, а також інтегрувати в них елементи синаптичної електроніки. У зв'язку з цим, повинні бути розроблені нові методи для формування пористих наноструктур ZnO з різною морфологією. Це передбачає володіння такими характеристиками, як легкість в експлуатації, дешевизна технологічного процесу, малий час виробництва шарів, висока стаціонарність і, як наслідок, висока відтворюваність пористих структур. Селективне утворення шарів з бажаної морфологією і фізичними властивостями може бути досягнуто при конденсації речовини в умовах, близьких до термодинамічної рівноваги. В цій викладена двоступеневої технології отримання тривимірних наносистем.

## 4.2 Зміна провідності наносистем ZnO з різною морфологією при дії на неї газової суміші N<sub>2</sub> і O<sub>2</sub> з H<sub>2</sub>

Перевірка газових сенсорів була зроблена в закритій скляній камері з Au електродами, які контактують з наносистемами ZnO. Температура датчика контролювалася за допомогою нагрівальної котушки постійного струму з регульованим джерелом живлення. При цьому температура досліджень сенсорних властивостей становила 150÷250 °С. Температура вимірювалася за допомогою Ni-Cr термопар в контакт з поверхнею датчика. Тести газового датчика проводилися при різних швидкостях потоку H<sub>2</sub>: 150 см<sup>3</sup>/с, 100 см<sup>3</sup>/с, 50 см<sup>3</sup>/с і 25 см<sup>3</sup>/с. Водень високої чистоти був введений в потік повітря безпосередньо через датчик потоку. Швидкості потоку газу регулювали шляхом контролерів масової витрати. Властивості газового сенсору були протестовані за допомогою вимірювання опору шару ZnO між електродами, використовуючи високошвидкісний МОМ-ї мультиметр (Keithly Модель: 22-816). Виміри проводилися кожену мілісекунду, використовуючи комерційне програмне забезпечення (LabView).

Вихідні різні за морфологією конденсати ZnO були отримані в різних зонах змін таких технологічних параметрів, як тиск робочого газу (аргону)  $P_{Ar}$ , та потужності розряду  $P_w$ . Структура окислених конденсатів Zn зони 1, представлена на рис. 4.1 а, складається з нанониток, які мають найменшу товщину (70÷140 нм). При переході від технологічних параметрів зони 1 до технологічними параметрами зони 2 відбувається підвищення пересичення, внаслідок чого спостерігається потовщення нанониток ZnO до величини 250 нм (рис. 4.1 б). При цьому, в процесі окислення конденсатів зони 2 також спостерігається випаровування найбільш тонких ниток. Порівняно підвищені пересичення в зоні 3 відповідають утворенню об'ємних кристалів (рис 4.1 с). Такі структури формуються при  $P_{Ar} = 12$  Па і  $P_w = 10$  Вт. При цьому структура конденсатів зони 3 після окислювання не зазнає суттєвих змін. Наносистеми ZnO, що отримані в зазначених трьох зонах мають близький до стехіометричного елементний склад, а також відповідну до оксиду цинку кристалічну решітку.

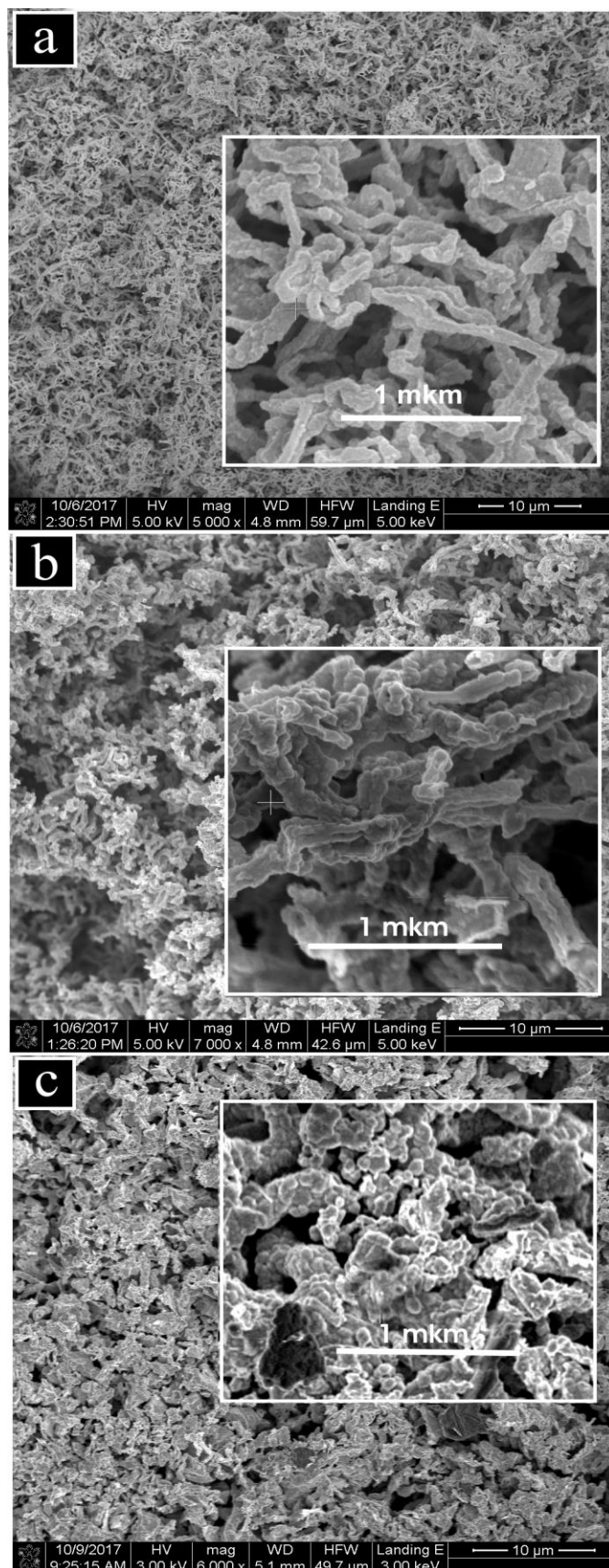


Рисунок 4.1 – Структурно-морфологічні характеристики конденсатів ZnO, отриманих в зоні 1 (a), зоні 2 (b) і зоні 3 (c)

Був досліджений відгук сенсорів на  $H_2$  залежно від їх морфології шляхом вимірювання опору для постійної температури. Зразки були випробувані при температурах 150 °C, 180 °C і 225 °C. Процедура тестування датчика газу відбувалася в такий спосіб. На першому етапі водень в відповідному процентному співвідношенні в проточному варіанті напускався в камеру розміщення сенсора, що призводить до збільшення його опору. Коли опір сягав рівня насичення, напуск водню припинявся і в подальшому в проточному варіанті пропускатися чисте повітря. При цьому опір повертається до початкового значення. Дані відгуку газового датчика були розраховані на підставі наступного рівняння.

$$S = \left( \frac{R_q - R_a}{R_a} \right) \times 100\%, \quad (4.1)$$

де  $R_q$  і  $R_a$  – опір датчика ZnO за наявності в повітрі  $H_2$  і без (відповідно).

Експериментально було встановлено, що з підвищенням температури дослідження сенсорних властивостей спостерігається закономірне зростання відгуку і часу відновлення. Така поведінка була досліджена для різних концентрацій водню. На рис. 4.2 наведені відгуки сенсора на концентрації водню 1667, 2500 і 3000 ppm в повітрі для трьох зразків ZnO. Видно, що відгук датчика зростає зі збільшенням концентрації газу  $H_2$  і по порядку величини приблизно відповідає отриманим результатам в інших роботах. Найбільш високий відгук виявлений у зразка, отриманого в першій зоні. Це пояснюється високим значенням відношення площі поверхні нанониток до їх обсягу. м при переході від структури, отриманої в зоні 1, до структури зони 3 час відновлення зменшується.

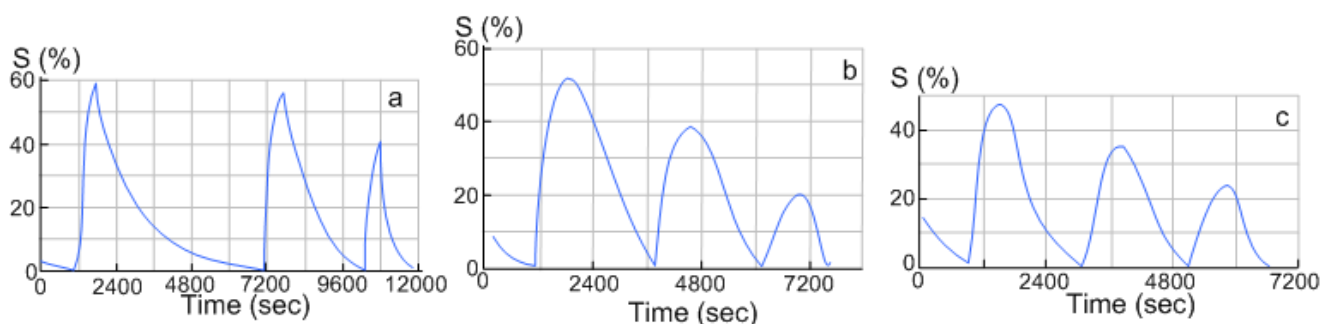


Рисунок 4.2 – Відгуки сенсора на концентрації водню 1667, 2500 і 3000 ppm в повітрі ((a) – зразок зони 1; (b) – зразок зони 2; (c) – зразок зони 3)



### 4.3 Зміна провідності наносистем ZnO при дії на неї газової суміші N<sub>2</sub> і O<sub>2</sub> з метан-пропановою сумішшю (LPG)

У даній роботі для отримання газочутливі зразків були використані два різних методи. Проведення зазначених досліджень, перш за все, убомолено можливістю співставлення різних технологій отримання наносистем ZnO для створення газових сенсорів. Перший технологічний підхід базується на хімічному осадженні з водного розчину [177, 178]. Другий – на магнетронному розпиленні цинку з подальшим окисленням його до ZnO. Порівняння структурно-морфологічних характеристик та сенсорних властивостей зразків, що отримані з використанням двох різних технологій дозволе оптимізувати технологічний процес. Оскільки другий підхід викладений нами раніше, коротко зупинемся на хімічному методі осадження.

Хімічне осадження ZnO проводилося шляхом занурення підкладок в водний розчин прекурсора, що містить нітрат цинку (Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) з концентрацією 0.1 М, який нагрівався і витримувався при температурі 90 °С. Для підтримки рН розчину на рівні 10 до нього додавався комплексоутворювач – розчин аміаку (NH<sub>4</sub>OH). Для дослідження сенсорних властивостей були отримані дві серії зразків при часу осадження 60 (Ch60) і 120 (Ch120) хвилин.

Морфологія поверхні досліджених конденсатів ZnO представлена на рис. 4.3. Зразки, отримані методом хімічного осадження складаються з шестикутних стрижнів, які мають різний кут нахилу до поверхні підкладки. При цьому зі збільшенням часу осадження від 60 (рис. 4.3 а) до 120 (рис. 4.3 б) хвилин збільшується товщина (від 0,2 ÷ 0,8 мкм до 1,0 ÷ 1,9 мкм) і довжина стержнів, а також спостерігається зрощення проміжків між стрижнями тонкими пластинчастими кристаллитами, що призводить до утворення більш суцільного покриття. Надалі зразки, отримані хімічним методом протягом 60 хвилин і складаються зі стрижнів з гексагональних перетином, умовно позначимо Ch60, а зразки, отримані за тих же умов але протягом 120 хвилин, позначимо як Ch120.

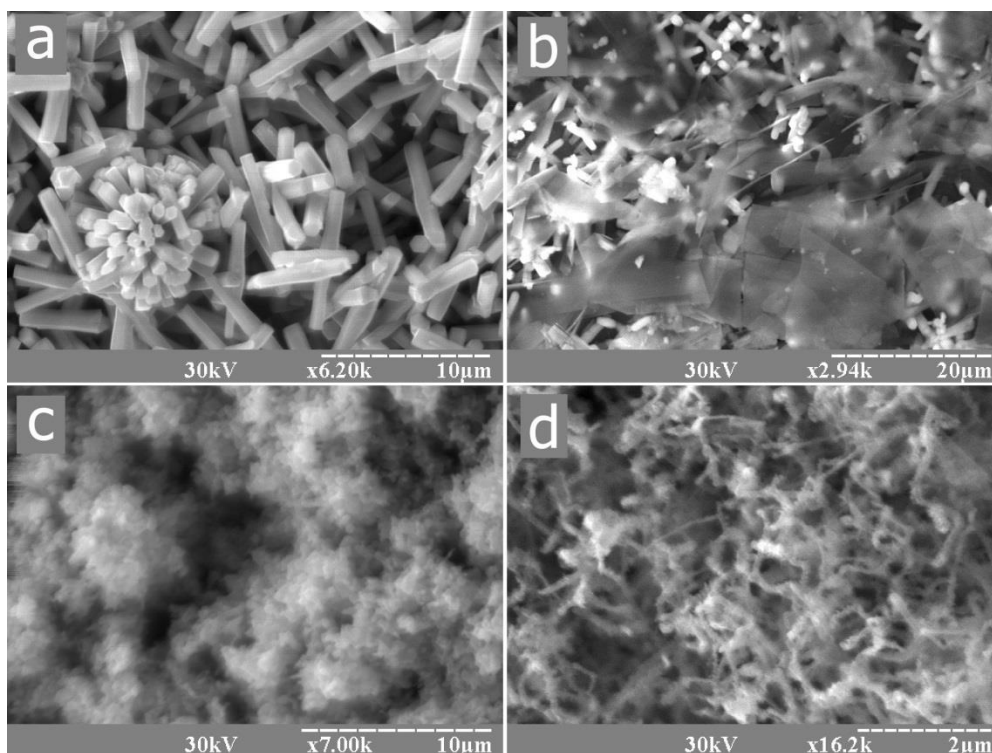


Рисунок 4.3 – Морфологічні характеристики наносистем ZnO, отриманих методом хімічного осадження із водного розчину на протязі 60 (а–Ch60) та 120 (b–Ch60) хвилин, а також отриманих методом магнетронного розпилення при потужностях розряду 15 (c) і 30 (d) Вт

Зразки, отримані методом магнетронного розпилення з подальшим окисленням, також мають розвинену поверхню (рис. 4.3 c,d). При потужності розряду магнетронного розпилювача 30 Вт та подальшого окислення в повітряній атмосфері формуються структури ZnO, що складається з нанониток діаметром  $100\div 300$  нм (рис. 4.3 d). Разом з тим при зниженні потужності розряду магнетрона до 15 Вт і окисленні отриманих при цьому конденсатів відбувається формування наносистем ZnO, що складаються з пов'язаних між собою наночастинок (рис. 4.3 c). Слід також зазначити, що при отриманні наносистем магнетронним розпилення температура підкладки складала  $\sim 300$  °C. При цьому відтворюваність структурно–морфологічних характеристик була нижчою, чим при використанні накопичувальної системи плазма–конденсат. В подальшому

наносистеми, що отримані при потужності розряду 30 Вт умовно будемо позначати Ph30, а при потужності 15 Вт – Ph15.

Чутливість зразків до наявності газу визначалася нами як відношення струму що протікає через зразок в атмосфері повітря із заданою концентрацією пропану–бутану до струму, що протікає через зразок в атмосфері чистого повітря. Виміри проводилися в діапазоні температур від 300 °С до 450 °С з кроком 50 °С. Дослідження сенсорних властивостей показало, що зі збільшенням концентрації пропану - бутану в повітрі збільшується струм, що протікає через зразок (рис. 4.4). Характер зміни струму після напуску газової суміші у всіх зразків був дуже схожим. Встановлення струму до постійного значення відбувалося за період часу близько 10 хвилин.

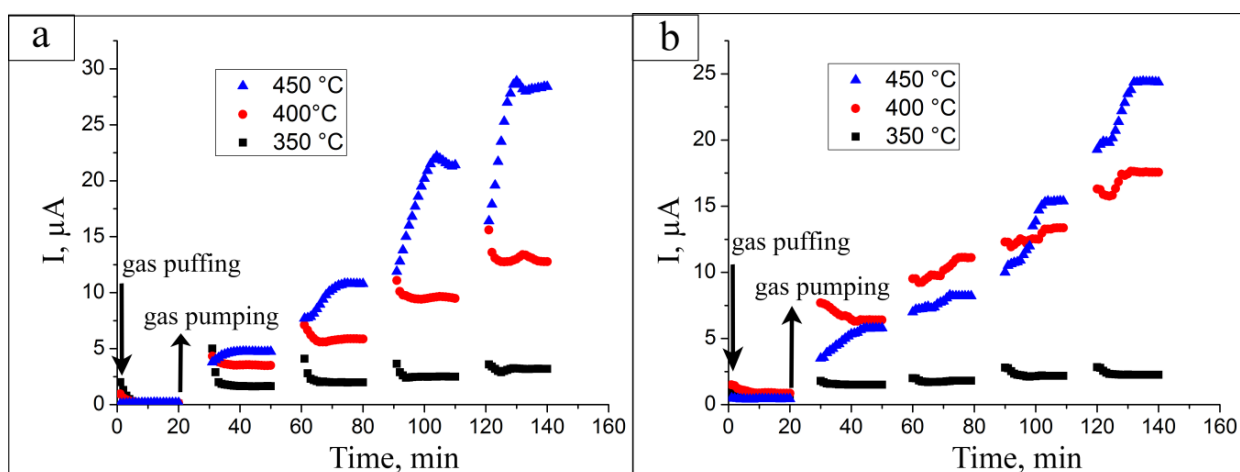


Рисунок 4.4 – Динамічний відгук зразків Ph30 (a) і Ch60 (b) при напуску повітря з різною концентрацією пропан-бутанової суміші (0%, 0.2%, 0.5%, 0.7%) і різних температурах

Було встановлено, що незалежно від методу отримання плівок їх сенсорні властивості практично не виявлялися при температурі 300 °С (рис. 4.4). При підвищенні температури вимірювань до 450 °С чутливість зразків збільшується. Таким чином, на отриманих нами графіках зміни чутливості зразків від температури відсутні характерні максимум, що відрізняє їх від відомих раніше

сенсорів LPG на основі ZnO [179–189]. Для таких сенсорів зазвичай спостерігається максимум чутливості в діапазоні температур 200–400 °С.

Зазначена тенденція монотонного збільшення сенсорної чутливості до газової суміші спостерігається для всіх зразків, що на перший погляд виключає вплив методу отримання. Однак слід зазначити одну важливу особливість – усі вивчені зразки піддавалися відпалу: Ch60, Ch120 – витримувалися при 500 °С з метою видалення залишкових забруднень, а Ph15, Ph30 – витримувалися при 400 °С в процесі окислення вихідного цинку. Як відомо, відпал може істотно змінювати структурно-фазовий стан, морфологію поверхні та дефектну структуру плівок ZnO [190–193]. Тому монотонний характер функції чутливості до LPG від температури, що спостерігається для всіх досліджених зразків, може бути викликаний їх відпалом і відповідним «узгодженням» ансамблю дефектів в отриманих зразках. Дане припущення вимагає додаткових підтверджень, на що і будуть спрямовані наші подальші дослідження.

Якщо розташувати зразки в міру зростання їх чутливості до дії LPG, то вийде наступна картина: Ph15 → Ch120 → Ph30 → Ch60 (рис. 4.5).

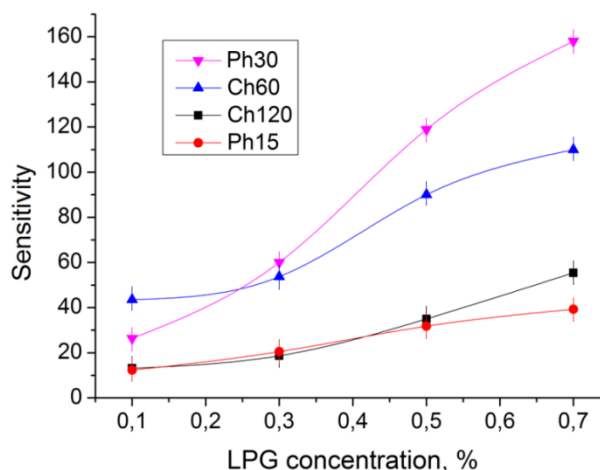


Рисунок 4.5 – Залежність чутливості зразків від концентрації LPG при температурі 450 °С

Виходячи з морфології конденсатів, результат виявився цілком очікуваним. Найбільше значення чутливості отримано для зразка Ph30, що складається з тонких ниток ZnO і має відповідно найбільше відношення площі поверхні до

об'єму. Також слід зауважити, радіус найбільш тонких нанониток співставний з дебаєвською товщиною екранування, що є важливою характеристикою для підвищення чутливості.

З представлених експериментальних результатів також можна зробити висновок про те, що підвищеними сенсорними властивостями володіють структури з пов'язаних між собою нанониток (Ph30) і складаються зі стрижнів з гексогональним перетином (Ch60). З цієї причини спочатку проведемо порівняльний аналіз структури і сенсорних властивостей цих двох типів зразків. Структури з пов'язаних нанониток (зразок Ph30) при однакових температурах і концентраціях LPG-газа, як правило, мають більш високий відгук у порівнянні зі зразками з більш товстими стержнями (зразок Ch60). Виняток становлять відгук сенсорів при температурі 450 °C і концентрації LPG-газа 0,1%. При цих параметрах більш високий відгук мають зразки у вигляді стрижнів (див. рис. 4.4 і рис. 4.6). Також необхідно відзначити, що зразок Ch60 володіє більш вираженою залежністю сенсорних властивостей від температури в інтервалі 400-450 °C (див. рис. 4.6). Викладені вище відмінності двох типів зразків можна пояснити відмінностями двох факторів. Перший з них полягає в більш дефектній поверхні нановолокон зразка Ph30 в порівнянні з поверхнею огранених довгастих кристалів зразка Ch60. Можливо це призводить до більш ефективної десорбції кисню з поверхні зразків Ch60 при їх нагріванні до високих температур. Цим можна пояснити більш виражену залежності сенсорних властивостей від високих температур, а також більш високий відгук при малих концентраціях LPG в структурах у вигляді стрижнів (див. рис. 4.6). З іншого боку зниження відгуку в зразках Ch60 в порівнянні із зразками Ph30 у всіх інших випадках визначається вищим відношенням площі поверхні структурних фрагментів до їх об'єму. Так, розрахунки показують, що це відношення в зразках Ph30 приблизно в п'ять разів вище в порівнянні із зразками Ch60.

Нижчі сенсорні характеристики мають структури, що складаються з пов'язаних наночастинок (зразок Ph15) або структурних фрагментів різноманітної форми (зразок Ch120).

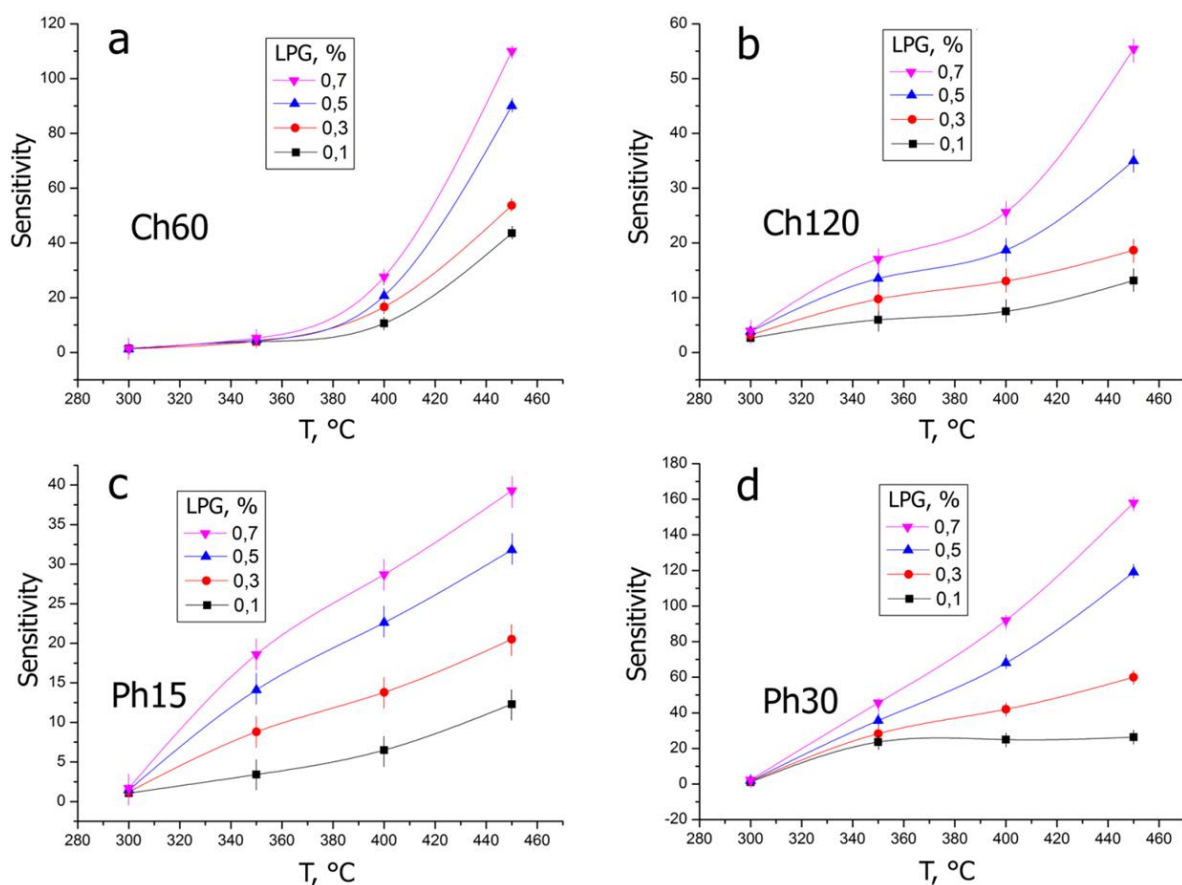


Рисунок 4.6 – Температурні залежності чутливості зразків Ch60 (a), Ch120 (b), Ph15 (c), Ph30(d) при різних концентраціях метан–пропанової суміші в повітрі

До числа загальних для них характеристик слід віднести наявність областей зрощування між структурними фрагментами у вигляді тонких з'єднань. Можна припустити, що більш тонкі з'єднання, як правило, являють собою скупчення активних центрів закріплення кисню з підвищеною енергією десорбції. Викладені фактори вказують на те, що області зрощування окремих структурних фрагментів в значній мірі визначають протікання струму і, відповідно, впливають на сенсорні властивості. Доказом цього припущення є слабкі залежності сенсорних властивостей від температури в зразках Ph15 і Ch120 (див. рис. 4.6). Це свідчить про слабку десорбції кисню і про неможливість його заміщення LPG–газом.

Усі вивчені в роботі типи зразків представляють собою складну тривимірну структуру з розвиненою поверхнею і великою кількістю активних центрів адсорбції кисню. Не виключено, що ці центри мають широкий спектр енергії десорбції кисню. Очевидно, високі енергії десорбції кисню не дозволяють навіть

при температурах 450 °С провести його заміщення LPG–газом. В силу цих причин для всіх зразків сенсорна температура не обмежується 300 °С. Крім цього наявність високих енергій десорбції кисню не дозволяє спостерігати характерні максимуми на температурних залежностях сенсорних властивостей (див. рис. 4.6).

Зразок Ch60 має структурні елементи більшого розміру, та більш низьку чутливість.

На закінчення відзначимо, що на підставі отриманих експериментальних даних нами проведена оцінка мінімальних змін концентрацій газу, які реєструються сенсором. Нами встановлено, що залежно від температури сенсора і концентрації LPG–газу в атмосфері повітря можна проводити сенсорні виміри в таких межах: для Ph30 від 0,03 до 0,06%, для Ph15 від 0,15 до 0,09%, для Ch60 від 0,16 до 0,04% і для Ch120 від 0,21 до 0,07%.

#### **4.4 Дослідження характеристик струм-напруга при наявності ємності в наносистемах ZnO або ZnO/CuO та дії на них газової суміші N<sub>2</sub> і O<sub>2</sub> і малих концентрацій CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (LPG) або C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH**

В процесі виконання проекту була створена установка для дослідження сенсорних характеристик. Схематичне зображення установки представлено на рис. 4.7. Залежності струм-напруга та інші характеристики зарядопереноса вивчалися 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), що змонтовані на основі приладів ВМТ–001 і ОБВ1–160.

Також установка оснащена системою вакуумної відкачки (15), що з'єднується об'ємом за допомогою клапана (16). Для дослідження сенсорних властивосте в об'єм установки через систему напуску (17) можна вводити різні гази, що знаходяться в балонах (14). Для дослідження дії лазера (7) на роботу

сенсора (6) використано прозору кварцову трубку (8), частина об'єму якої разом з розміщеним в ньому сенсором розігрівається до необхідної температури за допомогою нагрівача (5). Для реалізації більш стабільного тиску в системі та можливості під'єднання до системи різних елементів вимірювання установка оснащена додатковим об'ємом (10), напуск в який зовнішньої атмосфери проводиться за допомогою клапана (11). Для підтримання вакуума в установці використані резинові вакуумні ущільнення (4) і (9).

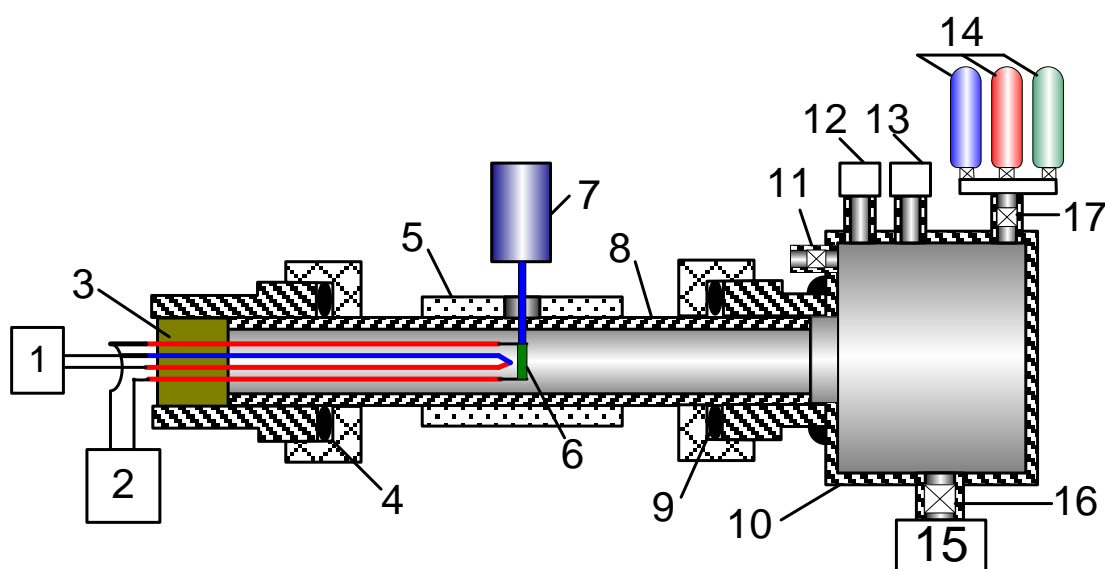


Рисунок 4.7 – Установка для дослідження сенсорних характеристик

Після зміни умов, в яких знаходиться наносистема (температура, тиск навколишньої повітряної атмосфери, наявність або відсутність відновлюючих газів) відбувалося вимір кілька безперервних циклів залежностей струм–напруга, причому ці вимірювання проводилися при однакових швидкостях зміни напруги і закінчувалися за умови збігу залежностей струм–напруга останнього циклу з попереднім. Залежність струм–напруга останнього циклу і характеризував зарядоперенос системи після всіх змін в наносистемах.

Перш за все, нами були досліджені струм–напруга наносистем  $ZnO$  в атмосфері повітря при температурі  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  і варіюванні швидкості зміни напруги від  $13,5$  до  $107\text{ мВ/с}$ . Для реалізації омичних контактів і з метою подальшого їх стійкості до окислювальних процесів попередньо на підкладки з лабораторного



скла наносилися контактні площадки на основі ІТО–шарів. Для вивчення зарядопереноса до ІТО шарів притискалися золоті контакти. Відстань між контактними площадками становила величину 1.5 мм. Як впливає з рис. 4.8 а, при будь-яких швидкостях зміни напруги  $w$ , залежності струм–напруга характеризуються добре вираженим гистерезисом, а також зростанням значення струму в міру збільшення швидкості зміни напруги. Поряд з цим зниження швидкості зміни напруги призводить до появи на залежностях струм–напруга максимумів (див. рис. 4.8 а).

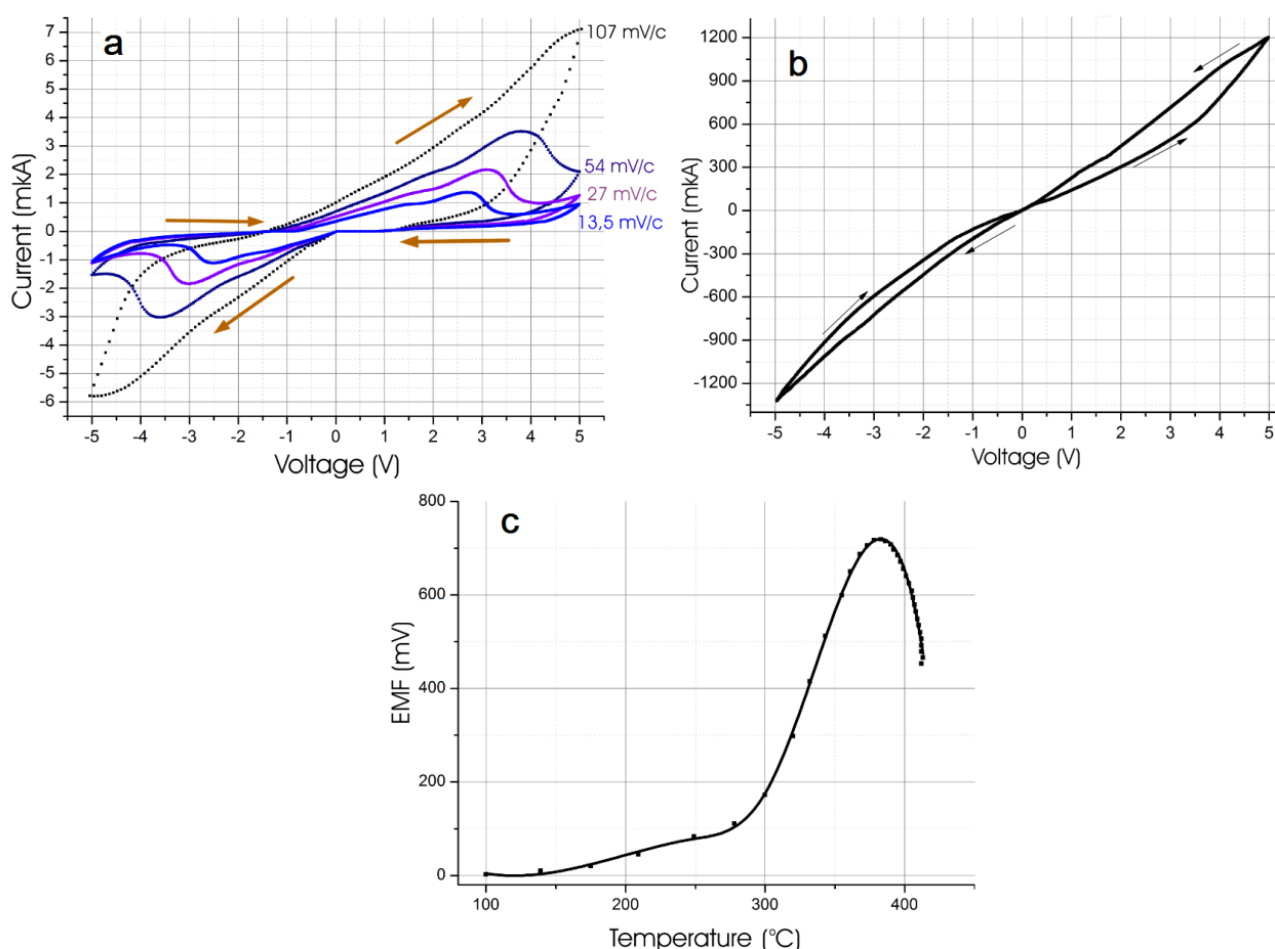


Рисунок 4.8 – Характеристики струм–напруга наносистеми ZnO в атмосфері повітря при різних швидкостях зміни напруги і температурі 350 °C (а), ВАХ в вакуумі при температурі 350 °C (б) і залежність ЕРС від температури (с).

На рис. 4.8 б представлено характерну залежність струм–напруга наносистем в вакуумі  $\sim 1,5$  Па при температурах 350 °C. У цьому випадку

швидкість зміни напруги складала 54 мВ/с. Зіставляючи залежність струм–напруга в атмосфері повітря (див. рис. 4.8 а) і в вакуумі (див. рис. 4.8 б) при однакових швидкостях зміни напруги можна зробити висновок про те, що вакуумні умови призводять до менш вираженого гістерезису. Крім цього при переході до вакуумним умов відбувається закономірне підвищення струмів приблизно на три порядки через десорбцію кисню.

Пояснити викладені вище закономірності залежності струм–напруга можна виходячи з представлення наносистем ZnO у вигляді складно з'єднаних між собою RC–ланцюгів. Модельні уявлення, що пояснюють утворення ємностей при поступовому збільшенні на поверхні ниток адсорбованого кисню, показані на рис. 4.9.

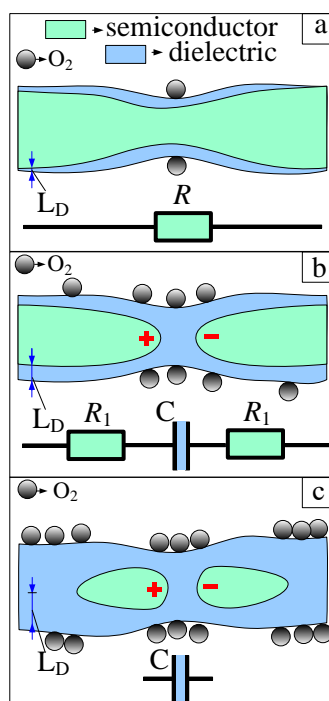


Рисунок 4.9 – Варіанти стану нановолокон, що містять різну кількість адсорбованого на їх поверхні кисню ( $L_D$ –товщина шару дебаєвського екранювання)

При малій поверхневій концентрації кисню або великій концентрації відновлюваного газу, відповідно, мала дебаєвська товщина екранювання (ДТЕ)

підвищує опір нитки і не призводить до утворення діелектричного прошарку (див. рис. 4.9 а). При деякій критичній концентрації адсорбованого кисню ДТЕ перекриває напівпровідниковий канал протікання струму, що призводить до появи конденсатора, який підключений до наносистемами за допомогою опорів  $R_1$  (див. рис. 4.9 б). Для якісного розуміння змін залежностей струм–напруга при різних швидкостях зміни напруги скористаємося добре відомим виразом (4.2), який визначає зміну струму  $I$  за час  $t$ , що проходить через ланцюг з ємністю  $C$  і опором  $R$ .

$$I = \frac{U}{R} \exp\left(-\frac{t}{RC}\right). \quad (4.2)$$

Використовуючи співвідношення (4.2) можна зробити висновок про те, що в початковий момент часу підключення напруги  $U$  спостерігаються високі струми зарядки конденсатора. Потім після закінчення часу  $t = RC$  відбувається зарядка конденсатора на 63% і подальший повільний спад струму до повної зарядки. Отже, при підвищенні  $R$  і  $C$  швидкість спаду струму сповільнюється. Можна припустити, що при об'єднанні  $RC$ -ланцюгів окремих ділянок наносистем формуються ланцюги з еквівалентними інтегральними  $R\alpha C\alpha$ -характеристиками. При цьому можна припустити, що для різних ланцюгів з інтегральними характеристиками виконується нерівність  $R_{a1}C_{a1} \gg R_{a2}C_{a2} \gg \dots \gg R_{an}C_{an}$ . Тоді, без урахування контактних процесів, еквівалентну електричну схему наносистем можна представити у вигляді паралельно з'єднаних різних  $R_{ai}C_{ai}$ -ланцюгів (рис. 4.10). При цьому, згідно співвідношення (4.2) і спрощеної еквівалентної схемою (див. рис. 4.10), залежність струм–напруга буде визначатися наступним співвідношенням:

$$I = wt \left[ \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_{ai}} \exp\left(-\frac{U}{wR_{ai}C_{ai}}\right) + \frac{1}{R} \right]. \quad (4.3)$$

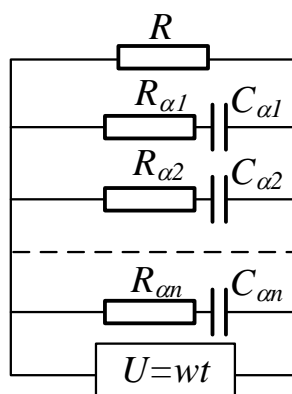


Рисунок 4.10 – Схематичне представлення еквівалентних ланцюгів в наносистемах ZnO без урахування процесів на контактах.

Тут  $U = wt$ ,  $w$  – швидкість зміни напруги,  $n$  – кількість  $R_{ai}C_{ai}$ -ланцюгів, а доданок  $wt/R$  визначає струм в ланцюзі, що не має конденсатори. Зі співвідношення (4.3) можна зробити висновок про те, що при великих значення  $w$ , буде одночасно підтримуватися відносно великі струми зарядки у всіх  $R_{ai}C_{ai}$ -ланцюгів. Поряд з цим малі значення  $w$  приведуть до почергової повної зарядки конденсаторів в ланцюгах спочатку з малими, а потім послідовно дедалі більшими значеннями  $R_{ai}C_{ai}$ . З цієї причини після зарядки конденсаторів в першому  $R_{ai}C_{ai}$ -ланцюгу і при неповній зарядці конденсаторів в другому  $R_{ai}C_{ai}$ -ланцюгу слід очікувати зниження струму, що проходить через всю наносистему. На нашу думку, цим можна пояснити відмінність залежностей струм–напруга при великих і малих значеннях  $w$  (див. рис. 4.8 а).

Слід звернути увагу на ще один важливий висновок, що витікає з (4.3). На залежність струм–напруга впливає початковий стан системи, який визначається відсутністю або наявністю на конденсаторах заряду. Також на залежність струм–напруга впливає швидкість зміни напруги, ємність конденсаторів, опір різних частин наносистеми. Таким чином залежність струм–напруга несе в собі інформацію про опір наносистеми і її ємнісні характеристики. Оскільки основне завдання проекту полягає в отриманні розширеної кількості інформації при дії на наносистему різних реагентів, можна говорити про те, що найбільш

оптимізованим і дешевим варіантом вирішення цієї проблеми є вимірювання циклів залежностей струм–напруга при незмінності  $w$  до їх повного співпадання.

Присутність гистерезиса також пояснюється процесами зарядки і розрядки конденсаторних систем. Так при зміні зростання напруги на її зниження струми розрядки конденсаторних систем будуть протилежні струмам, обумовлених зовнішньою напругою  $U$ . Отже, в області переходу до зниження напруги відбудеться прискорене падіння струму, що виключає збіг залежностей струм–напруга при зростанні та зменшенні напруги.

Очевидно, при прогріванні наносистем в вакуумі відбувається десорбція кисню, що призводить до зниження кількості RC-ланцюгів. Отже, зниження гистерезису при вимірюванні залежностей струм–напруга в вакуумі  $\sim 1,4$  Па (див. рис. 4.8 b) є цілком закономірним процесом.

На рис. 4.9 с предсталена модель стану нанонитки з великою кількістю адсорбованого на ній кисню. При цьому збіднення носіями досить довгої нитки або велика ДТЕ визначають відключення заряджених конденсаторів від інших частин наносистем. Подібне відключення можна реалізувати якщо до наносистемами, що знаходиться в вакуумі при підвищеній температурі підвести зовнішню напругу, а потім поступово підвищити тиск до атмосферного і знизити температуру до кімнатної. В цьому випадку в міру адсорбції кисню і виникнення RC-ланцюгів буде спостерігатися зарядка конденсаторів і подальша їх концервація. Розконцервувати заряджені конденсатори можна нагріванням наносистеми в вакуумі до підвищених температур. При цьому в міру нагрівання наносистем буде звільнятися електрорушійна сила (ЕРС) заряджених конденсаторів. Значення цієї ЕРС залежно від температури розігріву представлено на рис. 4.8 с. Проміжок часу між концервацією і розконцервацією заряджених конденсаторов становив 6 днів. В цьому випадку можна говорити про те, що наносистеми мають елементи пам'яті.

Для перевірки впливу різних реагентів на характер залежності струм–напруга ми вивчали зарядоперенос при наявності в атмосфері повітря різних концентрацій LPG і парів спирту. При цьому концентрації зазначених двох

реагентів підбиралися на підставі умови, при якій відбувалося приблизно однакова зміна загального опору. Сенсорні характеристики наносистем ZnO на підставі напруг тільки однієї полярності представлені на рис. 4.11 а.

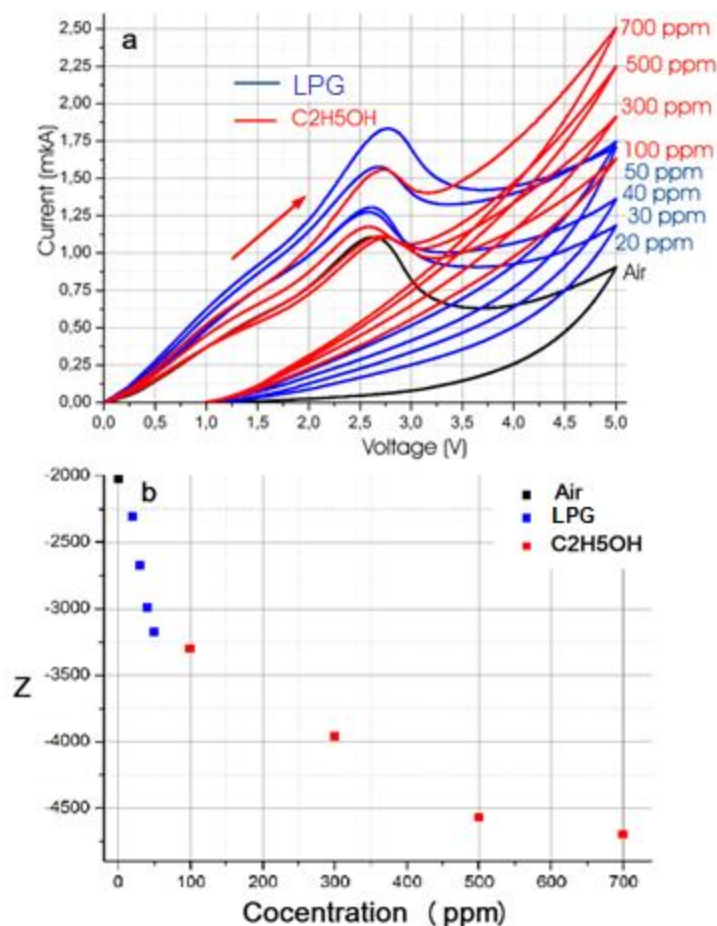


Рисунок 4.11 – Залежності струм–напруга наносистем ZnO при температурі 350 °C в атмосферному повітрі, а також при наявності в повітрі LPG або C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH з різними концентраціями. Швидкість зміни напруги складала величину ~ 13.5 мВ/с

Аналізуючи представлені експериментальні результати можна зробити важливий висновок про те, що форма залежностей струм–напруга залежить не тільки від концентрації реагентів. Так добре проглядається зміна форми залежностей струм–напруга при переході від LPG до C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Можна припустити, що різні реагенти можуть з різною ймовірністю взаємодіяти з

адсорбованим на різних активних центрах киснем. В силу цих причин різним відновлюючим газам будуть відповідати різні за формою залежності струм–напруга. Отже, залежності струм–напруга в цифровому варіанті можуть представляти собою масиви чисел, в яких є інформація про наявність того чи іншого відновлюючого газу, що є важливим кроком у підвищенні селективності сенсора та розпізнавання реагенту. Для масивів пар чисел  $U_i, I_i$  можна визначити за допомогою співвідношення (2.4) параметр  $Z$ , який є функцією кута нахилу елементів залежностей струм–напруга та їх координат. При цьому різниця двох складових в виразі (2.4) залежить від взаємного розташування елементів.

$$Z = \sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{I_{i+1} - I_i}{U_{i+1} - U_i} \right) I_i^2 - \left( \frac{I_{n+1-i} - I_{n-i}}{U_{n+1-i} - U_{n-i}} \right) U_{n-i}^2 \right]. \quad (4.4)$$

Залежність  $Z$  від концентрацій  $\text{CH}_4$  і  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (див. рис. 4.11 б) підтверджує висновок про те, що залежність струм–напруга несе в собі інформацію про природу відновлюючих газів.

Звертає на себе увагу не пропорційність струмів  $I_i$  на різних ділянках залежностей струм–напруга концентраціям LPG і  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (рис. 4.11 а). У зв'язку з цим можна припустити, що з підвищенням концентрації відновлюючих газів до зарядупереносу підключаються області наносистем з новими значеннями  $R_{ai}C_{ai}$  і, відповідно, необхідними додатковими струмами зарядки.

## **5 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ФРАКТАЛЬНО-ПЕРКОЛЯЦІЙНИХ НАНОСИСТЕМ ZnO ШЛЯХОМ ОКИСЛЕННЯ ВИХІДНИХ СТРУКТУР В ОПТИМАЛЬНИХ УМОВАХ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СЕНСОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДО АЦЕТОНУ, МЕТАНОЛУ ТА СУМІШІ МЕТАН-БУТАН**

### **5.1 Отримання, структурно-морфологічні характеристики та елементний склад фрактально-перколяційних наносистем ZnO**

Формування наносистем ZnO проводилося в два етапи. На першому з них були отримані наносистеми Zn з використанням розробленої авторами накопичувальної системи плазма-конденсат (НСПК) [50]. На відміну від відомих технологій отримання пористих наносистем цинку [6, 8, 10, 11, 15, 17, 124, 207] використання НСПК дозволило вирішити наступні технологічні проблеми:

- завдяки самоорганізації наднизьких пересичень осаджуваної пари Zn отримувати добре відтворювані та однорідні за товщиною тривимірні наносистеми у вигляді з'єднаних між собою нанониток [54];

- за допомогою таких технологічних параметрів, як тиск робочого газу (Ar) та потужність розпилювача контролювати середній діаметр нанониток;

- уникати формування на початковому етапі безпосередньо на поверхні підкладки суцільної плівки Zn, що є передумовою протікання струму тільки через тривимірну наносистему у вигляді з'єднаних між собою нанониток;

- оскільки процес конденсації відбувався в глибоко очищеному аргоні за методикою [64], в наносистемах Zn домішкові фази не утворювалися.

Результати ПЕМ-досліджень наносистем цинку підтверджують наявність ГПУ решітки з параметрами, що відповідають Zn ( $a = 0,266$  нм,  $c = 0,495$  нм) (рис. 5.1 б). Поряд із цим, ПЕМ-дослідження з високою роздільною здатністю показали, що частини прямих нанониток мають монокристалічну будову (див. рис. 5.1 а), а викривлені нитки полікристалічні. При цьому середній діаметр нанониток складає приблизно 180 нм. Також слід зауважити, що добре виражена дискретність кілець електронограми (див. рис. 5.1 б) підтверджує наявність



монокристалічних блоків, а РЕМ–дослідження наносистем Zn вказують на їх будову у вигляді тривимірних сіток (рис. 5.2 а).

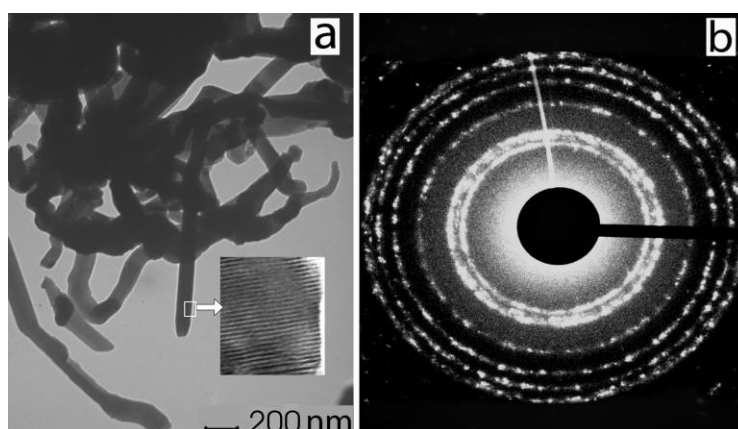


Рисунок 5.1 – Результати ПЕМ–досліджень структури (а) та фазового складу (b) наносистем цинку

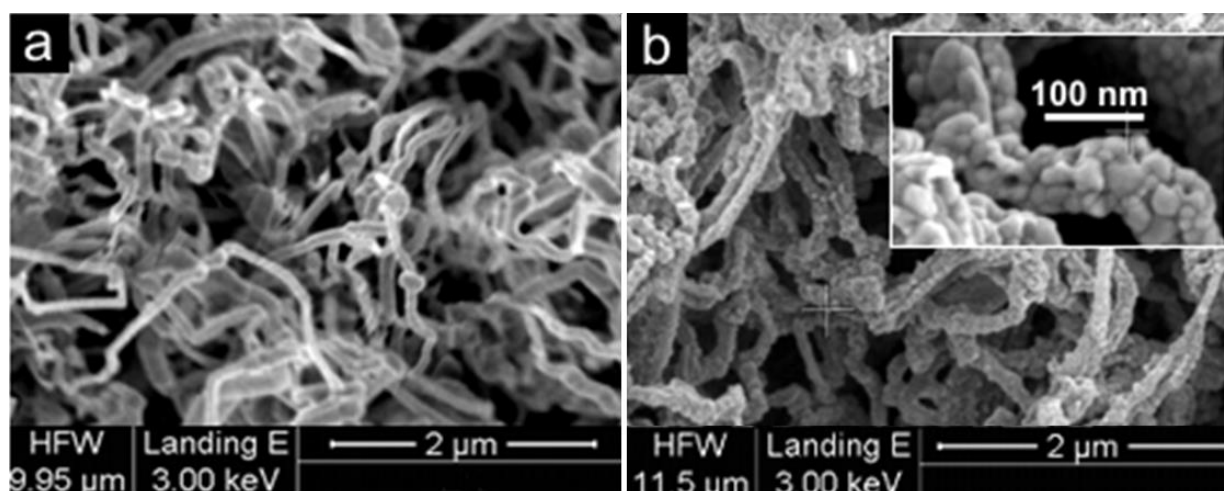


Рисунок 5.2 – Структурно-морфологічні характеристики конденсатів Zn (а) та наносистем ZnO (b)

На другому етапі отримані наносистеми Zn були окислені в атмосфері повітря. Особливості технологічних умов окислення нами викладені в роботі [208]. Перш за все слід зазначити, що домінуючий вплив на зміни морфології наносистем в процесі їх окислення має швидкість початкового розігріву вихідних конденсатів цинку до температури окислення 350 °С.

Так при збільшенні швидкості початкового розігріву до  $\sim 16 \div 21$  град/с і при подальшому окисленні на протязі трьох годин відбувається формування наносистем ZnO, морфологія яких найближче відповідає морфології вихідних зразків (рис. 5.2 а, б). При цьому, на відміну від гладкої вихідної поверхні нанониток цинку, поверхня ZnO має вигляд нагромаджених кристалів (див. вставку на рис. 5.2 б). Рентгено-фазові дослідження вказують на наявність в окислених наносистемах ГПУ решітку з параметрами ( $a = 0,3250$  нм,  $c = 0,5207$  нм), що відповідають ZnO (рис. 5.3). Поряд з цим на основі енергодисперсійних рентгенівських спектрів нами встановлено, що елементний склад наносистем ZnO, близький до стехіометричного (див. вставку на рис. 5.3). Загальна товщина наносистем ZnO, що визначалася на основі РЕМ–досліджень їх перетинів, становила близько 5 мкм.

Слід також зазначити, що товщини окремих частин нанониток складають величину  $\sim 100$  нм, тобто співставні з двома ДДЕ, що дозволяє віднести наносистеми до фрактально–перколяційного типу.

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.

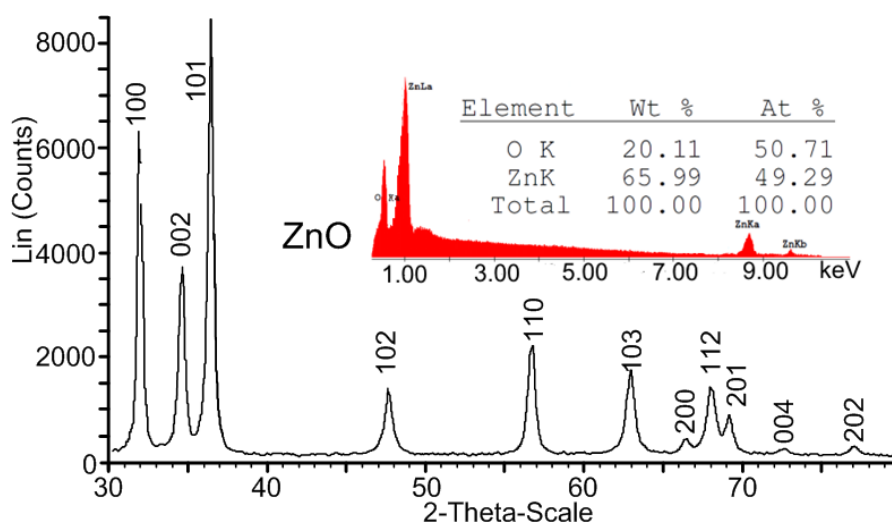


Рисунок 5.3 – Рентгенівська дифрактограма і енергодисперсійний рентгенівський спектр від зразків, структура яких представлена на рис. 5.2 б

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 (107 мВ/с) і закінчувалися за умови збігу ВАХ останнього циклу з попереднім. Характер ВАХ останнього циклу і брався за основу визначення дії того чи іншого реагенту.

## 5.2 Дослідження характеристик струм-напруга фрактально-перколяційних наносистем ZnO при дії на них суміші таких газів, як повітря та $C_3H_8+C_4H_{10}$ , $CH_3-C(O)-CH_3$ або $C_2H_5OH$

Перш за все, результати дослідження ВАХ за умов атмосферного тиску повітря та наявності в ньому різних концентрацій парів спирту, ацетону або пропан-бутанової суміші вказують на суттєве підвищення струму по відношенню до струму в чистому повітрі (див. рис. 5.4).

З наведених на рис. 5.4 ВАХ можна зробити наступні висновки:

1. В усіх випадках ВАХ мають значний гістерезис та характерні мінімуми і максимуми, координати яких відповідно позначені на рис. 4 а ( $U_{a1}, I_{a1}$ ), ( $U_{b1}, I_{b1}$ ) та ( $U_{c1}, I_{c1}$ ) та відповідними векторами.

2. При переході від пропан-бутанової суміші  $C_3H_8+C_4H_{10}$  до ацетону  $CH_3-C(O)-CH_3$  і далі до метанолу  $C_2H_5OH$  чутливість сенсора зменшується. При цьому також змінюються положення на ВАХ характерних мінімумів та максимумів.

Для розпізнавання того чи іншого газового реагенту можна використовувати параметри  $X$  і  $Y$ , які в свою чергу визначаються відповідно співвідношеннями:

$$X = (U_{ai} + U_{bi} + U_{ci}) / 10, \quad Y = (I_{ai} + I_{bi} + I_{ci}) / 1000. \quad (5.1)$$

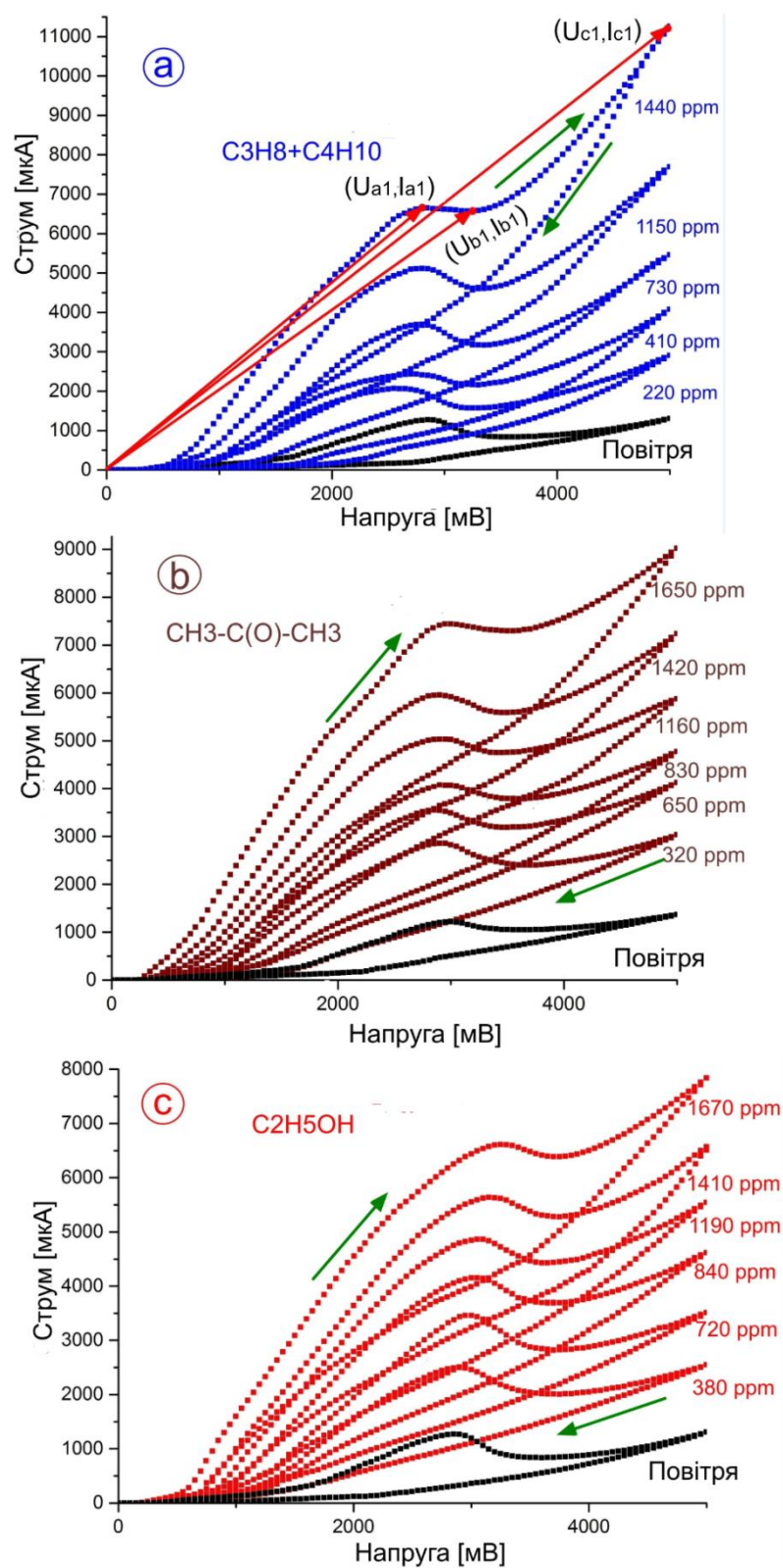


Рисунок 5.4 – ВАХ при атмосферному тиску та наявності в повітрі різних концентрацій  $C_3H_8 + C_4H_{10}$  (а),  $CH_3-C(O)-CH_3$  (б) або  $C_2H_5OH$  (в)

Для різних реагентів та їх концентрацій на рис. 5.5 представлені залежності  $U(X)$ , з яких можна зробити висновки про те, що система точок в координатах  $U(X)$  для кожного відновлюючого газу не перекриваються, тобто мають свою область розташування, що є передумовою розпізнавання газів. 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 визначає утворення різних конфігурацій кластерів, що беруть участь у процесі електропровідності при різних напругах.

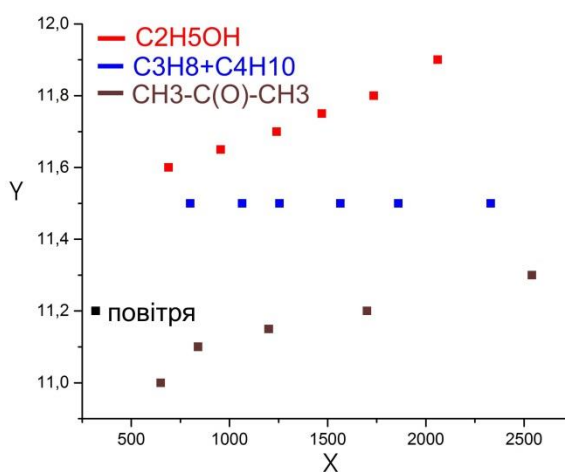


Рисунок 5.5 – Залежності  $U(X)$  для різних реагентів і їх концентрацій

Таким чином, показана можливість формування фрактально–перколяційних наносистем в два етапа. На першому з них, використовуючи накопичувальну систему плазма–конденсат, отримані пористі конденсати цинку у вигляді тривимірних сіток. На другому етапі отримані наносистеми цинку були окислені в атмосфері повітря. При цьому тривимірні сітки ZnO у вигляді з'єднаних між собою нанониток мають близький до стехіометричного елементний склад та відповідні до оксиду цинку параметри гексагональної решітки. На основі РЕМ–досліджень було встановлено, що окремі елементи нанониток мають товщину, меншу ніж 100 нм. Оскільки така товщина не перевищує дві довжини дебаєвського екранування, такі наносистеми можна віднести до фрактально–перколяційних.

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

## **6 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ НАНОСИСТЕМ ТИПУ НЕЙРОННІ МЕРЕЖІ НА ОСНОВІ ZnO/CuO ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СЕНСОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО LPG, CO<sub>2</sub> І CO<sub>2</sub>+LPG**

### **6.1 Отримання, структурно–морфологічні характеристики та елементний склад наносистем ZnO/CuO**

До важливих технологічних задач формування наносистем ZnO/CuO слід віднести відтворюваність їх структурно–морфологічних характеристик, однорідність за товщиною та відсутність суцільної плівки цинку безпосередньо на підкладці. Як показали проведені нами дослідження [54,131], важливу роль у вирішенні цих проблем відіграють процеси самоорганізації. Так в цьому випадку відтворювані та однорідні за товщиною наносистеми можна отримати навіть при зміні в певних зонах таких технологічних параметрів, як тиск робочого газу і потужність розпилювача. В зв'язку з цим, на першому етапі отримання наносистем ми використовували розроблений нами метод конденсації іонно-розпорошених атомів Zn в високочистому аргоні за методикою, що викладена в [130, 131, 136]. Основою розробленої нами методики є самоорганізація наднизьких стаціонарних пересичень осаджуваних парів цинку. При цьому базовим елементом пристрою, що використовувався для отримання наносистем цинку, є магнетронний розпилювач, в середній частині якого є порожнина (порожнистий катод) для розміщення підкладок [138]. Розроблена математична модель, що базується на нелінійних зв'язках таких технологічних параметрів, як відносне пересичення осаджуваної пари, температура ростової поверхні та інтенсивність осаджуваних потоків, підтверджує процеси самоорганізації. Причиною утворення тривимірних мереж у вигляді з'єднаних між собою нанониток є закріплення на поверхні нарощування адатомів цинку з реалізацією максимально міцних хімічних зв'язків. В цьому випадку просторово розподілена селективність у вигляді формування тривимірних сіток визначається обмеженістю активних центрів на поверхні нарощування, що дозволяють реалізувати

максимально міцні хімічні зв'язки. Такі процеси призводять до підвищеної швидкості росту окремих частин конденсатів у вигляді нанониток в одному з кристалографічних напрямків. При цьому сформовані за цих умов нанонитки зрощуються між собою окремими своїми частинами, що, в кінцевому підсумку, є необхідною передумовою для формування тривимірних мереж. Важливо підкреслити, що залежно від тиску робочого газу та підведеної до розпилювача потужності можна сформувати відтворювані наносистеми цинку, середні товщини ниток яких можуть змінюватися в межах від 60 до 250 нм. Крім цього, як показали електронно-мікроскопічні дослідження, уже на етапі нуклеації відбувається формування окремих наноклестерів, на яких в подальшому формуються нанонитки. На рис. 6.1 представлена структура конденсату на початковому етапі його формування, що підтверджує відсутність на поверхні підкладки суцільної плівки.

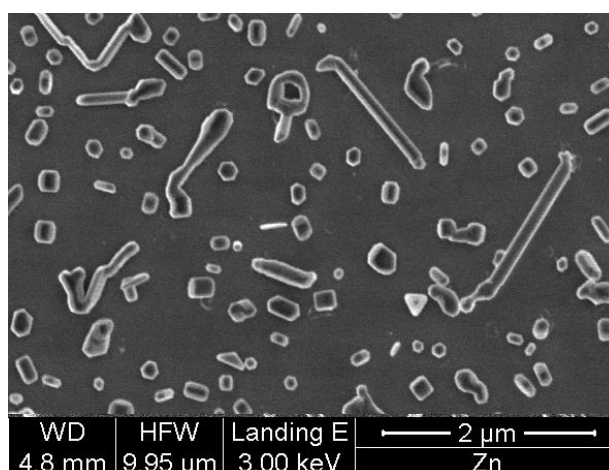


Рисунок 6.1 – Початковий етап формування наносистем цинку

При більш тривалій конденсації (~45 хвилин) формуються пористі конденсати цинку товщиною до 5 мкм. В подальшому отримані конденсати окислювалися в атмосфері повітря при різних температурах та початкових швидкостях розігріву. Нами, перш за все, було встановлено, що швидкість окислення суттєво підвищується при зміні температури окислення від 300 до 400 °С. Про це свідчать дослідження залежності змін опору зразків від температури окислення (рис. 3.2).



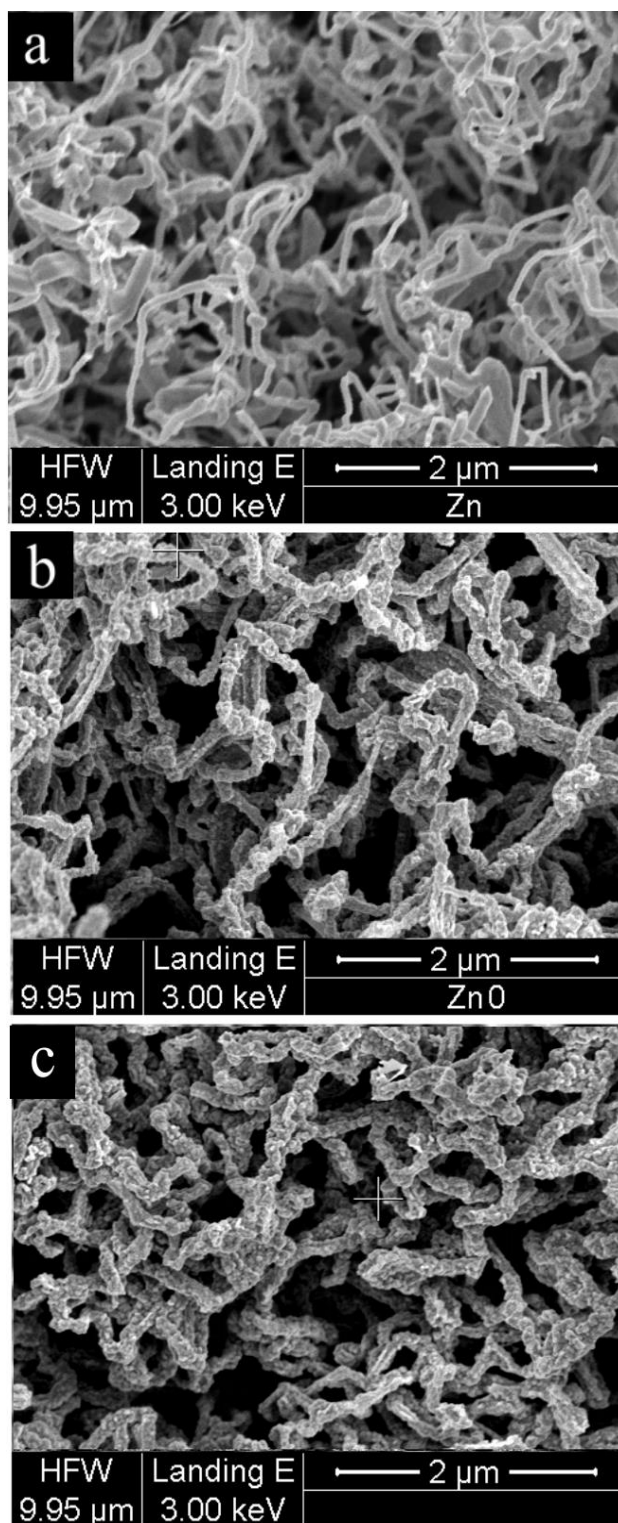


Рисунок 6.2 – Структурно-морфологічні характеристики конденсатів Zn (a), наносистеми ZnO після окислення вихідних конденсатів цинку (b), а також наносистем ZnO/CuO (c).

Вихідна морфологія неокисленої наносистеми Zn представлена на рис. 6.2 а. При окисленні наносистем цинку в атмосфері повітря при температурі 350 °C на

протязі трьох годин за умови початкового розігріву з середньою швидкістю  $\sim 0.27$  град./с на поверхні нанониток з'являються нарости. Так як в процесі окислення кількість таких наростів збільшується, можна говорити про те, що вони належать до оксиду цинку. За нашим припущенням формування наростів відбувається завдяки дифузійним процесам з одночасним окисленням.

Прискорений початковий розігрів наносистем цинку в атмосфері повітря зі середньою швидкістю  $\sim 16 \div 21$  °C/с і подальше окислення отриманих наносистем цинку при температурі 350°C протягом трьох годин призводить до формування наносистем ZnO з незначними округлими наростами (див. рис. 6.2 b). При цьому морфологічні характеристики окислених зразків більшою мірою відповідали вихідній морфології неокисленого цинку (див. рис. 6.2 a, b). Можливо за менші зміни морфологічних характеристик відповідає підвищена швидкість окислення безпосередньо поверхні ниток, що запобігає розвитку дифузійних процесів. Разом з тим співсталення морфологічних характеристик до і після окислення говорить про те, що значна кількість найбільш тонких нанониток при швидкому початковому розігріві випаровується.

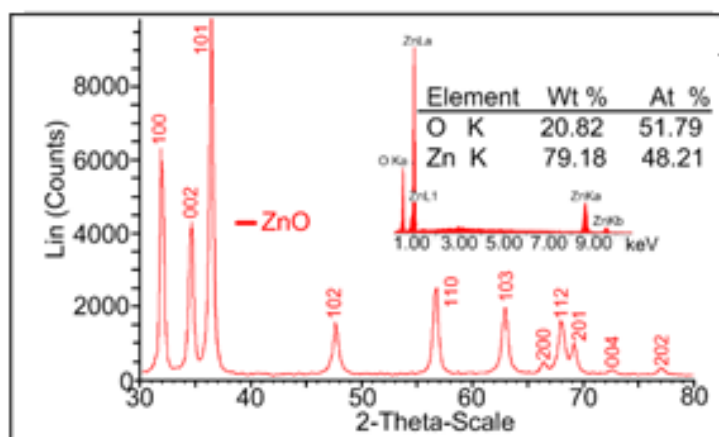


Рисунок 6.4 – Рентгенівська дифрактограма і енергодисперсійний рентгенівський спектр від зразків, структура яких представлена на рис. 3 b

Як показали ПЕМ-дослідження, окислені нитки мають полікристалічну будову, а міжплощинні відстані, розраховані на основі електронограм повністю відповідають гексагональній решітці ZnO. Рентгено-фазові дослідження

окислених конденсатів також вказують на наявність гексагональної решітки параметри якої добре відповідають параметрам гексагонального ZnO (рис. 6.4). Поряд з цим на основі енергодисперсійних рентгенівських спектрів нами встановлено, що елементний склад наносистем ZnO, близький до стехіометричного (див. вставку на рис. 6.4).

На третьому заключному етапі отримання наносистем ZnO/CuO ми спочатку вивчили структуру і фазовий склад плівок CuO, сконденсованих на сколи KCl при температурі 200 °C. При цьому використовувався метод реактивного магнетронного розпилення міді в суміші аргону і кисню (Ar – 70%, O<sub>2</sub> – 30%). Проведені дослідження конденсатів CuO за допомогою ПЕМ свідчать про їх полікристалічну будову. В результаті порівняння з табличними даними міжплощинних відстаней, що були отримані з електроннографічних досліджень було виявлено, що утворений оксид являється CuO з моноклінною кристалічною ґраткою. Після цього конденсати CuO були нанесені на поверхневий шар наносистем ZnO.

## **6.2 Дослідження сенсорних характеристик наносистем ZnO/CuO по відношенню до LPG, CO<sub>2</sub> і CO<sub>2</sub>+LPG**

Перш за все розглянемо особливості зарядопереносу в системах ZnO/CuO при різних тисках оточуючої повітряної атмосфери при температурі 350 °C. На рис. 6.5 представлені графіки ВАХ при швидкості зміни напруги 13,5 мВ/с і тисках повітряної атмосфери 170, 80, 35,8 і 3 Па.

Аналізуючи представлені на рис. 6.5 графіки можна зробити висновок про майже відсутній гістерезис, про підвищення струму в міру зниження тиску, а також про деяку несиметричність графіків відносно початку координат. Зазначені зміни можна пояснити тим, що при зниженні тиску за умов підвищеної температури відбувається десорбція кисню, що призведе до зменшення товщини дебаєвського екранювання. Так дослідження ВАХ за умов атмосферного тиску

тільки повітря вказують на суттєве зниження (на два порядки) струму по відношенню до струму в вакуумних умовах (див. рис. 6.5 і рис. 6.6 а).

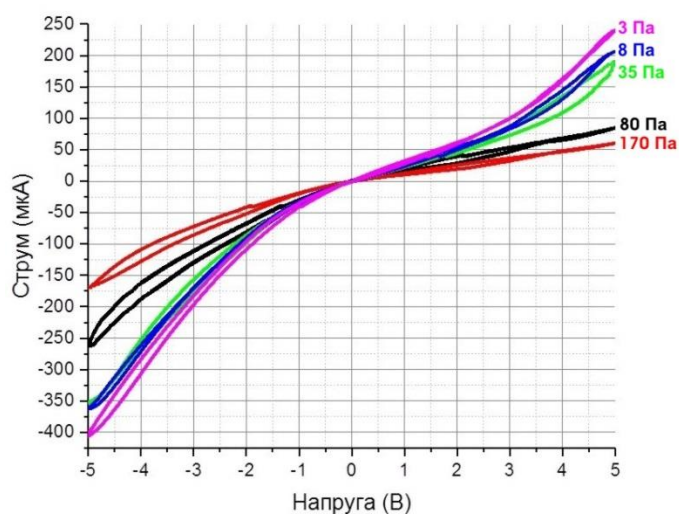


Рисунок 6.5 – Вплив тиску повітряної атмосфери в наносистемах ZnO/CuO при температурі 350 °C на вольтамперні характеристики

В подальшому ми провели дослідження сенсорних властивостей при дії на наносистему сумішів повітря з CO<sub>2</sub>; LPG і LPG+CO<sub>2</sub>. При цьому, концентрації зазначених двох реагентів (CO<sub>2</sub>; LPG) підбиралися на підставі умови, при якій відбувалася приблизно однакова зміна загального опору.

Сенсорні характеристики наносистем ZnO/CuO на підставі ВАХ з напругами тільки однієї полярності представлені на рис. 6.6 а. Візуальний аналіз ВАХ при сумарному атмосферному тиску діючих на сенсор газових сумішей з різними концентраціями (див. рис. 6.6 а) вказує на можливість розпізнавання реагентів. Цей факт вказує на те, що різні відновлюючі гази по різному взаємодіють з різними активними центрами наносистеми ZnO/CuO. Оскільки товщини нанониток співставні з двома товщинами дебаєвського екранування, можна говорити про те, що різні газові реагенти приводять до утворення різних каналів протікання через наносистему. Отже, ВАХ в цифровому варіанті можуть представляти собою масиви чисел, в яких є інформація про наявність того чи іншого відновлюючого газу, що є важливим кроком у підвищенні селективності сенсора та відповідного розпізнавання реагенту.

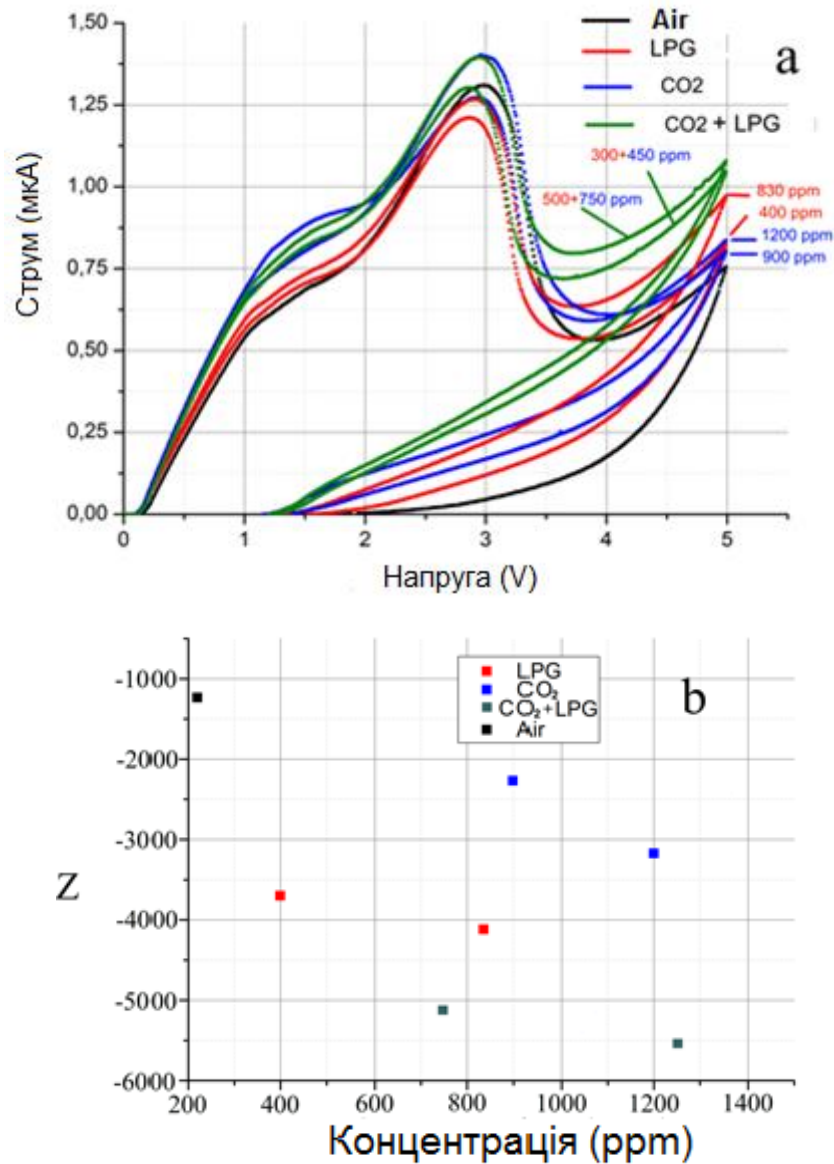


Рисунок 6.6 – Вольтамперні характеристики при сумарному атмосферному тиску та наявності в повітрі  $\text{CO}_2$ , LPG і  $\text{LPG}+\text{CO}_2$  з різними концентраціями (а), а також відповідний до отриманих залежностей параметр  $Z$  (б)

Очевидно математична обробка масиву інформації, що характеризується парами чисел, тобто значеннями напруги і відповідного струму ( $U_i, I_i$ ) повинна включати в себе нахил елементів ВАХ по відношенню осей напруги або струму, а також координатами цих елементів. Виходячи з цього нами запропонований вираз (1) для визначення деякого параметра  $Z$  для різних концентрацій реагентів:

$$Z = \sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{I_{i+1} - I_i}{U_{i+1} - U_i} \right) I_i^2 - \left( \frac{I_{n+1-i} - I_{n-i}}{U_{n+1-i} - U_{n-i}} \right) U_{n-i}^2 \right]. \quad (6.1)$$

Залежність  $Z$  від концентрацій  $\text{CO}_2$  та LPG (див. рис. 6.6 b) підтверджує висновок про те, що ВАХ несуть в собі інформацію про природу відновлюючих газів. Так, розрахунки параметру  $Z$  за допомогою виразу (1) на основі ВАХ, які представлені на рис. 6.6 a, підтверджують можливість розпізнавання реагентів (див. рис. 6.6 b).

Таким чином, в цій частині роботи запропонована методика отримання наносистем ZnO/CuO, що складається з трьох етапів. На першому з них за допомогою конденсації цинкового пару за умов стаціонарного низького пересичення останнього формуються наносистеми цинку у вигляді тривимірних мереж. На другому етапі проводилося окислення отриманих наносистем цинку в атмосфері повітря на протязі трьох годин при температурі 350 °C. При цьому був використаний прискорений початковий розігрів зі швидкістю  $\sim 16\div 21$  °C /с до температури окислення. На останньому третьому етапі реактивним методом проводилося нанесення конденсату CuO на поверхневий шар наносистем ZnO.

У роботі показана принципова можливість розпізнавання таких відновлюючих газів, як LPG,  $\text{CO}_2$  і  $\text{CO}_2$ +LPG на підставі вивчення характеру ВАХ в наносистемах ZnO/CuO і визначення відповідного до них параметра  $Z$ . При цьому зміну характеру ВАХ для різних відновлюючих газів можна пояснити фрактально-перколяційною будовою наносистем ZnO/CuO і, як наслідок, підключенням до зарядопереносу різних областей наносистеми, що визначаються різною ймовірністю адсорбції кисню або відновлюючих газів на різних активних центрах. Останній висновок базується на співставності локальних радіусів протікання струму з товщиною дебаєвського екранування, що не перевищує 50 нм [140–142]. В цьому випадку збіднення електронами нанониток ZnO, локальні діаметри яких не перевищують 100 нм, визначає утворення діелектричних прошарків і, як наслідок, RC–ланцюгів. В свою чергу наявність RC–ланцюгів підтверджується більш вираженим гістерезисом при переході від вакууму до атмосферного тиску, в яких досліджувалися наносистеми ZnO/CuO (див. рис. 6.5 і рис. 6.6 a).

## **7 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ НАНОСИСТЕМ ТИПУ НЕЙРОННІ МЕРЕЖІ НА ОСНОВІ ZnO/NiO ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СЕНСОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH ТА ЇХ СУМІШІ**

### **7.1 Передумови створення сенсорних елементів на основі наносистем ZnO/NiO**

Оксиди нікелю і цинку мають необхідні для використання в якості сенсорів властивості [198, 209–212]. До загальних недоліків сенсорів на основі оксидів металів необхідно віднести низьку селективність і недостатню для окремих прикладних задач чутливість. Для підвищення селективності в розпізнаванні відновлюючих газів використовуються три основних підходи. В першому з них підвищується селективність сенсора за рахунок високої чутливості до одного з відновлюючих газів. Для цього сенсори на основі ZnO легуються різними металами [213–216]. Також підвищити селективність можна використанням наносистем, що містять гетеропереходи, наприклад, на основі оксидів цинку і нікелю (p(NiO)–n(ZnO)) [217–225]. Варто зазначити, що в останньому випадку певною мірою вирішується не лише проблема селективності. Так, використання наносистем, що містять p(NiO)–n(ZnO)–переходи, дозволяє зменшити час відгуку, час відновлення і робочу температуру [221, 223]. При цьому вважається [221, 223], що ефект, пов'язаний з підвищенням сенсорних характеристик при наявності в наносистемах p(NiO)– n(ZnO) переходів, визначається потовщенням дебаєвського екранування в матриці ZnO і каталітичною дією NiO при проходженні поверхневих реакцій відновлюючих газів. Поряд з цим необхідно зазначити, що використання першого підходу для підвищення селективності створює передумови для розпізнавання лише одного з відновлюючих газів.

Другий підхід базується на використанні матриці сенсорів з різними властивостями і параметрами чутливості. При цьому, задача визначення складу оточуючого газового середовища базується на знаходженні функції перетворення

$F: X \rightarrow Y$ , де  $X$  – вектор значень концентрацій відновлюючих газів,  $Y$  – вектор початкової інформації сенсорної системи [201–205].

В третьому підході використовується аналіз динаміки поверхневих реакцій [206]. Суть цього методу полягає в зміні температурної залежності опору сенсора, характер якої визначається зміщенням балансу реакцій при адсорбційно–десорбційних процесах відновлюючих газів.

Необхідно також зазначити, що сенсорні властивості ZnO значною мірою залежать від структурно-морфологічних характеристик наносистем [130, 143]. Так, відомо, що 1-D наноструктури у вигляді нанодроту, нанострижнів, нанотрубок и наноголок мають велике відношення поверхні до об'єму, що в порівнянні з плівковим варіантом підвищує чутливість, а також дозволяє з підвищеною швидкістю реагувати на гази [226–228].

Узагальнюючи розвиток технологій підвищення селективності можна зробити висновок про те, що вирішити цю проблему можна підвищенням об'єму різноманітної інформації, котра отримується із сенсорів у вигляді наносистем, що складаються з 1-D елементів. В свою чергу вихідний з сенсора об'єм інформації визначається різноманітністю структурно-морфологічних характеристик сенсора, його елементним складом, а також способом отримання сенсорних характеристик. В зв'язку з цим у викладеній нами роботі запропоновано варіант вирішення проблеми підвищення об'єму інформації, и, відповідно, селективності, на основі фрактально-перколяційної наносистеми ZnO/NiO. Подібні наносистеми являють собою тривимірні сіткові утворення, в яких можна виділити такі основні підструктури як остов кластера або струмопровідна частина кластера, мертві кінці, що не беруть участі в зарядоперенесенні, червоні одиночні зв'язки, при перекритті яких протекання струму через весь кластер (всю фрактально-перколяційну систему) припиняється. Також фрактально-перколяційні системи повинні мати  $p(\text{NiO})-n(\text{ZnO})$  переходи і канали протікання струму через нитки ZnO, радіуси яких співрозмірні зі значенням дебаєвської товщини екранування. Якщо подібна наносистема знаходиться в доперколяційному стані, то при наступній хемосорбції відновлюючого газу знову утворюються червоні



провідникові зв'язки і, відповідно, нескінченний провідниковий кластер, що призводить до значного підвищення струму і, як наслідок, до підвищення чутливості. Очевидно, в цьому випадку відсутні принципові обмеження для підвищення чутливості сенсора. Поряд з цим реальні фрактально-перколяційні системи складаються з великої кількості вузлів, об'єднаних нанонитками. В подібних тривимірних сіткових структурах, перехід через поріг протікання струму не супроводжується його стрибкоподібним підвищенням. Однак передумови підвищення чутливості при цьому зберігаються.

Варто зазначити, що використання фрактально-перколяційних наносистем також дозволяє вирішити проблему селективності. Це можливо завдяки розвинутій поверхні наносистем і, відповідно, наявністю більшої кількості різних активних центрів для хемосорбції молекул реагентів, а також наявністю р-n-переходів на межі поділу ZnO и NiO. Оскільки відповідальні за сенсорні властивості процеси хемосорбції залежать від природи молекул реагентів і від характеру активних центрів, що знаходяться на поверхні ZnO, NiO або на p(NiO)-n(ZnO)-переході, варто очікувати утворення для різних реагентів різні конфігурації провідникових кластерів. Очевидно, та чи інша конфігурація провідникової частини фрактально-перколяційних наносистем несе в собі інформацію про той чи інший реагент, що створює передумови для підвищення селективності. Відповідно, структурно-морфологічні неоднорідності, а також неоднорідності, пов'язані з різним типом провідності елементів фрактально-перколяційної системи, дозволяють створювати для різних реагентів суттєво відмінну систему провідникових кластерів. В зв'язку з цим важливо створити наносистеми, що дозволять збільшити і урізноманітнити об'єм інформації, що надходить з сенсора. Як показали попередні експерименти, великий масив інформації можна отримати при дослідженні в фрактально-перколяційних системах ВАХ в цифровому варіанті з суворо визначеною швидкістю зміни напруги.

Виходячи з вище наведеного, основна задача цієї частини роботи полягає в створенні фрактально-перколяційних наносистем на основі ZnO/NiO, що дозволяють розпізнати дію на них етанолу, метану і їх суміші.

## 7.2 Отримання, структурно–морфологічні характеристики фрактально-перколяційних наносистем на основі ZnO/NiO

Як підкладки для формування наносистем на основі ZnO/NiO було використано лабораторне скло. При цьому попередньо на підкладки наносились контактні площадки в вигляді ІТО-шарів, котрі були стійкі до окислювальних процесів, а також мали омичні характеристики відносно ZnO. Відстань між контактними площадками складала величину 1,5 мм.

Формування фрактально-перколяційних наносистем ZnO/NiO на підкладках з контактними площадками проводилось в три етапи. На першому з них методом конденсації в високочистому аргоні поблизу термодинамічної рівноваги формувались наносистеми цинку у вигляді тривимірної сітки. Заснована на самоорганізації стаціонарних малих пересичень методика [50] дозволила отримати наносистеми цинку з необхідними і відтворюваними структурно-морфологічними характеристиками [136, 143, 130]. Товщина нанониток цинку змінювалась в межах від 50 до 140 нм (див. рис. 7.1 а).

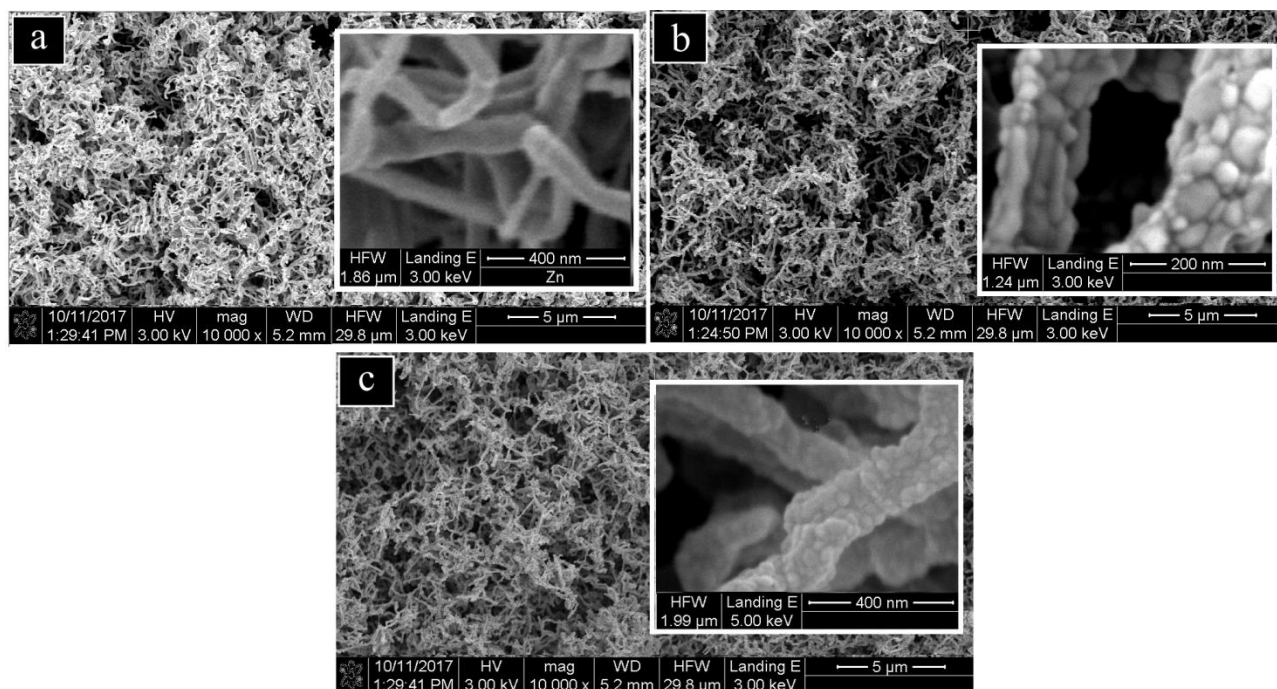


Рисунок 7.1 – Результати РЕМ-досліджень поверхні наносистем цинку (а), його оксиду (b) і ZnO/NiO (c)

На другому етапі наносистеми цинку окислювались в атмосфері повітря при температурі 350 °С протягом трьох годин. При цьому використовувався початковий швидкий розігрів зразків ( $\sim 16 \div 21$  град./с) до температури окислення. В результаті окисних процесів утворюються нитки ZnO з добре вираженою полікристалічною будовою. (рис. 7.1 b). При цьому кількість найбільш тонких ниток зменшувалась. Слід також зазначити, що діаметр окремих нанониток або їх окремих локальних ділянок складає величину  $\sim 80 \div 100$  нм, що помірно з двома товщинами дебаєвського екранування [142]. Отже, при хемосорбції кисню на тонких ділянках наносистеми ZnO будуть перекриватися канали протікання струму і, навпаки, хемосорбція відновлюючих газів може відкривати канали протікання струму, що і є визначальною характеристикою фрактально-перколяційних систем.

На третьому заключному етапі ми спочатку вивчили структуру и фазовий склад плівок NiO, сконденсованих на відколи KCl при температурі 200 °С. При цьому використовувався метод реактивного магнетронного розпорошення нікелю в суміші аргону и кисню (Ar – 70 %, O<sub>2</sub> – 30%). Проведені дослідження конденсатів NiO за допомогою ПЕМ свідчать про їх полікристалічну будову з параметрами ГЦК – решітки, що відповідають оксиду нікелю (рис. 7.2).

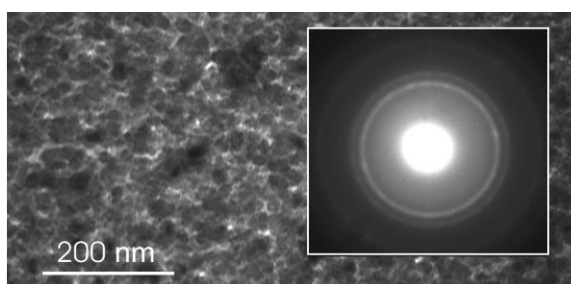


Рисунок 7.2 – Структура і електроннограма плівки NiO

Після цього ми наносили плівку NiO на наносистему ZnO. Структура поверхні наносистеми після нанесення плівки NiO представлена на рис. 7.1 с. В цьому випадку максимальна товщина плівки оксиду нікелю на поверхневому шарі ZnO складала величину  $\sim 40 \div 60$  нм. Оскільки шар ZnO мав відносно велику товщину ( $\sim 2$  мкм), у міру переходу до більш глибоких ділянок оксиду цинку

товщина плівки NiO зменшувалась до гранично малого значення. Так як нанонитки ZnO орієнтовані під різними кутами до осаджуваного потоку Ni, а також різні області непершневих нанониток знаходились в області затемнення, розподіл товщини плівки NiO на нанонитках ZnO має неоднорідний характер.

Результати рентгенофазного наносистем ZnO/NiO свідчать о присутності лише ГПУ–решітки, параметри якої співпадають з параметрами ZnO. При цьому дифракційні максимуми, що свідчать про присутність плівок NiO не виявлені, що пов'язано з їх малою товщиною. Наряду с цим рентгенівський енергодисперсійний елементний аналіз наносистем свідчить про присутність Zn и Ni з необхідною для утворення оксидів концентрацією кисню (див. рис. 7.3).

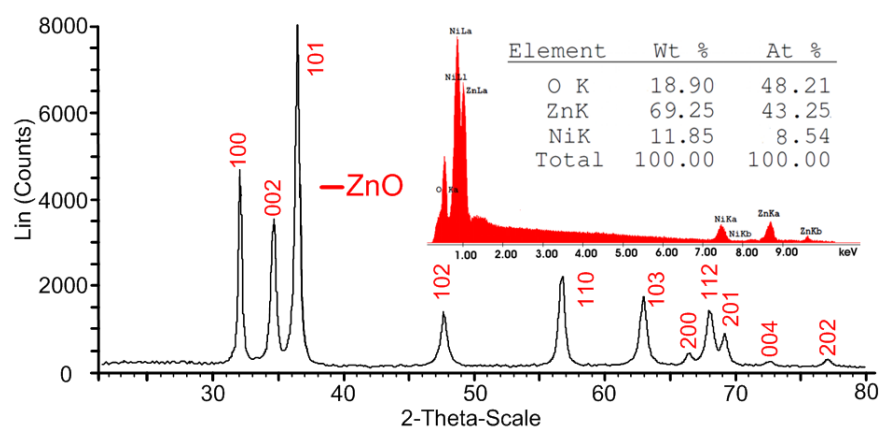


Рисунок 7.3 – Рентгенограма, а також спектр характеристичного рентгенівського випромінення і відповідний елементний склад наносистеми ZnO/NiO

Отже, сформована фрактально–перколяційна наносистема ZnO/NiO являє собою тривимірну сітку з неоднорідними структурно–морфологічними характеристиками та елементним складом. В цьому випадку варто очікувати утворення різних конфігурацій провідних кластерів при впливі на систему різних газових реагентів і оптичного випромінення.

Вивчення ВАХ наносистем проводилось в цифровому варіанті з використанням програмного забезпечення LabVIEW 2012. Після вимірювання умов, в яких знаходяться наносистеми ZnO/NiO (температури, тиску оточуючої

повітряної атмосфери, наявність або відсутність відновлюючих газів і лазерного випромінювання) проводилось вимірювання декількох безперервних циклів ВАХ, причому ці виміри проводились при однакових швидкостях зміни напруги і закінчувались при умові співпадання ВАХ останнього циклу з попереднім. ВАХ останнього циклу і характеризувала зарядоперенос наносистеми після всіх змін, що відбуваються при впливі навколишнього середовища. Масиви інформації, отримані з ВАХ в цифровому варіанті в подальшому піддавалися математичній обробці з метою виявлення відповідності отриманого результату з природою реагенту.

### **7.3 Дослідження сенсорних характеристик наносистем ZnO/NiO по відношенню до CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH та їх суміші**

Спочатку ми вивчили ВАХ p(NiO)-n(ZnO) – переходу у вакуумі (тиск залишкових газів 3 Па), на повітрі і при наявності в атмосфері повітря 450 ppm метану. При цьому p(NiO) – гілка формувалася в плівковому виді, а n(ZnO) – гілка – у виді наносистеми зі структурою, що представлена на рис. 7.1 б.

Відповідно до наведених ВАХ (див. рис. 7.4), особливості струму прямого зміщення визначаються значним гістерезисом. Наряду з цим, при переході від повітря до метану, а потім до вакуума струм прямого зміщення зростає, що є наслідком зниження дебаєвської товщини екранування.

На рис. 7.5 представлені вольт-амперні характеристики в діапазоні вимірювання напруги от 0 до 5 вольт зі швидкістю 13.5 мВ/с. При цьому вимірювання ВАХ проводилось в атмосфері повітря при наявності різноманітних кількостей метанолу чи метану (рис. 5 а, б, с), а також метан–метанолової суміші. Звертає на себе увагу наявність на ВАХ гістерезису, що є важливою характеристикою фрактально-перколяційних систем. Очевидно, наявність гістерезису пояснюється процесами зарядки і разрядки мікроконденсаторів, діелектричним шаром в яких є найбільш тонкі ділянки ниток. Це пояснюється тим, що при адсорбції кисню на тонких ділянках ниток можуть реалізуватись

умови, при котрих дебаєвська товщина екранування буде більше радіуса цих тонких ділянок.

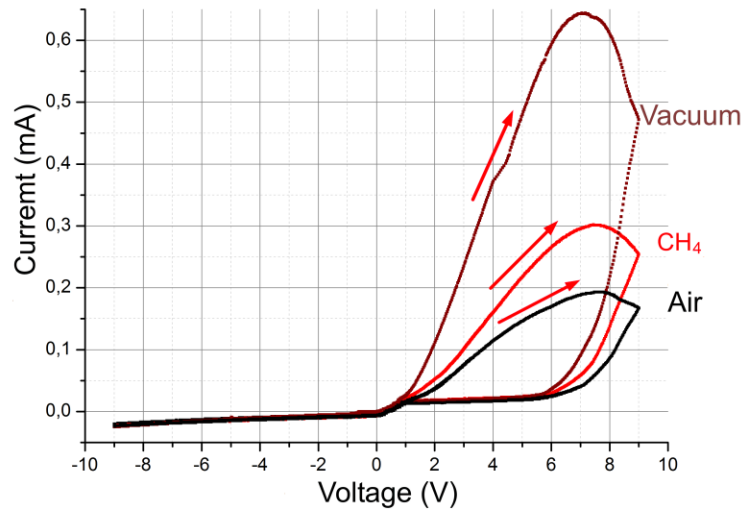


Рисунок 7.4 – ВАХ переходу p(NiO)–n(ZnO)

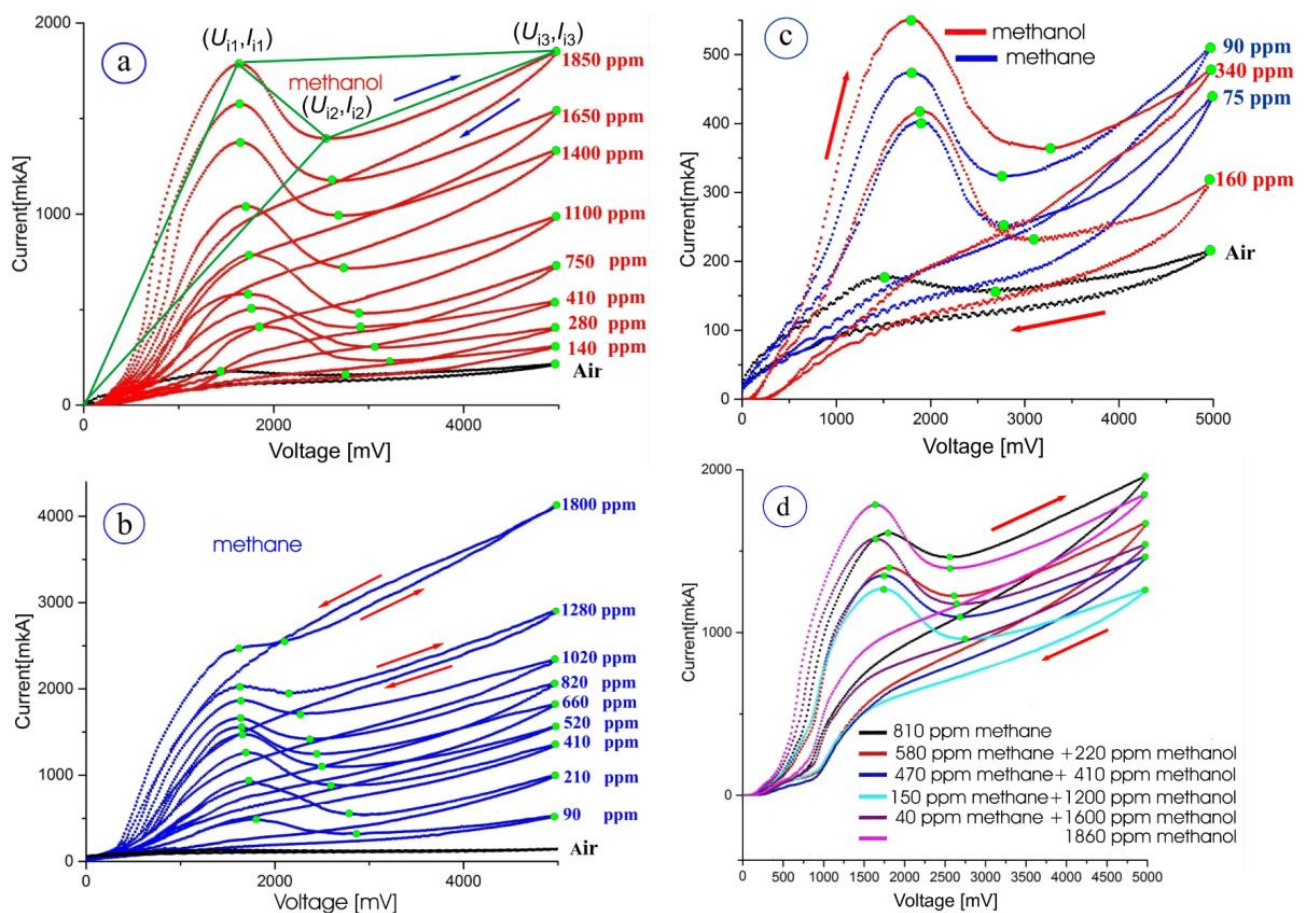


Рисунок 7.5 – Вольт-амперні характеристики при різних концентраціях метанолу (а) або метану (б) в атмосфері повітря, а також при малих концентраціях в атмосфері повітря роздільно метанолу або метану (с) і різних концентраціях метанол-метанової суміші (д)

Так при досягненні максимальної напруги 5 вольт і при наступному переході до нього падіння напруги на конденсаторах буде протилежне зовнішній нарузі. Відповідно, при переході від зростання напруги до її падіння буде спостерігатись більш прискорене падіння струму, що є необхідною умовою появи гістерезису. Другою важливою особливістю ВАХ є відсутність лінійної залежності і наявність на ВАХ максимумів, що також можна пояснити наявністю додаткових струмів зарядки конденсаторних систем с різними RC-характеристиками. Співстаний аналіз ВАХ при наявності в атмосфері повітря метанолу (рис. 7.5 а) и метану (рис. 7.5 б) вказує на їх суцуттєву відмінність. При цьому відмінні особливості ВАХ також зберігаються при малих концентраціях метану и метанолу (рис. 7.5 с). Цей факт дозволяє говорити про принципову можливість розпізнавання діючих на сенсор реагентів, що є важливим кроком підвищення селективності. В зв'язку з цим особливий інтерес представляють дослідження ВАХ при дії на сенсор метанол-метанової суміші. В цьому випадку нами встановлено поступова трансформація від характерних особливостей ВАХ для метану до характерних особливостей метанолу (рис. 7.5 d).

## **8. ВИВЧЕННЯ ХАРАКТЕРУ ЗАЛЕЖНОСТІ СТРУМ–НАПРУГА ПРИ ДІЇ НА СЕНСОРИ ZnO І ZnO/NiO ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ТА МАГНІТНОГО ПОЛЯ, А ТАКОЖ ВИБІРКОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ ТА БІОСЕНСОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОТРИМАНИХ ОКСИДНИХ МЕРЕЖ.**

### **8.1 Вибіркові дослідження фотокаталітичних та біосенсорних властивостей отриманих оксидних мереж.**

Для проведення пробних фотокаталітичних досліджень по розкладу розчинів води на кисень і водень були проведені наступні експерименти. Перш за все була приготована лабараква вода, тобто водний розчин NaOH, насичений хлором (містить суміш гіпохлориту натрію (NaClO) і хлориду натрію (NaCl)). Такий розчин був приготований додаванням в 150 грамів дисцильованої води 2 грами «хлорки». Навіть без умов, характерний для фотокаталізу, в такому розчині відбувається слабкий розклад розчину на складові, тобто поява атомарного кисню і, як наслідок, незначна кількість водню. Це відбувається завдяки присутності в розчині іонів гіпохлориту ClO<sup>-</sup>, який є нестійким і з часом розкладається на кисень і хлор. В свою чергу дефіцит кисню визначає появу незначної кількості водню. Основна ідея проведення експерименту полягала в підсиленні зазначеного слабого процесу фотокаталітичною дією ближнього ультрафіолетового випромінювання на розчин за присутності наносистем ZnO, CuO/ZnO і ZnO/NiO які були сформовані на склі, площею ~300 мм<sup>2</sup>. Як критерій наявності фотокаталітичних процесів виступало газовиділення на поверхні наносистем. Для проведення експерименту було використано випромінювання кварцевої лампи ОВВ 15Р та сонячне випромінювання поза приміщенням. Експерименти, проведені при кімнатній температурі, показали не суттєве підвищення газовиділення.

Для вивчення можливості використання наносистем ZnO, CuO/ZnO і ZnO/NiO в якості біосенсорів, перш за все, було проведено їх іммобілізацію глюкозооксидазом. Для цього був приготовлений трьохпроцентний розчин



глюкозооксидазу, капля якого за допомогою піпетки розміщувалася на наносистемах. Оскільки молекули води мають діпольний характер а наносистеми мають дуже розвинену поверхню, в подальшому проводилося випаровування води розігрівом наносистем до температури 350 °C і їх витримкою при цій температурі на протязі 1.5 годин. Вивчення структурно-морфологічних характеристик за допомогою РЕМ до і після іммобілізації вказують на суттєве руйнування наносистем. Найбільш ймовірно процеси руйнування обумовлені малою товщиною нанониток ZnO та їх полікристалічною будовою. Після іммобілізації проведення вимірювання сенсорних характеристик унеможлилювалося відсутністю провідності.

## 8.2 Пробні дослідження характеру залежності струм-напруга при дії на сенсори ZnO, ZnO/NiO і ZnO/CuO магнітного поля та лазерного випромінювання.

Для пробних досліджень характерів залежності струм–напруга при дії на сенсори ZnO, ZnO/NiO і ZnO/CuO магнітного поля були використані постійні магніти з індукцією магнітного поля 0.3 Тл. При проведенні досліджень будь які зміни в характері залежності струм–напруга не встановлені.

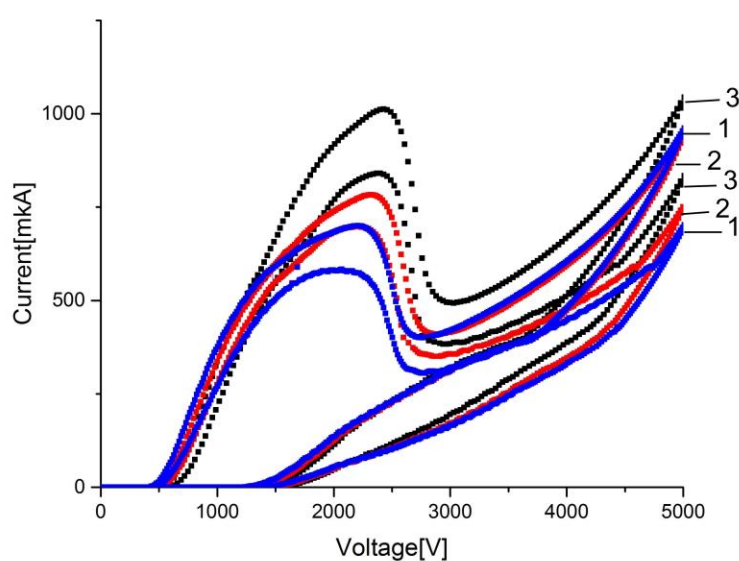


Рисунок 8.1. Залежності струм-напруга при дії лазерного випромінювання з довжиною хвилі 445 нм на наносистеми ZnO (1), ZnO/NiO (2) і ZnO/CuO (3).

Розглянемо дію лазерного випромінювання на характер залежності струм-напруга. Встановлено, що дія випромінювання лазерів з зеленим і червоним кольором не приведе до змін в залежності струм-напруга. Поряд з цим слід відмітити, що при дії лазерного випромінювання, потужністю  $\sim 5$  Вт і довжиною хвилі 445 нм (синій колір), спостерігаються суттєві зміни характеристик струм-напруга, яке в основному визначається загальним підвищенням струму (рис. 8.1). При цьому при переході від наносистем ZnO до ZnO/NiO і в подальшому до ZnO/CuO відбувається незначне зниження змін струму.

## ВИСНОВКИ

1. Процеси зародження за умов Фольмера-Вебера в системах плазма–конденсат і відповідна конденсація речовини поблизу термодинамічної рівноваги за допомогою накопичувальної системи *плазма–конденсат* визначають експериментально встановлену просторово розподілену селективність і, як наслідок, формування тривимірних сітчатих наносистем Zn.

2. На прикладі конденсації парів Cu поблизу термодинамічної рівноваги з використанням хімічно активного середовища (пари  $\text{CuCl}_2$  і Cl) 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.

3. Порівняльний аналіз структурно-морфологічних характеристик конденсатів Cu, отриманих за допомогою систем *плазма-конденсат* і *хімічно активне середовище-конденсат* вказує на їх схожий характер росту. Зокрема при використанні зазначених двох технологій можна отримати наносистеми у вигляді пов'язаних між собою нанониток. 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.

4. При повільному початковому розігріві до температури окислення наносистем Zn на поверхні нанониток спостерігається формування розвинутої системи наростів ZnO. Зроблено припущення про те, що формування наростів відбувається за допомогою термодифузійних процесів, стимульованих більш прискореним розігрівом нанониток з малою теплоємністю, розвиненою на поверхні ниток Zn системи дефектів, а також можливим розтріскуванням окисленої поверхні ниток.

5. При переході від малої ( $\sim 0.27 \div 0.35$  град./с) до підвищеної ( $\sim 16 \div 21$  град/с) швидкості початкового розігріву наносистем Zn до температури подальшого повного окислення ( $350\text{ }^\circ\text{C}$ ) відбувається перехід до наносистем ZnO з слабо виступаючими наростами округлої форми. Відсутність добре виражених наростів при прискореному початковому розігріві пояснюється зменшенням дифузійних процесів за рахунок швидкого окислення поверхні наниток.

6. Співвідношення величини УФ і зелених піків фотолюмінесценції вказує на більш розвинену систему структурних дефектів в недоокислених зразках Zn, а також в наносистемах ZnO, окислення яких відбувалося при прискореному початковому розігріві.

7. Дослідження зарядоперенесення в наносистемах ZnO показали, що найбільшу конденсаторну ємність мають зразки, що отримані при окисленні в режимі підвищеної швидкості початкового розігріву. Відтворюваність структурно-морфологічних та електричних характеристик значно вища при окисленні наносистем Zn в атмосфері повітря в порівнянні з окисленням в кисні або в суміші кисню і двокису вуглецю. При цьому для створення сенсорів з підвищеною селективністю найбільш доцільно використовувати наносистеми ZnO, що мають спектр товщини  $60 \div 250$  нм і отримані при окисленні наносистем Zn в атмосфері повітря при температурі  $350\text{ }^\circ\text{C}$  за умов прискореного початкового розігріву зі швидкістю  $\sim 16 \div 21$  град/с.

8. При окисленні наносистем Cu в атмосфері повітря відбувається утворення CuO з близьким до стехіометричного елементним складом. При цьому оксид міді базується на моноклінні решітці.

9. Як показали ПЕМ-дослідження, при формуванні конденсатів CuO магнетронним розпиленням міді в атмосфері повітря при тиску  $\sim 4$  Па та при температурі ростової поверхні  $\sim 75\text{ }^\circ\text{C}$  утворюється дрібнодисперсна полікристалічна структура на основі моноклінної решітки. Разом з тим при підвищенні температури ростової поверхні до  $350\text{ }^\circ\text{C}$  відбувається перехід до суміші моноклінної та гранецентрованої кубічної решітки.

10. При дослідженні сенсорних властивостей отриманих пористих систем ZnO по відношенню до водню було показано, що їх відгук складав більш ніж 50% при концентрації водню 3000 ppm. При цьому температура сенсора складала 250 °C. Відгук залежить від морфології і має максимальне значення для структури з найбільш тонкими нанонитками (~70÷140 нм). Поряд з цим при переході від структури з менш тонкими нитками до об'ємних кристалів час відновлення зменшується

11. При виконанні проекту були досліджені сенсорні властивості конденсатів оксиду цинку з розвиненою поверхнею, отримані методом хімічного осадження з водного розчину і методом магнетронного розпилення цинку з подальшим його окисленням. Показано, що сенсорна чутливість різних зразків істотно різниться, що пов'язано з особливістю їх структурно-морфологічного стану та різним відношенням площі поверхні кристалів до їх об'єму. При цьому найбільш високі сенсорні характеристики по відношенню до LPG мають зразки, що отримані магнетронним методом і складаються зі з'єднаних між собою ниток товщиною 100÷300 нм.

12. Зміна характеру залежностей струм–напруга наносистем ZnO на повітрі і в вакуумі при температурі 350 °C залежно від швидкості зміни напруги узгоджується з наявністю в наносистемах RC-ланцюгів. При цьому електричну рушійну силу заряджених конденсаторів можна законсервувати якщо у вакуумі при підвищенні температури підвести до наносистем зовнішню напругу, а потім не відключаючи напругу поступово підвищити тиск до атмосферного і знизити температуру до кімнатної.

13. Запропонована методика отримання наносистем ZnO/CuO і ZnO/NiO що складається з трьох етапів. На першому з них за допомогою конденсації цинкової пари за умов стаціонарного низького пересичення формуються наносистеми цинку у вигляді тривимірних мереж. На другому етапі проводилося окислення отриманих наносистем цинку в атмосфері повітря на протязі трьох годин при температурі 350 °C. На останньому третьому етапі реактивним методом

проводилося нанесення конденсату CuO і NiO на поверхневий шар наносистем ZnO.

14. На основі зміни характеру залежності струм–напруга в фрактально–перколяційних наносистемах ZnO, ZnO/CuO і ZnO/NiO показана принципова можливість розпізнавання відновлюючих газів у вигляді CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (LPG), CH<sub>3</sub>–C(O)–CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> АБО C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. При цьому зміну характеру залежностей струм–напруга при дії різних відновлюючих реагентів на фрактально–перколяційні наносистеми можна пояснити підключенням до зарядопереносу різних бластей наносистем.

15. Комплексні дослідження наносистем ZnO, ZnO/CuO і ZnO/NiO вказують на деяку їх схожість з біологічними нейронними мережами. Наприклад, в якості синапсів можуть виступати локальні ділянки ниток ZnO, радіуси яких менші дебаєвської товщини екранювання. Так при адсорбційно–десорбційних процесах відновлюючих газів і кисню ці ділянки можуть відкривати або перекривати протікання струму. З іншого боку вузли, в яких з'єднуються нанонити наносистем нагадують тіло клітини нейронів, а нитки з провідністю можна вважати прототипами аксонів і дендритів. При цьому ми показали, що наносистеми можуть розпізнавати відновлюючі гази, причому, згідно із законами Кіхгофа, процеси зарядопереносу у всій наносистемі взаємозалежні.

16. Отримані при виконанні проекту сенсори на основі наносистем ZnO, ZnO/CuO та ZnO/NiO можуть бути використані для розпізнавання в атмосфері повітря різних газових реагентів, а також для вимірювання температури, вакуума та в якості сенсорів оптичного фіолетового випромінювання.

**ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ**

1. Румянцева М. Н., Коваленко В. В., Гаськов А. М., Панье Т. Нанокompозиты на основе оксидов металлов как материалы для газовых сенсоров // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2007. – Т. LI, № 6. – С. 61–70.
2. Yuvaraj D., Narasimha K., Barai K. Synthesis of platestacks and microtowers of zinc by thermal evaporation // Solid State Commun. – 2009. – V. 149, № 9. – P. 349–351.
3. Wen X., Fang Y., Yang S. Synthesis of ultrathin zinc nanowires and nanotubes by vapor transport // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – V. 44, № 23. – P. 3562–3565.
4. Khan A., Kordesch M. E. Large-scale fabrication of metallic Zn nanowires by thermal evaporation // Physica E. – 2006. – V. 33, № 1. – P. 88–91.
5. Controlled growth of zinc nanowires / Y.J. Chen, B. Chi, H.Z. Zhang, et al. // Mater. Lett. – 2007. – V. 61, № 1. – P. 144–147.
6. Thermal evaporation and condensation synthesis of metallic Zn layered polyhedral microparticles / W.S. Khan, C. Cao, Z. Usman, et al. // Mater. Res. Bull. – 2011. – V. 46, № 12. – P. 2261–2265.
7. Li J., Chen X. Large-scale and catalyst-free synthesis of zinc nanotubes and nanowires // Solid State Commun. – 2004. – V. 131, № 12. – P. 769–772.
8. Mun B., Lee D. Understanding morphology-controlled synthesis of zinc nanoparticles and their characteristics of hydrolysis reaction // Langmuir. – 2013. – V. 29, № 20. – P. 6174–6180.
9. Synthesis of metallic Zn microprisms, their growth mechanism and PL properties / W.S. Khan, C. Cao, J. Zhong, et al. // Mater. Lett. – 2010. – V. 64, № 20. – P. 2273–2276.
10. Electrodeposition of Distinct One-Dimensional Zn Biaxial Microbelt from the Zinc Chloride-1-Ethyl-3-methylidazolium Chloride Ionic Liquid / J.M. Yang, Y.T. Hsieh, T.T. Chu-Tien, et al. // J. Electrochem. Soc. – 2011. – V. 158, № 5. – P. D235–D239.

11. Fournier C. Zn, Ti and Si nanowires by electrodeposition in ionic liquid / C. Fournier, F. Favier // *Electrochem. Commun.* – 2011. – V. 13, № 11. – P. 1252–1255.
12. Pradhan D. Template-free electrochemical growth of single-crystalline zinc nanowires at an anomalously low temperature / D. Pradhan, S. Sindhwani, K.T. Leung // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113, № 36. – P. 15788–15791.
13. Латышев В. М., Механизмы роста 3D-структур С, Cu, Zn в условиях околоравновесной стационарной конденсации. – Сумы: СумГУ, 2015. – 142 с.
14. Fabrication of Zn/ZnO nanocables through thermal oxidation of Zn nanowires grown by RF magnetron sputtering / S. Kim, M.C. Jeong, B.Y. Oh, et al. // *J. Cryst. Growth.* – 2006. – V. 290, № 2. – P. 485–489.
15. Zinc oxide nanostructures and porous films produced by oxidation of zinc precursors in wet-oxygen atmosphere / R.Q. Chen, C.W. Zou, X.D. Yan, et al. // *Progress in Natural Science: Materials International.* – 2011. – V. 21, № 2. – P. 81–96.
16. Hsueh T.J. Fabrication of gas sensing devices with ZnO nanostructure by the low-temperature oxidation of zinc particles / T.J. Hsueh, C.L. Hsu // *Sens. Actuator B-Chem.* – 2008. – V. 131, № 2. – P. 572–576.
17. An easy method for the room-temperature growth of spongelike nanostructured Zn films as initial step for the fabrication of nanostructured ZnO / R. Gazia, A. Chiodoni, S. Bianco, et al. // *Thin Solid Films* – 2012. – V. 524. – P. 107–112.
18. Поликристаллический тонкопленочный гетеропереход n-ZnO/p-Cu / О.Л. Лисицкий, М.Е. Кумеков, С.Е. Кумеков, Е.И.Теруков // *Физика и техника полупроводников.* – 2009. – Т.43, № 6. – С.794–796.
19. Синтез наноструктур на основе оксида цинка для создания гетероструктурных фотовольтаических элементов / Н. А. Лашкова, А. И. Максимов, А. А. Рябко, и др. // *Физика и техника полупроводников.* – 2016. – Т.50, № 9. – С.1276–1282.
20. Семенова А.А., Лашкова Н.А. Особенности формирования гетероконтакта ZnO-CuO для фотовольтаических элементов нового поколения на гибких носителях // *Альтернативные источники энергии в транспортно-*



технологическом комплексе: проблемы и перспективы рационального использования. – 2016. – Т.3, №2. – С. 182–187.

21. Левицкий В.С., Леньшин А.С., Максимов А.И., Мараева Е.В., Мошников В.А. Особенности формирования металлооксидных пористых структур в золь-гель системах  $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$  и  $\text{SiO}_2 - \text{CoO}$  // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т.12. № 5. – С. 725–733.

22. Maraeva E.V., Bobkov A.A., Maximov A.I., Moshnikov V.A., Nalimova S.S. Research of materials for porous matrices in sol-gel systems based on silicon dioxide and metallic oxides // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – V.643. – P. 012116.

23. Salek G., Tenailleau C., Dufour P., Guillemet-Fritsch S. Room temperature inorganic polycondensation of oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{ZnO}$ ) nanoparticles and thin films preparation by the dip-coating technique // Thin Solid Films. – 2015. – №589. – P. 872–876.

24. Паращук Д.Ю., Кокорин А.И. Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии // Российский Химический Журнал. – 2008. – Т.ЛП, № 6. – С. 107–117.

25. Получение гетероструктурных оксидных композиций для перспективных солнечных элементов нового поколения / А.А. Бобков, Н.А. Лашкова, А.И. Максимов, В.А. Мошников, С.С. Налимова // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51, № 1. – С. 63–67.

26. Обвинцева Л. А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде // Российский Химический Журнал. – 2008. – Т. ЛП, № 2. – С. 113–121.

27. A low cost instrument based on a solid state sensor for balloon-borne atmospheric O-3 profile sounding / G. M. Hansford, R. A. Freshwater, R. A. et al. // Journal of Environmental Monitoring. – 2005. – V. 7. – P. 158–162.

28. Особенности конструкции и технологии изготовления тонкоплёночных металлооксидных интегральных сенсоров газов / Рембеза С.И., Просвирин Д.В., Викин О.Г. и др. // Сенсор. – 2004. – № 1. – С. 20–28.

29. Guerin J., Aguir K., Bendahan M. Modeling of the conduction in a WO<sub>3</sub> thin film as ozone sensor // *Sensors and Actuators B.* – 2006. – V. 119. – P. 327–334.
30. Bendahan M., Guerin J., Boulmani R., Aguir K. WO<sub>3</sub> sensor response according to operating temperature: Experiment and modeling // *Sensors and Actuators B.* – 2007. – V. 124. – P. 24–29.
31. Boulmani R., Bendahan M., Lambert-Mauriat C., Gillet M., Aguir K. Correlation between rf-sputtering parameters and WO<sub>3</sub> sensor response towards ozone // *Sensors and Actuators B.* – 2007. – V. 125. – P. 622–627.
32. Yamazoe N. Toward innovations of gas sensor technology // *Sensors and Actuators B.* – 2005. – V. 108. – P. 2–14.
33. Gopel W., Schierbaum K.D. SnO<sub>2</sub> sensor: current status and future prospects. // *Sensors and Actuators B.* – 1995. – V. 26–27. – P. 1–12.
34. Barsan N., Schweizer-Berberich M., Gopel W. Fresenius // *J. Anal. Chem.* – 1999. – V. 365. – P. 287–304.
35. Behera Bh., Chandra S. An innovative gas sensor incorporating ZnO-CuO nanoflakes in planar MEMS technology // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2016. – V. 229. – P. 414–424.
36. Preparation of porous flower-like CuO/ZnO nanostructures and analysis of their gas-sensing property / J. Huang, Y. Dai, C. Gu, Y. Sun, J. Liu // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2013. – V. 575. – P. 115–122.
37. Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO / H. Gong, J.Q. Hua, J.H. Wang, C.H. Onga, F.R. Zhuh // *Sensors and Actuators B.* – 2006. – V. 115. – P. 247–251.
38. Volmer M., Weber A. Keimbildung in übersättigten Gebilden (Nucleation of supersaturated structures) // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* – 1926. – V. 119. – P. 277–301.
39. Coalescence and percolation in thin metal films / X. Yu, P. M. Duxbury, G. Jeffers, and M. A. Dubson // *Physical Review B.* – 1991. – V. 44, № 23. – P. 13163 (R).

40. Smith G. B., Maarooft A. I., Cortie M. B. Percolation in nanoporous gold and the principle of universality for two-dimensional to hyperdimensional networks // *Physical Review B*. – 2008. – V.78, № 16. – P. 165418.

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

42. Perekrestov V. I., Kosminska Yu. O., Korniyushchenko A. S., Mokrenko A. A. Impact of selective processes on Al porous structures formation during self-organized quasi-equilibrium steady-state condensation // *Journal of Porous Materials*. – 2013. – V.20, N.4. – P.967–974.

43. Венер Дж. К., *Технология тонких пленок : справочник : в 2 т. Т. 1 / ред. Л. Майссел, Р. Гленг – Москва: Советское радио : 1977. – 664 с.*

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

45. Мокренко А. А., Косминская Ю. А., Перекрестов В. И. Влияние усреднения энергии распыленных атомов на стационарность квазиравновесной конденсации // *Журнал нано- и электронной физики*. – 2010. – Т.2, №3. – P. 40–53.

46. *Современная кристаллография : в 4 т. Т. 3 / ред. Б.К. Вайнштейн, А.А. Чернов, Л.А. Шувалов. – Москва : Наука : 1980. – 401 с.*

47. Р. Гленг, *Технология тонких пленок : справочник : в 2 т. Т. 1 / ред. Л. Майссел, Р. Гленг - Москва: Советское радио : 1977. – 664 с.*

48. K. S. Sree Harsha, *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films / K. S. Sree Harsha. – Elsevier : 2006.*

49. Structure formation mechanisms of low-dimensional porous titanium systems condensed under quasi-equilibrium steady-state conditions / V.I. Perekrestov, Yu.O. Kosminska, A.A. Mokrenko, I.N. Kononenko, and A.S. Korniyushchenko // *Vacuum*. – 2011. – V.86, N. 1. – P.111-118.

50. Perekrestov V. I., Olemskoi A. I., Kosminska Yu. O., Mokrenko A. A. Self-organization of quasi-equilibrium steady-state condensation in accumulative ion-plasma devices // *Physics Letters A*. – 2009. – V.373, No. 37. – P. 3386–3391.

51. Перекрестов В. И., Корнющенко А. С., Косминская Ю. А., Дешин В. Б. Механизмы структурообразования 3D-структур Al в условиях квазиравновесной стационарной конденсации // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2012. – Т.34, №2. – С.239–253.

52. Perekrestov V. I., Kosminska Yu. O., Korniyushchenko A. S., Latyshev V. M. Self-organization of copper nanosystems under Volmer-Weber conditions during quasi-equilibrium condensation // *Physica B: Condensed matter*. – 2013. – V.411. – P. 140–148.

53. Korniyushchenko A. S., Natalich V. V., Perekrestov V. I. Formation of copper porous structures under near-equilibrium chemical vapor deposition // *Journal of Crystal Growth*. – 2016. – V. 442. – P. 68–74.

54. Formation of porous zinc nanostructures during self-organization of critically small steady-state supersaturations / V. Perekrestov, A. Korniyushchenko, V. Latyshev, St. Ostendorp, and G. Wilde // *Physica Status Solidi B*. – 2014. – V.252. – P. 397–403.

55. Perekrestov V. I., Kosminska Yu. O., Korniyushchenko A. S., Latyshev V. M. Self-assembly of porous Cu structures during steady-state condensation of weakly supersaturated vapors // *Journal of Porous Materials*. – 2014. – V.21, №6. – P. 1159–1167.

56. Perekrestov V. I., Kosminska Yu. O., Mokrenko A. A., Davydenko T. O. Self-assembly of condensates with advanced surface by means of the competing field selectivity and Gibbs–Thomson effect // *Applied Surface Science*. – 2014. – V.298. – P.171–175.

57. Perekrestov V. I., Korniyushchenko A. S., Natalich V. V. Formation of chromium layers under Volmer–Weber conditions at critically small supersaturations // *Solid State Science*. – 2014. – V.33. – P. 12–18.

58. Formation of porous low-dimensional nickel systems during near equilibrium condensation in ultrapure inert environment / V. Perekrestov, A. Korniyushchenko, Yu. Kosminska, et al. // *Applied Surface Science*. – 2014. – V.316. – P.155–162.

59. Перекрестов В. И., Мокренко А. А., Косминская Ю. А., Рубец Д. И. Формирование развитой поверхности никеля при квазиравновесной стационарной конденсации // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2011. – №7. – С.65–69.

60. Мокренко А. А., Косминская Ю. А., Перекрестов В. И. Самосборка низкоразмерных систем титана в процессе квазиравновесной стационарной конденсации // *Журнал нано- и электронной физики*. – 2011. – Т.3, №2. – P. 105–115.

61. Perekrestov V. I., Korniyushchenko A. S., Kosminskaya Yu. A. Regularities of Al layer structure formation near phase equilibrium in plasma-condensate system // *Physics of the Solid State*. – 2008. – Vol. 50, No. 7. – P. 1357–1364.

62. Perekrestov V. I., Korniyushchenko A. S., Kosminskaya Yu. A. Selective Processes that Proceed during Formation of Aluminum Layers near the Phase Equilibrium in a Plasma-Condensate System // *Technical Physics*. – 2008. – Vol. 53, No. 10. – P.1364–1370.

63. Перекрестов В. И., Корнющенко А. С., Косминская Ю. А., Дешин Б. В. Структурообразование слоев меди при околоравновесной стационарной конденсации в накопительных ионно-плазменных системах // *Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка*. – 2008. – №1. – С.43–57.

64. Perekrestov V. I., Kravchenko S. N. Change in the Composition of Residual Gases in a Vacuum Chamber during Ti Film Deposition // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2002. – V.45, № 3. – P. 404–407.

65. Kuo T.-J., Lin C.-N., Kuo C.-L., Huang M. H. Growth of ultralong ZnO nanowires on silicon substrates by vapor transport and their use as recyclable photocatalyst // *Chem. Mater.* – 2007. – V.19, No 21. – P. 5143–5147.

66. Wegner K., Ly H.C., Weiss R.J., Pratsinis S. E., Steinfeld A. In situ formation and hydrolysis of Zn nanoparticles for H<sub>2</sub> production by the 2-step ZnO/Zn water-

splitting thermochemical cycle // *Int. J. Hydrogen Energ.* – 2006. – V. 31, No. 1. – P. 55–61.

67. Galvanic replacement reaction on metal films: a one-step approach to create nanoporous surfaces for catalysis / V. Bansal, H. Jani, J. Du Plessis, et al. // *Adv. Mater.* – 2008. – V. 20, No. 4. – P. 717–723.

68. Liu Zh.-T., Li X., Liu Zh.-W., Lu J. Synthesis and catalytic behaviors of cobalt nanocrystals with special morphologies // *Powder Technol.* – 2009. – V. 189, No. 3. – P. 514–519.

69. Liang Y., Wang P., Dai H.-B. Hydrogen bubbles dynamic template preparation of a porous Fe–Co–B/Ni foam catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution // *J. Alloy Compd.* – 2010. – V. 491, No. 1–2. – P. 359–365.

70. Wei A., Pan L., Huang W. Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors // *Materials Science and Engineering: B.* – 2011. – V. 176, No. 18. – P. 1409–1421.

71. Direct growth of nanoporous Au and its application in electrochemical biosensing / A. K. M. Kafi, A. Ahmadalinezhad, J. Wang, et al. // *Biosens. Bioelectron.* – 2010. – V. 25, No. 11. – P. 2458–2463.

72. Electrospun fibro-porous polyurethane coatings for implantable glucose biosensors / N. Wang, K. Burugapalli, W. Song, et al. // *Biomaterials.* – 2013. – V. 34, No. 4. – P. 888–901.

73. Abburi A., Abrams N., Yeh W. J. Synthesis of nanoporous platinum thin films and application as hydrogen sensor // *J. Porous Mat.* – 2012. – V. 19, No. 5. – P. 543–549.

74. Detection of hydrogen peroxide at mesoporous platinum microelectrodes / S. A. G. Evans, J. M. Elliott, L.M. Andrews // *Anal. Chem.* – 2002. – V. 74, No. 6. – P. 1322–1326.

75. Huang X. H., Xia X. H., Yuan Y. F., Zhou F. Porous ZnO nanosheets grown on copper substrates as anodes for lithium ion batteries // *Electrochim. Acta.* – 2011. – V. 56, No. 14. – P. 4960–4965.

76. Zhang X. G. Fibrous zinc anodes for high power batteries // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 163, No. 1. – P. 591–597.

77. Decoration of sulfur with porous metal nanostructures: an alternative strategy for improving the cyclability of sulfur cathode materials for advanced lithium-sulfur batteries / X. Tao, F. Chen, Y. Xia, et al. // *Chem. Commun.* – 2013. – V.49. – P. 4513–4515.

78. Nickel foam supported Sn-Co alloy film as anode for lithium ion batteries / C. Yang, D. Zhang, Y. Zhao, et al. // *J. Power Sources.* – 2011. – V. 196, No. 24. – P. 10673–10678.

79. Dye-sensitized solar cells / A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, et al. // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110, No. 11. – P. 6595–6663.

80. Yuan W., Tang Y., Yang X., Wan Zh. Porous metal materials for polymer electrolyte membrane fuel cells // *Appl. Energ.* – 2012. – V.94. – P. 309–329.

81. Jiang X.C., Zeng Q.H., Chen C.Y., Yu A.B. Self-assembly of particles: some thoughts and comments // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – P. 16797–16805.

82. Wehrspohn R. B. Ordered porous nanostructures and applications, nanostructure science and technology. – Springer US, 2005.

83. Self-controlled growth and two-dimensional ordering of metallic nanoparticles // B. Vigolo, R. Mafouana, C. Goyhenex, et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – P. 153122–153124.

84. Non-chemical approach toward 2D self-assemblies of Ag nanoparticles via cold plasma treatment of substrates / K. Siskova, K. Safarova, J.H. Seo, et al. *Nanotechnology.* – 2011. – V. 22, No. 27. – P. 275601–275608.

85. Qiang L., Weimin D. Large-scale synthesis and catalytic properties of nearly monodisperse nickel 3D nanostructures // *Rare Metal Mat. Eng.* – 2009. – V.38, No. 12. – P. 2080–2084.

86. Ghadimi A., Cademartiri L., Kamp U., Ozin G.A. Plasma within templates: molding flexible nanocrystal solids into multifunctional architectures // *Nano. Lett.* – 2007. – V. 7, No. 12. – P. 3864–3868.

87. Lee J. H., Wu Q., Park W. Metal nanocluster metamaterial fabricated by the

colloidal self-assembly // *Opt. Lett.* – 2009. – V. 34, No. 4. – P. 443–445.

88. Pena L., Varon M., Konstantinovic Z., Balcells L. Large 2D self-assembled domains of cobalt nanoparticles onto silicon wafers // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – P. 16973–16977.

89. Lei Y., Cai W., Wilde G. Highly ordered nanostructures with tunable size, shape and properties: A new way to surface nano-patterning using ultra-thin alumina masks // *Prog. Mater. Sci.* – 2007. – V. 52, No. 4. – P. 465–539.

90. Lei Y., Yang S., Wu M., Wilde G. Surface patterning using templates: concept, properties and device applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40, No. 3. – P. 1247–1258.

91. Yang S., Xu F., Ostendorp S., Wilde G. Template-confined dewetting process to surface nanopatterns: fabrication, structural tunability, and structure-related properties // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – V. 21, No. 13. – P. 2446–2455.

92. Formation of porous nickel nanosystems using alumina membranes as templates for deposition // V. Perekrestov, A. Korniyushchenko, V. Natalich, et al. // *Mater. Lett.* – 2015. – V. 153. – P. 171–174.

93. Li M., Zhou Y., Geng H. Fabrication of nanoporous copper ribbons by dealloying of Al-Cu alloys // *J. Porous Mat.* – 2012. – V. 19, No. 5. – P. 791–796.

94. Lu H. B., Li Y., Wang F. H. Synthesis of porous copper from nanocrystalline two-phase Cu-Zr film by dealloying // *Scripta Mater.* – 2007. – V. 56, No. 2. – P. 165–168.

95. Pugh V., Dursun A., Corcoran S. G. Electrochemical and morphological characterization of Pt-Cu dealloying // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – V. 152, No. 11. – B455–B459.

96. Ding Y., Erlebacher J. Nanoporous metals with controlled multimodal pore size distribution // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125, No. 26. – P. 7772–7773.

97. Huang J. F., Sun I. W. Fabrication and surface functionalization of nanoporous gold by electrochemical alloying/dealloying of Au-Zn in an ionic liquid, and the self-assembly of l-cysteine monolayers // *Adv. Funct. Mater.* – 2005. – V. 15, No. 6. – P. 989–994.



98. Smith A. J., Trimm D. L. The preparation of skeletal catalysts // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2005. – V.35. – P. 127–142.
99. Kulinowski K. M., Jiang P., Vaswani H., Colvin V.L. Porous metals from colloidal templates // *Adv. Mater.* – 2000. – V.12, No. 11. – P. 833–838.
100. Walcarius A. Mesoporous materials and electrochemistry // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V.42. – P. 4098–4140.
101. Perekrestov V. I., Olemskoi A. I., Korniyushchenko A. S., Kosminskaya Yu. A. Self-organization of plasma-condensate quasi-equilibrium systems // *Phys. Solid State.* – 2009. – V.51, No. 5. – P. 1060–1067.
102. Perekrestov V. I., Mokrenko A. A., Kosminskaya Yu. A., Rubets D. I. Formation of nickel extended surface upon quasi-equilibrium steady-state condensation // *J. Surf. Invest.* – 2011. – V.5, No. 4. – P. 667–671.
103. Tang J., Photopoulos P., Tserepi A., Tsoukalas D. Two-dimensional nanoparticle self-assembly using plasma-induced Ostwald ripening // *Nanotechnology.* – 2011. – V. 22. – P. 235306–235310.
104. Zinke-Allmang M., Feldman L.C., Grabow M.H. Clustering on surfaces // *Surf. Sci. Rep.* – 1992. – V. 16, No. 8. – P. 377–463.
105. Redmond P. L., Hallock A. J., Brus L. E. Electrochemical Ostwald ripening of colloidal Ag particles on conductive substrates // *Nano Lett.* – 2005. – V. 5, No. 1. – P. 131–135.
106. Ding Y., Zhang Z., in: *Springer Handbook of Nanomaterials* (Ed. by R. Vajtai). – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. – pp. 779–818.
107. Glang R., in: *Handbook of Thin Film Technology* (Ed. by L.I. Maissel, R. Glang), vol. 1. – New York: McGraw Hill Book Company, 1970. – pp. 9–174.
108. Zhang P., Zheng X., Wu S., He D. A computer simulation of nucleation and growth of thin films // *Comp. Mater. Sci.* – 2004. – V. 30, No. 3-4. – P. 331–336.
109. Synthesis of carbon nanostructures with different morphologies by CVD of methane / N. Zhao, Q. Cui, C. He, et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2007. – V. 460–461. – P. 255–260.

110. Vetrivel S., Do J.S., Cheng M.-Y., Hwang B.J. Simple catalyst for the effective growth of carbon nanotubes by CVD // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111, No. 44. – P. 16211–16218.

111. Arc plasma synthesis of carbon nanostructures: where is the frontier? / M. Keidar, A. Shashurin, J. Li, et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2011. – V. 44, No. 17. – P. 174006–174012.

112. Perekrestov V. I., Korniyushchenko A. S., Kosminskaya Yu. A. Formation of nanosystems under near-equilibrium copper condensation in an ultrapure inert medium // *JETP Lett.* – 2007. – V. 86, No. 12. – P. 767–771.

113. Wang H., Huang Y., Tan Z., Hu X. Fabrication and characterization of copper nanoparticle thin-films and the electrocatalytic behavior // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – V. 526, No. 1. – P. 13–17.

114. Facile solvothermal synthesis of porous cubic Cu microparticles as copper catalysts for rochow reaction / Z. Zhang, H. Che, Y. Wang, et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2012. – V. 4, No. 3. – P. 129–1302.

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

116. Self-assembly of copper (II) ion-mediated nanotube and its supramolecular chiral catalytic behavior / Q. Jin, L. Zhang, H. Cao, et al. // *Langmuir.* – 2011. – V. 27, No. 22. – P. 13847–13853.

117. Siddhanta S., Narayana Ch. Surface enhanced raman spectroscopy of proteins: implications for drug designing // *Nanomater. Nanotechnol.* – 2012. – V. 2. – P. 1–13.

118. Zhang X., Zhou Q., Huang Y. The nanofabrication and application of substrates for surface-enhanced Raman scattering // *Spectrosc.-Int. J.* – 2012. – P. 1–8.

119. Perny G., Saint Martin B. L. Influence des caractéristiques du plasma initiateur sur la formation des couches minces d'oxydes de cuivre dans la pulvérisation cathodique reactive // *J. Phys. France.* – 1964. – V. 25. – P. 993–998.

120. Saint Martin B. L., Perny G., Samirant M., van den Berge P. Aspects

physico-chimiques de la préparation de couches minces semiconductrices par condensation de plasmas froids // *Rev. Phys. Appl. (Paris)*. – 1996. – V. 1. – P. 230–236.

121. Pierson H. O. *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology, and Applications*. – New York: Noyes Publications, 1999. – pp.153–154.

122. Pauleau Y., Fasasi A. Y. Kinetics of Sublimation of Copper (II) Acetylacetonate complex used for chemical vapor deposition of copper films // *Chem. Mater.* – 1991. – V. 3. – P. 45–50.

123. Chernov A. A., et al., in: *Modern Crystallography* (Ed. by B.K. Vainstein, A.A. Chernov, L.A. Shuvalov), vol. 3. – Moscow: Nauka, 1980. – pp. 7–232 (in Russian).

124. Vertically aligned ZnO nanowires prepared by thermal oxidation of RF magnetron sputtered metallic zinc films / L.-C. Chao, S.Y. Tsai, C.-N. Lin, et al. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2013. – V.16. – P. 1316–1320.

125. Fabrication and characterization of ZnO nanowires by wet oxidation of Zn thin film deposited on teflon substrate / O.F. Farhat, M.M. Halim, M.J. Abdullah, et al. // *Superlattices and Microstructures*. – 2015. – V. 86. – P. 236–242.

126. Girtan M., Rusu G.G., Dabos-Seignon S., Rusu M. Structural and electrical properties of zinc oxides thin films prepared by thermal oxidation // *Applied Surface Science*. – 2008. – V. 254. – P. 4179–4185.

127. Liang H.-Q., Pan L.-Z., Liu Z.-J. Synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanowires and nanorods by thermal oxidation of Zn precursors // *Materials Letters*. – 2008. – V. 62. – P. 1797–1800.

128. Liu Y., Pan C., Dai Y., Chen W. Synthesis of one-dimensional ZnO nanoneedles using thermal oxidation process in the air and its application as field emitters // *Materials Letters*. – 2008. – V. 62. – P. 2783–2786.

129. Латышев В.М., Корнющенко А.С., Перекрестов В.И. Получение и некоторые особенности окисления наносистем Zn // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2014. – Т.6 (4). – С. 04023–04027.

130. Korniyushchenko A. S., Jayatissa A. H., Natalich V.V., Perekrestov V.I. Two

step technology for porous ZnO nanosystem formation for potential use in hydrogen gas sensors // *Thin Solid Films*. – 2016. – V. 604. – P. 48–54.

131. Cao J., Wu J. Strain effects in low-dimensional transition metal oxides// *Materials Science and Engineering R*. – 2011. – V. 71. – P. 35–52.

132. Effect of solvents on ZnO nanostructures synthesized by solvothermal method assisted by microwave radiation: a photocatalytic study / A. Pimentel, J. Rodrigues, P. Duarte, et al. // *Journal of Materials Science*. – 2015. – V. 50. – P. 5777–5787.

133. Jeong S.-H., Kim B.-S., Lee B.-T. Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si (100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 82. – P. 2625–2627.

134. Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles / J. B. Wang, G.J. Huang, X.L. Zhong, et al. // *Applied Physics*. – 2006. – V. 88. – P. 252502 (1-3).

135. Li W.-J., Shi E.-W., Zhong W.-Z., Yin Z.-W. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals// *Journal of Crystals Growth*. – 1999. – V. 203. – P. 186–196.

136. Latyshev V.M., Perekrestov V.I., Kornushchenko A.S., Zahaiko I.V. Formation of porous zinc nanosystems using direct and reverse flows of DC magnetron sputtering // *Functional Materials*. – 2017. – V. 24(1). – P.154–161.

137. Исследование структуры поверхности газочувствительных слоев SnO<sub>2</sub>, полученных методом золь-гель технологии / А.И. Максимов, В.А. Мошников, С.В. Кощев, и др. // *Вестник Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого*. – 2003. – Т. 23. – С. 10–13.

138. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors / V.A. Moshnikov, I.E. Gracheva, V.V. Kuznezov, et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2010. – V. 356. – P. 2020–2025.

139. Gracheva I.E., Moshnikov V.A., Karpova S.S., Maraeva E.V. Net-like structured materials for gas sensors// *Journal of Physics: Conference Series*. – 2011. – V. 291. – P. 012017–012026.

140. Nasiri N., Bo R., Wang F., Fu L., Tricoli A. Ultraporous electron-depleted ZnO nanoparticle networks for highly sensitive portable visible-blind UV photodetectors // *Advanced Materials*. – 2015. – V. 27(29). – P. 4336–4343.

141. Jose J., Khadar M. A. Impedance spectroscopic analysis of AC response of nanophase ZnO and ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites // *Nanostructured materials*. – 1999. – V. 11(8). – P. 1091–1099.

142. Investigation of Li-doped ferroelectric and piezoelectric ZnO films by electric force microscopy and Raman spectroscopy / H. Q. Ni, Y. F. Lu, Z. Y. Liu, et al. // *Applied Physics Letters*. – 2001. – V. 79 (6). – P. 812–814.

143. Nanostructured ZnO films for potential use in LPG gas sensors / V.M. Latyshev, T.O. Berestok, A.S. Opanasyuk, A.S. Kornushchenko, V.I. Perekrestov // *Solid State Sciences*. – 2017. – V.67. – P.109–113.

144. Momirlan M., Veziroglu T.N. Current status of hydrogen energy // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2002. – V. 6. – P. 141–79.

145. Buttner W.J., Post M.B., Burgess R., Rivkin C. An overview of hydrogen safety sensors and requirements // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36 – P. 2462–2470.

146. Mazloomi K., Gomes C. Hydrogen as an energy carrier: prospects and challenges // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2012. – V. 16. – P. 3024–3033.

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

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

149. Bogue R. Nanomaterials for gas sensing: a review of recent research // *Sensor Review*. – 2014. – V. 34. – P. 1–8.

150. Synthesis of porous ZnO structure for gas sensor and photocatalytic applications / D. An, Y. Li, X. Lian, Y. Zou, G. Deng // *Colloids and Surfaces A*. –

2014. – V. 447. – P. 81–87.

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

152. Hongsith N., Wongra E., Kerdcharoen T., Choopun S. Sensor response formula for sensor based on ZnO nanostructures // *Sensors and Actuators B.* – 2010. – V. 144. – P. 67–72.

153. 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, et al. // *Applied Surface Science.* – 2013. – V. 279. – P. 142–149.

154. Huang B.R., Lin J.C. A facile synthesis of ZnO nanotubes and their hydrogen sensing properties // *Applied Surface Science.* – 2013. – V. 280. – P. 945–949.

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

156. 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, et al. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2015. – V. 622. – P.73–78.

157. Direct hydrothermal growth of ZnO nanosheets on electrode for ethanol sensing / D. Ju, H. Xu, J. Zhang, et al. // *Sensors and Actuators B.* – 2014. – V. 201. – P. 444–451.

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

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

160. Hydrogen sensing properties of ZnO nanorods: effects of annealing,

temperature and electrode structure / S. Ozturk, N. Kılınc, I. Torun, et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V.39. – P. 5194–5201.

161. Kashif M., Ali M.E., Usman Ali S.M., Hashim U. Sol-gel synthesis of Pd doped ZnO nanorods for room temperature hydrogen sensing applications // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39 – P. 6461–6466.

162. Optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles doped with Co, Ni and Mn and synthesized at low temperature / J.M. Hancock, W. Rankin, T.M. Hammad, et al. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2015. – V. 15(5). – P. 3809–3815.

163. Structural, optical and electrical properties of Hf-doped ZnO transparent conducting films prepared by sol-gel method / F. Wang, X. Zhao, L. Duan, et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 623. – P. 290–297.

164. Highly sensitive and selective hydrogen single-nanowire nanosensor / O. Lupan, L. Chow, T. Pauporte, et al. // *Sensors and Actuators B*. – 2012. – V.173. – P.772–780.

165. 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, et al. // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 115. – P. 297–305.

166. Ponnusamy D., Madanagurusamy S. Nanostructured ZnO Films for room temperature ammonia sensing // *Journal of Electronic Materials*. – 2014. – V.43 (9). – P. 3211–3216.

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

168. 1D ZnO nano-assemblies by plasma-CVD as chemical sensors for flammable and toxic gases / D. Barreca, D. Bekermann, E. Comini, et al. // *Sensors and Actuators B*. – 2010. – V. 149. – P. 1–7.

169. 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, et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V.

622. – P. 440–445.

170. MOCVD-grown textured surface ZnO conductive layers with modulated structure for thin film solar cells / X.L. Chen, X. Yang, J.M. Liu, et al. // *Vacuum*. – 2014. – V. 109. – P. 74–77.

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

172. Characterization of deep acceptor level in as-grown ZnO thin film by molecular beam epitaxy / M. Asghar, K. Mahmood, M. A. Hasan, et al. // *Chinese Physics B*. – 2014. – V. 407. – P. 11–16.

173. 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, et al. // *Korean Journal of Metals and Materials*. – 2014. – V. 52 – P. 739–744.

174. Formation of porous low-dimensional nickel systems during near-equilibrium condensation in ultrapure inert environment / V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, Y.O. Kosminska, et al. // *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 316. – P. 155–162.

175. Ultrasensitive non-enzymatic glucose sensor based on three-dimensional network of ZnO-CuO hierarchical nanocomposites by electrospinning / C. Zhou, L. Xu, J. Song, et al. // *Science Reports*. – 2014. – V.9. – P.7382–7390.

176. Kuzum D., Yu Sh., Wong H.-S. P. Synaptic electronics: materials, devices and applications // *Nanotechnology*. – 2013. – V. 24. – P. 382001 (1–22).

177. Berestok T.O., Kurbatov D.I., Opanasyuk N.M., Opanasyuk A.S. Influence of solution precursors on structure of ZnO films // *Functional Materials*. – 2015. – V.22 (1). – P. 93–99.

178. Growth time effect on the structural and sub-structural properties of chemically-deposited ZnO films / T.O. Berestok, D.I Kurbatov, A.S. Opanasyuk, et al. // *Advanced Materials Research*. – 2015. – V. 1117. – P. 168–178.

179. Effect of Co doping on structural, morphological and LPG sensing properties of nanocrystalline ZnO thin films / V.V. Ganbavle, S.K. Patil, S.I. Inamdar,



et al. // *Sensors and Actuators A*. – 2014. – V. 216. – P. 328–334.

180. Shinde V.R., Gujar T.P., Lokhande C.D. LPG sensing properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis method: effect of molarity of precursor solution // *Sensors and Actuators B*. – 2007. – V. 120(2). – P. 551–559.

181. Patil L.A., Bari A.R., Shinde M.D., Deo V. Ultrasonically prepared nanocrystalline ZnO thin films for highly sensitive LPG sensing // *Sensors and Actuators B*. – 2010. – V.149(1). – P. 79–86.

182. Sahay P. P., Nath R. K. Al-doped zinc oxide thin films for liquid petroleum gas (LPG) sensors // *Sensors and Actuators B*. – 2008. – V. 133(1). – P. 222–227.

183. Fabrication of ZnO gas sensor for detection of LPG gas / I. Morsi, A.A. Nasser, et al. // *ETRI Journal*. – 2015. – V. 37(2) – P. 28–36.

184. Gurav K.V., Deshmukh P.R., Lokhande C.D. LPG sensing properties of Pd-sensitized vertically aligned ZnO nanorods // *Sensors and Actuators B*. – 2011. – V. 151(2). – P. 365–369.

185. Surfactant assisted low temperature synthesis of nanocrystalline ZnO and its gas sensing properties / R.C. Pawar, J.S. Shaikh, A.V. Moholkar, et al. // *Sensors and Actuators B*. – 2010. – V. 151(1). – P. 212–218.

186. Patil S.B., Singh A. K. Solution grown nanocrystalline ZnO thin films for UV emission and LPG sensing// *Journal of Materials Science*. – 2010. – V. 45(19). – P. 5204–5210.

187. Morphology evolution of ZnO thin films from aqueous solutions and their application to liquefied petroleum gas (LPG) sensor / K.V. Gurav, U.M. Patil, S.W. Shin, et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – V. 525. – P.1–7.

188. Low temperature LPG sensing properties of wet chemically grown zinc oxide nanoparticle thin film / A. Ghosh, R. Sharma, A. Ghule, et al. // *Sensors and Actuators B*. – 2010. – V. 146(1). – P. 69–74.

189. Gas sensing properties of hydrothermally grown ZnO nanorods with different aspect ratios / K.V. Gurav, M.G. Gang, S.W. Shin, et al. // *Sensors and Actuators B*. – 2014. – V.190. – P. 439–445.

190. Rakesh V., Vaidayan V. K. Effect of substrate temperature and post

deposited annealing on the electrical and photoluminescence characteristics of zinc oxide films deposited by spray pyrolysis // *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials*. – 2009. – V. 1(3). – P. 281–290.

191. Annealing effects on optical properties of low temperature grown ZnO nanorod arrays / L.L. Yang, Q.X. Zhao, M. Willander, et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V. 105(5). – P. 053503 (1–7).

192. Wang M., Cheng X., Yang J. Controlled visible photoluminescence of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering // *Applied Physics A*. – 2009. – V. 96(3). – P. 783–787.

193. Annealing effect on the property of ultraviolet and green emissions of ZnO thin films / H.S. Kang, J.S. Kang, J.W. Kim, et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – V. 95(3). – P. 1246–1250.

194. NH<sub>3</sub> gas sensing performance enhanced by Pt-loaded on mesoporous WO<sub>3</sub> / Y. Wang, J. Liu, X. Cui, et al. // *Sensors and Actuators B*. – 2017. – V. 238. – P. 473–481.

195. Sensitivity enhancement of ammonia gas sensor based on Ag/ZnO flower and nanoellipsoids at low temperature / R.S. Ganesh, M. Navaneethan, V.L. Patil, et al. // *Sensors and Actuators B*. – 2018. – V. 255. – P. 672–683.

196. Influence of Al doping on the structural, morphological, optical, and gas sensing properties of ZnO nanorods / R.S. Ganesh, M. Navaneethan, G.K. Mani, et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 698. – P. 555–564.

197. Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO sol–gel nanocrystals for gas sensors / A. Cabot, J. Arbiol, J.R. Morante, et al. // *Sensors and Actuators B*. – 2000. – V. 70. – P.87–100.

198. Investigation of gas sensitivity of Sb-doped ZnO nanoparticles / B.L. Zhu, C.S. Xie, D.W. Zeng, et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2005. – V. 89. – P.148–153.

199. A highly selective ammonia gas sensor using surface-ruthenated zinc oxide / M. Aslam, V.A. Chaudhary, I.S. Mulla, et al. // *Sensors and Actuators A*. – 1999. – V. 75. – P.162–167.

200. Effects of various metal additives on the gas sensing performances of TiO<sub>2</sub> nanocrystals obtained from hydrothermal treatments / A.M. Ruiz, A. Cornet, K. Shimanoe, et al. // *Sensors and Actuators B.* – 2005. – V. 108. – P.34–40.

201. Muller R. Multisensor signal processing, in *Sensors: a Comprehensive Survey* (Ed. by W. Göpel, J Hesse, C.N. Zemel), vol. 1. – Berlin: Wiley-VCH, 1989. – pp. 314–330.

202. Chen J.J., Wang K., Zhou W.L. Vertically aligned ZnO nanorod arrays coated with SnO<sub>2</sub>/noble metal nanoparticles for highly sensitive and selective gas detection// *IEEE Transactions on Nanotechnology.* – 2011. – V.10. – P. 968–974.

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

204. 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, et al. // *Nanotechnology.* – 2009. – V. 20 – P.125503(1–8).

205. Gas sensor array based on metal-decorated carbon nanotubes / A. Star, V. Joshi, S. Skarupo, et al. // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2006. – V. 110. – P. 21014–21020.

206. Kunt T., McAvoy T.J., Cavicchi R.E., Semancik S. Dynamic modeling and optimization of microhotplate chemical gas sensors // *Proceedings of ADCHEM.* – 1997. – P. 91–95.

207. Plasma-assisted synthesis of zinc nanowires / R. Cong, et al. // *Materials Chemistry and Physics.* – 2011. – V. 129, № 1. – P. 611-613.

208. Корнющенко А.С., Рыбалко Ю.А., Перекрестов В.И. Закономерности структурно-морфологических изменений наносистем Zn при их окислении в атмосфере воздуха // *Журнал нано-та електронної фізики.* – 2018. – Т. 10, № 1. 10021 (5сc).

209. Tailoring the gas sensing properties of ZnO thin films through oxygen nonstoichiometry / V. Kobrinsky, A. Rothschild, V. Lumelsky, et. al. // *Appl. Phys.*

Lett. 93. – 2008. – P. 113502.

210. Sato H., Minami T., Takata S., Yamada T. Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. – 1993. – V. 236. – P. 27–31.

211. Xie Ch., Yang L., Zhang Sh., Yu X. Highly photoactive sensor based on NiO modified TiO<sub>2</sub> porous film for diethyl ether // *Sensors and Actuators B*. – 2014. – V. 195. – P. 439–445.

212. Zhang Y. Thermal oxidation fabrication of NiO film for optoelectronic devices // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 344. – P. 33–37.

213. Maize straw-templated hierarchical porous ZnO:Ni with enhanced acetone gas sensing properties / X. Zhang, Z. Dong, S. Liu, et al. // *Sensors and Actuators B*. – 2017. – V. 243. – P. 1224–1230.

214. Bhat S.V., Deepak F.L. Tuning the bandgap of ZnO by substitution with Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> // *Solid State Commun.* – 2005. – V. 135. – P. 345–347.

215. Joseph D.P., Venkateswaran C. Bandgap engineering in ZnO by doping with 3d transition metal ions // *J. At. Mol. Opt. Phys.* – 2011. – P. 1–7.

216. Excellent acetone sensor of La-doped ZnO nanofibers with unique bead-like structures / X.L. Xu, Y. Chen, S.Y. Ma, et al. // *Sensors and Actuators B*. – 2015. – V. 213. – P. 222–233.

217. ZnO enhanced NiO-based gas sensors towards ethanol / X. Deng, L. Zhang, J. Guo // *Materials Research Bulletin*. – 2017. – V. 90. – P. 170–187.

218. Synthesis, Characterization and Enhanced Sensing Properties of a NiO/ZnO p–n Junctions Sensor for the SF<sub>6</sub> Decomposition Byproducts SO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, and SOF<sub>2</sub> / H. Liu, Q. Zhou, Q. Zhang, et al. // *Sensors*. – 2017. – V.17. – P. 913.

219. Kavitha G., Thanigai Arul K., Babu P. Enhanced acetone gas sensing behavior of n-ZnO/p-NiO nanostructures // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – V.29. – P. 6666–6671.

220. NiO/ZnO p–n heterostructures and their gas sensing properties for reduced operating temperature / H. Tian, H. Fan, G. Dong, et al. // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 109091–109098.

221. Acetone gas sensor based on NiO/ZnO hollow spheres: Fast response and recovery, and low (ppb) detection limit / Ch. Liu, L. Zhao, B. Wang, et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2017. – V. 495. – P. 207–215.

222. ZnO-NiO hetero-nanostructures as highly sensitive and selective triethylamine sensor / T. Guo, Y. Luo, Y. Zhang, et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 116. – P. 044309.

223. Highly sensitive VOC sensors using NiO-decorated ZnO nanowire networks: the effect of radial p-n junction / Ch. W. Na, H.-S. Woo, J.-H. Lee, et al. // *IMCS 2012 – The 14th International Meeting on Chemical Sensors*. Nuremberg, Germany. – P.694–696.

224. Gas sensing study of ZnO nanowire heterostructured with NiO for detection of pollutant gases / C. Baratto, R. Kumar, E. Comini, et al. // *Procedia Engineering*. – 2014. – V. 87. – P. 1091–1094.

225. NiO/ZnO nanowire-heterostructures by vapor phase growth for gas sensing / N. Kaur, E. Comini, N. Poli, et al. // *Procedia Engineering*. – 2016. – V.168. – P.1140–1143.

226. A facile approach towards ZnO nanorods conductive textile for room temperature multifunctional sensors / Z.H. Lim, Z.X. Chia, M. Kevin, et al. // *Sensors and Actuators B*. – 2010. – V.151. P. 121–126.

227. Impact of hydrogen concentrations on the impedance spectroscopic behavior of Pd-sensitized ZnO nanorods / M. Kashif, M. E. Ali, S. M. U. Ali, et al.// *Nano. Res. Letters*. – 2013. –V. 8. – P. 68.

228. Wang C., Chu X., Wu M. Detection of H<sub>2</sub>S down to ppb levels at room temperature using sensors based on ZnO nanorods // *Sensors and Actuators B*. – 2006. – V. 113. – P. 320–323.