

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ  
СУМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

**ЛАТЫШЕВ ВИТАЛИЙ МИХАЙЛОВИЧ**

УДК 539.231:538.975

**МЕХАНИЗМЫ РОСТА 3D-СТРУКТУР С, Cu, Zn  
В УСЛОВИЯХ ОКОЛОРАВНОВЕСНОЙ СТАЦИОНАРНОЙ  
КОНДЕНСАЦИИ**

01.04.07 – физика твердого тела

**Диссертация**

**на соискание ученой степени**

**кандидата физико-математических наук**

Научный руководитель

**Перекрестов Вячеслав Иванович**

доктор технических наук, доцент

Сумы – 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ, ЕДИНИЦ, СОКРАЩЕНИЙ И ТЕРМИНОВ .....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
РАЗДЕЛ 1	
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР УГЛЕРОДА, ЦИНКА И ПОРИСТЫХ СТРУКТУР МЕТАЛЛОВ.....	11
1.1 Получение наноструктур углерода .....	11
1.2 Получение пористых структур металлов .....	14
1.2.1 Травление соединений с селективным удалением одного химического элемента .....	14
1.2.2 Использование шаблонов.....	17
1.2.3 Самосборка пористых систем.....	19
1.3 Получение наноструктур цинка.....	22
1.3.1 Термическое испарение.....	22
1.3.2 Электрохимическое осаждение .....	28
1.3.3 Магнетронное распыление.....	29
1.3.4 Другие методы получения структур Zn.....	30
Выводы к разделу 1 .....	31
РАЗДЕЛ 2	
МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА.....	32
2.1 Вакуумные условия получения конденсатов .....	32
2.2 Условия близости системы к термодинамическому равновесию....	35
2.3 Физические процессы при повышенных давлениях рабочего газа .....	38
2.4 Накопительная система плазма-конденсат.....	42
2.5 Установка для окисления наносистем цинка и изучения сенсорных свойств.....	49
2.6 Исследование образцов .....	52
Выводы к разделу 2.....	54

## РАЗДЕЛ 3

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В УСЛОВИЯХ СТАЦИОНАРНОЙ ОКОЛОРАВНОВЕСНОЙ КОНДЕНСАЦИИ .....	55
---	----

Выводы к разделу 3 .....	63
--------------------------	----

## РАЗДЕЛ 4

МЕХАНИЗМЫ РОСТА И СТРУКТУРА КОНДЕНСАТОВ МЕДИ .....	65
--	----

4.1 Самоорганизация наносистем меди при квазиравновесной конденсации .....	65
---	----

4.1.1 Структура наносистем меди .....	66
---------------------------------------	----

4.1.2 Математическая модель самоорганизации монодисперсных систем во время созревания по Оствальду .....	69
---	----

4.2. Механизмы роста пористых конденсатов Си в условиях стационарной конденсации слабопересыщенных паров .....	80
---	----

Выводы к разделу 4 .....	96
--------------------------	----

## РАЗДЕЛ 5

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСИСТЕМ ЦИНКА .....	98
---	----

5.1 Закономерности формирования наносистем цинка при использовании НСКП .....	98
--	----

5.2 Получение наносистем Zn при осаждении прямых потоков вещества .....	106
--	-----

5.3 Сравнение особенностей конденсации прямых и обратных потоков вещества на примере получения системы нанонитей цинка .....	110
---	-----

5.4 Получение нанонитей оксида цинка путем окисления нанонитей цинка .....	112
---	-----

5.5 Сенсорные свойства наносистем оксида цинка .....	116
--	-----

Выводы к разделу 5 .....	124
--------------------------	-----

ВЫВОДЫ .....	126
--------------	-----

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	128
--	-----

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ, ЕДИНИЦ,  
СОКРАЩЕНИЙ И ТЕРМИНОВ

НСПК – накопительная система плазма-конденсат

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

CVD – химическое осаждение из газовой фазы

$\Delta\mu$  – разность химических потенциалов

$\Omega_s$  – удельный объем, приходящийся на одну частицу в паре

$\Omega_c$  – удельный объем, приходящийся на одну частицу в конденсате

$S_s$  – энтропия частиц в паре

$S_c$  – энтропии частиц в конденсате

$P_0$  – равновесное давление паров

$P$  – текущее давление паров

$E_d$  – энергия десорбции адатомов

$\langle\Delta E\rangle$  – усредненное по всей ростовой поверхности снижение энергии десорбции

$\xi$  – относительное пересыщение

$n_c$  – текущая концентрация адатомов

$n_e$  – равновесная концентрация адатомов

$J_d$  – поток вещества направленный на подложку

$J_r$  – поток вещества направленный на поверхность анода

$J_c$  – поток конденсируемого вещества

$\lambda_i$  – длина свободного пробега адатомов по поверхности подложки

$\bar{r}$  – средний радиус нанокристаллов

$\sigma$  – удельная поверхностная энергия

$D$  – коэффициент диффузии по поверхности подложки

$j_w$  – матричная составляющая диффузионного потока адатомов

$j_v$  – дислокационная составляющая диффузионного потока адатомов

$m$  – коэффициент конденсации

$S$  – суммарная площадь поверхности кластеров на единичной поверхности подложки

$S_1$  – площадь ростовой поверхности, приходящаяся на единицу поверхности подложки

$S_2$  – суммарная площадь границы раздела конденсат-подложка, приходящаяся на единицу поверхности подложки

$S_3$  – единица поверхности подложки на которой коэффициент конденсации равен нулю

$S_\delta$  – суммарная площадь зоны диффузионного захвата, которая расположена на единичной поверхности подложки

$F$  – относительная часть площади подложки для которой коэффициент конденсации равен нулю

$\alpha_i$  – свободная энергия моноступеньки роста

$\varepsilon_1$  – энергия связи между ближайшими атомами в кристалле

$n$  – линейная плотность атомов на торце моноступеньки

$T_c$  – температура подложки

$P_w$  – мощность разряда магнетронного распылителя

$P_{Ar}$  – давление аргона в камере во время процесса осаждения

$U_s$  – смещение подводимое к ростовой поверхности

$P_{O_2}$  – давление кислорода при окислении структур цинка

$T_r$  – температура при окислении структур цинка

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Прогресс в электронике и смежных сферах определяется достижениями нанотехнологий. В частности, наноструктуры, а также пористые структуры углерода и металлов рассматриваются как основа для построения различных сенсоров, электродов источников тока, катализаторов и других элементов современных устройств в которых необходима развитая поверхность. Поэтому сейчас активно разрабатываются методы получения пористых структур, среди которых наиболее развиты методы травления сплавов и методы с использованием различных шаблонов. Основным недостатком названных методов является сложность их реализации по причине многоступенчатости процесса. Так в случае использования шаблона, сначала необходимо получить соответствующий шаблон, после чего заполнить пустоты шаблона требуемым материалом и удалить шаблон, оставив пористую структуру. Альтернативой таким методам выступают более простые в реализации одноступенчатые методы, например, самосборка пористых структур в условиях околоравновесной конденсации, в которых пористая структура формируется в едином технологическом цикле.

Среди всех методов получения наноструктур большую часть составляют методы осаждения из газовой или жидкой фазы. Несмотря на широкое разнообразие и всестороннее исследование методов осаждения до сих пор нет четких представлений о том, какие термодинамические параметры являются основой для синтеза наноструктур. Иными словами, все методы осаждения исследуются и развиваются обособленно без попыток их обобщенного анализа и выделения общих закономерностей. Так для получения наноструктур углерода обычно используют различные высокотемпературные методы, такие как плазменно-дуговой синтез и лазерное испарение. Независимо от конкретного метода возможно получение одинаковых структурных форм углерода. Это указывает на сходство термодинамических условий, которые необходимо создать для синтеза углеродных наноструктур.

Использование низкотемпературных методов осаждения для получения наноструктур и пористых материалов цинка резко контрастирует с высокотемпературными методами для углерода. Что связано с существенным отличием в летучести этих веществ, и как следствие, легкостью достижения условий термодинамического равновесия при их конденсации.

Исходя из вышесказанного существует необходимость всестороннего исследования самосборки пористых структур в условиях околоравновесной конденсации, изучения механизмов роста и установления закономерностей между параметрами осаждения и структурой конденсатов. Важной задачей является также установление базового термодинамического условия для осаждения наноструктур и пористых материалов.

**Связь работы с научными программами, планами, темами.** Работа выполнена на кафедре наноэлектроники Сумского государственного университета при поддержке Министерства образования и науки Украины в рамках госбюджетных НИР № 0113U004331 «Формирование микро- и наносистем металлов с узким распределением размеров и формы структурных элементов», № 0112U001385 «Формирование микро- и наносистем металлов на основе взаимозависимых диссипативной и консервативной самоорганизации», № 0113U000137с «Физические принципы плазменной технологии для комплексной обработки многокомпонентных материалов и покрытий».

**Цель и задачи исследований.** Цель работы состоит в установлении закономерностей формирования наноструктур и пористых систем С, Cu и Zn в условиях околоравновесной стационарной конденсации.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- получить наноструктуры С, Cu и Zn с помощью стационарной околоравновесной конденсации;
- изучить механизмы и особенности формирования наноструктур и пористых систем С, Cu и Zn в условиях околоравновесной конденсации;

- построить математическую модель, на основе которой проанализировать закономерности самоорганизации наносистем меди;
- на примере осаждения наноструктур цинка провести сравнительный анализ структурообразования конденсатов при использовании накопительной системы плазма-конденсат и классического метода магнетронного распыления.
- изучить закономерности окисления наносистем цинка и исследовать возможность использования полученных структур оксида цинка в качестве газовых сенсоров.

**Объект исследований** – процесс конденсации веществ разной летучести в условиях близких к термодинамическому равновесию.

**Предмет исследований** – механизмы и закономерности формирования конденсатов С, Си и Zn при их осаждении в условиях приближенных к термодинамическому равновесию.

**Методы исследований.** Комплексные исследования структуры и фазового состава конденсатов проводились с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с применением микродифракции электронов, растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеновского микроанализа, рентгеноструктурного анализа, рамановской спектроскопии.

#### **Научная новизна полученных результатов.**

Среди новых результатов, полученных в диссертации, можно выделить следующие:

1. На основании анализа эволюции наносистем меди в процессе конденсации вещества вблизи термодинамического равновесия создана математическая модель самоорганизации системы одинаковых нанокристаллов.

2. На примере конденсации Cu, C и Zn впервые показано, что независимо от летучести вещества конденсация вблизи термодинамического равновесия приводит к образованию пористых наносистем с присутствием нановолокон.

3. Впервые при использовании накопительной системы плазма-конденсат, определенные зоны изменений таких технологических параметров, как



давление рабочего газа и мощность разряда, в пределах которых в стационарном режиме формируются примерно одинаковые в структурно-морфологическом отношении наносистемы цинка.

4. При конденсации углерода с использованием накопительной системы плазма-конденсат впервые установлен факт формирования нановолокон и кластеров в виде округлых сфер.

#### **Практическое значение полученных результатов.**

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы для направленного получения углеродных сфер, пористых 3D-структур меди с различной морфологией, а также различных пористых структур цинка, которые используются как катализаторы, электроды элементов питания, чувствительные элементы сенсоров.

В работе показана возможность использования окисленных наносистем цинка как высокочувствительных резистивных газовых сенсоров. Так, для топливной смеси пропан-бутан с концентрацией в воздухе 0,7% сопротивление образца изменяется в 159 раз по сравнению с чистым воздухом, тогда как нижняя граница взрывоопасной концентрации находится на уровне 2%.

**Личный вклад соискателя** заключается в самостоятельно проведенном поиске и анализе литературных источников по теме диссертационной работы. Постановка целей и задач исследования, выбор методик, обсуждение и обобщение полученных результатов проводились совместно с научным руководителем В.И. Перекрестов. Соискатель выполнил все расчеты, относящиеся к математической модели самоорганизации наносистем меди, а также провел эксперименты, связанные с получением пористых конденсатов меди и углерода. Соискатель самостоятельно разработал и создал вакуумную систему для окисления и изучения сенсорных свойств полученных структур. Провел все эксперименты, связанные с получением наносистем цинка, их окисления, и самостоятельно изучил их сенсорные свойства. Структурные исследования с помощью электронной микроскопии были проведены при непосредственном участии соискателя. Наряду с этим в исследовании

элементного состава конденсатов цинка и меди, а также в исследованиях с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии участвовали А.С. Корнющенко и Ю.А. Косминская, под руководством зарубежных специалистов научной группы проф. Г. Гисса.

Лично автором подготовлено тексты статей [81], [126] и тезисов докладов [147, 148], отдельные разделы статей [41, 97, 125, 126]. Основные научные результаты докладывались лично автором на научных семинарах и конференциях.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: III Международной конференции «Nanomaterials. Application and properties» (Алушта, 2013); 22-й, 23-й Международных конференциях «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (Севастополь, 2012, 2013); 5-й Международной научно-технической конференции «Сенсорная электроника и микросистемные технологии» (Одесса, 2012).

**Публикации.** Основные результаты диссертации изложены в 11 печатных работах, из которых 5 статей в профильных журналах, входящих в Scopus, 5 статей в материалах конференций и тезис доклада.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 разделов, выводов, списка использованных источников. Полный объем диссертации составляет 142 страницы, из них 106 страниц основного текста, 50 рисунков и 2 таблицы, в том числе 20 рисунков на 16 отдельных страницах, 15 страниц списка использованных источников из 148 наименований.

# РАЗДЕЛ 1

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР УГЛЕРОДА, ЦИНКА И ПОРИСТЫХ СТРУКТУР МЕТАЛЛОВ

### 1.1 Получение наноструктур углерода

В последние два десятилетия было открыто множество структурных форм углерода: фуллерены, нанотрубки, графен, углеродные луковицы, рога, сферы. Ввиду того, что такие структуры имеют уникальные свойства, встает вопрос их эффективного массового производства в будущем. Поэтому множество исследований посвящено поиску оптимальных методов и условий получения наноструктур углерода. При этом можно заметить, что для синтеза различных углеродных наноструктур используются одни и те же основные методы. Кратко рассмотрим эти методы.

**Плазменно-дуговой синтез.** В самом общем случае применения рассматриваемого метода для получения углеродных материалов используют дуговой разряд на постоянном токе между двумя графитовыми охлаждаемыми электродами. В качестве рабочего газа могут использоваться, как инертные газы (гелий, аргон), так и активные (метан, водород) при давлениях ниже атмосферного. Во время горения дугового разряда углерод испаряется с анода и осаждается на катоде, а также на стенках камеры. Уже в первых работах по синтезу углеродных нанотрубок [1, 2] было отмечено, что осажденный катодный материал содержит несколько видов углеродных материалов. В центральной части катода (температура достигает 2800 К) где растут углеродные нанотрубки, присутствуют также фуллерены и графитовые частицы, а также «тонкие графитовые листы» толщиной менее 10 нм. Наличие тех или иных углеродных форм в осажденном материале, и их количество определяется условиями эксперимента. Например, при замене гелия аргоном количество нанотрубок существенно не изменяется, тогда как выход фуллеренов сильно снижается, а в атмосфере  $\text{CH}_4$  образование фуллеренов не

происходит [1]. Дальнейшее развитие метода привело к определению оптимальных условий для синтеза тех или иных форм углерода в больших количествах.

**Химическое осаждение из газовой фазы (CVD - Chemical vapour deposition).** Данный метод имеет огромное количество модификаций, таких как плазменное асистирувание [3, 4], микроволновое- [5-7] или радиочастотное облучение [8, 9], дополнительный нагрев [6] и т.п. Основная идея метода состоит в смешивании в реакционной камере различных реагентов в газовой фазе, по крайней мере, один из которых является углеродосодержащим. В результате разложения выделяются атомы углерода, которые осаждаются на подложку.

В работе [10] исследовалось влияние состава газовой среды и скорости ее потока на размеры получаемых углеродных сфер. Источником углерода служили пары толуола которые разлагались при температуре 1370 К. Было показано, что используя подходящий газ носитель (Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) и выбирая соответствующие скорости потока можно получить однородные углеродные сферы диаметром от 60 нм до 1 мкм. Однако применение газа носителя не является необходимостью. В работе [11] углеродные сферы были получены разложением чистых паров стирола. Размер сфер контролировался величиной температуры разложения в диапазоне 1170-1370 К. Более того было замечено, что если в газовую среду при неизменных условиях добавить ферроцен то выход углеродных сфер резко сокращается, а вместо них наблюдается рост углеродных нанотрубок. Сходство условий образования углеродных нанотрубок, нанонитей и сфер при получении методом химического осаждения было продемонстрировано в работах [12-14].

**Лазерное испарение.** Принципы и механизмы метода лазерного испарения при получении углеродных наноматериалов близки к методу плазменно-дугового испарения, с тем лишь отличием, что энергия необходимая для испарения графита подводится лазерным облучением. Обычно процесс синтеза происходит в проточном кварцевом реакторе. После облучения лазером

графитовой мишени испарившиеся атомы увлекаются проточным газом-носителем и попадают в высокотемпературную зону, разогретую до 1370-1470 К где и происходит их осаждение. Как и в других методах при лазерном испарении рост нанотрубок может сопровождаться одновременным образованием фуллеренов [15], или углеродных нанолуковиц [16, 17]. Кроме этого, сопоставляя условия получения разных углеродных наноматериалов методом лазерного испарения [18-23] можно отметить, что они весьма близки.

Таким образом, не зависимо от конкретного метода, будь то плазменно-дуговой синтез, CVD, или лазерное испарение возможно получение одинаковых структурных форм углерода. Этот факт указывает на схожие термодинамические условия, которые необходимо создать для синтеза углеродных наноструктур. Более того, часто в одном эксперименте происходит одновременное образование различных структурных форм углерода, например, таких как нанотрубки, фуллерены, луковицы. Это в свою очередь указывает на то, что необходимые термодинамические условия их получения лишь незначительно отличаются.

Выделив общую особенность, которая присуща всем описанным методам, можно приблизиться к пониманию того, что же является важнейшим условием для формирования углеродных наноструктур. По-видимому, таким условием является близость к термодинамическому равновесию. Следует отметить, что углерод является крайне слаболетучим элементом, при температуре 2270 К равновесное давление его паров составляет  $10^{-5}$  мм рт. ст., для меди, например, такое равновесное давление имеет место при 1210 К, а для цинка при 480 К [24]. Этим фактом и объясняется применение таких высокотемпературных методов как дуговое и лазерное испарение, где приближение к равновесию достигается как за счет высоких температур, так и за счет взаимодействия ростовой поверхности с плазмой. Метод химического осаждения является более низкотемпературным, чем предыдущие два, и в нем, как правило, отсутствует взаимодействие с плазмой. Это значит, что должен существовать иной механизм приближения системы к термодинамическому равновесию.

Таким механизмом являются обратные химические реакции – плохо закрепленные атомы ростовой поверхности вступают в химические реакции с продуктами разложения и повторно образуют летучий углеродсодержащий компонент. Это приводит к уменьшению значения пересыщения.

## 1.2 Получение пористых структур металлов

### 1.2.1 Травление соединений с селективным удалением одного химического элемента

Рассматриваемый метод применяется для получения пористых структур металлов селективным удалением атомов одного элемента из сплошных слоев более сложных соединений: сплавов [25-31] или оксидов металлов [32].

В работе [25] пористые структуры меди были получены селективным удалением атомов алюминия из сплавов Al-Cu с содержанием меди 15, 20, 25, 30 и 35%. Для этого предварительно нанесенные сплошные слои сплавов помещались в водные растворы 10% NaOH и 10% HCl при комнатной температуре. В процессе такого травления образуется пористая однородная структура (рис. 1.1) состоящая из чистой меди и небольшого количества оксида меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Была установлена зависимость изменения среднего размера пор от начального состава сплава: с увеличением концентрации Cu размер пор уменьшается (при  $\text{Al}_{85}\text{Cu}_{15}$  – около 120 нм,  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{35}$  – около 45 нм). Таким образом, посредством контроля начального состава сплава можно управлять размером пор образующейся пористой меди.

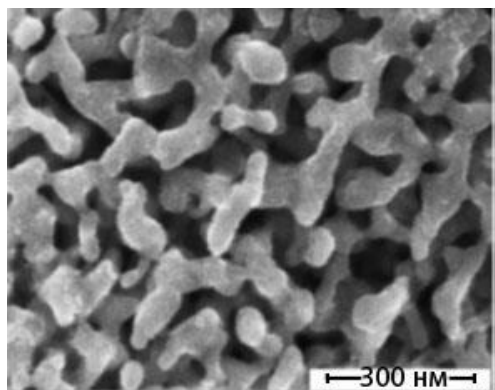


Рис. 1.1. Пористая медь, полученная из сплава Al-Cu химическим травлением [25]

Для травления сплошных структур помимо описанного химического процесса, используют также, электрохимический процесс травления. Так в работе [26] на предварительном этапе были получены нанокристаллические (размер зерен 10-20 нм) сплошные слои соединения  $62\text{Cu}-38\text{Zr}$  магнетронным распылением  $62\text{Cu}-38\text{Zr}$  мишени. Полученные образцы по данным рентгено- и электроннодифракционных исследований являются двухфазными:  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  и  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ . Травление производилось в обычной трехэлектродной электрохимической ячейке наполненной 10% водным раствором  $\text{HCl}$ . На начальном этапе, после селективного растворения атомов циркония поверхность сплава становится шероховатой. Образовавшаяся кривизна поверхности может стать движущей силой для поверхностной диффузии оставшихся атомов меди, в результате чего произойдет соединение их в островки и соответствующее образование углублений. Большое количество межзеренных границ в нанокристаллическом материале способствует проникновению электролита внутрь сплава. Последующий процесс травления приводит к образованию пористой структуры, которая состоит из вытянутых фрагментов неправильной формы соединенных между собой, с размерами порядка 500 нм.

Часто описываемый метод селективного травления используется для получения пористых благородных металлов, например, платины [27], золота [28-30]. В качестве вытравливаемых элементов используются «менее благородные» металлы: медь [27], серебро [29], цинк [30]. При этом морфология полученных структур близка к изображенной на рис. 1.1.

Вытравливаться могут не только металлы, но и атомы кислорода, например из оксида меди [32]. Пористые микрочастицы меди кубической формы были получены термическим осаждением из раствора. Раствор с заданным содержанием ацетата меди, гидроксида натрия, этиленгликоля, спирта и воды погружался в автоклав и выдерживался от 3-х до 48 часов в диапазоне температур  $393 \div 453$  К. Полученный осадок отделялся с помощью центрифугирования, промывался и высушивался.

На рис. 1.2 показано СЭМ изображение пористых микрочастиц меди кубической формы, размером  $3\div 6$  мкм. Видно, что на поверхности микрочастиц имеется большое количество пор. По данным рентгенодифракционных исследований образцов полученных при разном времени осаждения, на начальном этапе осаждения (3 ч) конденсаты состоят исключительно из кубического оксида меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). При осаждении в течение 6 часов на дифрактограммах проявляются пики принадлежащие кубической меди. Пики  $\text{Cu}_2\text{O}$  исчезают при осаждении в течение 10 ч и больше, что указывает на формирование чистой фазы Cu с кубической симметрией. Также установлено, что в кубических частицах из оксида меди (время осаждения 3 ч) полностью отсутствуют поры. Формирование небольшого количества пор наблюдается в двухфазных микрочастицах после 6 часов осаждения, в дальнейшем образуются высокопористые медные микрочастицы (10 ч и более).

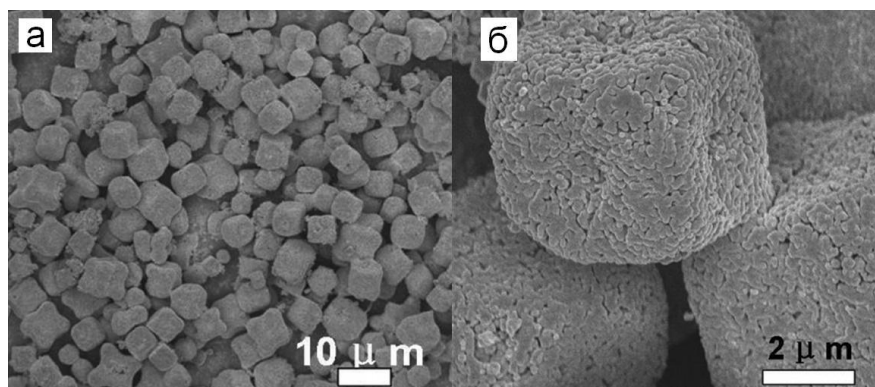


Рис. 1.2. Кубические микрочастицы пористой меди полученные травлением  $\text{Cu}_2\text{O}$  [32]

По представленным экспериментальным данным авторами был предложен двухэтапный механизм формирования пористых микрочастиц. На первом этапе ацетат меди и гидроксид натрия восстанавливаются ацетальдегидом до  $\text{Cu}_2\text{O}$ . В результате образуются наночастицы  $\text{Cu}_2\text{O}$ , которые выпадают в осадок, осаждаясь в кубические микрочастицы со сплошной не пористой поверхностью. На втором этапе, дальнейшее постепенное восстановление



молекулами ацетальдегида микрочастиц  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{Cu}$  приводит к формированию пористых кубических микрочастиц меди. Восстановление  $\text{Cu}_2\text{O}$  проходит послойно начиная с поверхности микрочастиц. Поэтому формирование медных микрочастиц проходит через промежуточный этап, когда частица состоит из пористой медной оболочки и ядра из оксида меди. Данный факт подтверждается рентгенодифракционными исследованиями и энергодисперсионным анализом.

Таким образом, метод травления соединений с селективным удалением одного химического элемента позволяет получать пористые соединения с контролируемым размером пор. Контроль пористости образцов может осуществляться путем изменения соотношения количества элементов в начальном соединении [25] или температурой процесса травления [33]. По-видимому, пористость возникает путем диффузионного переноса вещества, чему способствует кривизна поверхности, возникающая на начальных этапах процесса травления.

### **1.2.2 Использование шаблонов**

Синтез пористых структур при помощи шаблонов получил широкое распространение. В общем случае данный метод включает в себя следующие стадии: выбор подходящего шаблона с желаемой структурой пор, заполнение пустых пространств шаблона исходным материалом, и наконец, получение пористого материала путем удаления шаблона.

Подходящие шаблоны для получения пористых материалов часто изготавливаются на основе плотноупакованных коллоидных кристаллов. При изготовлении таких структур используются полимерные или кварцевые нано-, микрометровые сферические частицы. Наиболее простым способом получения коллоидного кристалла является осаждение частиц под действием гравитации из коллоидного раствора. Для ускорения процесса осаждения, а также для улучшения качества шаблона, используют различные усовершенствованные методы [34].

Ключевой вопрос при синтезе пористых металлов состоит в том, как равномерно и плотно заполнить пустоты. Одним из методов решения поставленной задачи является электрохимическое осаждение [35,36], которое проводят в обычной трехэлектродной ячейке, где рабочим электродом выступает электропроводящая подложка с шаблоном, а вспомогательным – электрод из осаждаемого металла. Ионы металлов проникают в пустоты шаблона и осаждаются на его поверхностях. Так в работе [37] пористый никель был получен электроосаждением никеля из вспомогательного электрода на шаблон из полистироловых частичек в растворе  $\text{NiCl}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Источником осаждаемых ионов может выступать не только вспомогательный электрод но и электролит, в таком случае противозлектрод изготавливается из платины [38]. Однако метод электрохимического осаждения не подходит для заполнения диэлектрических шаблонов, а также для шаблонов с извилистыми порами проникновение вглубь которых ионов металлов существенно затрудняется, что приводит к неравномерному заполнению. Первая проблема легко решается методами химического осаждения [39], в которых электропроводность подложки не имеет решающего значения.

Типичная пористая структура, получаемая после удаления шаблона состоящего из сферических частиц показана на рис. 1.3. Обычно шаблоны удаляются погружением образцов в подходящие растворители. Так для удаления диоксид кремниевых частиц используют раствор плавиковой кислоты, полимерные частицы могут быть удалены трихлорметаном. Отжиг или пиролиз, также являются подходящими методами, однако высокие температуры процесса могут привести к усадке пор.

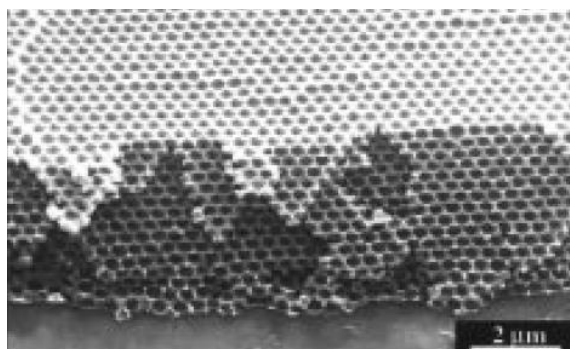


Рис. 1.3. Пористая структура никеля, полученная из коллоидного шаблона.

Кроме описанных методов заполнения шаблонов, существует еще один, называемый методом соосаждения. Который является перспективным с той точки зрения, что уменьшает количество технологических этапов при синтезе пористых структур, а также позволяет получить структуру, состоящую из пор разного размера (рис. 1.4).

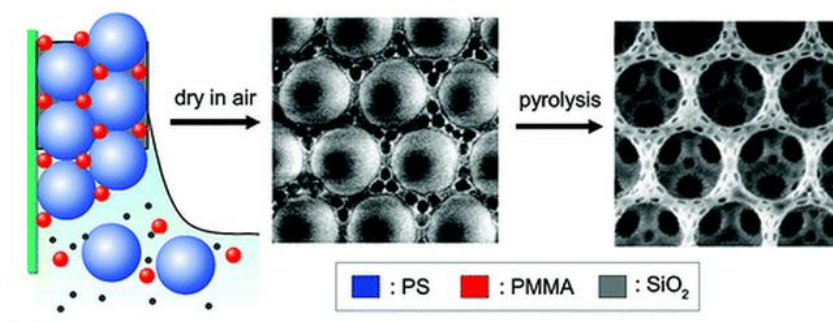


Рис. 1.4. Процесс формирования пористой структуры SiO<sub>2</sub> методом соосаждения нескольких частиц [40]

В данном методе заполнение пустот шаблона происходит одновременно с его формированием. Для этого осаждают несколько видов частиц отличающихся химическим составом и размером. После получения структуры вытравливают один вид частиц в результате чего образуется пористая структура. Так в работе [40] при осаждении использовались 3 вида частиц: полистирола (465 нм), метилметакрилата (84 нм) и двуокиси кремния (6 нм). После удаления органических частиц была получена пористая структура двуокиси кремния содержащая макро- и мезопоры.

### 1.2.3 Самосборка пористых систем

Рассмотренные выше методы получения пористых структур, которые являются наиболее широко используемыми, включают в себя несколько промежуточных этапов, что усложняет процесс синтеза. Существуют также различные одноэтапные методы получения пористых структур, среди которых можно выделить метод самосборки пористых систем в процессе

околоравновесной конденсации. Данный метод выгодно отличается тем, что в нем отсутствуют промежуточные этапы, а морфологией конденсата и размерами пор можно эффективно управлять путем изменения технологических параметров во время осаждения.

В работе [41] была получена пористая структура меди на сколах КС1, состоящая из множества соединенных между собой медных кластеров. Эта структура получена магнетронным распылением на постоянном токе при повышенных давлениях рабочего газа, пониженных мощностях разряда и разогретой подложке. Морфология конденсата определялась процессами, проходящими на начальных этапах роста. Так на подложках из КС1 (в отличие от стеклянных) создаются условия для прохождения процесса созревания по Оствальду, а именно образуется необходимая плотность островков, которые вырастают на анионных вакансиях Cl (рис 1.5 а). Дальнейший рост островков приводит к усреднению их размеров и увеличению (рис 1.5 б) до тех пор, пока некоторые из островков не соприкоснутся (рис 1.5 в). После этого потоки конденсируемого вещества переориентируются на места соприкосновения, так как они являются энергетически выгодными для закрепления атомов в силу отрицательной кривизны поверхности. Таким образом, последующий рост кластеров будет происходить преимущественно в местах соприкосновения уже сформированных кластеров, что в конечном итоге приведет к формированию пористой структуры.

Описанная пористая структура меди, по сути, формируется за счет эффекта Гиббса-Томсона. Как будет показано ниже, существуют и другие эффекты селективного роста, за счет которых может произойти самосборка пористой структуры. Следует отметить, что такие селективные процессы возможны только при прохождении процесса конденсации в околоравновесных условиях. Поскольку при существенном отклонении от равновесия потоки осаждаемого вещества будут настолько большими, что переориентация части потока, например, в область сросшихся кластеров существенно не повлияет на общий поток, и о селективности процесса не может быть и речи.

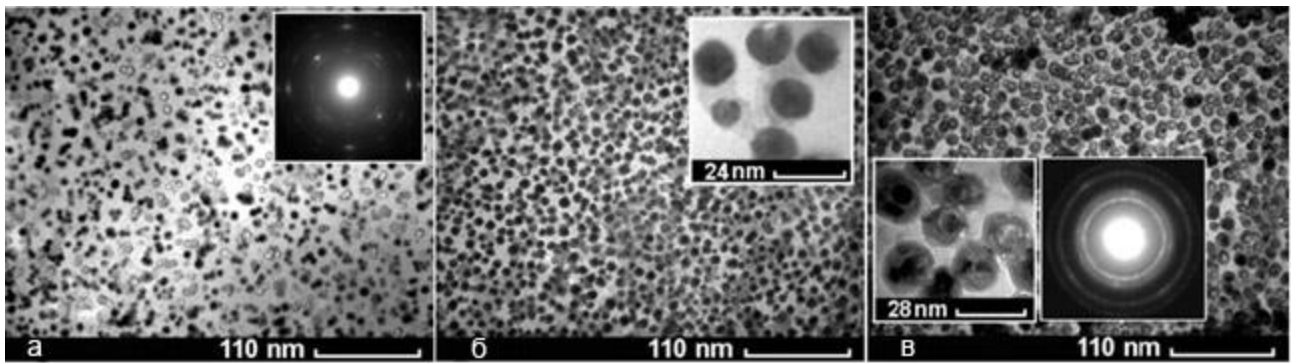


Рис. 1.5. Наносистемы меди, сформированные на сколах (001) КСl при  $P_w=24$  Вт,  $P_{Ar}=10$  Па,  $T_c=653$  К и различном времени осаждения (а-8 мин.; б-12 мин.; в-20 мин.) [41]

Поскольку селективные процессы реализуются при близости системы к термодинамическому равновесию, то для получения пористых структур целесообразным будет использование устройства, для которого прохождение процесса конденсации в подобных условиях является его неотъемлемой характеристикой. Такое устройство, названное накопительная система плазма-конденсат (НСПК) было создано на основе магнетронного распылителя и полого катода [42]. Особенностью работы НСПК является самоорганизация стационарных околоравновесных условий конденсации. С помощью НСПК до настоящего времени были получены различные пористые системы некоторых металлов.

При осаждении в НСПК в условиях, когда к ростовой поверхности подведено отрицательное смещение происходит формирование пористых структур Cr, Al и Cu [43-45] под действием полевой селективности. Эффект полевой селективности проявляется по причине того, что выступающие части ростовой поверхности имеют более высокое значение напряженности электрического поля, куда и стремится сконденсироваться ионизированное вещество. В результате формируются структуры, которые состоят из слабо соединенных между собой вытянутых фрагментов. Между вытянутыми фрагментами хорошо просматриваются поры размером 0,2-1 мкм.

Кроме полевой селективности и селективности вызванной эффектом Гиббса-Томсона существует еще один вид селективности, который можно назвать структурной. Данный эффект проявляется по той причине, что величина химической связи атомов в кристаллах различна в разных кристаллографических направлениях и зависит от количества ближайших соседей, главным образом первого и второго порядков. В свою очередь, особенностью процесса осаждения проходящего вблизи термодинамического равновесия является реализация максимально прочных химических связей. Поэтому, в таких условиях вероятность закрепления атомов на кристаллографических плоскостях с максимальными энергиями связей будет повышенной, что приводит и к увеличению скорости роста структурных фрагментов конденсата в определенных направлениях. Конечным результатом такого селективного роста и неполного срастания структурных фрагментов является формирование пористых структур [46, 47].

### **1.3 Получение наноструктур цинка**

Наиболее важной в формировании трехмерных микро- и наноструктур металлов является возможность контролировать размер структурных частей и морфологию конденсатов. Для решения этой задачи требуется выяснить экспериментальным путем, как изменение технологических параметров при осаждении влияет на морфологию конденсатов.

#### **1.3.1 Термическое испарение**

Для получения структур цинка часто используется метод термического испарения [48-55]. Причем наиболее распространены методы газотранспортного термического испарения [49-55], в которых испарившееся вещество переносится в зону осаждения направленным потоком газа-носителя. Такая модификация классического метода позволяет более гибко управлять значением пересыщения конденсируемого вещества в области подложки

посредством изменения скорости протекания газа-носителя и/или вводом дополнительных реакционных газов.

В качестве прекурсоров для осаждения может быть использован как чистый цинк [48,49,52] так и цинксодержащие продукты (например, смеси ZnO и B, ZnO и C), которые после испарения в процессе химических реакций выделяют чистый цинк [50, 51, 53].

В работе [51] было проведено исследование роста цинковых структур в зависимости от скорости потока газа-носителя – чистого N<sub>2</sub>. Выяснилось, что при максимальном потоке формируются наиболее тонкие нанонити с примерно одинаковым диаметром около 50 нм. При уменьшении потока N<sub>2</sub> разброс по толщине нанонитей увеличивается, начинают появляться более толстые нити до 100 нм в диаметре. Наиболее толстые нанонити (100-150 нм) растут при наименьшем потоке азота.

Если вместо оксид алюминиевой подложки использовать стальную, при тех же условиях будут формироваться исключительно микрочастицы диаметром 5-10 мкм с кристаллической огранкой.

Морфологическое разнообразие полученных цинковых структур указывает на различные механизмы их формирования. Авторы работы предполагают, что влияние скорости потока азота на морфологию образцов происходит посредством влияния этой скорости на значение пересыщения паров цинка в области осаждения. Когда поток азота больше, пересыщение паров цинка меньше, что приводит к формированию более тонких нитей. Влияние подложки на морфологию конденсатов можно объяснить тем, что оксид алюминия имеет значительно более низкую теплопроводность, чем сталь. Поэтому скорость осаждения паров цинка на стальную подложку будет значительно выше, что приведет к более высокой скорости роста кристаллов, и наконец, к формированию микрочастиц.

Переход от роста цинковых нанонитей к росту микрочастиц наблюдается и в работе [49]. Хотя здесь изменение условий конденсации происходит не за счет изменения скорости газа-носителя как в работе [51], а за счет изменения

температуры подложки и состава газовой смеси. Так в чистый  $N_2$  добавляли аммиак с небольшим количеством воды в соотношении  $H_2O:NH_3 = 1:20$ . При неизменном потоке смеси газов  $20 \text{ см}^3/\text{мин}$ . исследовали морфологию конденсатов в зависимости от температуры подложки. При температуре 523 К осаждаются ультратонкие нанонити диаметром 3-8 нм и длиной до нескольких десятков нанометров. При снижении температуры осаждения до 423 К среди ультратонких нанонитей можно наблюдать большое количество значительно более толстых (50-70 нм) и сильнее скрученных нитей. При понижении температуры до 373 К растут еще более толстые (90-100 нм в диаметре) нанонити, которые, в скрученном и запутанном состоянии формируют сетчатую структуру.

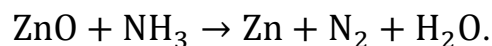
Важно отметить, что изменение морфологии конденсатов цинка в данном случае [49] носит такой же характер, что и в работе [51], и также может быть объяснено с позиции различных значений пересыщений паров цинка в области подложки. Так при больших температурах подложки пересыщение паров над ее поверхностью будет принимать меньшие значения, чем при низких температурах.

Использование чистого  $N_2$  в качестве газа носителя приводит к формированию на алюминиевой подложке ограниченных цинковых микрочастичек в узком диапазоне размеров 3-5 мкм. Рост нитевидных структур, в данном случае не наблюдался. По мнению авторов [49] молекулы  $NH_3$  и  $H_2O$  охотнее адсорбируются на внешних стенках нанонитей чем на их концах, что ограничивает радиальный рост и способствует аксиальному росту цинковых нанонитей. В присутствии чистого азота ограничения роста не происходит, что приводит к формированию микрочастиц цинка. При этом в работе не приводится никаких доказательств вышеизложенного предположения. Поэтому можно предложить и другой механизм, который дополняет предложенный авторами, когда молекулы  $NH_3$  и  $H_2O$  участвуют в химических реакциях с атомами цинка, что приводит к изменению значения пересыщения над ростовой поверхностью.



Если заменить аммиак чистой водой происходит рост цинковых нанотрубок с открытыми концами, диаметром 5-8 нм (внутренний диаметр около 1-2 нм), и длиной от сотен нанометров до нескольких микрометров. Внутренняя и внешняя поверхности нанотрубок имеют неровности, а внутренние каналы трубок часто оказываются заросшими перегородками. В работе выдвигается гипотеза образования цинковых нанотрубок, которая отталкивается от того, что молекулы воды гораздо легче формируют кластеры с водородными связями, чем молекулы аммиака. Такие водные кластеры могут выступать как ядра для роста цинковой оболочки. Возможно, что из-за «мягкой» и динамичной природы водных кластеров формируется наблюдаемое несовершенство поверхностей цинковых нанотрубок.

Образование цинковых нанотрубок наблюдалось и в работе [53]. В качестве прекурсора для выделения атомов цинка были использованы порошок ZnO, который испарялся при температуре 1333 К в потоке аргона насыщенного чистым NH<sub>3</sub>. В ходе последующей химической реакции происходит выделение не только атомов цинка, но также и молекул воды:



Как было показано, переход от одних нитевидных форм конденсата к другим нитевидным, а также, к шарообразным формам происходит при изменении таких технологических параметров, как скорость протекания газа носителя, температура и тип подложки, а также состав газовой смеси. Кроме того при размещении подложки на разном расстоянии относительно испарителя, также можно наблюдать переход от нитевидных наноструктур к ограненным микрочастицам [54]. При этом при меньших расстояниях растут нанонити, а при больших микрочастицы.

Из рассмотренных ранее работ следует, что при повышении значения пересыщения паров цинка, морфология конденсатов изменяется сначала от тонких и однородных по диаметрам нанонитей к более толстым и разнородным,

а затем и к ограненным микрочастицам. Ряд работ посвящен росту цинковых ограненных микрочастиц различной формы [48, 52, 55]. Массив ограненных микрочастиц шаровидной формы был получен при термическом испарении порошка цинка, который переносился к подложке потоком чистого  $\text{NH}_3$  [52]. РЭМ изображение (рис. 1.6 а) поверхности конденсата показывает, что шаровидные частицы цинка имеют слоистую структуру, множество граней, и плоские гексагональные поверхности на обоих полюсах.

По данным рентгено-дифракционных исследований полученный продукт имеет преимущественную ориентацию роста в направлении  $[001]$ . Так как наиболее интенсивный пик в спектре отвечает плоскости  $(002)$ , в отличие от стандартного спектра цинка, где максимум интенсивности приходится на плоскость  $(101)$ . Следует отметить, что все рассмотренные ранее нанонити цинка, также состоят из  $(002)$  плоскостей, которые расположены перпендикулярно направлению роста нитей  $[001]$ , что подтверждается исследованиями с помощью высокоразрешающей просвечивающей микроскопии.

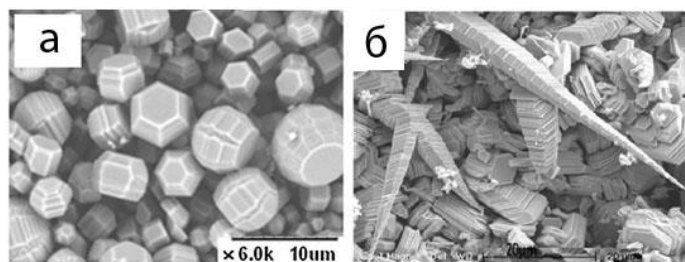


Рис. 1.6. (а) Микрочастицы цинка полученные методом термического газотранспортного испарения [52], (б) Конденсаты цинка полученные термическим испарением [48]

Образование слоистых структур цинка (рис. 1.6 б) наблюдалось и авторами работы [48] при классическом термическом испарении без использования газ-носителя. Хотя среди полученных частиц отсутствуют шаровидные, одинаковая слоистость структуры все же указывает на очень похожие механизмы роста

микропирамид (рис. 1.6 б) и шаровидных микрочастиц (рис. 1.6 а). В условиях роста микропирамид имеет место непрекращающиеся наращивание новых слоев цинка до минимально возможного их размера, тогда как при формировании микрочастиц на определенном этапе рост новых слоев прекращается. Совместный анализ структур из двух обсуждаемых работ [48,52] помог бы уточнить и расширить модель формирования микрочастиц, предложенную в [52].

Как следует из работы [55], выполненной тем же научным коллективом, что и работа [52], при повышении температуры испарителя от 1023 К до 1073 К, и при прочих равных условиях среди описанных шаровидных микрочастиц наблюдается формирование полых шестиугольных микропризм (рис. 1.7).

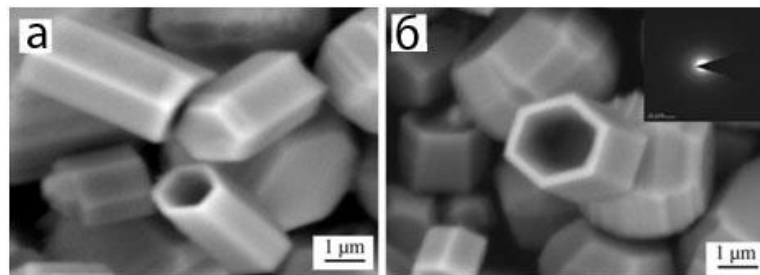


Рис. 1.7. СЭМ изображения цинковых микропризм с разных участков поверхности образца [55]

Согласно ПЭМ исследованиям внутренние отверстия микропризм не сквозные, и в длину составляют примерно половину длины призмы. В работе [55] предложен следующий механизм роста. После формирования шестиугольных двумерных нанопластин на поверхности подложки, некоторое время продолжается рост этих пластин в направлении  $[0001]$ . На определенном этапе роста атомы цинка начинают конденсироваться лишь на углах призмы, что приводит к росту кристаллов на шести боковых гранях в направлении  $[0001]$ . Таким образом, в центре призмы остается пустое пространство, в которое не происходит осаждение при дальнейшей конденсации.

### 1.3.2 Электрохимическое осаждение

В отличие от термического испарения, которое требует относительно высоких температур для получения микро- и наноструктур, электроосаждение обычно проводится при существенно более низких температурах, от комнатной температуры [56] до 383 К [57], что делает данную технологию привлекательной для осаждения на полимерах, пластике и биологических структурах. В работе [58] впервые проведено осаждение цинковых нанонитей при температуре 273 К.

Электроосаждение на постоянном токе было осуществлено в обычной трехэлектродной стеклянной ячейке помещенной в термостат с температурой 273 К. В качестве подложек (катодов, или рабочих электродов) использовали стеклянные пластины, покрытые ITO, а также электроды  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$  покрытые полиэтилентерефталатом (PET). Противозлектродом служила платиновая спираль, а электродом сравнения — насыщенный хлорсеребряный электрод  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Потенциал осаждения был -1,4 или -1,5 В относительно электрода сравнения в водном растворе  $0.1 \text{ M Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Полученные нанонити диаметром 20-200 нм находятся в спутанном состоянии, формируя волокнистые шаровые скопления. Эти нанонити имеют не только змеевидную форму, но и резко изгибаются под различными углами, разветвления. Пока происхождение таких разветвлений остается неясным, предполагается, что они могут быть связаны с образованием дефектов. По данным высокоразрешающей просвечивающей микроскопии на поверхности Zn нанонитей образуется тонкий слой (4-5 нм) гексагонального ZnO.

Если процесс осаждения проводился при комнатной температуре, то формировались пористые структуры. При снижении потенциала осаждения до -1,0÷-1,3 В формирование нанонитей также не наблюдалось. Увеличение концентрации электролита позволяет получить структуру, представляющую собой смесь нанонитей и субмикронных зерен (0,5 мкм). Таким образом, как и при термическом испарении, при электроосаждении с повышением пересыщения происходит аналогичное изменение морфологии конденсатов.

### 1.3.3 Магнетронное распыление

При получении наноструктур методом магнетронного распыления в качестве мишени используют чистый цинк и аргон в качестве рабочего газа. Среди параметров осаждения, которые влияют на морфологию конденсатов при магнетронном распылении можно выделить следующие: мощность разряда, температуру подложки, давление рабочего газа. В работе [59] было проведено исследование влияния технологических параметров магнетронной распылительной системы на морфологию конденсатов цинка. Мощность разряда переменной частоты составляла 50 Вт и 150 Вт, а температура подложки – комнатная и 373 К, давление аргона – 0,67 Па.

При комнатной температуре независимо от подводимой мощности были получены почти сплошные пленки, с выступающими ограниченными гексагональными зернами на поверхности. Когда температура подложки была увеличена до 373 К, а мощность разряда составляла 150 Вт, формировались структуры промежуточные между зернистой пленкой и нанонитями. При понижении мощности до 50 Вт происходило формирование цинковых нанонитей.

Сплошные структуры цинка, состоящие из ограниченных зерен, выступающих над поверхностью были также получены другими авторами при высоких мощностях разряда и при комнатной температуре подложки, как магнетронным распылением на постоянном токе [60], так и на переменном токе [61].

Образование высокопористых структур состоящих из продолговатых соединенных наночастичек происходило при мощности разряда магнетронного распылителя 100 Вт и комнатной температуре подложки [62]. При этом изменение давления рабочего газа - аргона от 0,36 Па до 2,67 Па не привело к существенному изменению морфологии конденсата. Установлено, что на начальном этапе осаждения формируется сплошная шероховатая структура, которая при дальнейшем наращивании переходит в пористую. Снижение мощности разряда до 20 Вт при давлении аргона 0,67 Па приводит к

образованию структуры состоящей из плотного скопления наноразмерных (20÷50 нм) шаровидных цинковых частиц. При снижении давления до 0,27 Па происходит рост сплошной пленки. Постепенное уменьшение пористости конденсатов цинка наблюдали при увеличении мощности разряда и в работе [63]. Дальнейшее повышение мощности до 180 Вт привело к образованию шестиугольных цинковых дисков размером порядка 1 мкм.

#### **1.3.4 Другие методы получения структур Zn**

Существуют методы, которые не получили распространения для получения структур цинка, хотя полученные этими методами результаты заслуживают внимания.

Плазменно-дуговое осаждение [64] проводилось в установке на постоянном токе с вольфрамовым катодом высокой чистоты и анодом изготовленным из спрессованного порошка гексагонального оксида цинка и графита в соотношении 1:1. В камеру напускался аргон до давления 10 кПа. После зажигания дуги ток устанавливался на уровне 100 А, напряжение – 20 В. Спустя 5 мин. источник питания выключался и в течении 6 ч образцы оставались в атмосфере аргона. Образец А был собран в небольшом количестве из средней части вольфрамового провода. Образец Б в большом количестве собран с водоохлаждаемых стенок камеры. Нити обоих образцов имеют похожую изогнутую геометрию, что характерно для нитей выращенных без катализаторов [49,51,58,59]. При выращивании по механизму пар-жидкость-кристалл, где в качестве катализатора выступают расплавленные капельки металла (например золота), получают цинковые нити без изгибов [49]. Толщина нитей образца Б значительно меньше толщины нитей А. Что может быть объяснено различным парциальным давлением паров цинка в реакционной камере. Образец А находился рядом с зоной горения дуги где парциальное давление паров цинка было большим, чем у образца Б, который находился вдали от разряда и претерпел быстрый процесс тушения. Диаметр

нанонитей увеличивается при более высоких парциальных давлениях атомов цинка, что согласуется с обсуждаемыми ранее данными.

Метод, использованный в работе [65] позволяет достаточно просто термическим испарением получать очень тонкие нанонити цинка. В качестве шаблонов для приготовления цинковых нанокомпозитов были выбраны три пористых материала: силикагель (размер пор порядка 15 нм), пористый оксид алюминия  $Al_2O_3$  (поры около 9 нм), коммерческое пористое стекло Vycor glass (поры 4 нм). Поры были пропитаны цинком используя парофазный механизм осаждения. Таким образом, были получены следующие композиты: 15 нм Zn/SiO<sub>2</sub>, 9 нм Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 4 нм Zn/Vycor.

### Выводы к разделу 1

1. Основываясь на том, что вне зависимости от разновидности технологии можно получить примерно одинаковые структурные формы углерода, можно сделать предположение о том, что основой всех технологий, необходимых для получения наноструктур углерода, являются неизменные во времени малые пересыщения осаждаемых паров.

2. Наиболее распространенные технологии формирования пористых структур металлов представляют собой достаточно сложные многоступенчатые процессы. При этом до настоящего времени самосборка пористых систем металлов при конденсации в окрестности термодинамического равновесия представляет собой принципиально новый технологический подход, требующий дальнейшего всестороннего изучения.

3. На данный момент получено значительное количество разнообразных структур цинка: различные нанонити, шаровидные микро- и наночастицы, микродиски, микропирамиды, полые микропризмы. Независимо от метода получения конденсатов цинка, прослеживается тот факт, что при возрастании значения пересыщения паров цинка, морфология конденсатов изменяется от тонких нанонитей к более толстым, а затем и к ограненным микрочастицам.

## РАЗДЕЛ 2

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

#### 2.1 Вакуумные условия получения конденсатов

Получение конденсатов углерода, меди и цинка проводилось в вакуумной системе ВС-350, которая укомплектована вакуумной камерой с диффузионной системой откачки. В вакуумной камере располагаются три водоохлаждаемых магнетронных распылителя на постоянном токе. Два распылителя использовались для распыления чистого титана, а один для распыления исследуемого вещества. Распыляемые мишени представляли собой круглые диски. С целью предотвращения попадания паров титана в область подложки, соответствующие магнетронные распылители разделены специальной перегородкой. Под распылителем исследуемого вещества располагался нагреваемый при помощи галогенных ламп подложкодержатель. Максимальная температура нагрева которого составляет 970 К. Температура подложки измерялась термопарой с точностью в 1 К. В качестве подложек использовалось лабораторное стекло, которое предварительно очищалось этиловым спиртом, а после помещения в вакуумную камеру длительное время отжигалось в атмосфере сверхчистого аргона при температуре 773 К с целью удаления каких либо органических загрязнений.

Поскольку наличие даже незначительных примесей химически активных газов в инертной среде вакуумной камеры может нарушать процесс селективной конденсации, особое внимание уделялось достижению высокой чистоты рабочего газа аргона во время осаждения. Для достижения глубокой очистки аргона использовалось распыление титана двумя магнетронными распылителями. Известно, что титан обладает выраженными геттерными свойствами [24]. То есть, при распылении и дальнейшем осаждении атомов титана происходит связывание химически активных газов. Необходимая



чистота аргона была достигнута при последовательном выполнении таких операций:

1. На первом этапе рабочая камера прокачивалась диффузионным наносом в течении 10-15 часов с одновременным прогревом стенок камеры при помощи разогретого нагревателя внутри камеры. Во время процесса прокачки для усиления прогрева камеры перекрывалась система водяного охлаждения. Эти действия позволяли получить предварительный вакуум порядка  $5 \cdot 10^{-3}$  Па.

2. После получения предварительного вакуума производился напуск аргона в рабочую камеру до давления 1 Па и включались распылители титана. Для напуска использовалась система СНА-2. Сразу после начала работы распылителей давление в камере начинает понижаться, что свидетельствует о поглощении титаном, который осаждается на стенки камеры, химически активных газов. Помимо связывания химически активных газов титан также поглощает и атомы аргона, однако скорость связывания атомов аргона титаном на два порядка ниже, чем химически активных газов [66]. Через некоторое время давление в камере снижается насколько, что гаснет газовый разряд магнетронных распылителей. После этого производился повторный напуск аргона до давления, при котором загорался газовый разряд. Таким образом, последовательными напусками аргона небольшими порциями и их последующей очисткой рабочая камера заполнялась чистой рабочей средой до необходимого давления. Интересно отметить, что степень очистки аргона можно контролировать визуально по цвету газового разряда. Так, сразу после напуска аргона разряд имеет красный цвет, который в процессе очистки меняется на белый, а затем, и на сине-зеленое свечение чистого аргона.

Процесс очистки рабочего газа продолжался в течение  $26 \div 30$  часов и не прекращался при нанесении конденсатов углерода, меди и цинка. На заключительном этапе очистки суммарное парциальное давление химически активных газов составляло  $\sim 8 \cdot 10^{-8} \div 10^{-7}$  Па, а давление аргона варьировалось от 2 до 14 Па. По причине малого содержания химически активных газов

минимизировалась вероятность образования примесных фаз при осаждении предельно слабых паровых потоков вещества при малых пересыщениях.

Для контроля состава остаточных газов рабочая камера снабжена масс-спектрометром MX7304A, абсолютная чувствительность которого составляет  $\sim 10^{-12}$  Па. Измерения состава и парциального давления остаточных газов в зависимости от времени осаждения титана производились по методике, изложенной в [66]. В цитируемой работе были исследованы при помощи масс-спектрометра MX7304A особенности изменения химического состава газовой среды в рабочей камере в зависимости от времени распыления титана. По причине того, что процесс магнетронного распыления проходит при повышенных давлениях рабочего газа (более 1 Па), малая длина свободного пробега молекул газа не позволяет напрямую произвести измерения концентраций. Поэтому во время непосредственного измерения необходимо снизить давление с сохранением спектра исследуемых газов. Для этого к рабочей камере кратковременно подключался диффузионный насос и после установления стабильного давления выполнялись измерения.

По результатам измерений было установлено, что на начальном этапе работы распылителей титана происходит быстрое снижение концентрации химически активных газов [66]. Так, за первые 10 часов очистки аргона парциальное давление химически активных газов снижается примерно на три порядка, тогда как за последующие 10 часов чуть более чем на один порядок. Из приведенных исследований и было установлено, что оптимальное время очистки аргона при распылении титана составляет около 30 часов, т. к. дальнейшая очистка практически не влияет на химический состав рабочего газа.

Как следует из проведенных исследований, достаточно быстро титановой пленкой поглощается кислород, а также атомарные водород и азот. При этом основу остаточных газов составляли углеводороды и их производные, например  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и т.п..

## 2.2 Условия близости системы к термодинамическому равновесию

Общеизвестно, что процесс конденсации возможен при положительном значении разности химических потенциалов ( $\Delta\mu > 0$ ) частиц, находящихся в парообразном и сконденсированном состояниях. Очевидно, что стационарная конденсация вблизи термодинамического равновесия характеризуется неизменными во времени достаточно малыми и усредненными по всей ростовой поверхности значениями  $\Delta\mu$ .

Процессы зарождения новой фазы на поверхности подложки при малых отклонениях от равновесия минимизируют флуктуационное объединение адатомов в кластеры. Другими словами малые значения  $\Delta\mu$  создают предпосылки для формирования структуры конденсатов посредством встраивания отдельных атомов в ростовую поверхность. При этом начальный этап формирования новой фазы объясняется кинетической теорией барьерной нуклеации [67-73].

Для системы плазма-конденсат при малом отклонении от равновесия  $\Delta\mu$  в первом приближении определяется соотношением [74]:

$$\Delta\mu = (\Omega_s - \Omega_c)(P - P_0) - (S_s - S_c)(T_r - T), \quad (2.1)$$

где  $\Omega_s$  и  $\Omega_c$  – соответственно удельные объемы, приходящиеся на одну частицу в паре и конденсате;

$S_s$  и  $S_c$  – энтропии частиц в паре и конденсате;

$\Delta P = (P - P_0)$  – отклонение давления осаждаемых паров  $P$  от равновесных значений  $P_0$ ;

$\Delta T = (T_r - T)$  – отклонение температуры плазмы  $T_r$  от равновесного значения температуры  $T$ , которая соответствует температуре ростовой поверхности.

Значение равновесного давления паров можно определить на основании соотношения [75]:

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

где  $E_d$  – энергия десорбции адатомов;

$A(T) = \exp(\alpha + \beta T + \gamma/T)$  – температурно-зависимый коэффициент;

$\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  – характеризующие вещество постоянные [75].

Из соотношения (2.1) следует важный вывод о том, что по мере увеличения температуры плазмы  $T_r$  происходит снижение  $\Delta\mu$ , т.е. система *плазма-конденсат* приближается к равновесию. В большинстве случаев мы будем конденсировать вещество при повышенных давлениях. В этой связи необходимо отметить, что система *плазма-конденсат* выгодно отличается от системы *пар-конденсат*. Так диффузионное перемещение распыленных атомов в области плазмы определяет их термализацию и соответствующую энергию в несколько эВ [44, 76]. Тем самым снижается вероятность термической аккомодации адатомов на ростовой поверхности [77,78]. При этом в системе *плазма-конденсат* возможна передача энергии адатомам от действующих на них частиц плазмы. В силу перечисленных двух причин в системе *плазма-конденсат* по сравнению с системой *пар-конденсат* повышается вероятность повторного реиспарения адатомов или снижается  $\Delta\mu$ . Как указывалось ранее в работе [46, 42] учесть влияние этих двух факторов можно снижением численного значения энергии десорбции  $E_d$  до эффективного значения  $E_{dr}$ , т.е.

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

где  $\langle \Delta E \rangle$  – усредненное по всей ростовой поверхности снижение энергии десорбции.

Параллельно с перечисленными выше процессами под действием плазмы происходит разогрев ростовой поверхности до температуры  $T$ , что также приближает систему к равновесию. Следовательно, «израсходуя» избыточную

энергию плазмы на замену в соотношении (2.2)  $E_d$  на  $E_{dr}$ , а также на использование в соотношениях (2.1) и (2.2) температуры ростовой поверхности  $T_r$ , значение которой определяется воздействием плазмы, можно говорить о том, что разность  $(T_r - T) = 0$ . Тогда после подстановки (2.2) и (2.3) в (2.1) можно получить соотношение:

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

Приравнивая правые части соотношений (2.1) и (2.4) можно легко получить выражение для среднего уменьшения энергии десорбции в виде:

$$\langle\Delta E\rangle = k_b T \ln \left( 1 + \frac{(S_s - S_c)(T_r - T)}{A(T)(\Omega_s - \Omega_c)} \exp\left(\frac{E_d}{k_b T}\right) \right). \quad (2.5)$$

Как и следовало ожидать согласно (2.5), при увеличении температуры плазмы  $T_r$  значение  $\langle\Delta E\rangle$  возрастает. Условно говоря, воздействие плазмы на поверхность роста повышает летучесть вещества, что стимулирует приближение системы к равновесию.

Исходя из представленной выше возможности использовать равенство  $(T_r - T) = 0$ , соотношение (2.1) можно записать в упрощенном виде [75]:

$$\Delta\mu \cong k_b T (\Delta P / P_0) = k_b T \xi, \quad (2.6)$$

где  $\xi = (\Delta P / P_0)$  – относительное пересыщение, определяющее степень приближения системы к термодинамическому равновесию, которое можно выразить в виде:

$$\xi = \frac{n_a - n_e}{n_e}, \quad (2.7)$$

где  $n$  и  $n_e$  – текущая и равновесная концентрации атомов вещества непосредственно над поверхностью роста.

Соотношение (2.7) в дальнейшем будет выступать в качестве критерия близости системы к термодинамическому равновесию.

Необходимо также отметить, что при повышенных давлениях рабочего газа энергия распыленных атомов и других частиц плазмы усредняется [44, 76, 42]. Это приводит к снижению дисперсии  $\sigma_\tau^2$ , которое в свою очередь определяет более высокую стационарность процесса конденсации.

### 2.3 Физические процессы при повышенных давлениях рабочего газа

В настоящей работе для получения конденсатов используется планарный магнетронный распылитель и построенная на его основе накопительная система плазма-конденсат. При этом самосборка 3D-структур происходит при повышенных давлениях рабочего газа. В этой связи важным является рассмотрение физических явлений, которые происходят в прикатодной области разряда во время распыления, а также при дальнейшем взаимодействии распыленных атомов с рабочим газом.

Мишень магнетронного распылителя распыляется в результате взаимодействия ее поверхности с высокоэнергетическими ионами рабочего газа. Скрещенные электрические и магнитные поля стабилизируют разряд магнетронного распылителя и удерживают плазму в некоторой кольцевой области. При этом локализация плазмы у поверхности мишени происходит за счет поперечного магнитного поля. Из локализованной плазмы электрическим полем мишени-катода вытягиваются положительно заряженные ионы, которые и распыляют поверхность. Коэффициент распыления выступает в качестве

критерия эффективности распыления материала мишени, и численно определяется отношением количества распыленных атомов к количеству ионов, которые бомбардируют мишень. При этом коэффициент распыления определяется как массой и энергией ионов воздействующих на мишень, так и материалом мишени.

Распыленные атомы имеют различные направление по отношению к плоскости мишени. Распределение по направлениям зависит от многих факторов и технологический параметров, таких как материал и кристаллическое состояние мишени, энергетическое распределение распыленных атомов и т.д. Однако приближенно достаточно точно описывается косинусоидальным законом распределения [24].

Распределение распыленных атомов по энергиям находится в широком диапазоне значений, как правило от 0 до 30 эВ, и зависит от всех технологических параметров системы.

При включении магнетронного распылителя как внутри полого катода, где находится одна из подложек, так и вблизи нагреваемого подложкодержателя на начальном этапе присутствуют только атомы рабочего газа. Поскольку система находится при достаточно высоких давлениях, то атомы распыленного вещества путем диффузии перемещаются к подложкам. Некоторое время концентрация распыленного вещества в полном катоде будет постепенно увеличиваться до тех пор, пока скорость осаждения вещества на подложку не сравняется со скоростью вхождения вещества в полый катод. При этом в полном катоде следует ожидать реиспарения части осажденного вещества под действием высокоионизированной плазмы. Реиспарению будут подвергаться атомы которые обладают менее сильными химическими связями с ростовой поверхностью.

Эффект полого катода состоит в высокой ионизации распыленного вещества и рабочего газа электронами, которые эмитируются с поверхности катода. Ввиду того что стенки полого катода находятся под отрицательным потенциалом, эмитированные электроны совершают множество циклических

взаимодействий с атомами распыленного вещества и рабочего газа [79]. По причине высокой ионизации плазмы в полой катодной трубке образуется область отрицательного объемного заряда. Этот отрицательный заряд компенсирует положительный объемный заряд, который находится в области прикатодного падения потенциала, что является причиной сближения границы плазмы и подложки, которая размещена у основания полого катода. Увеличение плотности плазмы способствует еще большей ее ионизации как за счет осцилляции электронов, так и за счет торможения ионов в электрическом поле. Таким образом, у основания полого катода формируется плотная высокоионизированная плазма. Данный эффект вызывает несколько последствий. Во-первых, наличие над ростовой поверхностью высокоионизированной плазмы приводит к дополнительному разогреву поверхности роста, а также повторному испарению слабо закрепленных атомов за счет взаимодействия с частицами плазмы. Во-вторых, происходит падение напряжения в прикатодной области разряда и увеличивается плотность тока [79], что делает газовый разряд более стабильным, и как результат повышает стационарность процесса конденсации.

В работе [96] было исследовано на основе компьютерного моделирования поведение частиц распыленного вещества при повышенных давлениях рабочего газа (0,4-20 Па). В особенности исследование было направлено на выяснение распределения энергии частиц распыленного вещества при взаимодействии с ростовой поверхностью. Поскольку именно энергетическое распределение взаимодействующих частиц оказывает важнейшее влияние как на стационарность процесса конденсации, так и на приближение системы к термодинамическому равновесию.

При указанных давлениях газовую среду можно считать достаточно разреженной, и принять, что взаимодействие между частицами происходит только в момент их непосредственного столкновения, а до этого они пребывают в свободном движении. Такое допущение подтверждается тем, что радиус действия межмолекулярных сил на 5-6 порядков меньше среднего расстояния



между молекулами в газовой фазе. Также, на основании этого можно предположить, что молекулы участвуют только в двойных столкновениях, и не учитывать тройные столкновения и т.д., ввиду их пренебрежимо малой вероятности.

В модели рассматривается стационарный режим, когда параметры системы являются постоянными во времени. Система рабочих газ-распыленные частицы описывается с позиции вероятностной функции распределения частиц по энергиям, которая суть есть следствие из распределения Максвелла по скоростям. Так как учет взаимодействий частиц в каждый момент времени с точным описанием их положения и энергии требует огромных затрат вычислительных ресурсов, гораздо целесообразнее описывать взаимодействие с вероятностной позиции.

Исходя из значения дебаевского радиуса экранирования, плазма в рассматриваемом случае является электронейтральной, что дает право рассматривать ее виде идеального газа. Кроме того, переход к рассмотрению идеального газа оправдывается существенно большими значениями кинетических энергий частиц по сравнению с их энергиями взаимодействия.

Основываясь на описанных предположениях, были проведены расчеты длины свободного пробега распыленных атомов с существенно различной кинетической энергией (от 2 эВ до 100 эВ) в аргоновой плазме для различных давлений. При этом установлено, что в не зависимости от энергии частиц, характер изменения длины свободного пробега от давления носит схожий характер. Так при увеличении давления до 2,5 Па длина свободного пробега резко уменьшается. При дальнейшем увеличении давления длина свободного пробега асимптотически приближается к некоторому значению, характерному для данной энергии частиц.

Начальное распределение распыленных частиц по энергиям отличается от распределения по энергиям атомов плазмы. Расчеты выполнялись на основе экспериментально подтвержденного распределения по энергиям распыленных атомов Зигмунда-Томпсона, в предположении, что энергия атомов находится в

диапазоне от 0 до 30 эВ. После распыления атомы в результате взаимодействия с плазмой термализуются, после чего их дальнейшее движение носит диффузионный характер. Количество столкновений необходимое для перехода распыленного атома к диффузионному движению определяется главным образом массой распыленного атома и массой частиц плазмы.

Методом Монте-Карло, используя законы сохранения энергии и импульса при взаимодействии распыленных частиц с плазмой, были определены распределения по энергиям в зависимости от количества взаимодействий с частицами плазмы. Из распределений следует, что при каждом акте взаимодействия средняя энергия распыленных частиц смещается в более низкоэнергетическую область. При этом с увеличением количества столкновений значительно уменьшается и разброс частиц по энергиям.

Поскольку, как было показано ранее, длина свободного пробега резко уменьшается с увеличением давления рабочего газа до 2,5 Па. А при уменьшении длины свободного пробега возрастает количество столкновений распыленных атомов с атомами рабочего газа, то в области давлений от 2,5 Па следует ожидать повышение стационарности процесса конденсации по причине малого разброса по энергиям атомов распыленного вещества, которые приближаются к ростовой поверхности.

#### **2.4 Накопительная система плазма-конденсат**

Выбор ионного распыления обусловлен тем, что ионное распыление позволяет проводить осаждение очень малых потоков вещества, в отличие, например, от термического испарения. Поскольку при ионном распылении возможно осаждение любых потоков распыленного вещества, тогда как при термическом испарении существует граничное пересыщение ниже которого становится невозможным осаждение вещества. Ионные распылители диодного типа, по сравнению с магнетронными отличаются намного меньшей скоростью распыления и нестационарностью распыления, поскольку в магнетронных

системах стабилизирующее воздействие оказывают скрещенные электрические и магнитные поля. Варьируя такие технологические параметры как мощность разряда, давление рабочего газа, температура подложки и расстояние мишень-подложка можно достаточно эффективно управлять значением пересыщения в магнетронных системах, и как следствие структурообразованием получаемых конденсатов. К достоинствам магнетронного метода распыления можно отнести: любую желаемую продолжительность процесса осаждения с постоянными технологическими параметрами, высокую скорость осаждения и стабильность разряда, распыление любых твердых электропроводящих материалов, возможность использования составных мишеней для получения многокомпонентных структур с заданным содержанием химических элементов, возможность осаждения чистых беспримесных структур, возможность реализации сколь угодно малых скоростей осаждения.

На рис. 2.1 представлено схематическое изображение сечения осесимметричной накопительной системы плазма-конденсат (НСПК), которая была использована для получения конденсатов углерода, меди и цинка. Ранее рассматривалась математическая модель самоорганизации малых пересыщений в НСПК [42], а также некоторые физические процессы, определяющие ее работу [44]. Остановимся на основных принципах работы НСПК. Базовым элементом устройства является магнетронный распылитель с зоной эрозии 7. Пористые структуры были получены при осаждении паров вещества из состояния плазмы на подложку 3, которая расположена внутри полости 4. Для понимания процессов самоорганизации малых пересыщений рассмотрим особенности массопереноса вещества из зоны распыления 7 к подложке 3.

Вначале отметим, что работа НСПК производилась при относительно высоких давлениях аргона ( $\sim 2 \div 15$  Па). В условиях повышенного давления аргона ( $8 \div 15$  Па) длина свободного пробега распыленных атомов составляет величину меньше 8 мм [80], что существенно уступает расстоянию от мишени 6 до анода 9. Согласно представленным на рис. 2.1 обозначениям суммарный распыляемый поток составлял величину  $J_s = \sum j_{si}$ . Распыленные атомы, за

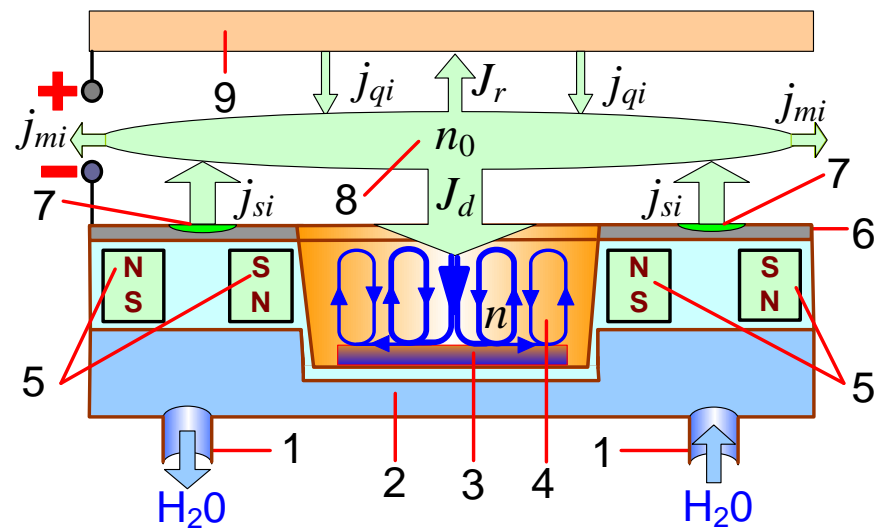


Рис. 2.1. Схематическое изображение сечения НСПК, построенной на базе магнетронного распылителя с цилиндрической симметрией: 1 – патрубки для поступления воды, охлаждающей магнетронный распылитель; 2 – охлаждаемый водой корпус магнетронного распылителя (катода); 3 – подложка; 4 – полость для накопления распыленных атомов; 5 – магнитная система магнетронного распылителя; 6 – мишень; 7 – зона распыления цинковой мишени; 8 – зона полностью термализованных распыленных атомов; 9 – анод

счет обмена энергией с атомами рабочего газа термализуются, усредняя при этом свою энергию. Область пространства, где происходит окончательная термализация распыленных атомов, выделена в виде зоны 8 (см. рис. 2.1). Попавшие в эту зону атомы в дальнейшем двигаются диффузионным способом [76].

При выходе распылительной системы в стационарный режим работы диффузионные потоки распыленного вещества  $J_d$  и  $J_r$ , соответственно, направлены на подложку 3 и на поверхность анода 9 (см. рис. 2.1). В экспериментах нами используются относительно малые мощности разряда ( $P_w = 7 \div 30$  Вт). Для этого случая, согласно [80]:

$$J_r \approx J_s \frac{d}{d_{ts}}, \quad (2.8)$$

$$J_d \approx -J_s \left( 1 - \frac{d}{d_{ts}} \right), \quad (2.9)$$

где  $d$  – длина термализации распыленных атомов;

$d_{ts}$  – расстояние мишень подложка, равное 40 мм.

В первом приближении длина термализации  $d$  определяется соотношением [80]:

$$d \approx 16(T_v + \Delta T_p) / T_v P_{Ar}, \quad (2.10)$$

где  $T_v = 300$  К – температура не разогретого рабочего газа;

$\Delta T_p \approx 1700$  К добавочная температура разогрева газа под действием разряда [80].

Следовательно, при относительно больших давлениях рабочего газа ( $\sim 10$  Па)  $d = 10 \div 13$  мм, что существенно меньше чем  $d_{ts}$ . Тогда согласно (2.8) и (2.9)  $J_d \gg J_r$ . Этот вывод подтверждается экспериментально сопоставлением

эффективной толщины конденсатов, которые сформированы за одинаковые промежутки времени на подложках, расположенных на аноде 9 и внутри полости 4.

Для дополнительного накопления вещества в полости 4 анод 9 разогревался. Это приводило к реиспарению вещества с анода и к формированию соответствующего потока  $J_q = \sum j_{qi}$  (см. рис. 2.1), направленного в сторону полого катода.

Определенные потери распыленного вещества происходят за счет диффузионных потоков, направленных перпендикулярно оси распылителя. Суммарное значение этих потоков можно представить, как  $J_m = \sum j_{mi}$  (см. рис. 2.1). Однако, при указанных выше технологических и геометрических параметрах, как показывает эксперимент  $J_d \gg J_m$ . Принимая во внимание слабую зависимость скорости распыления мишени от давления рабочего газа можно утверждать, что вещество после распыления накапливается в области полости 4. Такое накопление неизбежно приведет к конденсации распыленных атомов в области подложки даже в том случае, когда на поверхность конденсации воздействует плазма.

Покажем, что при выходе в стационарный режим работы, поток конденсируемого вещества  $J_c$  в точности равен  $J_d$ . Пусть суммарная концентрация атомов и ионов осаждаемого вещества в зоне полной термализации 8 составляет величину  $n_0$ , а вблизи подложки 3 –  $n$  (см. рис. 2.1). Тогда изменения во времени концентрации  $n$  можно представить в виде суммы входящих и выходящих потоков (точка над символом обозначает производную по времени):

$$\dot{n} = -D(n - n_0)/\Delta l - J_c, \quad (2.11)$$

где  $J_d = -D(n - n_0)/\Delta l$  – входящий в полый катод 4 поток распыленного вещества;

$\Delta l$  – характерное расстояние между точками наблюдения  $n_0$  и  $n$ ;

$D$  – коэффициент взаимной диффузии атомов цинка в среде аргона.

В первом приближении можно считать  $n_0$  неизменным во времени. Тогда решение уравнения (2.11) можно представить в виде:

$$n = \exp(-Dt/\Delta l) + n_0 - J_c \Delta l / D. \quad (2.12)$$

Исходя из (2.12) можно показать, что при выходе системы в стационарный режим ( $t \rightarrow \infty$ ) всегда  $J_d = J_c$ . Это поведение системы объясняется самосогласованным изменением  $J_c$ ,  $J_d$  и  $n$ . Так если  $J_d < J_c$ ,  $n$  уменьшается, а градиент между точками наблюдения  $n$  и  $n_a$  возрастает, увеличивая при этом входящий в систему накопления поток и наоборот. Все это в совокупности и стабилизирует  $J_d$  на уровне конденсируемого потока. Естественно, что если по тем или иным причинам (например, при образовании пористого конденсата и снижении теплоотвода от ростовой поверхности) температура конденсации изменяется, претерпевает изменение  $J_d$  и другие параметры системы. Другими словами существует не только прямая нелинейная связь между воздействием плазмы совместно с осаждаемым потоком на ростовую поверхность и ее температурой  $T_0$ , но и обратное влияние температуры  $T_0$  на осаждаемый поток. Эти особенности самосогласованных изменений технологических параметров были использованы для создания математической модели самоорганизации малых пересыщений [42].

Представляется полезным провести сопоставительный анализ особенностей конденсации в обычных системах (например, при классическом варианте молекулярно-лучевой эпитаксии) и в системах, которым присущи самоорганизация малых пересыщений (например, в НСПК). Проанализируем вначале процессы массопереноса и особенности реализации стационарной конденсации при молекулярно-лучевой эпитаксии. На рис. 2.2 а схематически представлены процессы массопереноса при малых абсолютных пересыщениях  $n - n_e$ . Как следует из приведенной схемы в этом случае прямая и обратная

связи между параметрами  $n$  и  $n_e$  отсутствует. При этом вблизи термодинамического равновесия подавляющая часть падающего на ростовую поверхность потока  $J_l$  вновь реиспаряется в виде потока  $J_f$  и безвозвратно покидает область конденсации. При малых пересыщениях конденсирующийся поток  $J_c = J_l - J_f$  представляет собой достаточно малую величину. В этом случае реализовать стационарные условия достаточно сложно, поскольку такие технологические параметры, как температура испарителя и температура подложки оказывают сильное влияние на потоки  $J_l$  и  $J_f$ , что существенно усложняет стационарность пересыщения. При этом даже при неизменности указанных температур структурно морфологические изменения ростовой поверхности могут привести к изменению пересыщения и кинетики конденсации. Многократное повторение подобных процессов в виде кольцевого механизма массопереноса приводит к накоплению вещества возле ростовой поверхности (см. рис. 2.2 б) до уровня, при котором  $n \geq n_e$ , что является необходимым условием начала конденсации вблизи равновесия.

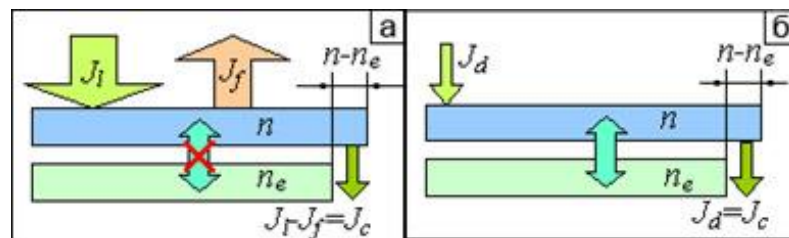


Рис. 2.2. Схематическое изображение потоков распыленного вещества при отсутствии (а) и наличии (б) самоорганизации малых пересыщений

Как отмечалось ранее, при выходе системы в стационарный режим работы диффузионный поток полностью переходит в сконденсированное состояние. Эти особенности массопереноса являются важным условием неизменности во времени малых пересыщений. Так предположим, что в силу различных причин температура ростовой поверхности изменилась. В несамоорганизованных системах в этом случае  $n$  может стать значительно больше или меньше  $n_e$  и, соответственно, пересыщение возрастет или конденсация прекращается. В



самоорганизованной системе количество накопленного вещества над ростовой поверхностью уменьшится или увеличится соответственно изменениям температуры и, по-прежнему, необходимое условие конденсации вблизи равновесия  $n \geq n_e$  будет выполняться. Следовательно, стационарность процесса в НСПК поддерживается автоматически. Необходимо также отметить, что самоорганизация малых пересыщений наблюдается также и при относительно малых давлениях рабочего газа ( $\sim 2$  Па). Однако в этом случае согласно (2.8) и (2.9)  $J_d$  снижается, а разброс энергий конденсирующихся атомов возрастает.

## **2.5 Установка для окисления наносистем цинка и изучения сенсорных свойств**

Для окисления полученных образцов цинка была собрана установка, которая схематически изображена на рис. 2.3.

В установке имеется два измерителя вакуума. Первый 8 представляет собой стрелочный манометр со шкалой от 1 атм. до 0 атм. При этом минимальное фактическое давление, которое можно измерить составляет 0,02 атм., что определяется точностью прибора. Вторым измерителем 9 является вакуумметр ВМ-1 верхний предел измеряемого давления которого составляет  $10^3$  Па, а нижний предел  $10^{-5}$  Па. Однако используемый в установке форвакуумный насос 7 позволяет откачивать рабочий объем до давления остаточных газов 1 Па. Поэтому нижний предел измеряемых значений вакуумметром 9 определялся именно этим давлением. Таким образом, фактический диапазон измеряемых давлений составлял от 1 до  $10^3$  Па, и от 0,02 до 1 атм. Это означает, что имеется совсем небольшая «мертвая» зона давлений от  $10^3$  Па до 0,02 атм. ( $2 \cdot 10^3$  Па), которую невозможно измерить в данной комплектации установки. Однако следует отметить, что такой недостаток не имеет принципиального значения, поскольку все необходимые исследования можно провести, используя давления газовой среды, которые можно измерить.

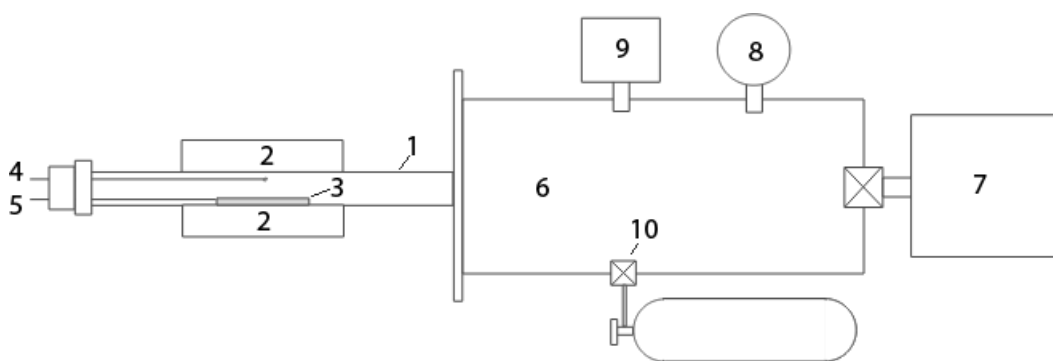


Рис. 2.3. Схематическое изображение установки используемой для окисления полученных структур цинка и исследования их сенсорных свойств: 1 – кварцевая трубка; 2 – резистивный нагреватель; 3 – керамический подложкодержатель с прижимными контактами; 4 – выводы термопары; 5 – выводы от присоединенных к образцу контактов; 6 – дополнительный объем; 7 – форвакуумный насос; 8 – стрелочный манометр от 1 атм. до 0 атм.; 9 – вакуумметр; 10 – клапан для напуска газа

Температура внутри кварцевого реактора 1 измеряется с помощью термопары с точностью измерения в 1 К. К резистивному нагревателю 2, который выполнен в виде спирали из нихромовой проволоки плотно намотанной вокруг кварцевой трубки, подключается стабилизированный источник питания с многооборотным регулятором напряжения, который позволяет достаточно точно устанавливать необходимое значение напряжения. Максимальное значение температуры нагрева ограничивается 870 К, чего достаточно для окисления образцов цинка и исследования их сенсорных свойств.

Дополнительный объем 6 с одной стороны служит для подключения к кварцевому реактору измерителей давления 9, 8, насоса 7 и напускного клапана 10, а с другой играет роль стабилизатора давления в системе.

Окисляемый образец закреплялся внутри кварцевого реактора 1 на подложкодержателе 3 позолоченными молибденовыми контактами. Перед процессом окисления система прокачивалась в течении 1 часа форвакуумным

насосом 7. При этом давление остаточных газов, согласно показаниям вакуумметра 9, было около 1 Па. После откачки отсекался клапан форнасоса и через клапан 10 производился напуск используемого газа до требуемого давления. Далее включался нагреватель 2, и производился нагрев образца с контролем температуры термопарой 4.

В процессе окисления изменение сопротивления образца измерялось через выводы 5. После выключения нагревателя образец охлаждался естественным путем до комнатной температуры, после чего извлекался из установки для проведения дальнейших исследований.

Сенсорные свойства образцов оксида цинка состоят в том, что их электрическое сопротивление зависит от состава газовой среды, в которой они находятся. При этом значительное изменение сопротивления, как правило, наблюдается при температурах значительно выше комнатной. Поэтому перед исследованием сенсорных свойств образцы нагревались до необходимой температуры. Перед началом измерений образец прогревался в атмосфере воздуха при температуре 773 К в течении часа, с целью удаления возможных загрязнений с поверхности образца, после чего температура опускалась до необходимой для проведения измерений.

Сопротивление образцов измерялось во время окисления и исследования сенсорных свойств измерялось двумя способами. Первый способ заключался в автоматизированном измерении сопротивления с последующей передачей на ПК и построением графиков с помощью устройства собранного на базе микрокомпьютера Arduino Uno. На образец и включенный последовательно шунт подавалось заданное напряжение. Величиной напряжения можно управлять с помощью цифро-аналогового преобразователя, который встроен в Arduino Uno. Сигнал, подаваемый цифро-аналогового преобразователем проходил через интегратор и усиливался мощным операционным усилителем. Таким образом, формировалось выходное напряжение используемое для питания цепи исследуемого образца. Сопротивление измерялось с помощью аналого-цифрового преобразования напряжения с шунта включенного

последовательно с образцом. Сопротивление шунта составляло не более 1% от сопротивления образца. Поскольку сопротивление образца в процессе окисления изменялось более чем на семь порядков, то возникала необходимость использования большого количества шунтов, что затрудняло разработку устройства для измерения всего диапазона сопротивлений. Поэтому устройство автоматического измерения сопротивлений работало в диапазоне от 10 Ом до 2 МОм.

Второй способ измерения заключался в подаче на образец постоянного напряжения и измерение тока с помощью амперметра. Наличие в амперметре широкого диапазона измеряемых значений токов позволило покрыть весь необходимый диапазон для регистрации изменения сопротивления образцов цинка и исследования резистивных сенсорных свойств.

Для исследования сенсорных свойств необходимо иметь возможность напускать в рабочий объем различную смесь газов, и при этом контролировать их процентное содержание. Для этого после прокачки рабочего объема форвакуумным насосом до давления 1 Па сначала напускался газ до заданного давления, процентное содержание которого необходимо контролировать, после чего допускался газ носитель. Так, например, если необходимо получить в рабочем объеме газовую среду воздуха с содержанием пропана 0,3 %, то необходимо напустить 300 Па пропана и допустить воздух до атмосферного давления ( $10^5$  Па).

## **2.6 Исследование образцов**

Структура, фазовый и элементный составы конденсатов исследовались при помощи, растровых электронных микроскопов РЭМ-102Э и FEI NanoSEM 230 (с энергодисперсионным рентгеновским анализатором), просвечивающего электронного микроскопа ПЭМ-125К, рентгеновских дифрактометров 2xD5000 X-ray diffractometer (Siemens) и ДРОН-4, образцы углерода были исследованы при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния.

Текстура полученных структур оценивалась с помощью метода Харриса. В данном методе используется сравнение интенсивностей пиков дифрактограмм исследуемых образцов с эталонным неструктурированным образцом. Эталонные значения интенсивностей для меди были взяты из карточки JCPDS 04-0836. Полусная плотность определялась следующим образом:

$$P_i = \frac{I_i/I_{ei}}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i/I_{ei})},$$

где  $I_i, I_{ei}$  – интенсивности  $i$ -того дифракционного пика для исследуемой структуры и эталона соответственно;

$N$  – количество пиков на рентгенограмме эталонного образца.

Наибольшее значение полюсной плотности  $P_i$  будет определять соответствующую ось текстуры. Построив графики зависимостей  $P_i(\varphi(hkl))$ , можно наглядно определить ось текстуры. Здесь  $\varphi$  – угол между осью текстуры и перпендикуляром к кристаллографическим плоскостям  $(hkl)$  на дифрактограммах.

Ориентационный фактор  $f$  в свою очередь определяет степень текстурированности структуры. Чем больше его значение, тем более текстурирована исследуемая структура. Ориентационный фактор определяется следующей формулой:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}.$$

Таким образом, из значений полюсной плотности и ориентационного фактора можно определить соответственно направление роста текстуры и ее совершенство.

## Выводы к разделу 2

1. Показано, что воздействие на ростовую поверхность плазмы должно стимулировать снижение значения пересыщения, за счет снижения энергии десорбции.

2. Для получения наноструктур и пористых систем углерода и цинка выбрана накопительная система плазма-конденсат. Выбор обусловлен тем, что именно НСПК позволяет реализовать условия самоорганизации стационарной околоравновесной конденсации.

3. Для осаждения меди и цинка в условиях, близких к равновесным, можно использовать классический метод магнетронного распыления, в котором достичь снижения значения пересыщения можно непосредственным нагревом подложки. Однако в этом случае следует ожидать низкую стационарность процесса, поскольку отсутствуют механизмы для ее поддержания.

4. Установлено, что для повышения стационарности процесса конденсации необходимо использовать повышенные давления рабочего газа (от 2 Па). Что связано с уменьшением средней длины свободного пробега распыленных атомов, а значит и увеличению количества их взаимодействий с атомами рабочего газа, и как следствию усреднения энергии распыленных атомов, подходящих к ростовой поверхности.

### РАЗДЕЛ 3

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В УСЛОВИЯХ СТАЦИОНАРНОЙ ОКОЛОРАВНОВЕСНОЙ КОНДЕНСАЦИИ [81]

Основные технологические подходы, связанные с синтезом нанообъектов углерода, базируются на химических методах, плазменно-дуговом и лазерном испарении, которые были рассмотрены в разделе 1. Однако, несмотря на большое разнообразие способов получения углеродных конденсатов, до настоящего времени нет четких представлений о том, какие термодинамические параметры конденсации могут привести к формированию той или иной структурной формы. В этой связи в данном разделе выдвинуто предположение о том, что основой всех технологий, необходимых для получения наноструктур углерода, являются неизменные во времени малые пересыщения осаждаемых паров. Кроме этого, до сих пор слабо изучена прекурсорная роль структурно-морфологических характеристик ростовой графитоподобной поверхности при формировании углеродных нановолокон в отсутствие частиц катализатора.

Учитывая изложенное выше, в текущей главе исследуется эволюция структурно-морфологических форм углерода в процессе его конденсации в условиях малых стационарных пересыщений.

Конденсаты углерода были получены при использовании широкого спектра давлений рабочего газа ( $0,35 \div 10$  Па), а также мощности разряда  $\sim 41 \div 52$  Вт. Наиболее интересные результаты были получены при использовании давлений рабочего газа 6 и 10 Па. В этой связи рассмотрим результаты первой серии экспериментов, которая проводилась при мощности разряда 50 Вт. При этом давление очищенного по методике [66] аргона составляло  $\sim 6$  Па. Обычно в подобных условиях в средней части подложек из стекла и КС1 наблюдалось образование графитоподобной структуры с

темноватым оттенком. На основании ПЭМ-исследований средней части конденсатов установлено, что на начальном этапе конденсации наблюдается образование неоднородно распределенных по поверхности углеродных сферических частиц (рис. 3.1). Подобные частицы были получены различными методами [82-87] и считаются одним из видов углеродных наноматериалов. По классификации, отталкивающейся от размера частиц [88], в нашем случае (рис. 3.1) частицы принято называть углеродными сферами (carbon spheres) поскольку их размер приходится на диапазон 50 нм ÷ 1 мкм. Углеродные сферы являются перспективным материалом для использования в электродах литиевых элементов питания [89, 90] и электрохимических конденсаторах [91].

Особый интерес представляет внутренняя структура частиц. Считается, что основу шаровидного графита составляют изогнутые графеновые плоскости, с расстоянием между ними – 0,33 ÷ 0,35 нм [92]. Как следует из приведенной электронограммы и изображения микроструктуры на рис. 3.1, в нашем случае частицы имеют аморфное строение и развитую поверхность. Для уточнения природы полученных конденсатов были проведены дополнительные исследования с применением рамановской спектроскопии таблеток, приготовленных на основании шаровидных частиц. При этом было установлено, что основу шаровидного углерода составляет графит, отвечающий за максимумы на рамановском спектре в области 1350 и 1575 см<sup>-1</sup> (рис. 3.2). А именно пик 1350 см<sup>-1</sup> связан с наличием структурных дефектов и неупорядоченностей в углеродных материалах. В то время как пик 1575 см<sup>-1</sup> связан с вибрацией sp<sup>2</sup>-связанных атомов углерода в двумерной гексагональной решетке, и свидетельствует о типичной структуре графита [89].

При дальнейшем наращивании конденсата на ростовой поверхности постепенно формируются шарообразные выпуклости, переходящие в углеродные шаровидные формы (рис. 3.3). Подобные углеродные структуры были получены ранее другими методами [93-95]. Примечательно, что для



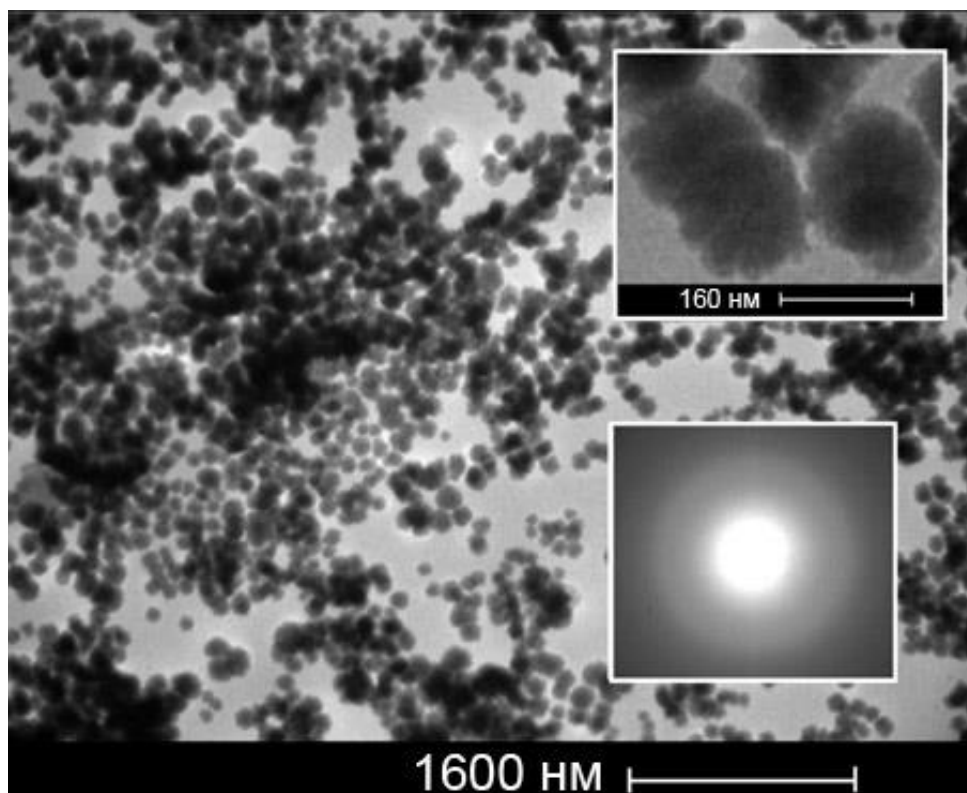


Рис. 3.1. Структура конденсатов углерода, сформированных за первые 6 мин. их наращивания при давлении аргона 6 Па, а также при мощности разряда 50 Вт. На верхней врезке показан фрагмент конденсата при больших увеличениях. На нижней врезке приведена дифрактограмма от полученных конденсатов углерода

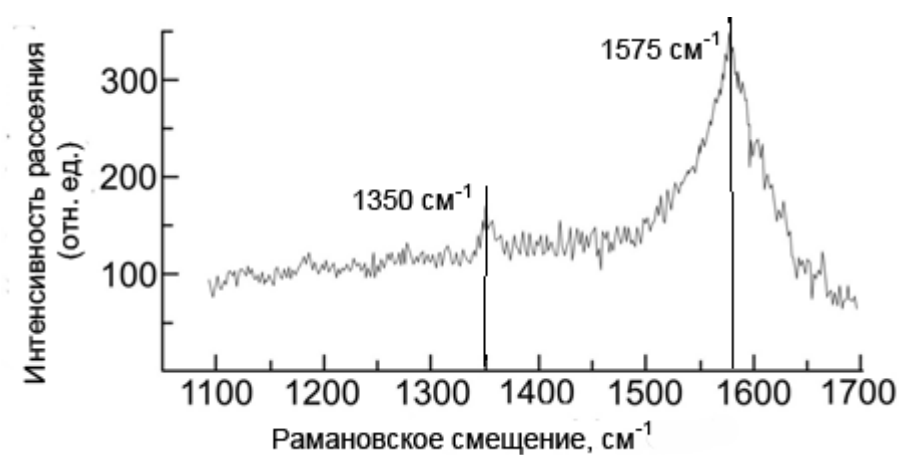


Рис. 3.2. Рамановский спектр полученный при длине волны 514 нм

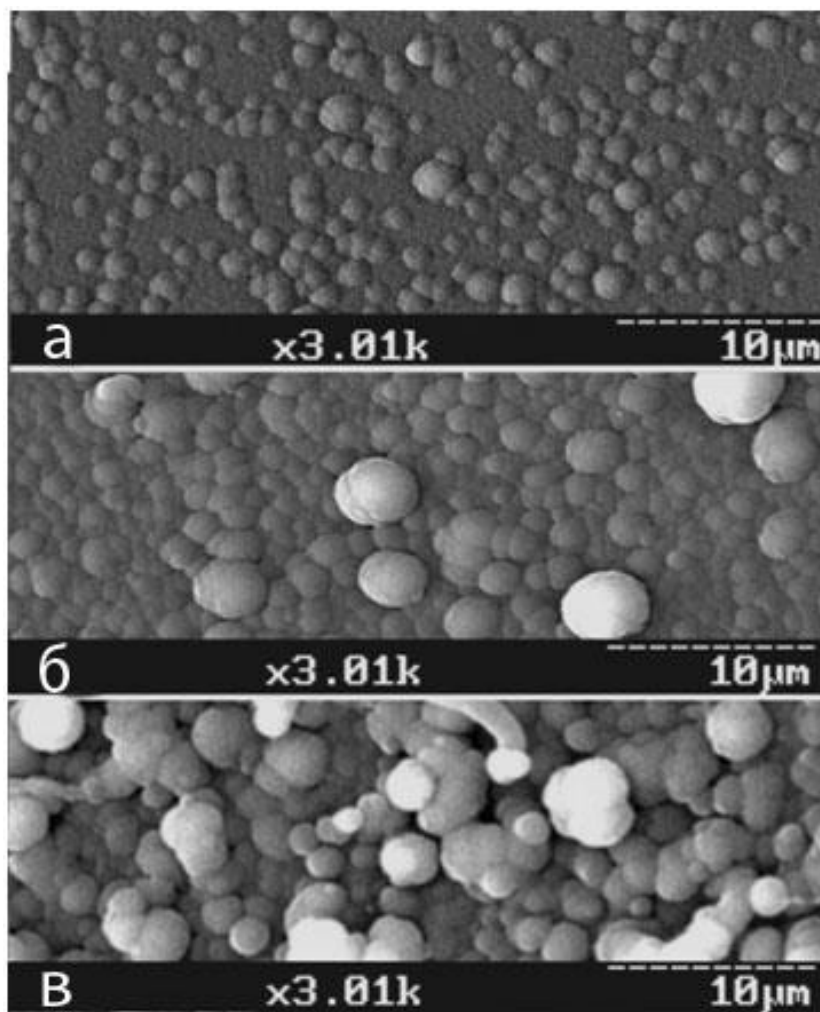


Рис. 3.3. Изменение морфологии поверхности конденсатов углерода в зависимости от времени осаждения при давлении аргона 6 Па, а также при токе и напряжении разряда соответственно 50 Вт: 2 часа (а), 4 часа (б), 9 часов (в)

получения шаровидных частиц в [95], которые очень похожи на изображенные на рис. 3.3 был использован метод химического осаждения с нагревом подложки до 1650 °С, в качестве которой использовалась вольфрамовая нить. Тогда как в нашем случае нагреватель подложки отсутствовал в принципе.

Следует также отметить, что на отдельных участках ростовой поверхности формируются продолговатые структуры (см. рис. 3.3 в), природа которых отчасти становится понятной после анализа структуры конденсатов, полученных при давлении аргона 10 Па. Необходимо отметить, что проведенное повышение давления рабочего газа от 6 до 10 Па при неизменности мощности разряда уменьшает разброс энергий распыленных атомов и тем самым способствует повышению стационарности технологического процесса [96]. По-видимому, этот фактор послужил предпосылкой к тому, что на определенном этапе формирования конденсата графитоподобные шаровидные включения выполняют роль прекурсора для зарождения и роста нановолокон (рис. 3.4 а, б, в).

Обращает на себя внимание значительный разброс диаметров волокон (от нескольких десятков нанометров до двух микрометров) (см. рис. 3.4 б). При этом на толстых волокнах просматривается формирование углеродных сфер. По-видимому, разброс толщин и выпуклости на толстых волокнах свидетельствуют о том, что момент зарождения и роста различных волокон разнесен во времени. При этом новые нановолокна имеют минимальную толщину, а последующая конденсация углерода на поверхность волокон приводит к их утолщению.

На основании электронограмм, полученных от различных участков волокна, можно говорить о том, что структура поверхностного слоя углерода изменяется от аморфного до крупноблочного поликристалла (рис. 3.5). Электронограммы получены от тонкого слоя, глубина которого не превышала 130 нм, причем, только примерно в 30 % случаев наблюдалась кристаллическая структура. Построение сечений обратных решеток позволило установить принадлежность кристаллического состояния углерода ГПУ решетке графита с

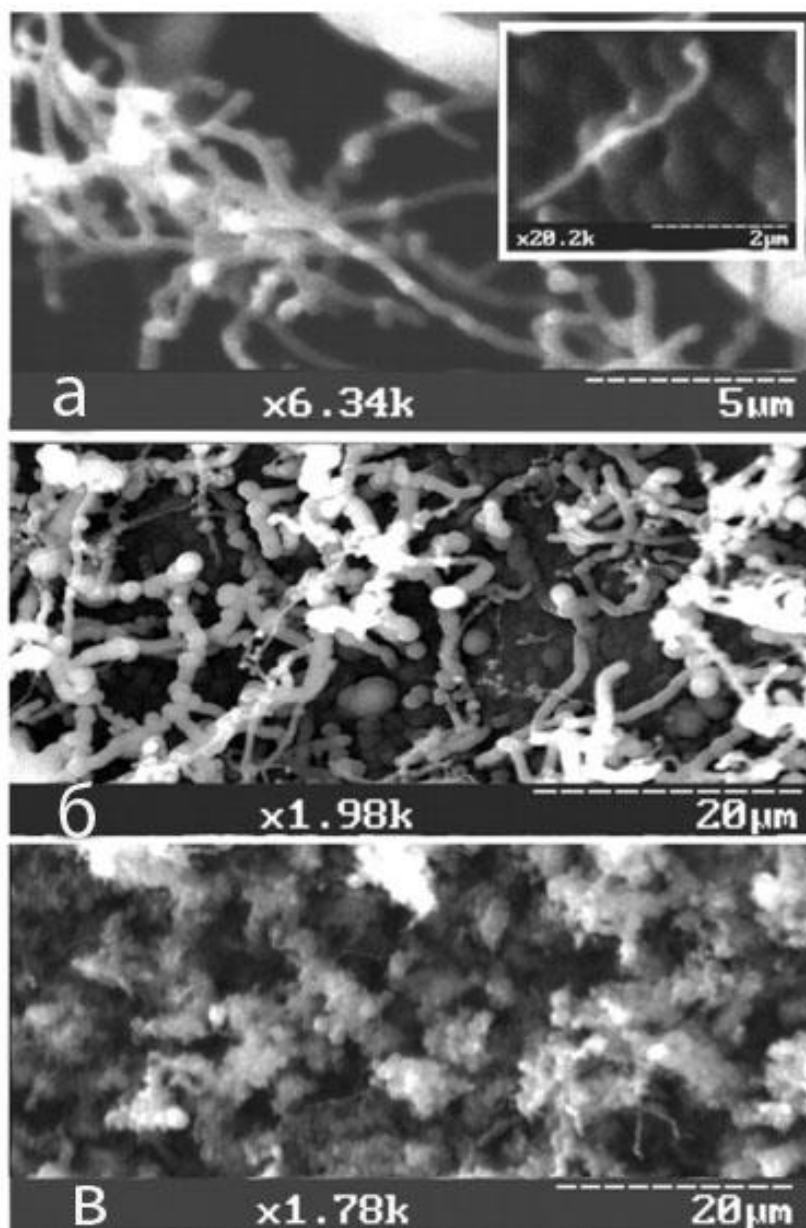


Рис. 3.4. Изменение морфологии поверхности конденсатов углерода, полученных на неохлаждаемых стеклянных подложках при мощности разряда 50 Вт и давлении рабочего газа 10 Па в зависимости от времени осаждения: 2 часа (а), 4 часа (б), 9 часов (в)

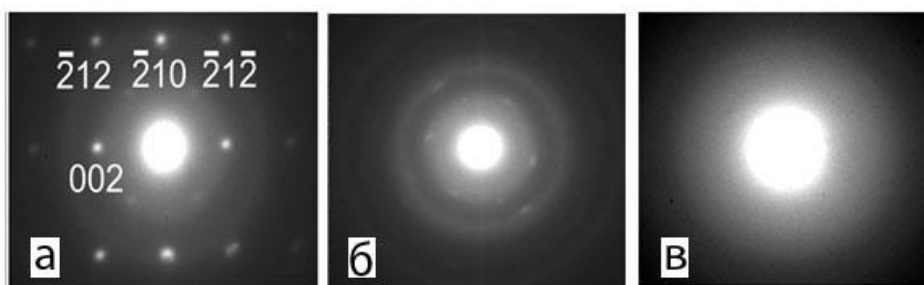


Рис. 3.5. Результаты электронно-дифракционных исследований нановолокон

ориентацией кристаллографического направления  $[200]$  параллельно электронному пучку ПЭМ. Параметры кристаллической решетки ( $a = 0,246$  нм и  $c = 0,671$  нм) хорошо согласуются с соответствующими параметрами графита. При этом сформированные на первоначальном углеродном нановолокне сферические графитоподобные частицы могут выполнять роль центров зарождения новых нановолокон (см. рис. 3.4 а, б). Такой механизм предполагает образование взаимосвязанной системы волокон. Этот фактор объясняет появление на некоторых участках скоплений волокон (рис. 3.4 а, б).

По мере увеличения времени формирования конденсата локальные участки рядом расположенных волокон перекрываются, способствуя тем самым образованию губчатой структуры. Анализ структуры конденсатов, полученных при достаточно продолжительном осаждении углерода, показывает, что количество вновь образованных тонких волокон существенно снижается, а ранее образованные волокна покрываются толстым графитоподобным слоем (см. рис. 3.4 в).

Возможно, причины подавления повторного зарождения нановолокон кроются в изменении кинетики встраивания атомов в ростовую поверхность, которая исключает образование шарообразного графита.

Оценим значение пересыщения в НСКП при получении конденсатов углерода. Как известно, относительное пересыщение определяется соотношением (2.7).

Для системы пар-конденсат равновесная концентрация описывается следующим эмпирическим соотношением:

$$n_e = \frac{A(T_c)}{k_B T_c} \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T_c}\right), \quad (3.1)$$

где  $A(T_c) = \exp(\alpha + \beta T_c + \gamma/T_c)$ , а  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  – постоянные, характеризующие вещество (для углерода  $\alpha = 94,04$ ,  $\beta = -0,020$ ,  $\gamma = -1,012 \cdot 10^5$ );

$k_B$  – постоянная Больцмана;

$T_c$  – температура ростовой поверхности;

$E_d$  – эффективная энергия десорбции.

С другой стороны для НСПК конденсируемый поток  $J_c$  прямо пропорционален разнице текущей и равновесной концентраций:

$$J_c = \nu(n - n_e), \quad (3.2)$$

где  $\nu$  – средняя скорость конденсируемых атомов, которая примерно равна средней скорости теплового движения частиц плазмы:

$$\nu = \frac{\delta}{\tau} = \sqrt{\frac{8k_B T_i}{\pi m_i}}, \quad (3.3)$$

где  $T_i$  – температура ионов плазмы;

$m_i$  – масса иона плазмы.

Средний конденсируемый поток  $J_c$  можно экспериментально оценить зная количество осажденного вещества на единице поверхности подложки за единицу времени. В нашем случае  $J_c \approx 1,1 \cdot 10^{12} \div 5,5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Подставляя выражения (3.1), (3.2) и (3.3) в соотношение (2.7) получим

формулу для определения пересыщения:

$$\xi = \sqrt{\frac{\pi m_i}{8k_B T_i}} \frac{J_c k_B T_c}{(\alpha + \beta \Gamma + \gamma T_c)} \exp\left(\frac{E_d}{k_B T_c}\right). \quad (3.4)$$

Оценим диапазон пересыщений которые использовались при получении конденсатов. В нашем случае параметры уравнения принимают значения  $T_i = 6000$  К,  $m_i = 6,6 \cdot 10^{-26}$  кг,  $E_d = 0,3$  эВ, а температура ростовой поверхности, оценка которой определена на основании результатов работы [42] соответствует значению, находящемуся в диапазоне  $T_c = 1050 \div 1250$  К. Тогда относительное пересыщение находится в диапазоне от  $2,6 \cdot 10^{-6}$  до 0,17, что подтверждает нахождение системы вблизи термодинамического равновесия. В заключение отметим, что исследования элементного состава конденсатов на стеклянных подложках при помощи энегодисперсионного анализа указывают на пренебрежимо малое содержание таких примесей, как кислород (1.81 %) и кремний (0.12 %). Поскольку с повышением энергии электронов свыше 6 кэВ количество кремния и кислорода согласно характеристическим рентгеновским спектрам возрастает, следует считать, что наличие этих химических элементов определяется присутствием стеклянной подложки. Следовательно, можно утверждать, что зарождение волокон происходило в отсутствие каких либо катализаторов.

### Выводы к разделу 3

1. Осаждая конденсаты углерода в условиях близких к термодинамическому равновесию на начальном этапе селективного роста (в течении 6 мин.) при давлении рабочего газа 6 Па и мощности разряда 50 Вт были получены шарообразные слабо связанные графитоподобные наноструктуры размером  $50 \div 150$  нм.

2. При продолжительном осаждении углерода в течении нескольких часов

(давление рабочего газа 6 Па и мощность разряда 50 Вт) на поверхности конденсата наблюдается формирование шаровидных выпуклостей, которые при дальнейшей конденсации переходят в углеродные микросферы.

3. Повышение давления рабочего газа от 6 до 10 Па при слабом изменении всех прочих технологических параметров способствует реализации более стационарного технологического процесса и зарождению на графитоподобных шарообразных включениях нановолокон. Диаметр углеродных волокон изменяется от 100 нм до 2 мкм. Наиболее вероятно, что в качестве активных центров зарождения углеродных нановолокон выступают изогнутые графеновые плоскости шаровидных структур.

4. Установлено, что процесс зарождения и роста различных нановолокон разнесен во времени и определяется наличием шарообразных графитоподобных включений. В последующем на поверхности нановолокон формируется конденсат углерода, структура которого изменяется от крупноблочного поликристалла графита до аморфного графитоподобного состояния.



## РАЗДЕЛ 4

### МЕХАНИЗМЫ РОСТА И СТРУКТУРА КОНДЕНСАТОВ МЕДИ [41, 97]

#### 4.1 Самоорганизация наносистем меди при квазиравновесной конденсации

Среди существующих вариантов синтеза наночастиц с использованием технологического подхода "снизу вверх" следует выделить объемную конденсацию пара с последующим осаждением готовых кластеров на поверхность [98-103] или выделение частиц из коллоидных растворов [104, 105]. Определенные успехи в получении системы наночастиц были достигнуты при конденсации вещества на подложки, которые содержали упорядоченные поры на основе окисла алюминия [106-108]. К перспективным технологиям также следует отнести самосборку наносистем при конденсации вещества на поверхности подложки в окрестности термодинамического равновесия [46, 42, 109, 110]. Движущей силой такой самосборки является минимизация свободной энергии и созревание по Оствальду, определяющие примерно одинаковую форму и размеры кластеров [111-113]. Хорошо известно формирование способом МЛЭ полупроводниковых наносистем (квантовых точек), которые спонтанно упорядочиваются благодаря релаксации упругих напряжений, возникающих в нескольких монослоях осажденного материала [114-116]. Обычно такой процесс формирования наносистем проходит в условиях Странски-Крастанова. Для формирования системы нанокристаллов Си мы использовали малые пересыщения и зарождение конденсата в условиях Фольмера-Вебера.

В настоящем подразделе обсуждаются механизмы самоорганизации наносистем Си на основе исследования их структуры и построенной математической модели массопереноса распыленного вещества, которая совместно с элементами теории созревания по Оствальду объясняет процесс самоорганизации наносистемы Си.

#### 4.1.1 Структура наносистем меди

В разделе 1 было рассмотрено формирование пористой системы меди [41]. При этом начальный этап роста имеет решающее значение для формирования такой пористой структуры. Кроме того, начальный этап сам по себе приводит к формированию системы наночастиц одинакового размера и размещенных на одинаковом расстоянии друг от друга (рис. 1.5). В этой связи, актуальной является задача детального изучения особенностей конденсации на начальном этапе роста пористой структуры.

Чтобы понять особенности конденсации на сколах КС1, необходимо вначале рассмотреть формирование конденсатов на ситалловых подложках. Этап зарождения конденсата меди на ситалле характеризуется формированием слоя отдельных нанокристаллов с различными размерами и относительно малой поверхностной концентрацией.

По мере роста отдельных кристаллов их округлые формы сменяет четко выраженная огранка. При этом скорость роста отдельных кристаллов определяется их текстурой зарождения и, как следствие, принимает крайне неравномерный характер. Так, преимущество в росте получают кристаллы при условии, что их наиболее плотно упакованная плоскость (111) параллельна поверхности подложки. Установление такой текстуры преимущественного роста следует из того, что по мере наращивания конденсата на электронограммах усиливается отражение 220. Кроме этого, как следует из микроструктуры, углы огранки кристаллов в основном составляют 60 или 120°, что также подтверждает присутствие указанной ранее текстуры. Подобный преимущественный рост кристаллов связан с максимально возможной энергией связи наиболее упакованной плоскости (111) Cu с поверхностью подложки. Можно предположить, что такой механизм структурообразования обусловлен соответствующей малой поверхностной плотностью активных центров, которая исключает усреднение размеров кристаллов в процессе созревания по Оствальду. Так известно, что для эффективного прохождения стадии

оствальдовского созревания поверхностная концентрация нанокристаллов  $n$  и их средний радиус  $\bar{r}$  должны быть связаны неравенством [117, 118]:

$$\left[ \pi(\bar{r} + \lambda_i)^2 \right]^{-1} < n, \quad (4.1)$$

где  $\lambda_i$  – длина свободного пробега адатомов по поверхности подложки.

На этапе нуклеации, согласно рис. 1.5а поверхностная плотность островков составляет  $n = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ нм}^{-2}$ , а их средний радиус – 7,1 нм. Тогда нарушение условия (4.1) наблюдается при  $\lambda_i < 14,9$  нм, что для квазиравновесной конденсации в условиях Фольмера-Вебера представляется вполне реальным. По этой причине рост кристаллов с различной скоростью происходит независимо друг от друга.

Самоорганизацию наносистем меди на сколах (001) КСl в зависимости от продолжительности процесса можно разделить на три этапа. На *первом* из них зарождаются различные по величине нанокристаллы округлой формы (рис. 1.5 а). Их поверхностная плотность составляет примерно  $73 \cdot 10^{-4} \text{ нм}^{-2}$ , а средний радиус – 3,45 нм. По-видимому, рост  $n$  по сравнению с ситалловыми подложками обусловлен соответствующим повышением концентрации активных центров на сколах (001) КСl. В качестве последних могут выступать анионные вакансии (Cl<sup>-</sup>). Образование подобных центров, в основном, происходит при облучении подложки вторичными электронами работающего магнетрона [74, 78]. При этом, в отличие от конденсации на ситалл, размеры и плотность заполнения подложки нанокристаллами создают предпосылки для последующего созревания по Оствальду. Так, в этом случае, согласно условию (4.1), повышенная концентрация нанокристаллов позволяет реализовать процесс созревания при относительно малых значениях длины свободного пробега адатомов ( $\lambda_i \sim 3,2$  нм). Этот вывод подтверждается тем, что *второй* этап самоорганизации наносистем сопровождается ростом и усреднением размеров нанокристаллов (см. рис. 1.5 а, б), а также снижением их концентрации (см. рис. 1.5). Кроме этого одновременно снижается среднеквадратическое

отклонение  $\sigma_l$  от среднего расстояния между ближайшими нанокристаллами (см. рис. 4.1). Следовательно, происходит не только усреднение размеров кристаллов, но и определенное упорядочение в их взаимном расположении.

Важное значение в самосборке наносистем меди играет заключительный *третий* этап – этап сращивания нанокристаллов. Так, прежде всего, необходимо отметить, что в момент сращивания наблюдается максимальное усреднение размеров кристаллов (см. рис. 1.5 б). Из приведенных на рис.1.5б соприкасающихся друг с другом кристаллов также следует вывод о том, что обычный вариант коалесценции в этом случае исключается. Этот факт объясняется тем, что конденсация в окрестности равновесия происходит при реализации максимально прочных химических связей. Следовательно, поверхностная диффузия сконденсированных атомов, определяющая кинетику коалесценции [119, 120], носит слабовыраженный характер.

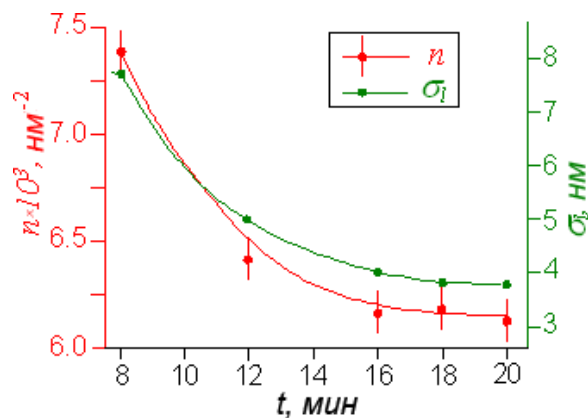


Рис. 4.1. Изменения концентрации нанокристаллов  $n$  и среднеквадратического отклонения  $\sigma_l$  в зависимости от времени конденсации меди на сколы КСІ

При этом кривизна области сращивания двух нанокристаллов, согласно эффекту Гиббса-Томсона, может представлять собой совокупность энергетически выгодных активных центров, на которые конденсируются ограниченные потоки вещества. Можно предположить, что такая

переориентация конденсируемых потоков приводит к определенной стабилизации размеров стыкующихся друг с другом нанокристаллов. Очевидно, вероятность сращивания более крупных кристаллов выше вероятности сращивания мелких кристаллов. Следовательно, сросшиеся более крупные кристаллы будут ограничены в своем росте, а более мелкие кристаллы будут продолжать расти до момента стыковки с соседями. Такие процессы на завершающем этапе сращивания кристаллов будут дополнительно усреднять их размеры. Подтвержденный экспериментально подобный процесс (см. рис. 1.5в) не относится к созреванию по Оствальду. По этой причине процесс созревания по Оствальду в дальнейшем будем рассматривать в интервале времени, на котором уменьшается концентрация нанокристаллов и отсутствует их взаимное сращивание. Согласно структурным исследованиям, а также зависимости поверхностной концентрации кристаллов от времени (см. рис. 4.1) процесс оствальдовского созревания можно ожидать в пределах от 8 до 14 минут.

На локальных участках сросшихся друг с другом нанокристаллов, в силу эффекта Гиббса-Томсона, повышается вероятность гомонуклеации новых нанокристаллов [120], причем этот процесс носит самоусиливающийся характер. Следовательно, отсутствие коалесценции, а также зарождение и рост кристаллов только на участках их скопления способствуют формированию развитой поверхности конденсатов в виде слабо связанных друг с другом структурных фрагментов.

#### **4.1.2 Математическая модель самоорганизации монодисперсных систем во время созревания по Оствальду**

К числу актуальных задач, решение которых позволяет приблизиться к пониманию процесса самоорганизации наносистем  $\text{Cu}$ , следует отнести определение величины пересыщения  $\xi$  конденсируемых паров, которое зависит от времени конденсации вещества. Так известно [118], что критический радиус зародыша  $r_c$  зависит от пересыщения согласно соотношению:

$$r_c = \frac{2\Omega_c \sigma}{\xi k_b T_c}, \quad (4.2)$$

где  $\Omega_c$  - объем, занимаемый одним сконденсированным атомом;

$\sigma$  - удельная поверхностная энергия.

В свою очередь, согласно [118-120], скорость изменения радиуса зародыша можно представить в виде:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{\sigma \Omega_c^2 n_e D}{k_b T_c} \left( \frac{j_v}{j_w} \frac{r_c^3}{r^3} + 1 \right) \left( \frac{r}{r_c} - 1 \right), \quad (4.3)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии по поверхности подложки;

$j_w$  и  $j_v$  – соответственно матричная и дислокационная составляющие диффузионного потока адатомов.

В дальнейшем будет показано, что на основании (4.3) и начального спектра радиусов зародышей можно проанализировать процесс созревания по Оствальду. Для решения этой задачи необходимо установить взаимозависимость между количеством атомов, которые конденсируются на единичной поверхности подложки в единицу времени ( $J_c$ ) и меняющимися во времени геометрическими характеристиками наносистем меди.

Для определения  $J_c(t)$  воспользуемся системой уравнений:

$$\int_0^{t_1} J_c(t) dt = N(t_1), \quad (4.4)$$

$$\int_0^{t_2} J_c(t) dt = N(t_2), \quad (4.5)$$

$$\int_0^{t_3} J_c(t) dt = N(t_3). \quad (4.6)$$

Где  $N(t_i)$  количество атомов, сконденсированных в момент времени  $t_i$  на единичной поверхности подложки. На основании известных из эксперимента значений  $N(t_i)$  решение системы уравнений (4.4)-(4.6) можно представить в виде функции:

$$J_c(t) = 5,3 \cdot 10^{17} - 6,44 \cdot 10^{14} t + 6,72 \cdot 10^{11} t^2. \quad (4.7)$$

Очевидно, суммарную площадь поверхности кластеров на единичной поверхности подложки в некоторый момент времени можно определить при помощи соотношения:

$$S(t) = \sum_{i=1}^{n(t)} 4\pi r_i^2. \quad (4.8)$$

Согласно зависимости  $n(t)$ , представленной на рис.4.1, концентрация кластеров со временем убывает. Это свидетельствует о том, что условия для зарождения новых кластеров отсутствуют и атомы Си конденсируются только на их поверхности. Следовательно, площадь ростовой поверхности, приходящаяся на единицу поверхности подложки, будет определяться суммарной площадью раздела между кластерами и вакуумом, т.е.

$$S_1(t) = \nu S(t), \quad (4.9)$$

где  $\nu \approx 0,75$  – относительная часть суммарной поверхности кластеров, которая представляет собой границу раздела вакуум-кластер.

Тогда суммарная площадь границы раздела конденсат-подложка, приходящаяся на единицу поверхности подложки, составляет величину:

$$S_2(t) \approx ((1 - \nu)S(t)). \quad (4.10)$$

Адсорбированные на поверхности подложки атомы можно условно разделить на две категории. К первой из них относятся те адатомы, которые после кратковременного пребывания на поверхности подложки реиспаряются. В этом случае коэффициент их конденсации равен нулю ( $m_0=0$ ). При этом будем считать, что единица поверхности подложки содержит площадь  $S_3(t)$ , на которой  $m_0 = 0$  (см. рис. 4.2).

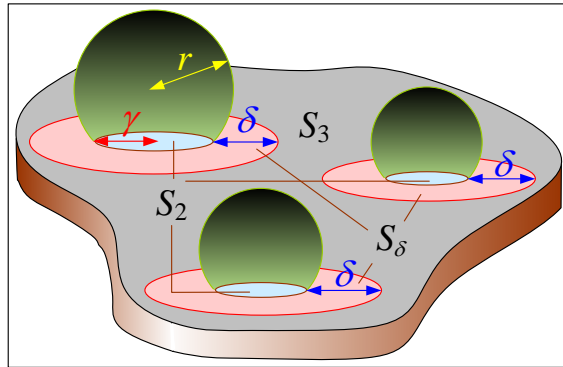


Рис. 4.2. Геометрия островков конденсата на поверхности подложки

Ко второй категории относятся адатомы, которые после поверхностной диффузии по подложке адсорбируются на кластере. Для таких адатомов возле каждого кластера существует зона диффузионного захвата шириной  $\delta$  (см. рис. 4.2). Попадающие в эту зону атомы, конденсируются на поверхности кластера со средним коэффициентом конденсации  $m(t) \neq 0$ . Тогда численное значение площади  $S_3$  можно оценить на основании соотношения:

$$S_3(t) = [1 - (S_2(t) + S_\delta(t))], \quad (4.11)$$

где  $S_\delta$  – суммарная площадь зоны диффузионного захвата, которая расположена на единичной поверхности подложки.

Тогда относительная часть площади  $F(t)$ , для которой  $m_0=0$ , определяется соотношением:



$$F(t) = \frac{S_3(t)}{S_1(t) + S_3(t)}. \quad (4.12)$$

На основании геометрических характеристик полученных нами конденсатов, а также для различных значений ширины зоны диффузионного захвата ( $\delta = 0$  нм и  $\delta = 2,5$  нм)  $F(t)$  можно представить в виде двух функций:

$$F_{\delta=0}(t) = 0,829 - 7,91 \cdot 10^{-4}t + 2,87 \cdot 10^{-7}t^2, \quad (4.13)$$

$$F_{\delta=2,5}(t) = 0,793 - 1,27 \cdot 10^{-3}t + 5,29 \cdot 10^{-7}t^2. \quad (4.14)$$

Постоянные мощность разряда  $P_w$  и давление рабочего газа  $P_{Ar}$ , в совокупности, определяют неизменный во времени поток распыленных атомов Си. Наряду с этим известно [76], что при давлении рабочего газа  $\sim 10$  Па длина свободного пробега атомов распыленного вещества составляет несколько миллиметров. При этом вследствие взаимодействия распыленных атомов с частицами плазмы усредняется их энергия и снижается поток распыленного вещества при его движении к подложке.

По причине диффузионного движения распыленных атомов и значительного реиспарения адатомов, в промежутке между мишенью и подложкой наблюдается достаточно сложный механизм массопереноса. Согласно этому механизму, на рис. 4.3 схематически представлены распыленный поток вещества  $J_d$ , потоки вещества, которые подходят непосредственно к ростовой поверхности  $j_{si}$ , реиспарившиеся с ростовой поверхности потоки  $j_{ri}$  и потоки вещества  $j_{ci}$ , переходящие в сконденсированное состояние. При этом реиспарившийся поток  $j_{r1}$ , взаимодействуя с атомами рабочего газа, частично вновь возвращается на ростовую поверхность в виде потока  $j_{s2}$  (см. рис. 4.3). В последующем вновь возвращенный поток частично конденсируется в виде потока  $j_{c2}$  и частично вновь реиспаряется в виде потока  $j_{r2}$ . Такие повторения представляют собой бесконечный ряд затухающих циклов

(см. рис. 4.3) и реализуются только при повышенных давлениях рабочего газа и малых коэффициентах конденсации. При этом поток  $J_z = \sum_{i=1}^{\infty} j_{zi}$  (см. рис. 4.3) безвозвратно теряется за счет конденсации атомов на мишень или на стенки вакуумной камеры.

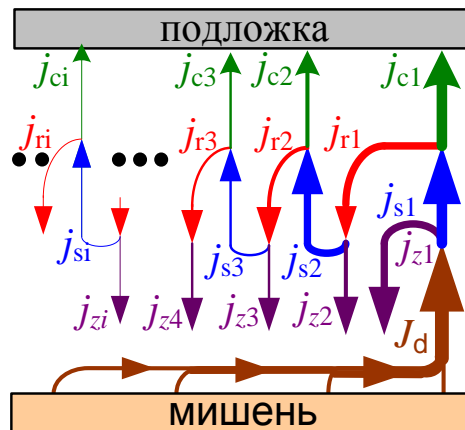


Рис. 4.3. Модельные представления о массопереносе вещества при повышенных давлениях рабочего газа и малых коэффициентах конденсации

Распыленный поток вещества  $J_d$  и подходящий к подложке первичный поток вещества  $j_{s1}$  (см. рис. 4.3) связаны соотношением

$$j_{s1} = k_1 J_d, \quad (4.15)$$

где  $k_1$  – зависящий от давления рабочего газа коэффициент рассеяния потока распыленного вещества.

Очевидно при повышенных давлениях рабочего газа коэффициент  $k_1 < 1$ . Такие важные параметры, как  $J_d$  и  $k_1$  экспериментально нами определялись при помощи сопоставительного анализа толщин конденсатов, полученных при одинаковых мощностях разряда ( $P_w \sim 24$  Вт), за одинаковые промежутки времени ( $t_c = 4$  ч), но при различных давлениях рабочего газа (0,5 и 10 Па). При проведении этих двух экспериментов конденсация производилась на

охлажденные сколы КС1. Относительно низкая температура ростовой поверхности ( $\sim 303$  К) способствовала тому, что коэффициент конденсации в обоих экспериментах равнялся единице ( $m_1 = 1$ ). Необходимо подчеркнуть, что при давлении рабочего газа 0,5 Па длина свободного пробега распыленных атомов составляла  $\sim 200$  мм, что превосходит расстояние мишень-подложка. Следовательно, для давления рабочего газа 0,5 Па коэффициент рассеяния распыленного потока равнялся единице ( $k_0 = 1$ ).

Второй эксперимент проводился при повышенном давлении рабочего газа ( $\sim 10$  Па). Такие условия проведения эксперимента способствовали снижению коэффициента рассеяния до значения  $k_1 < 1$ . Полученные в двух экспериментах толщины конденсатов  $d_1$  и  $d_2$  определены экспериментально на основании изучения при помощи РЭМ их поперечных изломов. Наряду с этим значения  $d_1$  и  $d_2$ , могут быть представлены на основании следующей системы уравнений:

$$d_1 = \Omega_c m_1 k_0 J_d t_c, \quad (4.16)$$

$$d_2 = \Omega_c m_1 k_1 J_d t_c. \quad (4.17)$$

Тогда на основании (4.16) и (4.17) можно легко определить численные значения  $k_1$  и  $J_d$ , которые наблюдались при получении наносистем Си, т.е. при  $P_w = 24$  Вт и  $P_{Ar} = 10$  Па. В нашем случае  $J_d = 4,9 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , а  $k_1 = 0,72$ .

Вполне допустимо считать, что коэффициент конденсации вещества  $m$  вблизи термодинамического равновесия меньше единицы и в зависимости от пересыщения может изменяться во времени. Тогда, согласно модели, представленной на рис. 4.3, конденсирующийся первичный поток вещества  $j_{c1}$  можно определить на основании соотношения:

$$j_{c1} = j_{s1} (1 - F(t)) m(t) = k_1 J_d (1 - F(t)) m(t). \quad (4.18)$$

Очевидно, множитель  $(1 - F(t))$  определяет часть потока  $J_{s1}$ , попадающего на поверхность растущих кластеров. Тогда

$$j_{r1} = j_{s1}F(t)(1 - m_0) + j_{s1}(1 - F(t))(1 - m(t)) = kJ_d(m(t)F(t) + (1 - m(t))) \quad (4.19)$$

Первое слагаемое  $j_{s1}F(t)(1 - m_0) = 0$  и в соотношении (4.19) определяет реиспаряемый поток вещества с части поверхности полочки, площадью  $S_3$  (см. соотношение (4.11)), а слагаемое  $j_{s1}(1 - F(t))(1 - m(t))$  – реиспаряемый поток с поверхности кластеров. В первом приближении коэффициент возвращения реиспарившегося потока на ростовую поверхность будет равен  $(1 - k_1)$ . Тогда

$$j_{s2} = (1 - k_1)j_{r1} = k_1J_d(1 - k_1)(m(t)F(t) + (1 - m(t))), \quad (4.20)$$

$$j_{c2} = j_{s2}(1 - F(t))m(t) = j_{c1}(1 - k_1)(m(t)F(t) + (1 - m(t))). \quad (4.21)$$

Используя изложенный выше подход можно показать, что

$$j_{ci} = j_{c1}(1 - k_1)^{i-1}(m(t)F(t) + (1 - m(t)))^{i-1}. \quad (4.22)$$

Тогда суммарный поток вещества, который конденсируется в единицу времени, определяется соотношением:

$$J_c(t) = \sum_{i=1}^{\infty} j_{ci} = k_1J_d(1 - F(t))m(t) \left[ 1 + \sum_{i=2}^{\infty} (1 - k_1)^{i-1}(m(t)F(t) + 1 - m(t))^{i-1} \right]. \quad (4.23)$$

Поскольку  $(1 - k_1)(m(t)F(t) + 1 - m(t)) < 1$ , соотношение (4.23) можно представить в следующем виде:

$$J_c(t) = k_1 J_d (1 - F(t)) m(t) \left[ 1 + \frac{1}{1 - (1 - k_1)(m(t)F(t) + 1 - m(t))} \right] \quad (4.24)$$

Из соотношения (4.24) следует:

$$m(t) = \frac{(1 - k_1)J_c(t) - k_1 J_d(1 + k_1) \pm \sqrt{D}}{2k_1 J_d(1 - k_1)(1 - F(t))}, \quad (4.25)$$

где  $D = (k_1(1 + k_1)J_d - (1 - k_1)J_c(t))^2 + 4k_1^2(1 - k_1)J_d J_c(t)$ .

Как показывают расчеты, физически разумное решение можно получить используя перед корнем в (4.25) знак плюс.

С другой стороны коэффициент конденсации можно представить в виде соотношения:

$$m(t) = \frac{J_c(t)}{J_s(t)}, \quad (4.26)$$

где  $J_s(t) = \sum_{i=1}^{\infty} j_{si}(t)$ .

В приближении идеального газа  $J_s(t)$  и  $J_c(t)$  можно выразить через текущую ( $n_a(t)$ ) и равновесную ( $n_e$ ) концентрации атомов над ростовой поверхностью:

$$J_s(t) \approx 0,25 n_a(t) \bar{V}, \quad (4.27)$$

$$J_c(t) \approx 0,25(n_a(t) - n_e) \bar{V}, \quad (4.28)$$

где  $\bar{V}$  – среднеарифметическая скорость атомов.

Подставляя (4.27) и (4.28) в (4.26) можно представить  $m(t)$  в следующем виде:

$$m(t) = \frac{n_a(t) - n_e}{n_a(t)}. \quad (4.29)$$

Тогда с учетом (4.29) относительное пересыщение будет определяться соотношением:

$$\xi(t) = \frac{n_a(t) - n_e}{n_e} = \frac{m(t)}{1 - m(t)}. \quad (4.30)$$

На основании (4.25) и (4.30) проведены расчеты  $\xi(t)$  для двух случаев ( $\delta = 0$  нм и  $\delta = 2,5$  нм). Из графика зависимости  $\xi(t)$  (рис. 4.4) следует вывод о том, что пересыщение принимает малые значения, и в интервале времени осаждения 8÷12 мин. снижается.

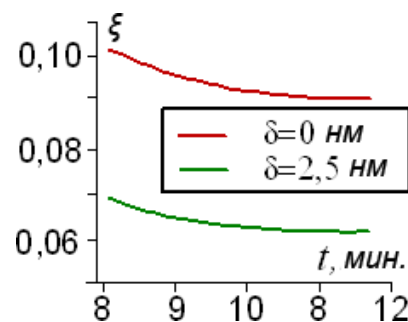


Рис. 4.4. Зависимость  $\xi(t)$  при различной ширине зоны диффузионного захвата

С физической точки зрения этот результат объясняется постоянством распыляемого потока  $J_d$  и постепенным ростом суммарной площади границы раздела конденсат-вакуум  $S_1(t)$ , которая представляет собой ростовую поверхность. Вследствие увеличения площади ростовой поверхности удельный конденсируемый поток снижается, что и является причиной снижения пересыщения.

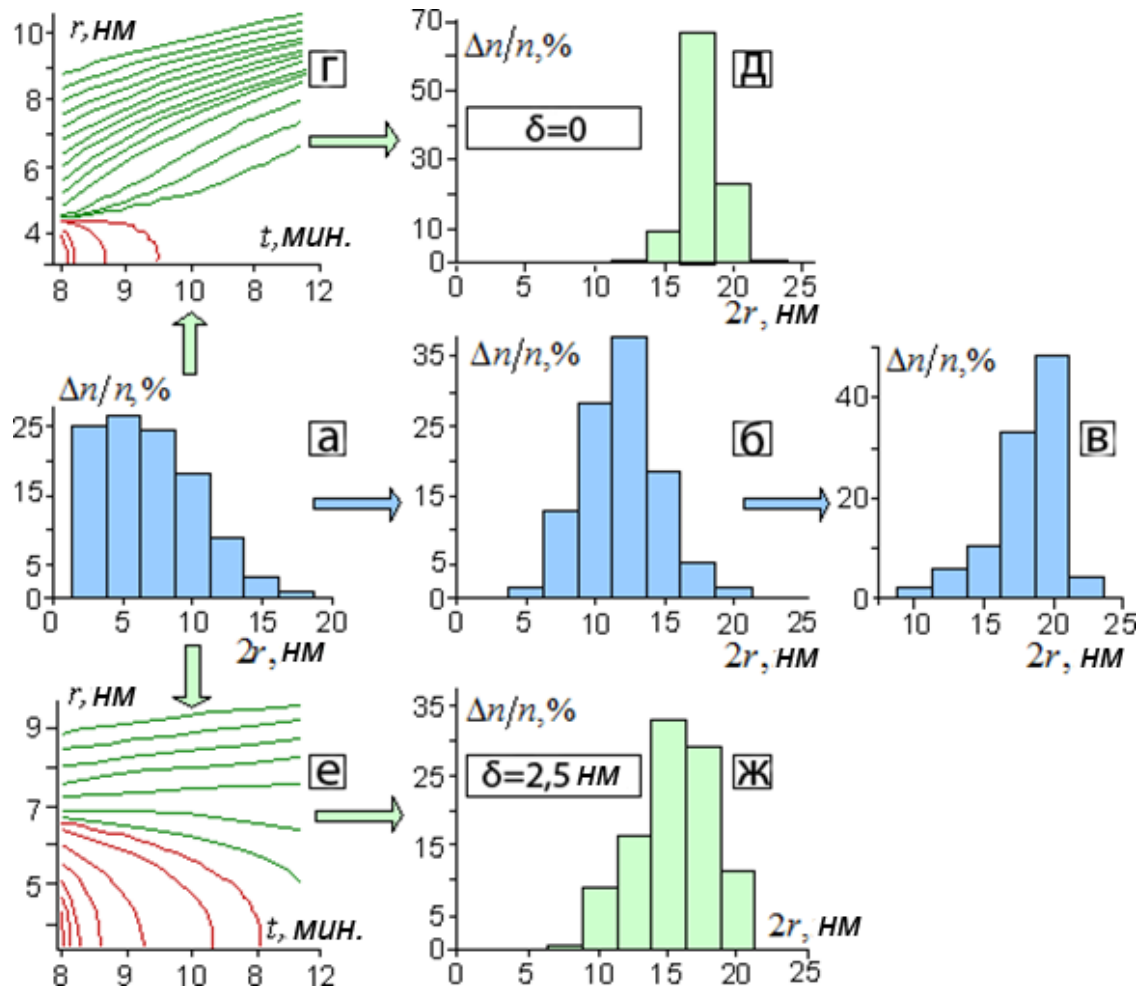


Рис. 4.5. Гистограммы, определяющие распределения нанокристаллов по размерам на сколах KCl (а –  $t = 8$  мин. (рис. 1.5а); б –  $t = 12$  мин. (рис. 1.5б); с –  $t = 20$  мин. (рис. 1.5с)), теоретические расчеты  $r(t)$  при использовании начального спектра размеров нанокристаллов, представленного на рис. 1.5а, и различной ширины зоны диффузионного захвата ( $\Gamma$  -  $\delta=0$ ; е -  $\delta=2,5$  нм), а также соответствующие теоретическим расчетам гистограммы (д –  $\delta = 0$ ; ж –  $\delta = 2,5$  нм). Расчеты  $r(t)$  проводились при  $\Omega_c = 0,03 \text{ нм}^3$ ,  $\sigma = 0,08 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} \cdot \text{нм}^{-2}$ ,  $D = 4 \cdot 10^9 \text{ нм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $n_e = 5 \cdot 10^{-9} \text{ нм}^{-3}$  и  $j_w/j_v = 1$

Подставляя (4.30) в (4.2), а затем (4.2) в (4.3) можно произвести расчеты зависимости  $r(t)$  для начального спектра размеров нанокристаллов, который представлен на рис. 4.5 а, т.е. наблюдается в момент времени конденсации 8 мин. Подобные расчеты с учетом (4.13) и (4.14) нами проведены для  $\delta=0$  нм (рис. 4.5 г) и  $\delta = 2,5$  нм (рис. 4.5 е). На основании конечных значений  $r_i$  (12 мин.), представленных на рис. 4.5г и 4.5е, а также начального распределения нанокристаллов по размерам (см. рис. 4.5 а) построены гистограммы при  $\delta = 0$  нм (рис. 4,5 д) и  $\delta = 2,5$  нм (рис. 4.5 ж).

Сопоставительный анализ расчетных гистограмм (рис. 4.5 д и 4.5 ж) с гистограммой, построенной на основании эксперимента (рис. 4.5 б) позволяет сделать вывод об удовлетворительном их соответствии при  $\delta = 2,5$  нм.

## **4.2 Механизмы роста пористых конденсатов Си в условиях стационарной конденсации слабопересыщенных паров**

Как было показано в разделе 1, наиболее распространенные технологии формирования пористых структур представляют собой достаточно сложные многоступенчатые процессы. В этой связи представляется весьма привлекательной замена изложенных выше технологических подходов самосборкой пористых систем при конденсации вещества в условиях малых отклонений от термодинамического равновесия. В качестве критерия близости к термодинамическому равновесию, как отмечалось в разделе 2, могут выступать малые относительные пересыщения  $\xi$  осаждаемых паров [43]. Следует отметить, что самосборка пористых систем металлов при малых  $\xi$  представляет собой принципиально новый технологический подход, требующий дальнейшего всестороннего изучения. Так в обширных обзорах последних лет по формированию пористых металлов [121, 122] отсутствуют упоминания об этом методе. К настоящему времени некоторые аспекты самосборки пористых систем впервые изложены в работах нашей научной группы [46, 42, 110, 123]. С точки зрения физических представлений при



снижении  $\xi$  до критических значений наблюдается переход от флуктуационного объединения адатомов в субкритические кластеры к встраиванию в активные центры ростовой поверхности отдельных атомов. Обычно, в процессе конденсации происходят изменения структурно-морфологических характеристик ростовой поверхности, влекущие за собой флуктуации плотности активных центров. В свою очередь повышенная плотность активных центров в той или иной области ростовой поверхности при малых  $\xi$  определяет избирательный рост структурных фрагментов, неполное срастание которых приводит к образованию пор [43, 46]. При этом характер селективных процессов при использовании системы плазма-конденсат может изменяться при подведении к ростовой поверхности отрицательного смещения и, как следствие, фокусировки ионов на выступающие части растущего конденсата [43, 42].

Цель первой серии экспериментов состоит в установлении взаимозависимости между структурно-морфологическими характеристиками конденсатов и мощностью разряда  $P_w$  магнетронного распылителя Cu. При этом во всех экспериментах этой серии температура подложек  $T_c$  и давление рабочего газа  $P_{Ar}$  соответственно принимали значения 843 К и 6 Па.

Вначале рассмотрим особенности формирования пористых образований при минимальных мощностях разряда ( $P_w = 6,2$  Вт). Прежде всего, отметим, что использование подложек из ситалла определяло этап зарождения конденсатов в условиях Фольмера-Вебера, что являлось предпосылкой для формирования базового слоя непосредственно на поверхности подложки в виде системы объемных кристаллов с различными размерами (рис. 4.6 а).

Механизмы структурообразования при дальнейшей достаточно продолжительной конденсации можно разделить на два этапа. На первом из них неполное сращивание структурных фрагментов приводит к формированию развитой системы пор с характерными размерами сечений в несколько мкм, как на поверхности конденсата, так и в его внутренней части (см. рис. 4.6 б и

поперечное сечение конденсата на вставке). На втором этапе конденсации наблюдается зарождение и рост удлиненных монокристаллов (рис. 4.6 в).

При повышении мощности разряда до 8,5 Вт общий характер формирования конденсатов во многом сохраняется. Также как и в предыдущем случае на первом этапе конденсации формируется базовый слой с примерно такими же характерными элементами (рис. 4.7 а). Наряду с этим на гранях монокристаллов базового слоя появились признаки образования пор, которые, скорее всего, формируются за счет нарушений при послойном росте кристаллов (рис. 4.7 в). В последующем на поверхности базового слоя наблюдается зарождение и рост поликристаллических волокон толщиной  $\sim 1\div 3$  мкм и длиной до 100 мкм (рис. 4.7 б). Эти волокна состоят из сросшихся ограненных монокристаллов, на поверхности которых также наблюдается зарождение пор (рис. 4.7 г).

Сопоставительный анализ структур базовых слоев, полученных при мощности разряда 8,5 Вт (рис. 4.7 а, в) и 14 Вт (рис. 4.8 а, в) свидетельствует о том, что повышение мощности разряда приводит к самосборке слоев с более

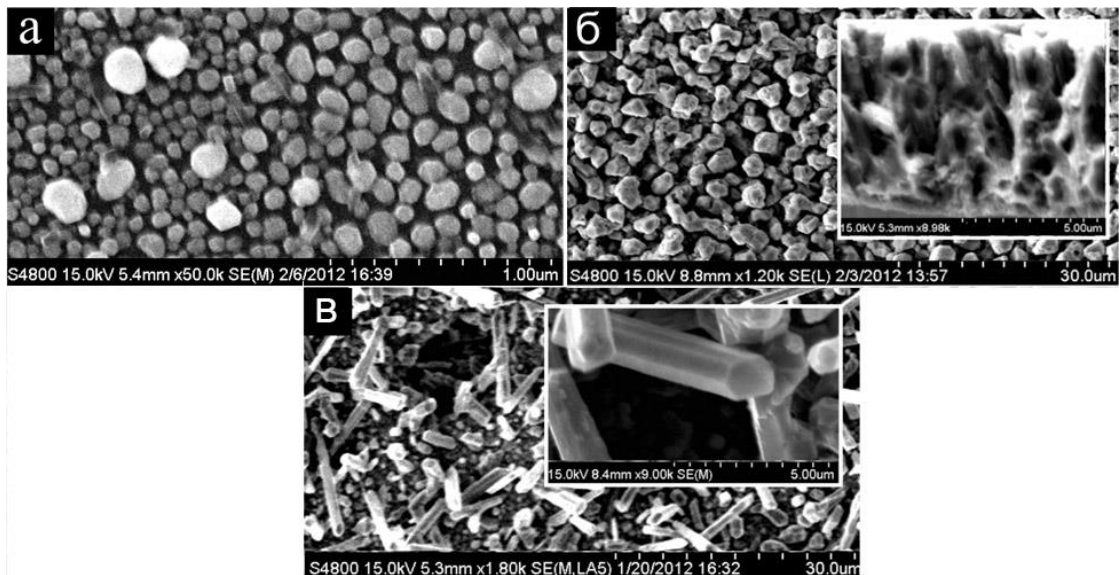


Рис. 4.6. Структура конденсатов меди, сформированных при  $P_w = 6,2$  Вт, в течение (а) пяти минут, (б) трех, (в) пяти часов

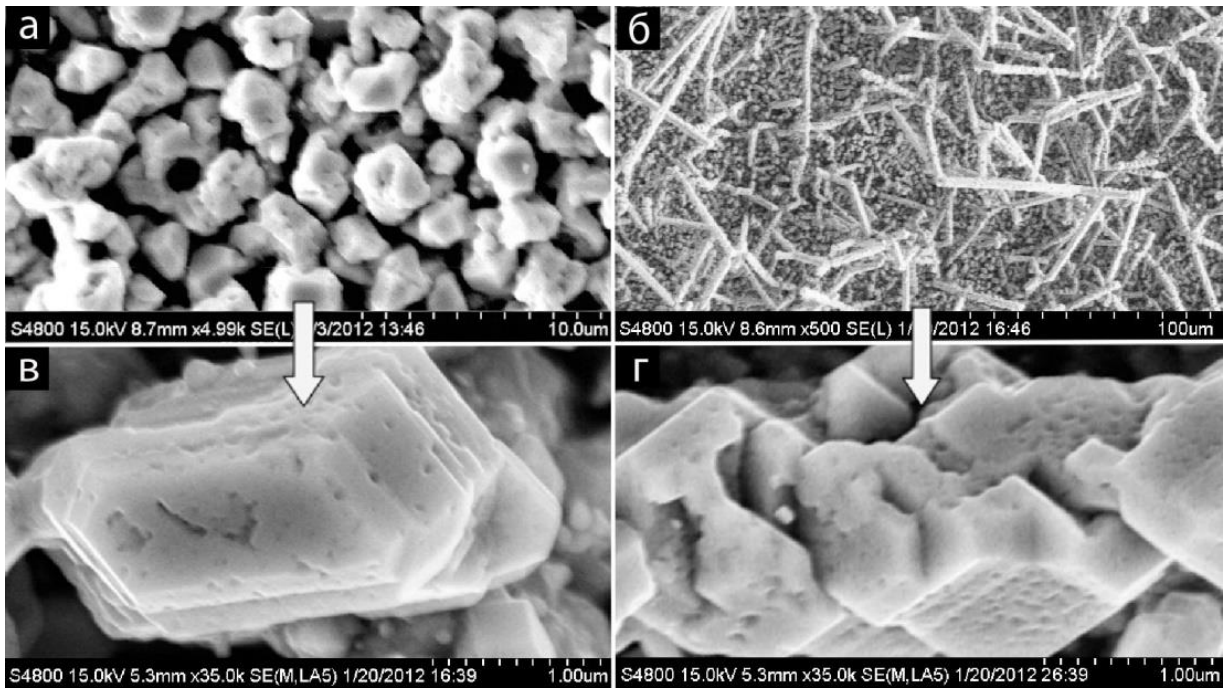


Рис. 4.7. Пористая структура меди при различных увеличениях, сформированная при  $P_w = 8,5$  Вт, в течение (а, в) трех, (б, г) четырех часов

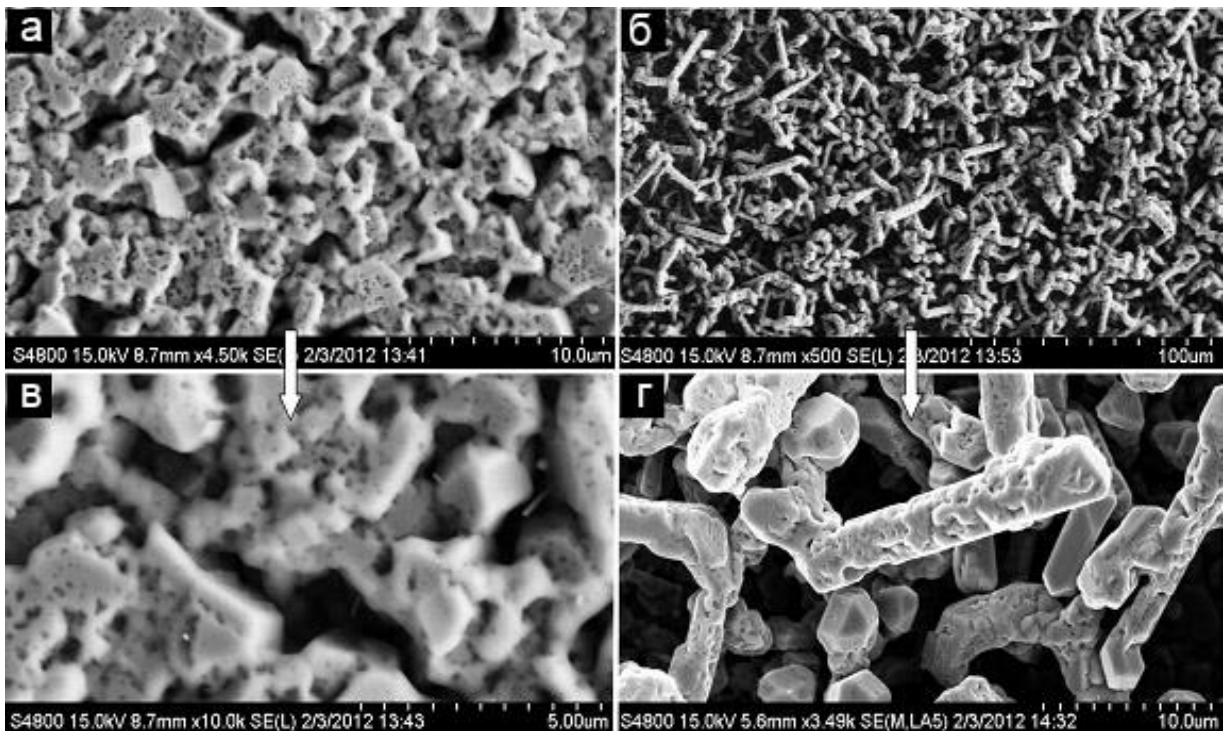


Рис. 4.8. Пористая структура меди при различных увеличениях, сформированная при  $P_w = 14$  Вт, в течение (а, в) двух, (б, г) четырех часов

развитой системой пор с размерами сечений меньше 100 нм (рис. 4.8 в). Одновременно с этим на втором этапе формирования конденсата при  $P_w = 14$  Вт наблюдается самосборка пористых систем в виде взаимосвязанных волокон, которые в свою очередь содержат мезопоры (рис. 4.8 б, г).

Наиболее развитая система пор была получена при  $P_w = 25$  Вт. Так в этом случае базовый слой, сформированный за 4 часа, представляет собой более однородную пористую структуру (рис. 4.9 а). При этом сформированные на втором этапе более толстые волокна обладают пористостью, которая мало чем отличается от пористости базового слоя (рис. 4.9 б, в). Также обращают на себя внимание ломаные края пор, свидетельствующие о том, что они состоят из кристаллографических плоскостей, которые сформированы на основе послойного наращивания кристаллов.

По нашему мнению эволюция процесса самосборки при постепенном увеличении  $P_w$  является следствием закономерного увеличения  $\Delta\mu$ . Поскольку высота потенциального барьера, который преодолевается при зарождении новых кластеров  $\propto 1/(\Delta\mu)^2$  [74], количество активных центров зарождения новых ограниченных кристаллов возрастает. Неполное сращивание возрастающего при повышении  $P_w$  количества ограниченных кристаллов и приводит к формированию более развитой системы пор меньшего размера.

Обобщая результаты первой серии экспериментов можно говорить о том, что даже при неизменных значениях  $P_w$  и  $P_{Ar}$  механизмы формирования конденсата на определенном этапе претерпевают существенные изменения. Существуют две возможные взаимосвязанные причины двухэтапного роста конденсатов:

- формирование на завершении первого этапа определенных структурно-морфологических характеристик ростовой поверхности;
- повышение температуры ростовой поверхности до некоторого критического значения при воздействии плазмы на уже сформированный пористый слой с малой теплопроводностью.

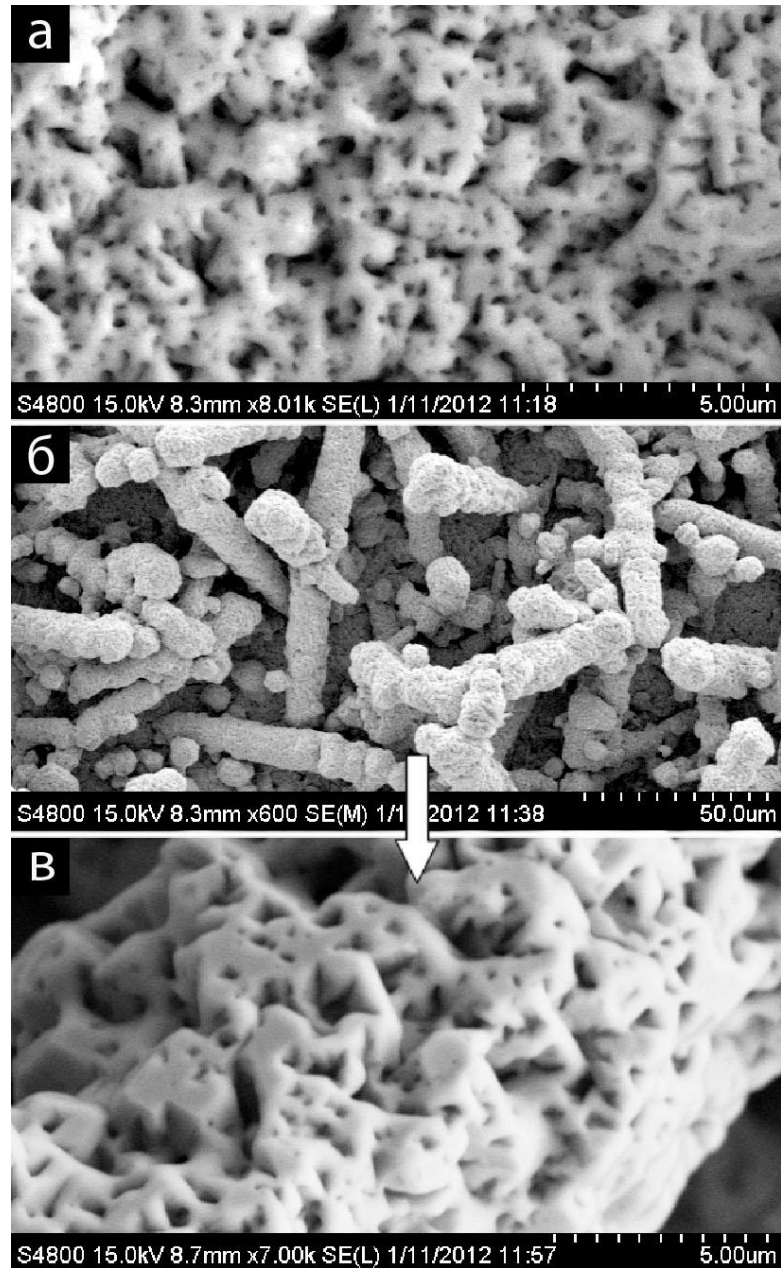


Рис. 4.9. Изображение пористой структуры меди при различных увеличениях, сформированной при  $P_w = 25$  Вт, в течение (а) четырех, (б, в) шести часов



Формирование пор в основном происходит за счет неполного сращивания кристаллов. Отметим, что классический вариант коалесценции, при котором наблюдается полная перестройка поверхностей, взаимодействующих друг с другом кристаллов, как правило, в рассматриваемом случае не происходит. Это связано с относительно большими размерами срастающихся кристаллов, а также с тем, что формирование кристаллов в окрестности термодинамического равновесия предполагает реализацию адатомами максимально прочных химических связей. Следовательно, для перестройки поверхностей подобных кристаллов в процессе коалесценции требуется преодоление значительного потенциального барьера, что затрудняет полное слияние кристаллов.

В этой связи рассмотрим более подробно процесс конденсации в областях **A** и **B** двух срастающихся кластеров (см. рис. 4.10). При этом для простоты будем считать, что вся ростовая поверхность срастающихся кластеров имеет шаровидную форму и в структурном отношении изотропна.

Тогда условия термодинамического равновесия в областях **A** и **B**, согласно эффекту Гиббса-Томсона, будут определяться соотношениями:

$$\Delta\mu_A = \alpha\Omega_c \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \Delta\mu_A(T_1, P_1) = \alpha\Omega \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (4.31)$$

$$\Delta\mu_B = \alpha\Omega_c \left( \frac{1}{R_3} - \frac{1}{R_4} \right), \Delta\mu_B(T_2, P_2) = \alpha\Omega \left( \frac{1}{R_3} - \frac{1}{R_4} \right), \quad (4.32)$$

где  $\Delta\mu_A$  и  $\Delta\mu_B$  – соответственно разности химических потенциалов в областях **A** и **B**, при которых наблюдается условия термодинамического равновесия;

$-\Delta\mu_B(T_2, P_2)\alpha$  – удельная свободная поверхностная энергия конденсата.

Исходя из рис. 4.12, а также на основании анализа (4.31) и (4.32) можно утверждать, что в подавляющем большинстве случаев  $\Delta\mu_A > \Delta\mu_B$ . Очевидно, при малых отклонениях от равновесия может выполняться неравенство  $\Delta\mu_A > \Delta\mu_B$ . Область подобных предельно малых значений  $\Delta\mu$  способствует реиспарению атомов с выпуклых частей поверхности роста (с области **A**) и их

конденсации исключительно в областях с преобладающей отрицательной кривизной, т.е. в области **B** (рис. 4.10). Естественно, что при переходе к системе кластеров, поверхность которых в структурном отношении не изотропна, можно говорить только о повышенной вероятности конденсации вещества в области отрицательной кривизны ростовой поверхности.

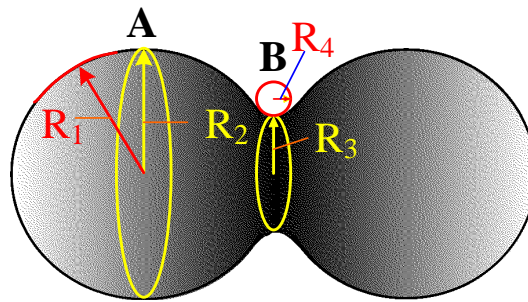


Рис. 4.10. Модель срастающихся кластеров

Рассмотрим еще одну причину избирательной конденсации атомов на той или иной кристаллографической плоскости растущих кристаллов. Хорошо известно, что послойный рост кристаллов происходит в два этапа. На первом из них атом адсорбируется на кристаллографической плоскости кристалла. В дальнейшем адатом может либо десорбироваться, либо за счет поверхностной диффузии встроиться в моноступень роста. При этом вероятность реиспарения адатома с кристаллографической плоскости зависит от величины энергии десорбции. Эта энергия пропорциональна количеству окружающих адатом, ближайших соседних атомов растущего кристалла. Для ГЦК кристаллов  $\text{Cu}$  количество ближайших соседних атомов первого, второго и третьего порядков ( $Z_1$ ,  $Z_2$  и  $Z_3$ ) по отношению к различным  $(hkl)$  приведены в таблице 4.1.

Поскольку по мере приближения к равновесию вероятность реиспарения адатомов возрастает, количество растущих кристаллографических плоскостей становится все более ограниченным. В предельном случае можно реализовать избирательную конденсацию на плоскостях только с максимальной энергией десорбции [46, 42]. В нашем случае, согласно табл. 4.1, в качестве таких

кристаллографических плоскостей выступают плоскости, родственные (210). Реализованный при этом избирательный рост плоскостей может также привести к формированию пор или к смене механизмов структурообразования.

Таким образом, трансформация структурно-морфологических характеристик ростовой поверхности может определить существенные изменения в механизмах структурообразования конденсатов даже при неизменных во времени  $P_w$  и  $P_{Ar}$ . Возможно, по этой причине в первой серии экспериментов мы всегда наблюдали переход от базового пористого слоя к росту системы удлинённых структурных фрагментов.

Таблица 4.1.

Значения  $Z_1, Z_2$  и  $Z_3$  для различных кристаллографических плоскостей ГЦК–кристалла [74]

Плоскость	(210)	(531)	(311)	(110)	(100)	(111)
$Z_1, Z_2, Z_3$	6, 2, 10	6, 3, 0	5, 3, 10	5, 2, 10	4, 1, 2	3, 3, 9

В следующей серии экспериментов, мы провели конденсацию Си при более высоких температурах ростовой поверхности. При этом  $P_w$  и  $P_{Ar}$  во всех экспериментах этой серии оставались неизменными и соответственно равнялись 25 Вт и 6 Па.

Структурно-морфологические характеристики конденсатов на различных этапах роста при  $T_c = 893$  К и  $T_c = 923$  К представлены соответственно на рис. 4.11 и рис. 4.12. Очевидно, повышение  $T_c$  при неизменности всех прочих технологических параметров приводит к снижению  $\Delta\mu$ . Ранее мы отмечали, что при уменьшении  $\Delta\mu$  также снижается концентрация срастающихся друг с другом структурных фрагментов. Вслед за этим также уменьшается и концентрация пор. Подобная закономерность хорошо просматривается при сопоставлении структур на различных этапах конденсации, полученных при  $T_c = 893$  К (рис. 4.11) и  $T_c = 923$  К (рис. 4.12).



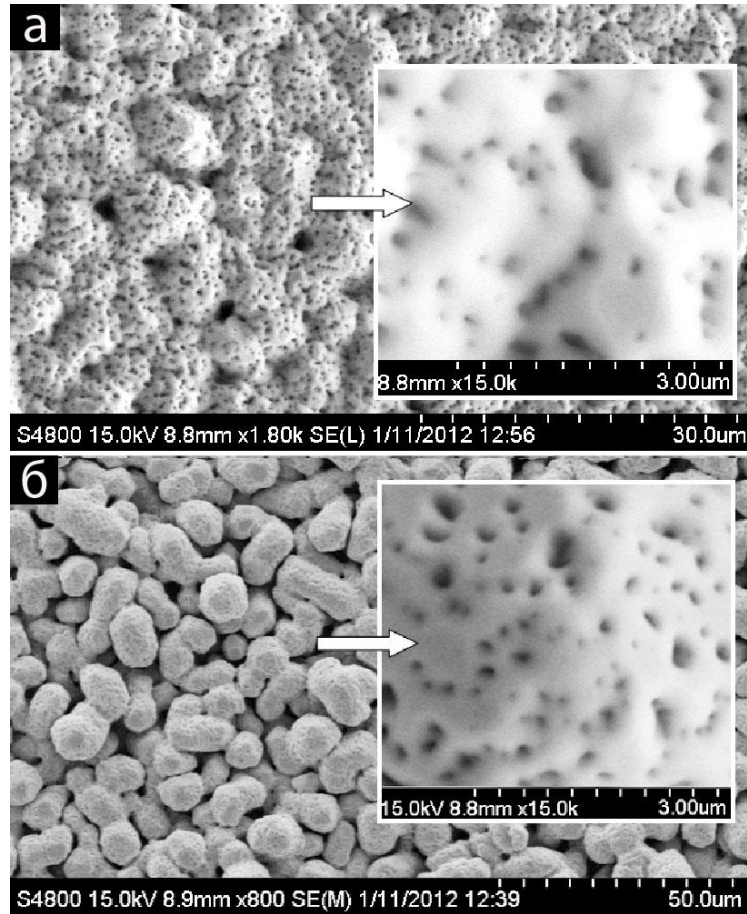


Рис. 4.11. Изображение пористой структуры меди при различных увеличениях, сформированной при  $T_c = 893$  К, в течение (а) четырех, (б) шести часов

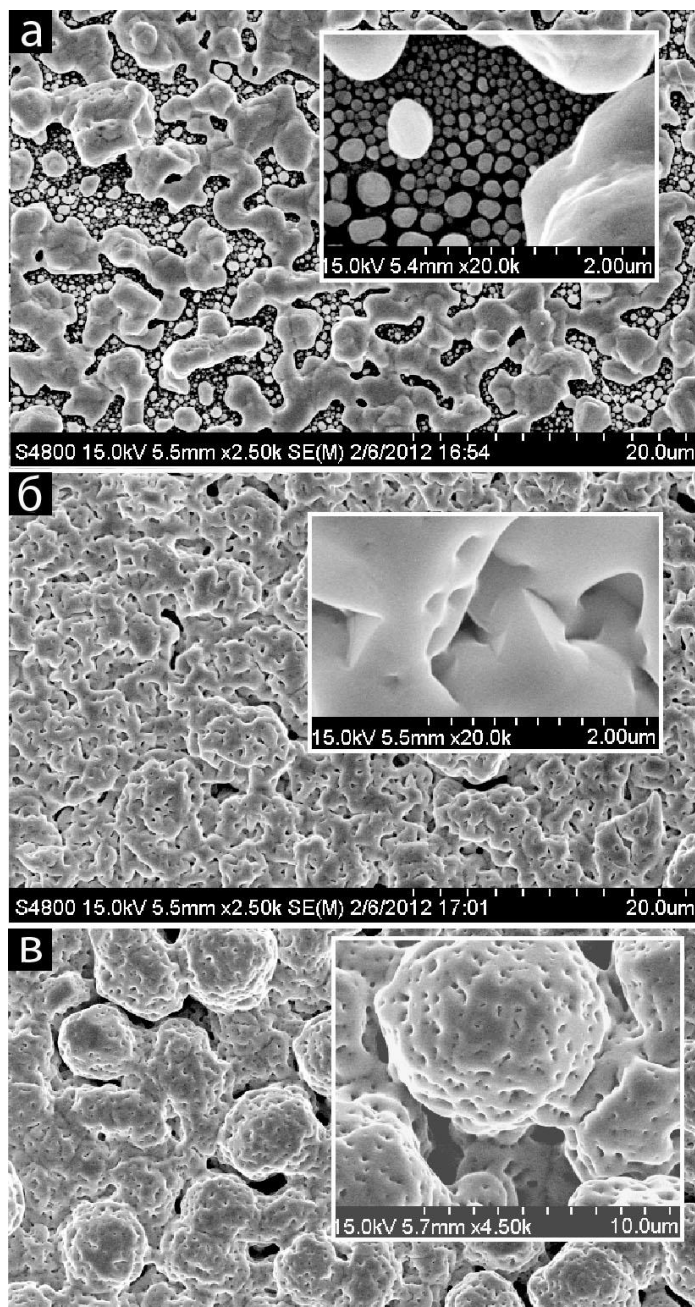


Рис. 4.12. Изображение пористых структур меди при различных увеличениях, сформированных при  $T_c = 923$  К, в течение (а) 8 минут, (б) двух, (в) шести часов

Уменьшение средних диаметров пор примерно от 180 до 70 нм по мере увеличения  $T_c$  от 843 до 893 ÷ 923 К (см. рис. 4.10, 4.11 и 4.12) можно объяснить выполнением неравенства  $\Delta\mu_A > \Delta\mu > \Delta\mu_B$  и соответствующим переходом к преимущественной конденсацией атомов меди во внутренней части пор или в областях с отрицательной кривизной ростовой поверхности. Кроме этого повышение  $T_c$  до 893 К и тем более до 923 К приводит к образованию на заключительном этапе конденсации не удлинённых, а округлых структурных фрагментов (см. рис. 4.11 б и рис. 4.12 в). Скорее всего, это связано с дальнейшей минимизацией свободной поверхностной энергии при более близких к равновесным условиям конденсации. При этом отсутствие признаков кристаллической огранки в высокотемпературных конденсатах (см. рис. 4.11 и 4.12) свидетельствует о том, что с повышением  $T_c$  происходит переход от послойного роста атомно гладких кристаллических граней к нормальному росту атомно-шероховатой поверхности. Подобная трансформация ростовой поверхности является следствием обращения в ноль линейной свободной энергии  $\alpha_i$  моноступеньки роста. Так, в простейшем случае [74]

$$\alpha_i = n(\varepsilon_1/2) - nk_b T_c \ln(1 + 2\chi), \quad (4.33)$$

где  $\chi = \exp(-\varepsilon_1/k_b T_c)$ ;

$\varepsilon_1$  – энергия связи между ближайшими атомами в кристалле;

$n$  – линейная плотность атомов на торце моноступеньки.

Как следует из соотношения (4.33) с ростом  $T_c$  свободная энергия моноступени роста стремиться к нулю. В этих условиях размытие моноступенек роста кристаллов представляется столь значительным, что, по сути, ростовая поверхность превращается в атомно-шероховатую систему. По этой причине послойный рост кристалла нарушается и огранка кристаллов исчезает.

Широкий спектр размеров, сформированных непосредственно на подложке структурных фрагментов является следствием взаимного срастания отдельной части кристаллов с образованием малого количества пор (рис. 4.12 а). Наряду с этим анализ структур при последующем наращивании конденсата свидетельствует о формировании более развитой системы пор при неполном срастании структурных фрагментов (рис. 4.12 б, в).

Таким образом, вторая серия экспериментов показала, что при помощи изменения только  $T_c$  можно эффективно управлять сечением и поверхностной концентрацией пор.

Следует отметить, что изучение элементного состава конденсатов Cu при помощи энерго-дисперсионного анализа позволяет говорить об отсутствии в слоях заметного количества примесей (рис. 4.13).

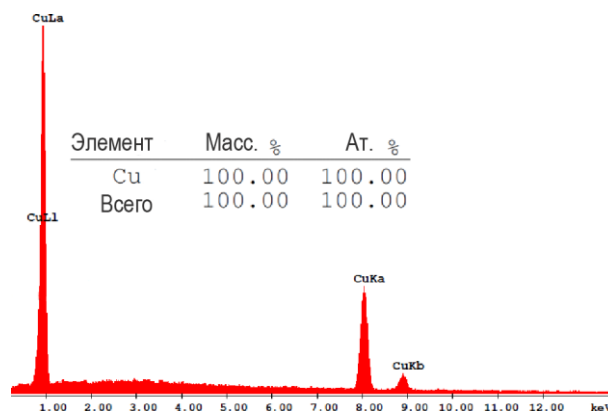


Рис. 4.13. Результаты энерго-дисперсионного элементного анализа

Определенный интерес представляют исследования процессов структурообразования конденсатов меди, которые наблюдаются при более высоких давлениях рабочего газа (9 Па). Во многом полученные структуры соответствует структуре, которая получена примерно при той же мощности разряда и температуре ростовой поверхности, но при давлении 6 Па (см. рис. 4.14). Так и в этом случае вначале формируется базовый слой с относительно большими порами, на котором при дальнейшем росте формируются продолговатые структурные фрагменты.

В третьей заключительной серии экспериментов мы исследовали закономерности самосборки конденсатов Cu при подведении к ростовой поверхности отрицательного смещения. В ряде работ нашей группы на теоретическом и экспериментальном уровне было показано [43, 123, 124], что при малых  $\Delta\mu$  наблюдается эффект фокусировки осаждаемых ионов на выступающие части ростовой поверхности как на рис. 4.15 в, г.

Для установления степени влияния электрического поля, прежде всего, было проведено два эксперимента по наращиванию конденсатов Cu при  $P_w = 9.3$  Вт,  $P_{Ar} = 8$  Па и  $T_c = 853$  К. При этом в первом из них смещение отсутствовало (рис. 4.15 а, б), а второй процесс самосборки проводился при наличии смещения ( $U_s = -210$  В) (рис. 4.15 в, г). Соответствующие дифрактограммы структур меди показаны на рис. 4.16, а в таблице 4.2 приведены табличные и расчетные значения интенсивностей пиков и межплоскостных расстояний.

Таблица 4.2.

Табличные, а также расчетные значения межплоскостных расстояний Cu, которые получены на основании рентгенограмм на рис. 4.15

hkl	Интенсивность отражений (%) (табл. данные)	Табл. данные $d_{hkl}$ (нм)	$d_{hkl}$ (нм) структуры, предст. на 4.15 а, б	Интенс. отражений (%)	$d_{hkl}$ (нм) структуры, предст. на 4.15 в, г	Интенс. отражений (%)
111	100	0,2088	0,2089	100	0,2087	100
200	46	0,1808	0,1809	12	0,1807	32
220	20	0,1278	0,1277	4	0,1279	15
311	17	0,1090	0,1091	0	0,1093	0
222	5	0,1044	0,1046	3	0,1045	14
400	3	0,0903	0,0903	29	0,0904	18
331	9	0,0829	0,0829	2	0,0829	4
420		0,0808	0,0808	3	0,0808	6

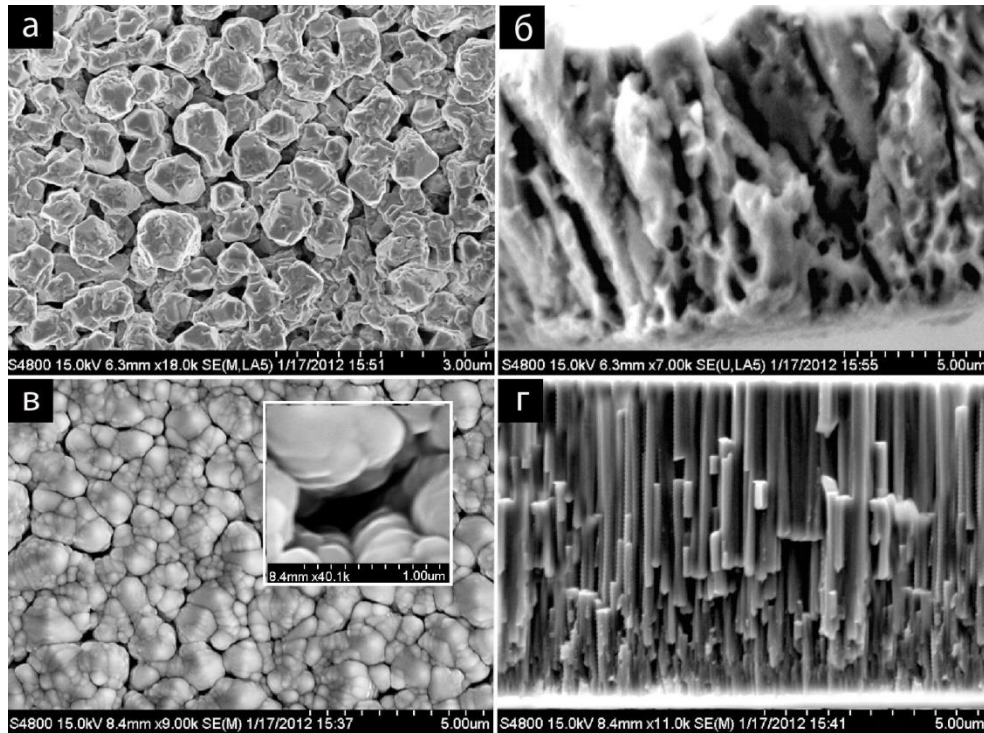


Рис. 4.15. Структура конденсатов меди, полученных без смещения (а - вид сверху; б - сечение) и при наличии смещения  $U_s = -210$  В (в - вид сверху; г - сечение) в течение восьми часов

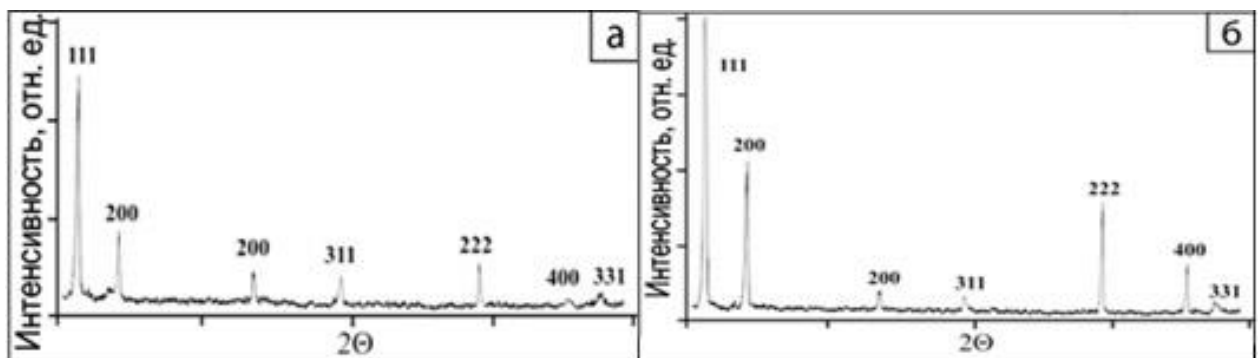
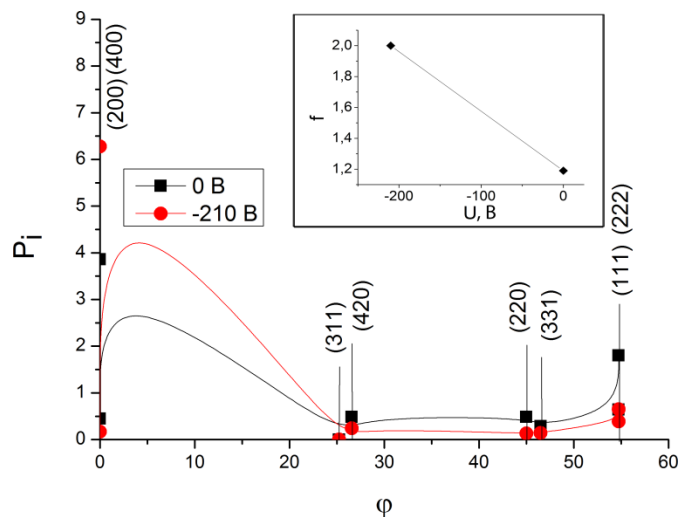


Рис. 4.16. Дифрактограмма рентгеновских лучей от структур, полученных (а) без смещения и (б) со смещением

С помощью метода Харриса, используя значения интенсивностей из таблицы 4.2 были построены зависимости полюсной плотности  $P_i$  от угла  $\varphi$  между осью текстуры и перпендикуляром к кристаллографическим плоскостям (рис. 4.17). На основании анализа полученных данных можно утверждать, что как при наличии смещения так без него в конденсатах меди присутствует текстура роста, при которой (200) ГЦК кристаллов Cu параллельны поверхности подложки (рис. 4.17). При этом при наличии смещения существенно увеличивается качество текстуры. Так ориентационный фактор  $f$ , который определяет качество текстуры, в отсутствие смещения имеет значение 1,19, тогда как при подводе отрицательного смещения в  $-210$  В к поверхности подложки  $f$  увеличивается до 2,0 (см. вставку на рис 4.17).



4.17. Зависимость полюсной плотности  $P_i$  от угла  $\varphi$  для конденсатов меди полученных при наличии отрицательного смещения на подложке и без него. На вставке показана зависимость ориентационного фактора от напряжения смещения подложки

Сопоставительный анализ структурно-морфологических характеристик конденсатов, полученных при наличии отрицательного смещения и без него указывает на значительное влияние последнего на процесс самосборки. Так при

наличии смещения хорошо просматривается тенденция к росту строго ориентированных перпендикулярно поверхности подложки и слабо связанных друг с другом кристаллов. При этом фрагменты ростовой поверхности при наличии смещения принимают округлые формы, а между продолговатыми кристаллами просматриваются поры (см. вставку на рис. 4.15 в). Наличие зазоров между кристаллами можно также установить на основании анализа структуры излома конденсата (рис. 4.15 г). Возможно, подобные структуры при отделении их от подложки можно использовать в качестве мембран. При этом также установлено, что проявление полевой селективности ослабевает при снижении давления рабочего газа. Возможно, это связано с ростом степени ионизации распыленных атомов мере увеличения  $P_{Ar}$ .

#### **Выводы к разделу 4**

1. На основании созданной математической модели массопереноса распыленного вещества в промежутке между мишенью и подложкой были сделаны следующие выводы:

а) по мере увеличения суммарной площади раздела нанокристалл-вакуум и при одновременном отсутствии зародышеобразования на (100) KCl, происходит снижение потока вещества, которое попадает на единичную ростовую поверхность.

б) отмеченное ранее снижение потока приводит к уменьшению пересыщения от 0,07 до 0,06, и, как следствие, к усреднению размеров нанокристаллов посредством созревания по Оствальду.

2. В первой серии экспериментов по осаждению пористых систем меди магнетронным распылением в условиях близких к термодинамическому равновесию установлено, что на определенном этапе конденсации при  $P_w = 6,2 \div 25$  Вт,  $T_c = 843$  К и  $P_{Ar} = 6$  Па наблюдается переход от формирования пористого слоя к зарождению и росту продолговатых структурных фрагментов. Кроме этого увеличения  $P_w$  в пределах от 6,2 до 25 Вт сопровождается



уменьшением среднего сечения пор и ростом их концентрации, что, по нашему мнению, связано с ростом  $\Delta\mu$  и с соответствующим формированием большей концентрации срастающихся кристаллов.

3. При увеличении  $T_c$  от 843 до 943 К и неизменности всех прочих технологических параметров ( $P_w = 25$  Вт и  $P_{Ar} = 6$  Па) наблюдается уменьшение концентрации пор и их сечений. Подобная трансформация пористых структур объясняется наблюдаемым при этом переходом от послойного роста атомно гладких кристаллических граней к нормальному росту атомношероховатой поверхности, а также усилением конденсации атомов внутри пор.

4. В третьей серии экспериментов нами показано, что при наличии  $U_s$  формируются строго ориентированные перпендикулярно поверхности подложки и слабо связанные друг с другом кристаллы. При этом появляется текстура роста, при которой (111) и (100) ГЦК кристалла Си параллельны поверхности подложки.

## РАЗДЕЛ 5

### ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСИСТЕМ ЦИНКА [125, 126]

В главе 1 было показано, что сформировать наносистемы цинка в виде скоплений нанонитей возможно в условиях малых пересыщений конденсирующихся паров, при более высоких пересыщениях формируются микрочастицы, пирамиды, диски и т.п. Многообразие полученных 3D структур цинка определяется высокими равновесными давлениями его паров даже при относительно малых температурах конденсации [24]. Этот фактор существенно упрощает получение условий конденсации слабопересыщенных паров. Однако близкое к равновесному структурообразование весьма чувствительно даже к незначительным изменениям технологических параметров. Следовательно, для получения воспроизводимых результатов необходимо использовать стационарную околоравновесную конденсацию, реализуемую при помощи НСКП.

#### **5.1 Закономерности формирования наносистем цинка при использовании НСКП**

Вначале рассмотрим закономерности структурообразования конденсатов в зависимости от давления рабочего газа  $P_{Ar}$  и мощности разряда распылителя цинка  $P_w$ , а также при использовании очищенного рабочего газа. На основании многочисленных экспериментальных результатов нами выделены три основные зоны изменения технологических параметров  $P_{Ar}$  и  $P_w$ , в пределах которых формируются одинаковые по характеру пористые структуры (рис. 5.1). Сам факт существования достаточно протяженных указанных выше зон подтверждает процесс самоорганизации примерно одинаковых малых пересыщений даже при значительных изменениях указанных технологических параметров. Рассмотрим более подробно структурные особенности конденсатов в каждой из зон.

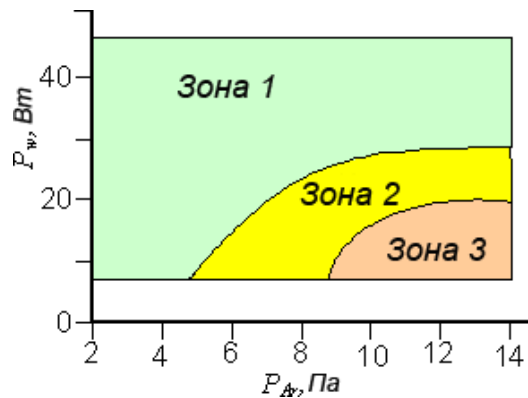


Рис. 5.1. Зоны изменения технологических параметров  $P_{Ar}$  и  $P_w$ , в пределах которых формируются одинаковые по характеру пористые структуры цинка

Зоне 1 соответствует структура Zn, напоминающая нейронную сеть, т.е. в обозначенной области технологических параметров формируется соединенные в узлы системы нанонитей. Как следует из рис. 5.1, зона 1 включает в себя значительную часть параметров  $P_{Ar}$  и  $P_w$ , причем с повышением мощности разряда примерно до 27 Вт наблюдается расширение этой зоны в область более высоких давлений.

На рис. 5.2 представлены наиболее типичные структуры конденсатов цинка, полученные в граничных точках зоны 1, а также соответствующие распределения диаметров нанонитей. На основании анализа приведенных наносистем мы сделали выводы о том, что в пределах зоны 1 изменение структурных характеристик происходит в основном за счет уширения распределений диаметров нанонитей. При этом с повышением давления рабочего газа до 12 Па и мощности разряда до 29 Вт средние диаметры нанонитей уменьшаются примерно от 190 до 60 нм. Одновременно с уменьшением толщины нанонитей также снижается и разброс их диаметров (см. гистограммы на рис. 5.2). При этом хорошо просматриваются узлы, в которых соединяются нанонити.

Для зоны 2 характерно образование пористых структур в виде соединенных друг с другом относительно толстых продолговатых фрагментов (см. рис. 5.3 а, б). Учитывая известные литературные данные [51, 59, 64], можно

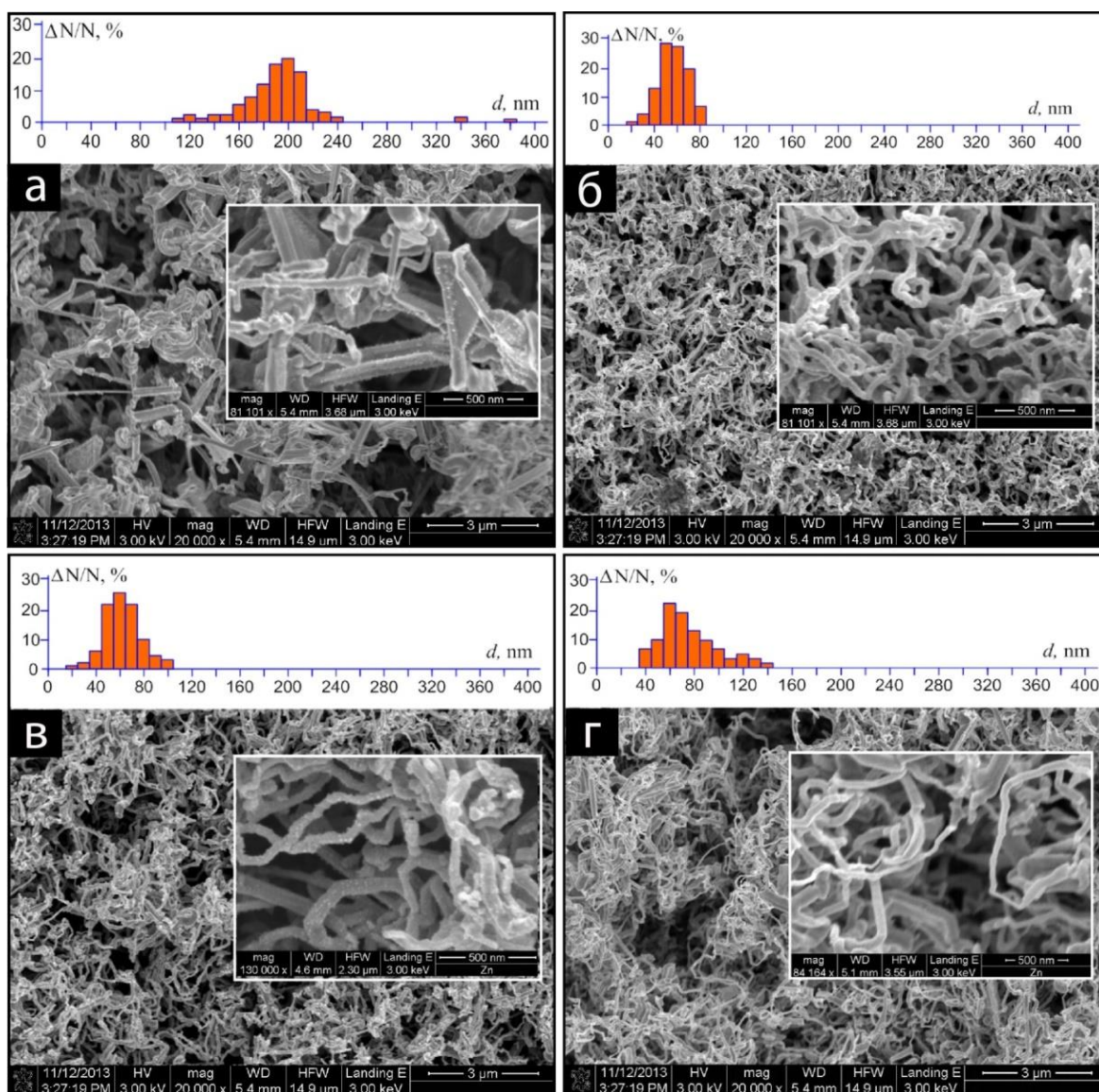


Рис. 5.2. Набор наиболее характерных структур конденсатов цинка, полученных при использовании технологических параметров  $P_{Ar}$  и  $P_w$  первой зоны (а -  $P_{Ar}=2$  Па,  $P_w=7$  Вт; б -  $P_{Ar}=12$ , Па,  $P_w=29$  Вт; в -  $P_{Ar}=12$  Па,  $P_w=35$  Вт; г -  $P_{Ar}=2$  Па,  $P_w=35$  Вт), а также соответствующие гистограммы, определяющие распределение диаметров нанонитей в процентном отношении

говорить о том, что при переходе в зону 2 наблюдается заметный рост пересыщения и соответственное увеличение толщины структурных фрагментов. Эта тенденция получает свое дальнейшее развитие в виде формирования системы ограненных кристаллов в зоне 3 (рис. 5.3 в). Обозначенное увеличение пересыщения можно объяснить тем, что при повышении  $P_{Ar}$  и снижении  $P_w$  уменьшается разогрев ростовой поверхности и одновременно с этим, согласно (9) и (10), формируется повышенный осаждаемый поток вещества.

Наряду с этим при повышении  $P_w$  свыше 27 Вт разогрев ростовой поверхности принимает значение, позволяющее формировать наносистемы цинка при повышенных  $P_{Ar}$  или при соответствующих повышенных осаждаемых потоках.

В пределах зоны 1 прослеживается тенденция к усреднению диаметров нанонитей при увеличении  $P_{Ar}$  (см. рис. 5.2 в, г). Возможно, это в свою очередь связано с более эффективным усреднением энергии распыленных атомов в процессе их термализацией при повышенных  $P_{Ar}$ . При этом наиболее оптимальные технологические параметры, которым соответствует формирование самых тонких нанонитей с малым разбросом их толщины, находятся в окрестности значений  $P_{Ar} = 12$  Па,  $P_w = 29$  Вт.

Как следует из рис. 5.4, структура конденсатов цинка на начальном этапе их формирования в зоне 2 существенно отличается от соответствующих структур, сформированных в зоне 1. Так при переходе из зоны 2 в зону 1 происходит закономерное уменьшение концентрации зародышей, на основании которых формируются первые нанонити (рис. 5.4). Этот факт свидетельствует об однородности конденсатов по толщине. Наряду с этим в зоне 2 формируются уже на этапе зарождения относительно крупные кристаллы, а зарождение нанонитей представляет собой маловероятный процесс.

Однородность структурно-морфологических характеристик конденсатов на различных этапах их формирования также подтверждается при изучении их поперечного сечения (рис. 5.5).

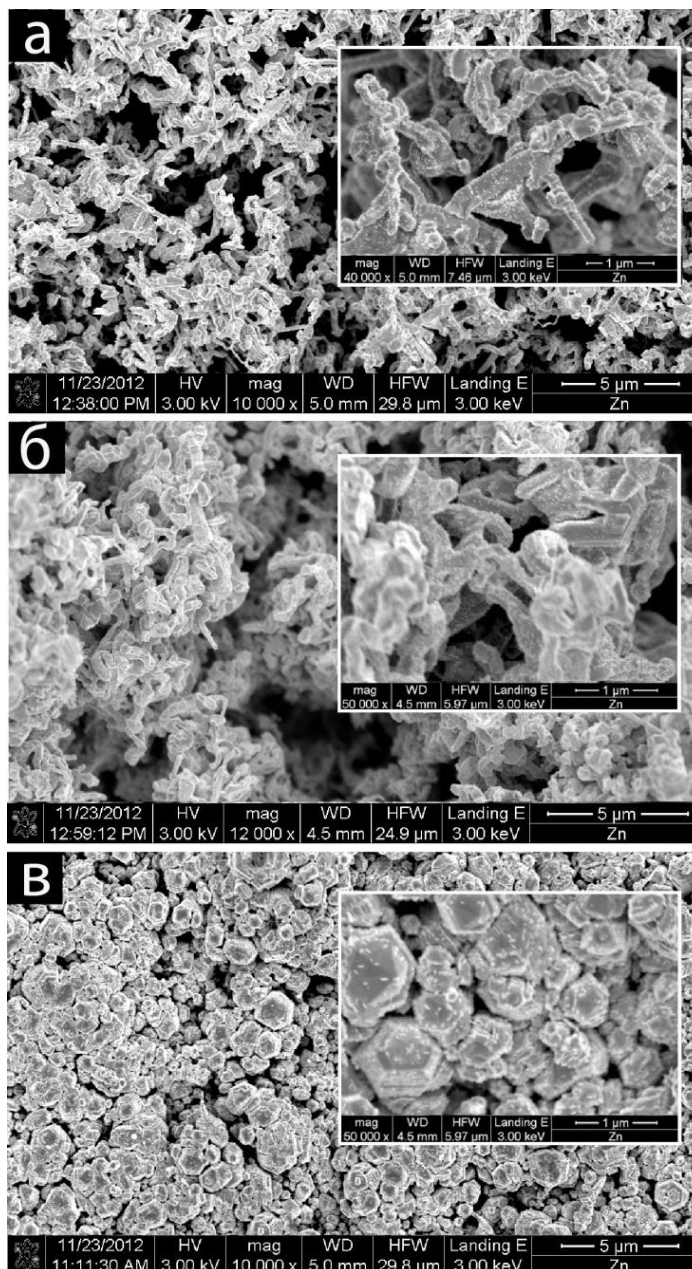


Рис. 5.3. Набор типичных структур конденсатов цинка, полученных в зоне 2: (а)  $P_{Ar} = 15$  Па,  $P_w = 8$  Вт; (б)  $P_{Ar} = 20$  Па,  $P_w = 12$  Вт; и в зоне 3: (в)  $P_{Ar} = 12$  Па,  $P_w = 10$  Вт



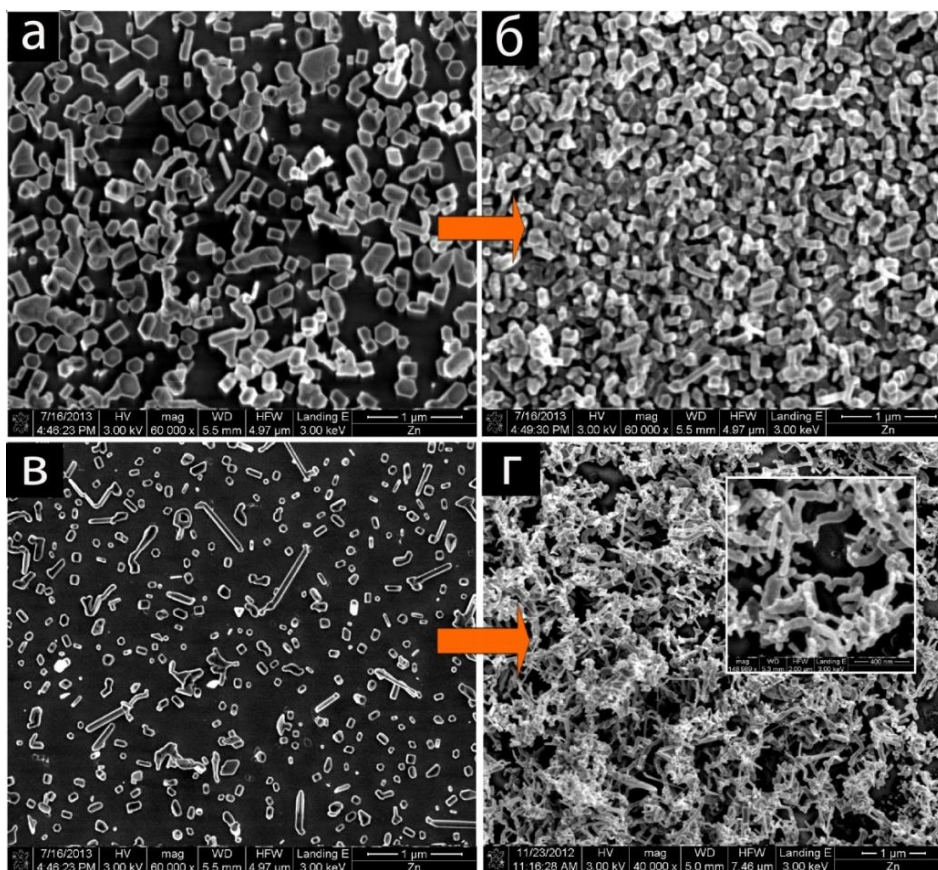


Рис. 5.4. Структура конденсатов цинка на поверхности кремния, сформированных на этапах зарождения и последующего начального роста (а, б) в зоне 2, (в, г) в зоне 1

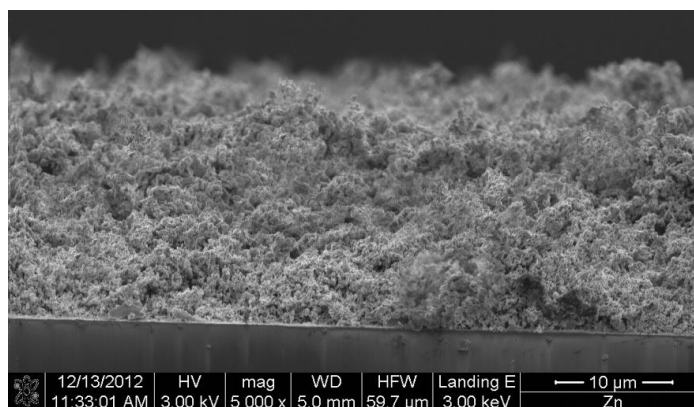


Рис. 5.5. Поперечное сечение конденсата цинка, полученного при технологических условиях первой зоны в течение 4 часов

Рентгенофазный анализ конденсатов, а также энергодисперсионные исследования указывают на соответствие их фазового и элементного составов чистому цинку (рис. 5.6 а).

Рассмотрим закономерности изменения структуры конденсатов при повышении суммарного парциального давления всех остаточных химически активных газов ( $P_s$ ). Величину этого давления можно контролировать при помощи методики, которая нами изложена в [66]. Несмотря на преимущественное взаимодействие цинка с кислородом, по нашему мнению, нельзя исключить влияние на процесс структурообразования конденсатов и других химически активных газов. При  $P_s \sim 5 \cdot 10^{-2} \div 1,5 \cdot 10^{-2}$  Па вместо нанонитей формируется продолговатые структурные фрагменты в виде соединенных друг с другом систем нанокристаллов (рис. 5.7 а). Скорее всего, это является следствием подавления роста нанонитей за счет блокирования примесными атомами послышной застройки их растущей части.

При этом конденсаты, как показывает энергодисперсионный анализ (см. рис. 5.7 а), содержат значительное количество кислорода, а результаты рентгено-фазового анализа указывают на присутствие ZnO (рис. 5.6 б). Увеличение  $P_s$  до  $8 \cdot 10^{-1}$  Па приводит к укрупнению структурных фрагментов и к закономерному росту содержания в конденсатах кислорода (рис. 5.7 б). Следовательно, повышенная концентрация химически активных газов может существенно повлиять на процесс формирования конденсатов.

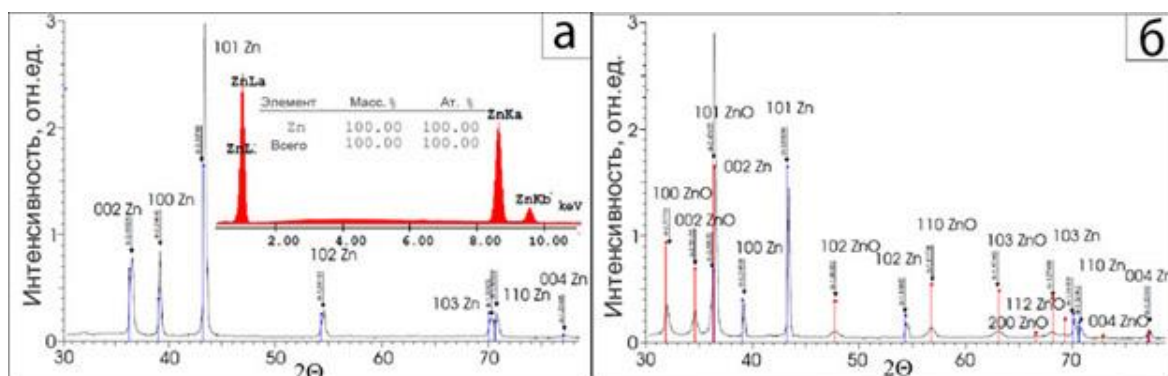


Рис. 5.6. Рентгенограммы от конденсатов цинка полученных (а) в очищенном аргоне, (б) при повышенной концентрации химически активных газов



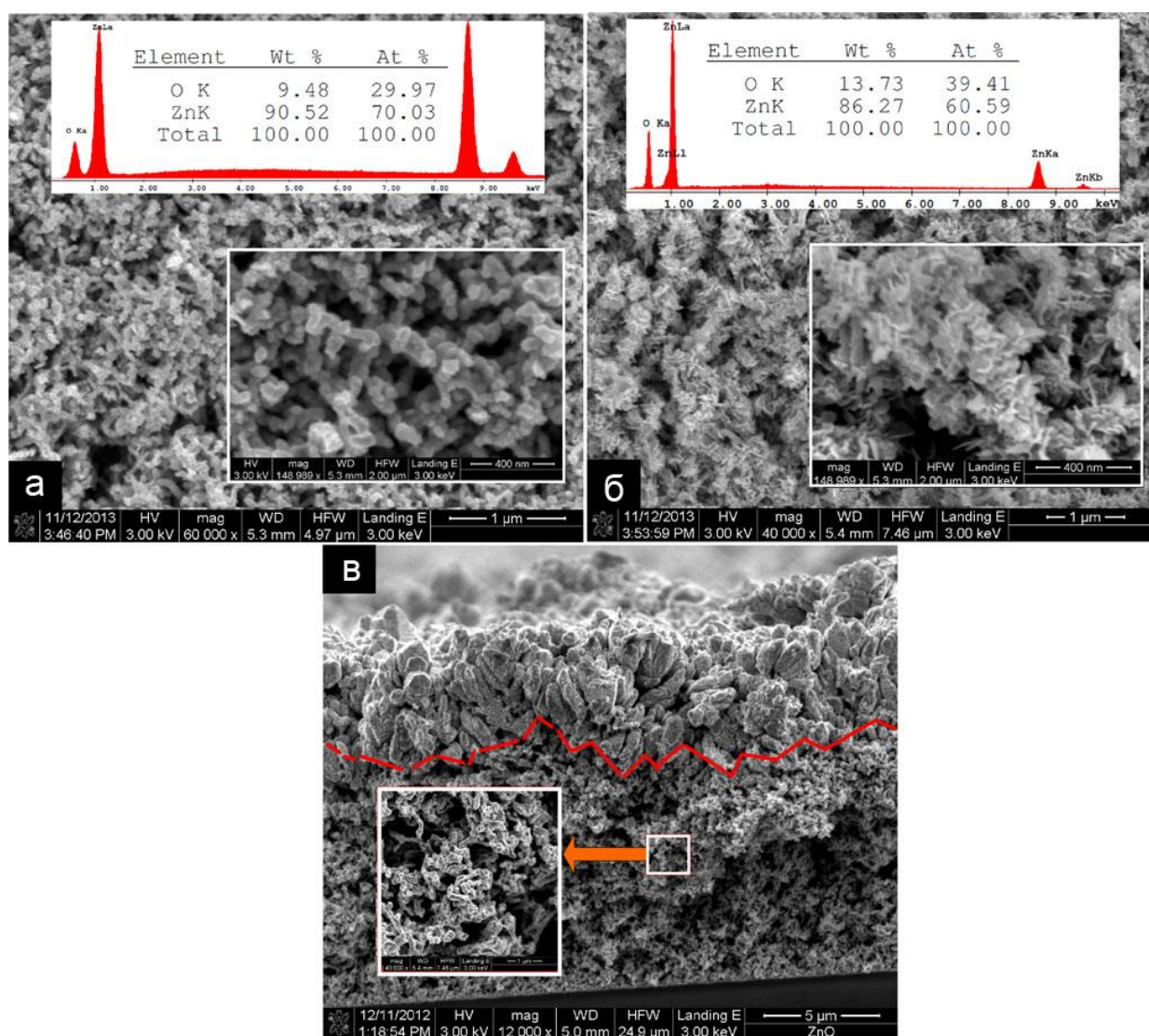


Рис. 5.7. Элементный состав и структура конденсатов цинка, сформированных при повышенных парциальных давлениях химически активных газов в зоне 1: (а)  $P_s \sim 5 \cdot 10^{-2} \div 1,5 \cdot 10^{-2}$  Па; (б)  $P_s \sim 8 \cdot 10^{-1}$  Па; (в) поперечное сечение конденсата, полученного при увеличении  $P_s$  от  $5 \cdot 10^{-2}$  до  $1,5 \cdot 10^{-1}$  Па

Определенный интерес представляет изучение структуры сечения конденсатов, полученных без очистки аргона на протяжении 8 часов и при технологических параметрах зоны 1 (рис. 5.7 в). В этом случае при беспроточном напуске аргона концентрация химически активных газов постепенно возрастает, что, как следует из приведенной структуры сечения, на определенном этапе конденсации приводит к укрупнению структурных фрагментов.

## **5.2 Получение наносистем Zn при осаждении прямых потоков вещества**

Как уже упоминалось, цинк имеет высокое значение равновесного давления паров даже при относительно малых температурах. Значит, существует возможность получения наноструктур цинка классическим методом магнетронного распыления, т.е. при осаждении прямых потоков распыленного вещества на нагреваемую подложку.

Особое внимание было уделено получению нитевидных структур с наиболее с наиболее высокими возможностями для практического использования: с минимальным толщинным разбросом и средним диаметром. После окисления такие наноструктуры цинка имеют большой потенциал применения. При этом существенным достоинством нитевидных структур является высокое значение отношения площади поверхности к объему. Кроме этого, наиболее тонкие нанонити цинка сами по себе представляют собой одномерные структуры, в которых проявляются размерные эффекты, что существенно влияет на свойства материалов. Так у структур, состоящих из цинковых нанонитей обнаружено аномально высокое для металлов значение термоЭДС, отличная от металлического температурная зависимость сопротивления, а также аномальные магниторезистивные свойства [65].

В разделе 1 на основе анализа опубликованных ранее экспериментальных данных, сделан вывод о том, что при уменьшении значения пересыщения паров

цинка над ростовой поверхностью в сформированных при этом конденсатах наблюдается переход от скопления микрочастиц к нитевидным структурам. В этой связи для достижения поставленной нами цели было использовано формирование цинковых структур в окрестности термодинамического равновесия. Поэтому были использованы повышенные давления рабочего газа  $5 \div 15$  Па и пониженные мощности разряда  $10 \div 30$  Вт.

Прежде всего, на основании анализа структур полученных конденсатов цинка была установлена оптимальная температура осаждения  $T_c \sim 420$  К. Более низкие температуры подложки снижают равновесное давление паров цинка, что приводит к повышению значения пересыщения над ростовой поверхностью и к укрупнению структурных фрагментов. Более высокие – снижают скорость роста конденсата до значений, которые граничат с отсутствием конденсата. Так при  $T_c = 473$  К на поверхности подложки признаки конденсации Zn отсутствовали.

На рис. 5.8 приведены РЭМ-изображения полученных конденсатов цинка. С повышением давления аргона ( $P_{Ar}$ ) от 5 Па до 12 Па уменьшается толщина нанонитей соответственно от  $100 \div 300$  нм до  $60 \div 150$  нм (см. рис. 5.8 а, б). Наряду с этим повышение мощности разряда магнетронного распылителя ( $P_w$ ) от 20 Вт до 30 Вт не оказывает на морфологию заметного влияния, а при повышении  $P_{Ar}$  до 15 Па и неизменности  $P_w$  происходит формирование структуры, состоящей из нанонитей и частичек неправильной формы (рис. 5.8 в).

Переход к росту более тонких и однородных по толщине нанонитей при изменении  $P_{Ar}$  от 5 до 12 Па объясняется уменьшением длины свободного пробега распыленных атомов цинка, что вследствие их рассеяния снижает концентрацию конденсируемых атомов. Результатом наблюдаемого при этом снижения пересыщения и является рост более тонких и однородных по толщине нанонитей. Также, при увеличении  $P_{Ar}$  усредняется энергия распыленных атомов [96], что повышает стационарность процесса конденсации, а также оказывает влияние на толщинную однородность нанонитей.

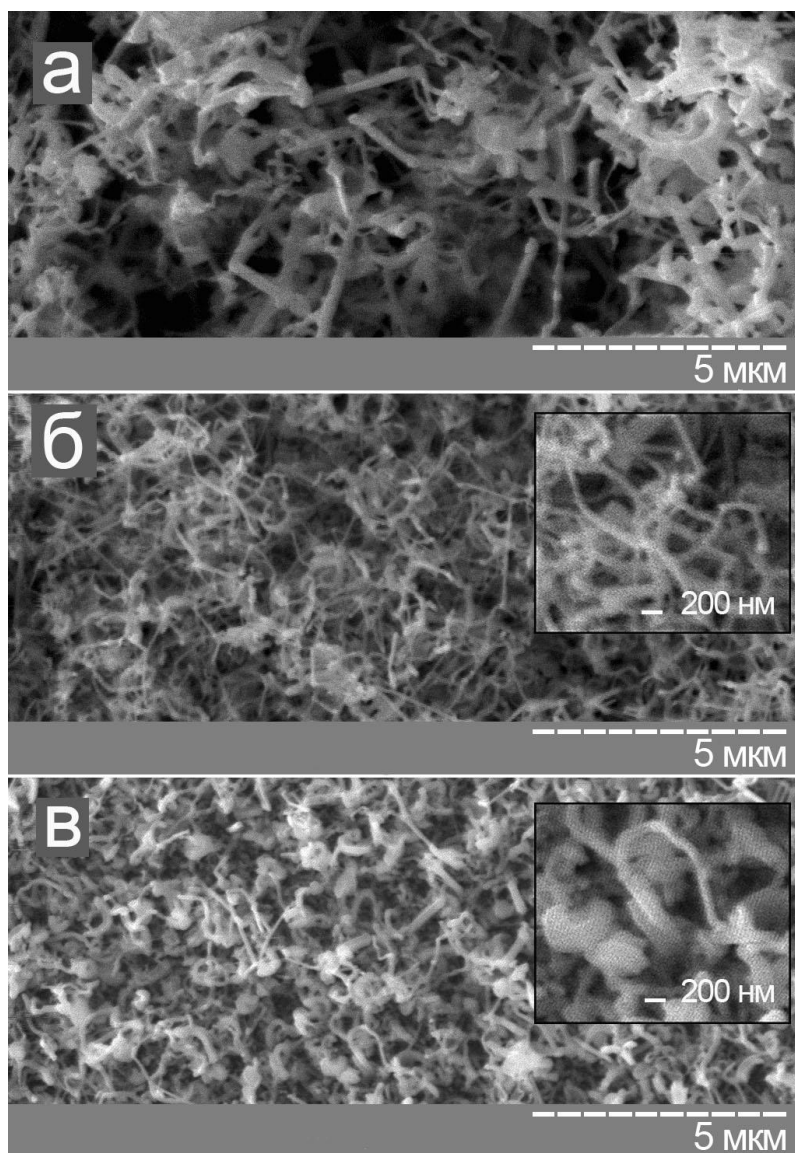


Рис. 5.8. Морфология поверхности цинковых образцов, полученных при давлении аргона (а) 5 Па, (б) 12 Па, (в) 15 Па, мощности разряда 30 Вт, и времени осаждения 3 ч

Рентгено-дифракционные исследования показали, что все полученные конденсаты состоят из поликристаллического гексагонального цинка без каких-либо примесных фаз (рис. 5.9).

Отдельно следует отметить эксперименты, в которых давление аргона и мощность разряда оставались неизменными (12 Па, 30 Вт), а изменялась температура подложкодержателя. Уменьшение  $T_c$  всего на 10 К приводило к такому снижению пересыщения, при котором сформированная структура была близка к структуре, представленной на рис. 5.8 а. В свою очередь повышение  $T_c$  на 10 К подавляло рост нанонитей и приводило к формированию структуры, изображенной на рис. 5.8 в. Следовательно, температура подложки является крайне чувствительным параметром осаждения при получении наноструктур.

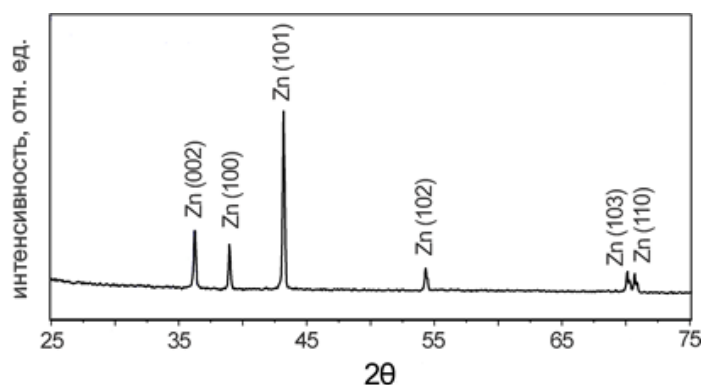


Рис. 5.9. Рентгенограмма от цинковых нанонитей

Очевидно, что для образования нитевидных структур необходимо создать условия, при которых скорость роста структурных фрагментов конденсата в одном направлении будет существенно выше, чем в других. Для пар-жидко-кристаллического механизма это условие реализуется с помощью создания пересыщенного раствора конденсируемого вещества в капле расплава [127]. В нашем случае реализован механизм роста пар-кристалл, основанный на разных скоростях роста в различных кристаллографических направлениях. Подобный селективный рост определяется различием энергий десорбции адатомов на различных кристаллографических плоскостях Zn. Причем проявление

подобной селективной застройки кристаллографических плоскостей с максимальной энергией десорбции возможно при конденсации вещества в окрестности термодинамического равновесия [46, 42].

### **5.3 Сравнение особенностей конденсации прямых и обратных потоков вещества на примере получения системы нанонитей цинка**

Поскольку примерно одинаковые структурные формы конденсатов полученные разными методами говорят о сходстве термодинамических параметров их осаждения, то сравнение особенностей конденсации вещества из прямых и обратных потоков при получении нанонитей представляется особенно интересным не только с практической, но и с фундаментальной точки зрения развития новой парадигмы.

При осаждении системы нанонитей цинка из прямых потоков вещества необходимо контролировать три технологических параметра: давление рабочего газа ( $P_{Ar}$ ), мощность разряда ( $P_w$ ) и температуру подложкодержателя ( $T_s$ ), тогда как при осаждении из обратных потоков всего два:  $P_{Ar}$  и  $P_w$ . В этом случае отсутствует нагреватель подложки, точный контроль температуры которого был так важен при получении тонких нанонитей в условиях осаждения прямых потоков. Поскольку при повышенных давлениях зона термализации находится в непосредственной близости от подложки (см. раздел 2), то энергия плазмы, передается ростовой поверхности, что повышает ее температуру и снижает пересыщение до значения, при котором происходит рост цинковых нанонитей. Кроме того снижение значения пересыщения происходит, также за счет эффекта полого катода, роль которого будет показана ниже.

Для оценки скоростей роста конденсата из прямых и обратных потоков осаждение проводилось в течение 10 часов в условиях конденсации при которых формировалась система цинковых нанонитей на обеих подложках. Изображение сечений полученных конденсатов показано на рис. 5.10. Из

изображения следует, что скорость конденсации из обратных потоков составляет 13 мкм/ч, что в 4 раза выше, чем из прямых потоков (3,2 мкм/ч). Для обеспечения такого различия в скорости роста, необходимо, чтобы текущая концентрация  $n$  была существенно выше при осаждении обратных потоков. Исходя из того, что в обоих случаях осаждаются одинаковые структурные формы конденсатов цинка, можно утверждать, что значения пересыщения должны быть примерно одинаковы. Следовательно, согласно (2.7), повышенные значения  $n$  при осаждении из обратных потоков должны быть скомпенсированы повышенными значениями  $n_e$ .

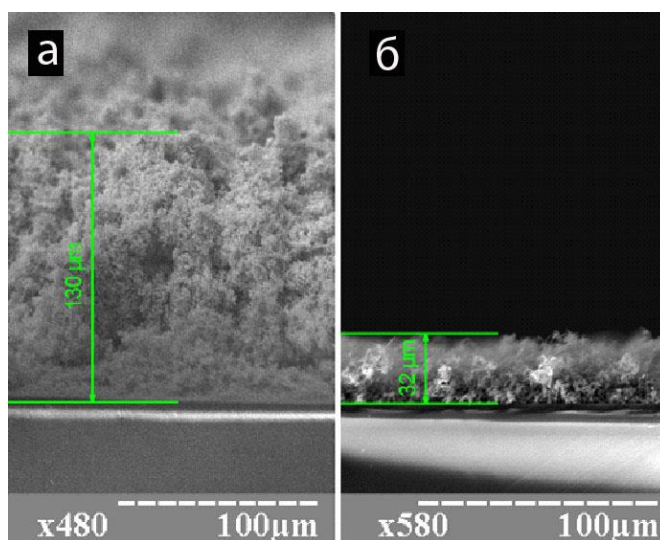


Рис. 5.10. Поперечные сечения конденсатов цинковых нанонитей, полученных при конденсации в течение 10 часов: (а) НСПК, (б) прямые потоки вещества

Как известно, равновесная концентрация:

$$n_e \sim \exp(-E_d/(kT)),$$

где  $E_d$  – энергия десорбции адатомов;

$k$  – постоянная Больцмана;

$T$  – температура ростовой поверхности.

Увеличение значения  $n_e$  не может быть объяснено только с позиции увеличения температуры ростовой поверхности  $T$ . При осаждении прямых потоков вещества мы могли свободно повышать значение  $T$  посредством увеличения  $T_s$ . Однако достигнуть повышения скорости осаждения при этом не удалось. Значит, за существенное увеличение  $n_e$  при осаждении обратных потоков отвечает другой параметр – энергия десорбции  $E_d$ . Следует отметить, что плотность плазмы внутри полого катода ( $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  [128]) примерно на порядок выше плотности плазмы магнетронного разряда [129]. В этой связи скорее всего снижение  $E_d$  вызвано взаимодействием высокоионизированной плазмы с ростовой поверхностью подложки, которая находится под отрицательным потенциалом мишени.

#### **5.4 Получение нанонитей оксида цинка путем окисления нанонитей цинка**

Известны работы, в которых нитевидные структуры оксида цинка получали путем окисления чистого цинка [130-135]. Следует отметить, что в таких экспериментах начальная морфология конденсатов была не нитевидной, и формирование нитей происходило непосредственно в процессе окисления. С другой стороны в работе [136] проводилось окисление цинковых нанонитей в атмосфере воздуха. Однако полученные в этом случае структуры ZnO сильно отличались от исходных. Соответственно вопрос о возможности “мягкого” окисления, при котором сохраняется морфология конденсатов, остается открытым.

Для исследования процессов окисления в качестве прекурсоров были использованы конденсаты цинка, структура которых представлена на рис. 5.11 а (рентгенограмма показана на рис. 5.12 а). Представленная структура состоит из цинковых нитей с достаточно существенным разбросом по толщине, от 60 нм до 300 нм, что позволяет проследить изменение морфологии для каждой нити определенной толщины.



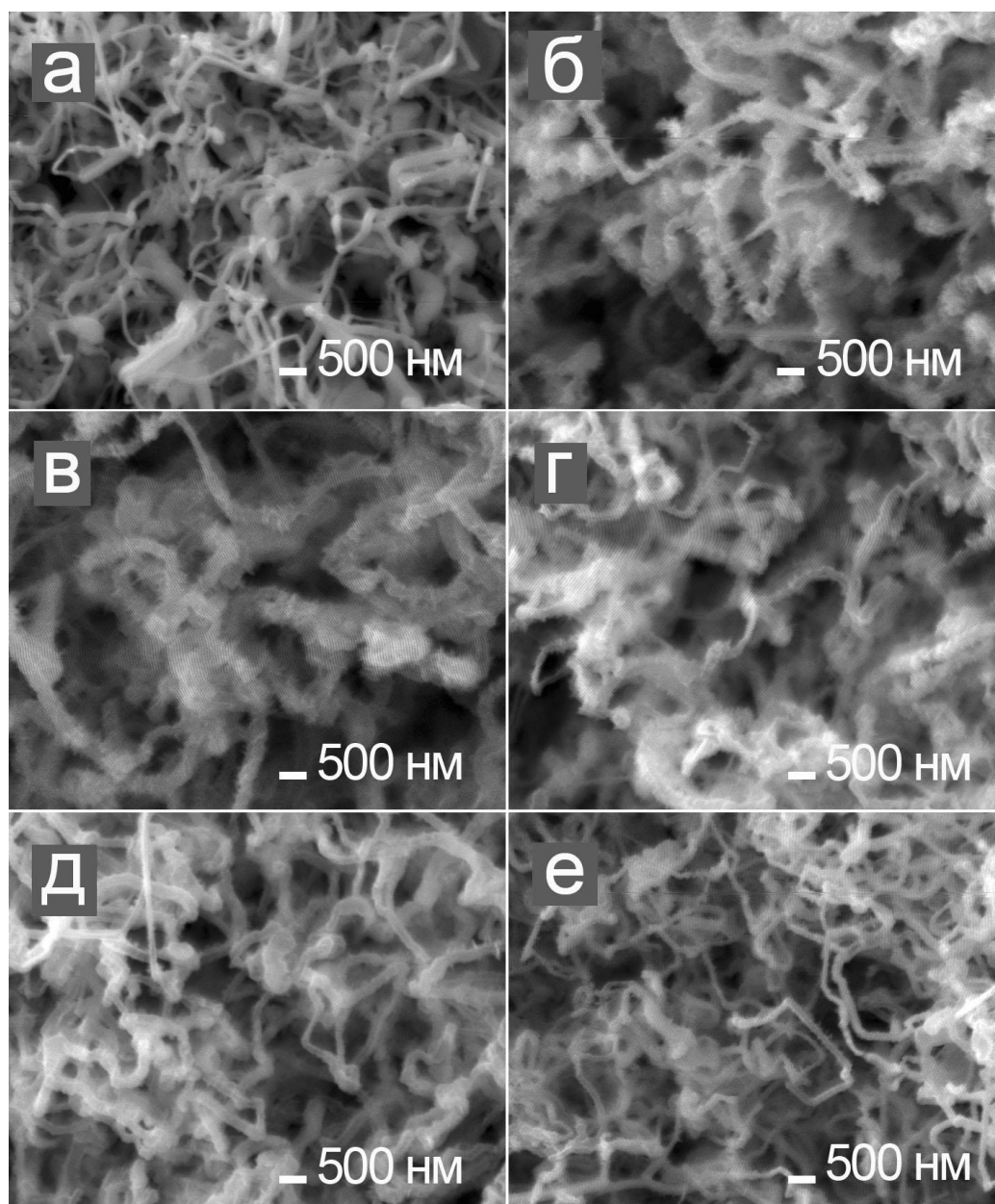


Рис. 5.11. Структурно-морфологические характеристики конденсатов цинка и их оксидов: (а) структура исходных конденсатов Zn; (б)  $P_{O_2} = 10^3 \div 2 \cdot 10^4$  Па,  $T_r = 573 \div 623$  К; (в)  $P_{O_2} = 10^3 \div 2 \cdot 10^4$  Па,  $T_r = 673$  К; (г)  $P_{O_2} = 5 \cdot 10^4$  Па,  $T_r = 573 \div 623$  К; (д)  $P_{O_2} = 5 \cdot 10^4$  Па,  $T_r = 673$  К; (е) после окисления в смеси 90%  $CO_2 + 10\%$   $O_2$  при 653 К

Первая серия экспериментов была проведена с использованием чистого кислорода при его давлениях  $P_{O_2} \sim 10^3, 2 \cdot 10^4$  и  $5 \cdot 10^4$  Па, и температурах  $T_r \sim 573, 623$  и  $673$  К. Все окисленные конденсаты, исходя из данных рентгеноструктурных исследований, состоят только из гексагонального ZnO (рис. 5.12 б). Было установлено, что при более низких давлениях кислорода ( $10^3$  и  $2 \cdot 10^4$  Па) изначальная структура нанонитей цинка разрушается достаточно сильно в независимости от температуры окисления (см. рис. 5.11 б, в). Как можно заметить происходит разрушение тонких нитей, при этом видно, что нити как-бы спекаются между собой, а их поверхность становится шероховатой. Шероховатость поверхности, «спекание» и разрушение нитей происходит, по видимому, по причине диффузионного перемещения атомов цинка во время окисления. Можно предположить, что на начальном этапе окисления на поверхности нитей в силу тех или иных причин создаются отдельные места, в которых скорость окисления выше, чем на остальной поверхности. Такие места могут возникать, например, в результате того, что образовавшаяся на поверхности цинковой нити тонкая оксидная пленка трескается под давлением разогретого цинка. В области трещин цинк, частично выходя на поверхность, будет интенсивно окисляться, тогда как в остальных местах окисление будет подавляться оксидной пленкой. Этим предположением можно объяснить появление шероховатой поверхности нитей в окисленных образцах, а также разрушение наиболее тонких нитей. Поскольку описанный массоперенос цинка в область трещин приводит к утонению нитей в некоторых местах, что может привести к их разрыву.

При более низких  $T_r$  ( $\sim 573 \div 623$  К) морфология окисленных образцов остается более близкой к исходной морфологии чистого цинка, т.к. наблюдается присутствие более тонких нитей и менее выражено их спекание (рис. 5.11 б). С повышением температуры до  $673$  К в окисленной структуре присутствуют лишь наиболее толстые нити (рис. 5.11 в). Однако, противоположная картина наблюдается при окислении системы цинковых нанонитей в атмосфере  $O_2$  при повышенном давлении  $5 \cdot 10^4$  Па. Так при

температуре в 673 К (рис. 5.11 д) в окисленных образцах сохраняется заметно большее количество нитей чем при 573 К (рис. 5.11 г), т. е., при более низких температурах окисления морфология образцов изменяется сильнее, чем при высоких.

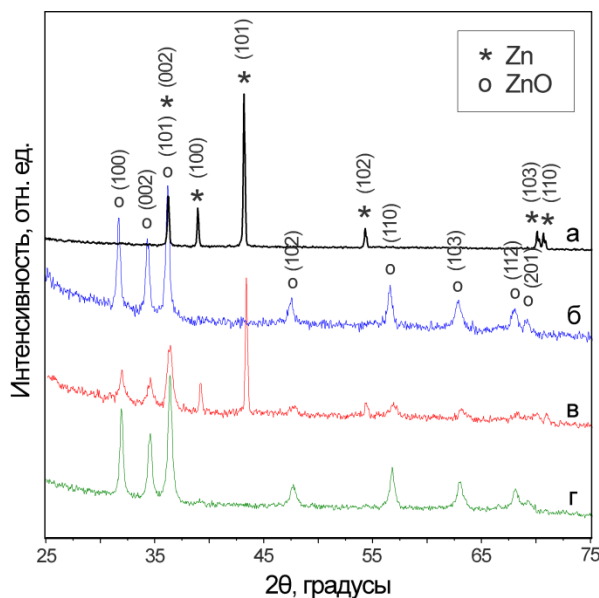


Рис. 5.12. Рентгенограммы (а) не окисленных; и окисленных цинковых наносистем в атмосфере (б)  $O_2$ , (в)  $CO_2$  и (г) смеси 90%  $CO_2$  + 10%  $O_2$

Можно предположить, что механизмы подобных процессов определяются различной скоростью окисления образцов. Так как в процессе окисления происходит переход от металлической фазы к полупроводниковой. По изменению сопротивления образцов можно судить о скорости их окисления. Для этого мы измеряли сопротивление образцов в автоматическом режиме, присоединив к их поверхности позолоченные молибденовые контакты. Из рис. 5.13 следует, что окисление в атмосфере кислорода при температуре 673 К проходит примерно в сорок раз быстрее, чем при 573 К.

Известно, что нанонити цинка могут частично окисляться в атмосфере чистого  $CO_2$  при низких температурах ( $\sim 298 \div 373$  К) [137, 138]. При этом формируется поверхностный слой толщиной до 15 нм, состоящий из аморфного углерода и поликристаллического оксида цинка. Основываясь на

вышеизложенном, следующие эксперименты были нацелены на проверку возможности полного окисления цинковых нанонитей в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Для этого цинковые образцы длительное время (60 ч) окислялись в атмосфере  $\text{CO}_2$  при 693 К. Однако по данным рентгеноструктурных исследований (рис. 5.12 в) во всех образцах присутствует достаточно большое количество поликристаллического цинка, что свидетельствует о невозможности полного окисления цинковых нанонитей в атмосфере чистого  $\text{CO}_2$ .

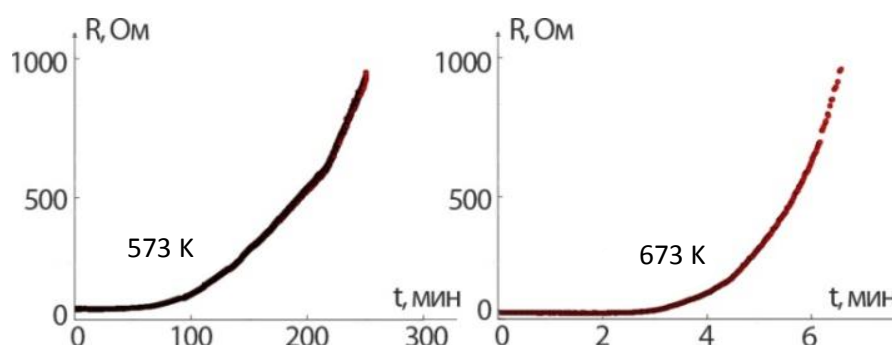


Рис. 5.13. Изменение сопротивления образцов во время окисления в атмосфере кислорода ( $5 \cdot 10^4$  Па) при разных температурах

Наряду с этим, используя смесь 90%  $\text{CO}_2$  и 10%  $\text{O}_2$ , а также температуру окисления 653 К были получены структуры (рис. 5.11 е) морфология которых оставалась достаточно близкой к исходной (рис. 5.11 а), а фазовый состав соответствовал гексагональному  $\text{ZnO}$  (рис. 5.12 г).

### 5.5 Сенсорные свойства наносистем оксида цинка

Газовые сенсоры это устройства, которые могут измерять концентрацию определенного газа в окружающей атмосфере, преобразуя данные в электрический сигнал. До настоящего времени, разработаны различные газовые сенсоры, такие как электрохимические, инфракрасные, каталитические сенсоры сгорания, резистивные. Эти сенсоры имеют широкий спектр применения в химической промышленности, медицине, сельском хозяйстве и других сферах

деятельности.

Оксиды металлов являются одними из наиболее интересных материалов, которые могут быть применены для измерения концентрации газов. Вначале было обнаружено, что молекулы, которые взаимодействуют с поверхностью полупроводников могут влиять свойства полупроводников, например на проводимость. Оксиды металлов широко изучаются в качестве датчиков газа из-за их низкой стоимости и относительной простоты. Они обладают широким спектром электронных, физических и химических свойств, которые очень чувствительны к изменениям окружающей среды. Благодаря этим свойствам, оксиды металлов, стали одними из самых популярных коммерческих газовых сенсоров. Многочисленные материалы могут использоваться в качестве таковых, например,  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $MgAl_2O_4$  и др.

Ключевыми характеристиками газовых сенсоров являются чувствительность и селективность. Для резистивных сенсоров оксидов металлов измеряемым параметром является сопротивление сенсора, таким образом, чувствительность определяется как отношение сопротивления сенсора после воздействия анализируемого газа к сопротивлению сенсора в чистом воздухе. Используя это определение можно легко вычислить чувствительность из измеренных значений сопротивления. Селективность газовых сенсоров определяется как отношение чувствительности одного анализируемого газа по отношению к другому газу при одинаковых условиях.

Типичным металлическим оксидом является  $ZnO$ . Рассмотрим поверхность  $ZnO$  находящуюся в атмосфере чистого воздуха. Кислород является одним из наиболее активных компонентов воздуха и его количество в воздухе приблизительно составляет 21% объема. Кислородные вакансии на поверхности  $ZnO$  электрически и химически активны. Молекула кислорода может связываться с поверхностью в местах вакансий, и связывать электрон, захваченный у поверхности оксида металла. Захваченный электрон больше не участвует в проводимости материала, тем самым увеличивая сопротивление поверхности  $ZnO$ . В диапазоне температур  $423 \div 673$  К молекула кислорода

занимая кислородную вакансию связывает два электрона, тогда как при температуре до 423 К всего один электрон. Отчасти этим и объясняется использование повышенных температур при работе резистивных газовых сенсоров оксидов металлов. Наличие в атмосфере воздуха других газов также может привести к изменениям в сопротивлении ZnO по той причине, что молекулы других газов будут конкурировать с кислородом за доступные вакансии на поверхности. Известно, что оксид цинка является перспективным материалом для создания эффективных дешевых резистивных газовых сенсоров [139-142].

Для сравнительного исследования сенсорных свойств были выбраны два типа образцов. Первый тип получен в условиях рассмотренной ранее зоны 1 (образцы 31), второй тип – в условиях зоны 2 (образцы 32). Все образцы цинка были окислены в  $5 \cdot 10^4$  Па O<sub>2</sub> при температуре 673 К.

В первой серии экспериментов были исследованы сенсорные свойства частично окисленных наносистем цинка. Поскольку сенсорные свойства проявляются по причине конкуренции различных газов с молекулами кислорода за занятие кислородных вакансий на поверхности оксида цинка [143], то первоочередной задачей исследований было выяснить наличие влияния различных концентраций кислорода в инертной среде на изменение сопротивления образцов. На рис. 5.14а показано изменение сопротивления во времени частично окисленного образца 32. После откачки камеры форвакуумным насосом в течении 20 мин. до давления остаточных газов 1 Па производился напуск газовой смеси до давления  $10^5$  Па состоящей из инертного газа аргона с некоторой концентрацией кислорода (указанной на рис. 5.14). После напуска и выдержки в течении 20 мин. газовая смесь откачивалась и снова производился напуск с другой концентрацией и т.д. Измерения проводились при температуре 453 К, которая была выбрана из тех соображений, что с понижением температуры понижается и отклик, тогда как с повышением частично окисленный образец будет окисляться еще сильнее.

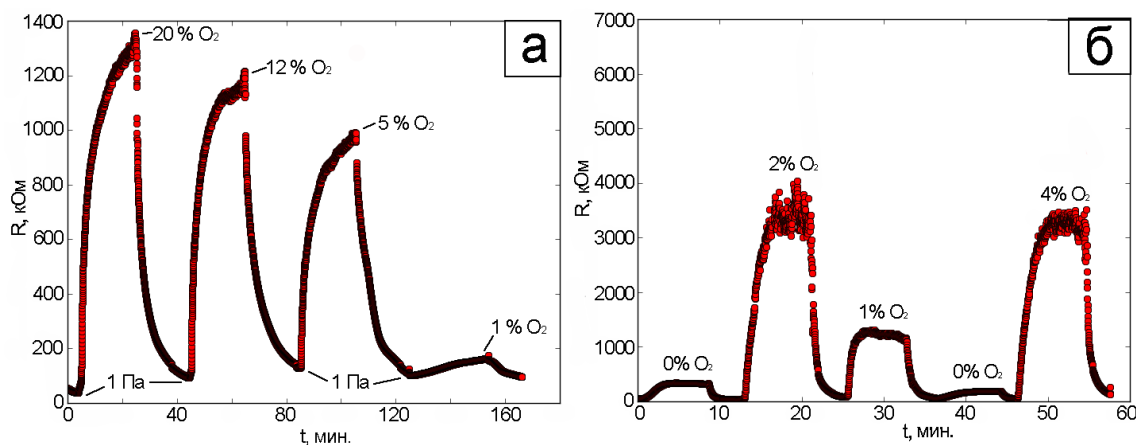


Рис. 5.14. Изменение сопротивления образцов находящихся в атмосфере аргона с различными концентрациями кислорода при давлении  $10^5$  Па: (а) образец 32, (б) образец 31

Из рис. 5.14а видно, что различным концентрациям кислорода соответствуют разные сопротивления образца 32. Таким образом, можно констатировать наличие сенсорных свойств даже в частично окисленном образце. Однако, как было выяснено, воспроизводимость результатов была неудовлетворительной, т.е. при напуске одинаковых концентраций кислорода сопротивление образца могло достаточно существенно отличаться. Такая нестабильность проявляется и для образца 31. Так из рис. 5.14 б видно, что для одной и той же концентрации 0 %  $\text{O}_2$  сопротивление образца изменяется почти в два раза, в то время как для разных концентраций в 2 % и 4 %  $\text{O}_2$  сопротивление примерно одинаково. Приведенное непостоянство характеристик не позволит создать на основе частично окисленных цинковых структур газовый сенсор, несмотря на существенный отклик даже для небольших концентраций кислорода. Более того по причине «плавающего» сопротивления невозможно выявить наличие сенсорных свойств образцов по отношению к другим газам. Следует отметить, что изменение сопротивления при концентрации 0 %  $\text{O}_2$  в аргоне, по сравнению с вакуумными условиями вызвано, тем что даже в чистом аргоне присутствует некоторое количество химически активных газов.

Следующим этапом работ было исследование сенсорных свойств полностью окисленных структур цинка. Окисление проводилось до тех пор, пока сопротивление образцов не прекращало изменяться. Таким образом, были получены структуры чистого оксида цинка, что подтверждалось рентгеноструктурными исследованиями. Для полностью окисленных образцов проблема непостоянства сопротивления перестала быть актуальной. Поэтому стало возможным исследовать сенсорные свойства полученных образцов оксида цинка по отношению к различным концентрациям в воздухе топливной смеси пропан-бутан, которую для краткости в дальнейшем будем называть пропан.

К образцам подводилось постоянное напряжение в 6,5 В и измерялось изменение тока. Сначала производился напуск чистого воздуха (0 % пропана) и регистрировалось значение тока каждую минуту в течение 20 мин., затем 10 мин. объем откачивался форвакуумным насосом (до давления 1 Па). Во время откачки ток сильно возрастал (примерно в 1000 раз), поэтому на графиках присутствуют пустые места (например, рис. 5.15), которые соответствуют времени откачки объема, иначе из-за масштаба невозможно было бы отследить изменение сопротивления при разных концентрациях). После откачки напускался пропан до заданного давления (например 100 Па, что соответствует

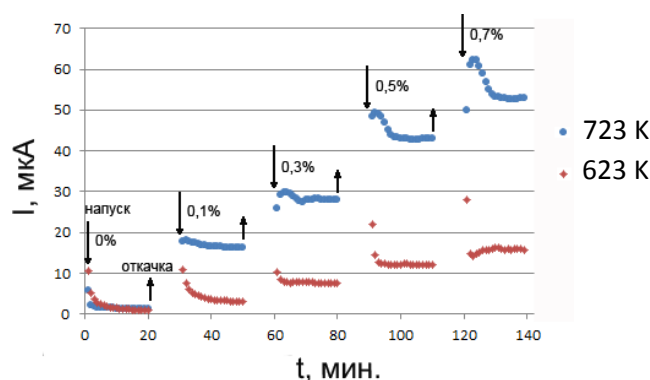


Рис. 5.15. Изменение тока протекающего через образец 32, который находится в атмосфере воздуха при давлении  $10^5$  Па с различными концентрациями пропана при разных температурах образца



концентрации 0,1 %), а затем дополнительно напускался воздух до  $10^5$  Па и снова регистрировался ток. Затем снова производилась откачка, напуск другой концентрации и т.д.

Из рис. 5.15 видно, что для образца 32 после напуска газовой среды установление тока до определенного значения происходит менее чем за 10 мин. После этого значение тока практически не изменяется, лишь незначительно колеблется и в большую и меньшую сторону. При этом при температуре 623 К ток устанавливается немного быстрее чем при 723 К. Для образца 31 (рис. 5.16) время установления тока при 623 К происходит за время около 15 мин., тогда как при 623 К время такое же как и для образца 32.

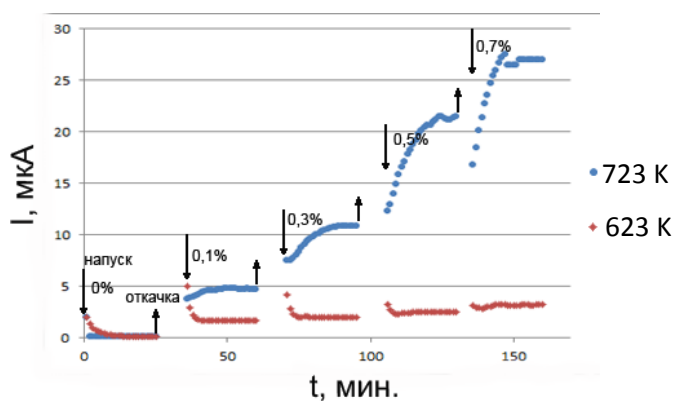


Рис. 5.16. Изменение тока протекающего через образец 31, который находится в атмосфере воздуха при давлении  $10^5$  Па с различными концентрациями пропана при разных температурах образца

Важно отметить, что используемая методика измерения сенсорных свойств не позволяет измерять такие параметры газовых сенсоров как время отклика и время восстановления. Для измерения этих параметров необходимо использовать проточный вариант установки, в котором через кварцевую трубку непрерывно протекает поток газа, а изменение концентрации газовой среды достигается либо путем изменения концентрации в потоке с постоянной скоростью, либо изменением скорости потока с неизменной концентрацией газовой среды.

На рис. 5.17 показана реакция газового сенсора 32 на три последовательных напуска одной и той же газовой смеси с концентрацией пропана в воздухе 0,5 % при температуре 723 К. Несмотря на то что значение установившегося тока после каждого напуска немного увеличивается, видно, что стабильность показаний находится на достаточно хорошем уровне. Так значение тока после третьего напуска на 5 % больше, чем после первого.

Чувствительность образца по отношению к изменению газовой среды в данном случае определяется отношением величины тока протекающего через образец, который находится в атмосфере воздуха с заданной концентрацией пропана  $I_{\text{проп}}$  к величине тока образца находящегося в атмосфере чистого воздуха  $I_{\text{возд}}$ .

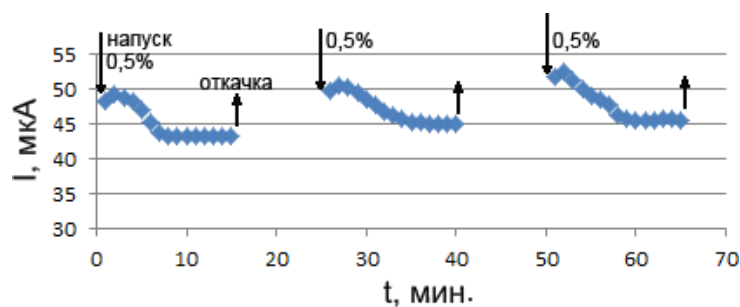


Рис. 5.17. Изменение тока образца 32 при трех напусках воздуха с концентрацией пропана 0,5% при температуре 723 К

Чувствительность образца 31 (рис. 5.18 а) выше чувствительности образца 32 (рис. 5.18 б) для температур 623 и 723 К. Этот факт отчасти объясняется тем, что удельная площадь поверхности образца 31 больше чем у 32, поскольку 31 состоит из нитевидных структур, а 32 из продолговатых фрагментов. Поскольку сенсорные свойства проявляются за счет адсорбции молекул газа на поверхности оксида цинка в результате чего происходит либо связывание объемных носителей заряда либо их отдача в объем, то отношение поверхности структуры к ее объему должно существенно влиять на сенсорные свойства.

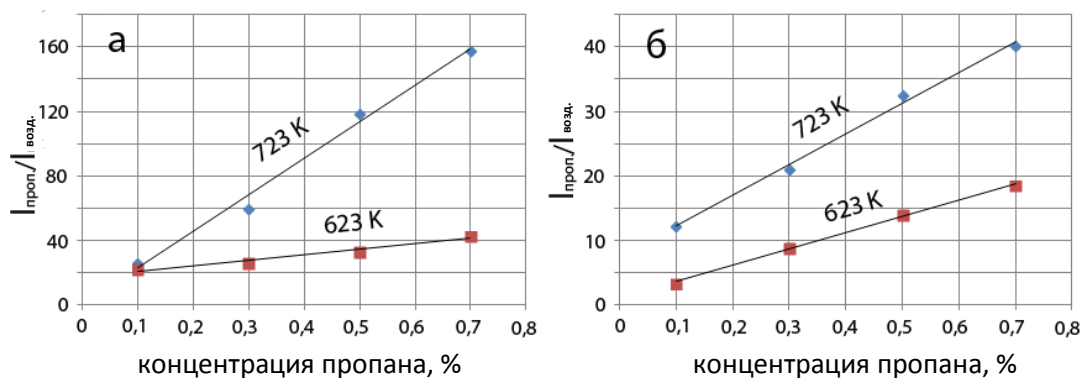


Рис. 5.18. Чувствительность образцов оксида цинка к газовой смеси воздух-пропан при разных температурах: а) образец 31, б) образец 32

Также различие в чувствительности образцов 31 и 32 может быть объяснено с точки зрения концентрации кислородных вакансий на поверхности образца. Так для образца с более высокой концентрацией кислородных вакансий следует ожидать и более высокую чувствительность. Однако в наших экспериментах концентрация кислородных вакансий не определялась, что и планируется сделать при дальнейших исследованиях.

Для понимания уровня полученных результатов необходимо провести сравнение с другими исследованиями сенсорных свойств структур цинка по отношению к топливной смеси пропан-бутан. В зарубежной литературе данный вид смеси носит название LPG (liquefied petroleum gas), что переводится как сжиженный топливный газ. Химический состав таких газовых смесей всегда будет немного отличаться, главным образом завися от места производства и времени года, однако общая тенденция по влиянию на электрическую проводимость оксида цинка должна сохраняться. Кроме того сравнение результатов несколько осложняется тем, что разные исследователи выбирают различные диапазоны концентраций и температур в которых проводятся измерения.

В работе [144] исследовался сенсорный отклик пленок оксида цинка, которые состояли из частичек размером около 500 нм, полученных спрей пиролизом. Максимальный отклик был получен при температуре 653 К, и

составлял 31 % для концентрации LPG 0,2 %, что значительно ниже чем для наших образцов. Так как в случае наиболее слабого отклика для образца 32 при температуре 623 К и такой же концентрации пропана чувствительность составляла около 60 %. Чувствительность образцов из обсуждаемой работы [144] снижалась при температуре выше 653 К, тогда как в нашем случае возрастала. Подобный характер чувствительности был продемонстрирован в работе [145] для пленок оксида цинка, также полученных спрей пиролизом. С увеличением температуры пленки росла и чувствительность, однако при температурах выше 600 К стала снижаться. Для концентрации LPG 0,75 % максимальная чувствительность составила 22 %, что несколько ниже, чем в предыдущей работе. При этом авторам удалось добиться повышения чувствительности, примерно в три раза, легируя оксид цинка алюминием. Схожая с нашей чувствительность наблюдалась для наночастичек оксида цинка размером в несколько десятков нанометров, полученных гидротермальным методом [146]. Таким образом, можно заключить, что полученные результаты находятся на достаточно высоком уровне.

## **Выводы к разделу 5**

1. Для получения пористых конденсатов цинка был предложен новый технологический подход, который основан на самоорганизации малых пересыщений в НСПК. На основании анализа экспериментальных данных было выявлено существование трех зон в пределах которых формируются одинаковые по характеру пористые структуры:

а) широкий спектр значений технологических параметров зоны 1 подтверждает процесс самоорганизации малых пересыщений и позволяет получать наносистемы цинка с высокой воспроизводимостью структурно-морфологических характеристик при среднем диаметре нанонитей 60 нм.

б) при переходе в зону 2, а затем в зону 3 наблюдается постепенное увеличение пересыщения, которое подтверждается постепенным переходом к

формированию структур в виде слабо связанных друг с другом системы ограниченных кристаллов.

2. Присутствие в рабочем газе повышенных парциальных давлений химически активных газов подавляет рост нанонитей и является предпосылкой к формированию относительно крупных структурных фрагментов с присутствием в них ZnO.

3. Показано, что скорость осаждения при конденсации из обратных потоков (НСПК) в 4 раза выше, чем при осаждении из прямых потоков одинаковых нитевидных структур цинка, что указывает на снижение энергии десорбции  $E_d$  до эффективного значения.

4. Установлены оптимальные условия окисления нанонитей цинка (90%  $\text{CO}_2$  + 10%  $\text{O}_2$  при 653 К) с целью получения нанонитей оксида цинка с минимальными изменениями морфологии исходных конденсатов.

5. Показано, что сопротивление окисленных систем цинка сильно зависит от газовой среды, в которой они находятся. Так для концентрации 0,7% пропана в воздухе, сопротивление образца снижается в 158 раз по сравнению с сопротивлением в чистом воздухе. Таким образом, полученные структуры могут найти применение в качестве газовых сенсоров, по крайней мере, к смеси пропан-бутан.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при конденсации углерода в условиях близких к термодинамическому равновесию с использованием НСПК формируются базовые слои в виде углеродных шаровидных нано- и микрочастиц (при  $P_w = 50$  Вт и  $P_{Ar} = 6$  Па). Повышение давления рабочего газа от 6 до 10 Па способствует реализации более стационарного технологического процесса и зарождению на графитоподобных шарообразных включениях нановолокон. Сделано допущение, что в качестве активных центров зарождения углеродных нановолокон выступают изогнутые графеновые плоскости шаровидных структур, наличие которых установлено исследованиями рамановских спектров.

2. Созданная математическая модель массопереноса распыленного вещества в промежутке между мишенью и подложкой, а также адатомов непосредственно на подложке адекватно описывает экспериментальные данные, а именно усреднение размеров нанокристаллов во время оствальдовского созревания. На основе расчетов с использованием математической модели было показано, что созревание по Оствальду сопровождается снижением пересыщения, а система пар-конденсат при этом находится вблизи термодинамического равновесия.

3. При помощи формирования конденсатов в условиях низких пересыщений осаждаемых паров с использованием магнетронного распылителя на постоянном токе исследованы физические процессы самосборки пористых систем меди. При этом показано, что используя различные значения  $P_w$  (от 6,2 до 25 Вт),  $T_c$  (от 843 до 923 К) и  $U_s$  (0 или 210 В) можно соответственно реализовать различные механизмы структурообразования пористых конденсатов Cu. Последние определяются доминирующими вкладками физических процессов, которые основываются на полевой селективности при подведении отрицательного смещения к поверхности роста, неполном срастании кристаллов, эффекте Гиббса-Томсона, выборочной застройке кристаллографических плоскостей с наиболее высокой энергией десорбции адатомов, а также, на переходе от тангенциального к нормальному росту кристаллов.

4. Впервые при использовании НСПК выявлено существование трех зон в пределах которых изменение таких технологических параметров, как  $P_w$  и  $P_{Ar}$  не приводят к изменениям в кинетике формирования пористых структур цинка в

НСПК в пределах которых формируются одинаковые по характеру пористые структуры цинка. Наличие указанных зон является экспериментальным доказательством самоорганизации низких пересыщений осаждаемых паров в НСПК. В наиболее широкой зоне 1 при повышенных  $P_w$  и относительно низких давлениях  $P_{Ar}$  реализуются наиболее низкие значения пересыщения и соответственно формируются системы связанных цинковых нанонитей. В зоне 2 происходит существенное снижение соотношения длины структурных элементов цинка к их толщине, вследствие повышения пересыщения при  $P_{Ar}$  и снижении  $P_w$ . Зона 3 отвечает максимальным значениям пересыщения, определяемым наиболее низкими значениями  $P_w$  и максимальными  $P_{Ar}$  и отвечают за формирование слабосвязанных друг с другом ограненных кристаллов цинка.

5. Сравнение структурных характеристик полученных конденсатов цинка при использовании самоорганизации малых пересыщений и классического метода магнетронного распыления без самоорганизации показало, что в случае использования НСПК воспроизводимость получаемых структур намного выше, чем при использовании классического метода магнетронного распыления. Это связано с высокой чувствительностью кинетики конденсации цинка при использовании классического метода даже к незначительным изменениям таких технологических параметров, как  $P_w$  и давление  $P_{Ar}$ . Кроме того, установлено, что при использовании НСПК происходит снижение энергии десорбции к эффективному значению, и в соответствии с этим по сравнению с классическим методом повышается скорость наращивания конденсата примерно в 4 раза.

6. Впервые показано, что при конденсации веществ с существенно разной летучестью, таких как С, Cu и Zn, в условиях, приближенных к термодинамического равновесия, происходит формирование пористых систем.

7. Установлены оптимальные условия окисления нанонитей цинка (90 %  $CO_2 + 10\%$   $O_2$  при 653 К) для получения оксида цинка с минимальными изменениями морфологии исходных цинковых конденсатов. Показано, что при температуре измерения 723 К и концентрации 0,7 % пропана-бутана в воздухе, сопротивление образца оксида цинка из нанонитей снижается в 159 раз по сравнению с сопротивлением в чистом воздухе, что позволяет прогнозировать практическое использование полученных образцов как газовых сенсоров.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ando Y. Preparation of carbon nanotubes by arc-discharge evaporation / Y. Ando, S. Iijima // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 32, № 1A/B. – P. L107-L109.
2. Ebbesen T.W. Large-scale synthesis of carbon nanotubes / T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan // *Nature.* – 1992. – V. 358, №. 6383. – P. 220-222.
3. Carbon nanotube growth by PECVD: a review / M. Meyyappan, L. Delzeit, A. Cassell [et al.] // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2003. – V. 12, №. 2. – P. 205-216.
4. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Time Effect on Multi-Wall Carbon Nanotube Growth Using  $C_2H_2$  and  $H_2$  as Precursors / Y. Noriah, N.H. Saad, M. Nabipoor [et al.] // *Adv. Mater. Res.* – 2014. – V. 938. – P. 58-62.
5. Direct growth of carbon nanotubes on hydroxyapatite using MPECVD / E.S.M. Duraia, A. Hannora, Z. Mansurov [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – V. 132, №. 1. – P. 119-124.
6. A comparative study of three different chemical vapor deposition techniques of carbon nanotube growth on diamond films / B.T. Quinton, P.N. Barnes, C.V. Varanasi [et al.] // *J. Nanomater.* – 2013. – V. 2013. – P. 4.
7. Controlling steps during early stages of the aligned growth of carbon nanotubes using microwave plasma enhanced chemical vapor deposition / L.C. Chen, C.Y. Wen, C.H. Liang [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2002. – V. 12, №. 10. – P. 687-692.
8. Varshney D. Growth and field emission study of a monolithic carbon nanotube/diamond composite / D. Varshney, B.R. Weiner, G. Morell // *Carbon.* – 2010. – V. 48, №. 12. – P. 3353-3358.
9. Formation of vertically aligned carbon nanotubes by dual-RF-plasma chemical vapor deposition / T. Hirao, K. Ito, H. Furuta [et al.] // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 40, №. 6B. – P. L631.
10. Non-catalytic CVD preparation of carbon spheres with a specific size / H.S. Qian, F.M. Han, B. Zhang [et al.] // *Carbon.* – 2004. – V. 42, №. 4. – P. 761-766.



11. Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons / Y.Z. Jin, C. Gao, W.K. Hsu [et al.] // *Carbon*. – 2005. – V. 43, №. 9. – P. 1944-1953.
12. Pradhan D. Carbon nanotubes, nanofilaments and nanobeads by thermal chemical vapor deposition process / D. Pradhan, M. Sharon // *Mater. Sci. Eng. B*. – 2002. – V. 96, №. 1. – P. 24-28.
13. Carbon nanotubes and onions from methane decomposition using Ni/Al catalysts / C. He, N. Zhao, C. Shi [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2006. – V. 97, №. 1. – P. 109-115.
14. General rules governing carbon nanomaterial growth directly on metal support by chemical vapor deposition / J. Kang, J. Li, N. Zhao [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2011. – V. 125, №. 3. – P. 386-389.
15. Pulsed KrF-laser synthesis of single-wall-carbon-nanotubes: effects of catalyst content and furnace temperature on their nanostructure and photoluminescence properties / V. Le Borgne, B. Aïssa, M. Mohamedi [et al.] // *J. Nanopart. Res.* – 2011. – V. 13, №. 11. – P. 5759-5767.
16. Radhakrishnan G. Plasma characterization and room temperature growth of carbon nanotubes and nano-onions by excimer laser ablation / G. Radhakrishnan, P.M. Adams, L.S. Bernstein // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253, №. 19. – P. 7651-7655.
17. Ultrafast pulsed laser deposition of carbon nanostructures: Structural and optical characterization / M. Pervolaraki, P. Komninou, P. Kioseoglou [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V. 278. – P. 101-105.
18. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization / T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 243, №. 1. – P. 49-54.
19. Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process / Scott, C. D., Arepalli, S., Nikolaev, P., & Smalley, R. E. // *Appl. Phys. A*. – 2001. – V. 72. – №. 5. – P. 573-580.

20. Luminescent hollow carbon shells and fullerene-like carbon spheres produced by laser ablation with toluene / S. Yang, H. Zeng, K. Zhao [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – №. 12. – P. 4432-4436.
21. Buffer gas optimization in CO<sub>2</sub> laser ablation for structure control of single-wall carbon nanohorn aggregates / R. Yuge, M. Yudasaka, K. Toyama // *Carbon.* – 2012. – V. 50. – №. 5. – P. 1925-1933.
22. Inoue A. Onion-like carbon nanoparticles generated by multiple laser irradiations on laser-ablated particles / A. Inoue, T. Seto, Y. Otani // *Carbon.* – 2012. – V. 50. – №. 3. – P. 1116-1122.
23. Boerasu I. Pulsed Laser Ablation Synthesis of Carbon Nano-Structures: Effect of Target Composition and Laser Ablation Condition on Their Yield and Morphology / I. Boerasu, M. Enachescu // *Micro and Nanoengineering.* – 2013. – V. 22. – P. 61-82.
24. Glang R. Vacuum evaporation. In: Maissel LI, Glang R, editors. *Handbook of thin film technology*, vol. 1. New York: McGrawHill Hook Company; 1970. p. 9-174.
25. Li M. Fabrication of nanoporous copper ribbons by dealloying of Al-Cu alloys / M. Li, Y. Zhou, H. Geng // *J. Porous Mater.* – 2012. – V. 19, №. 5. – P. 791-796.
26. Lu H.B. Synthesis of porous copper from nanocrystalline two-phase Cu-Zr film by dealloying / H.B. Lu, Y. Li, F.H. Wang // *Scripta mater.* – 2007. – V. 56, №. 2. – P. 165-168.
27. Pugh D.V. Electrochemical and morphological characterization of Pt-Cu dealloying/ D.V. Pugh, A. Dursun, S.G. Corcoran // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – V. 152, №. 11. – P. B455-B459.
28. Preparation and characterization of porous gold and its application as a platform for immobilization of acetylcholine esterase [et al.] / O.V. Shulga, K. Jefferson, A.R. Khan // *Chem. mater.* – 2007. – V. 19. – №. 16. – P. 3902-3911.
29. Ding Y. Nanoporous metals with controlled multimodal pore size distribution / Y. Ding, J. Erlebacher // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125, №. 26. – P. 7772-7773.

30. Huang J. F. 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 / J.F. Huang, I.W. Sun // *Adv. Funct. Mater.* – 2005. – V. 15, №. 6. – P. 989-994.
31. Fabrication and characterization of monolithic nanoporous copper through chemical dealloying of Mg–Cu alloys / C. Zhao, Z. Qi, X. Wang // *Corros. Sci.* – 2009. – V. 51, №. 9. – P. 2120-2125.
32. 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, №. 3. – P. 1295-1302.
33. Smith A.J. The Preparation of Skeletal Catalysts / A.J. Smith, D.L. Trimm // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2005. – V. 35. – P. 127-142.
34. Velev O.D. Colloidal crystals as templates for porous materials / O.D. Velev, A.M. Lenhoff // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2000. – V. 5, №. 1. – P. 56-63.
35. Electrochemical deposition of macroporous magnetic networks using colloidal templates / P.N. Bartlett, M.A. Ghanem, E. Hallag [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2003. – V. 13, №. 10. – P. 2596-2602.
36. Eagleton T.S. Electrochemical synthesis of 3D ordered ferromagnetic nickel replicas using self-assembled colloidal crystal templates / T.S. Eagleton, P.C. Searson // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16, №. 24. – P. 5027-5032.
37. Transferable ordered Ni hollow sphere arrays induced by electrodeposition on colloidal monolayer / G. Duan, W. Cai, Y. Li [et al.] // *J. Phys. Chem. B* – 2006. – V. 110, №. 14. – P. 7184-7188.
38. Braun P.V. Macroporous materials—electrochemically grown photonic crystals / P.V. Braun, P. Wiltzius // *Current opinion in colloid & interface science.* – 2002. – V. 7, №. 1. – P. 116-123.
39. Preparation of monodisperse Ni/PS spheres and hollow nickel spheres by ultrasonic electroless plating / J. Jiang, H. Lu, L. Zhang [et al.] // *Surf. Coat. Tech.* – 2007. – V. 201, №. 16. – P. 7174-7179.

40. Preparation of multilayered trimodal colloid crystals and binary inverse opals / J. Wang, Q. Li, W. Knoll [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – V. 128, №. 49. – P. 15606-15607.
41. Perekrestov V.I. Self-organization of copper nanosystems under Volmer–Weber conditions during quasi-equilibrium condensation / V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, A.S. Korniyushchenko, V.M. Latyshev // *Physica B*. – 2013. – V. 411. – P. 140-148.
42. Self-organization of quasi-equilibrium steady-state condensation in accumulative ion-plasma devices / V.I. Perekrestov, A.I. Olemskoi, Yu.O. Kosminska, A.A. Mokrenko // *Phys. Lett. A*. – 2009. – V.373, Issue 37. – P. 3386-3391.
43. Perekrestov V.I. Formation of chromium layers under Volmer–Weber conditions at critically small supersaturations / V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, V.V. Natalich // *Solid State Sci*. – 2014. – V. 33. – P. 12-18.
44. Perekrestov V.I. Selective processes that proceed during formation of aluminum layers near the phase equilibrium in a plasma-condensate system / V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, Yu.A. Kosminska // *Tech. Phys*. – 2008. – V. 53, № 10. – P. 1364-1370.
45. Перекрестов В.И. Структурообразование слоев меди при околоравновесной стационарной конденсации в накопительных ионно-плазменных системах / В.И. Перекрестов, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, Б.В. Дешин // *Вісник СумДУ. Серія “Фізика, математика, механіка”*. – 2008. – № 1. – С. 43-57.
46. Structure formation mechanisms of low-dimensional porous titanium systems condensed under quasi-equilibrium steady-state conditions / V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, A.A. Mokrenko // *Vacuum*. – 2011. – V. 86, №. 1. – P. 111-118.
47. Perekrestov V.I. Regularities of Al layer structure formation near phase equilibrium in plasma-condensate system / V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, Yu.O. Kosminska // *Phys. Solid State* – 2008. – V. 50, №.7. – P. 1357-1364.

48. Yuvaraj D. Synthesis of platestacks and microtowers of zinc by thermal evaporation / D. Yuvaraj, K. Narasimha, K. Barai // *Solid State Commun.* – 2009. – V. 149, №. 9. – P. 349-351.
49. Wen X. Synthesis of ultrathin zinc nanowires and nanotubes by vapor transport / X. Wen, Y. Fang, S. Yang // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V. 44, №. 23. – P. 3562-3565.
50. Khan A. Large-scale fabrication of metallic Zn nanowires by thermal evaporation / A. Khan, M.E. Kordesch // *Physica E.* – 2006. – V. 33, №. 1. – P. 88-91.
51. Controlled growth of zinc nanowires / Y.J. Chen, B. Chi, H.Z. Zhang [et al.] // *Mater. Lett.* – 2007. – V. 61, №. 1. – P. 144-147.
52. 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.
53. Li J. Large-scale and catalyst-free synthesis of zinc nanotubes and nanowires / J. Li, X. Chen // *Solid State Commun.* – 2004. – V. 131, №. 12. – P. 769-772.
54. Mun B. Understanding morphology-controlled synthesis of zinc nanoparticles and their characteristics of hydrolysis reaction / B. Mun, D. Lee // *Langmuir.* – 2013. – V. 29, №. 20. – P. 6174-6180.
55. Khan W.S. Synthesis of metallic Zn microprisms, their growth mechanism and PL properties / W.S. Khan, C. Cao, J. Zhong [et al.] // *Mater. Lett.* – 2010. – V. 64, №. 20. – P. 2273-2276.
56. 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.
57. 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.

58. 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.
59. 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.
60. 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.
61. 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.
62. 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.
63. 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.] // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2013. – V. 16, №. 5. – P. 1316-1320.
64. Plasma-assisted synthesis of zinc nanowires/ R. Cong, Q. Wang, J. Zhang [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2011. – V. 129, №. 1. – P. 611-613.
65. Resistance, magnetoresistance, and thermopower of zinc nanowire composites / J.P. Heremans, C.M. Thrush, D. Morelli [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91, №. 7. – P. 076804.
66. Перекрестов В.И. Изменение состава остаточных газов в камере в процессе осаждения пленки Ti / В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко // *Приборы и техника эксперимента.* – 2002 –№3. – С. 123-126.
67. Кукушкин С.А., Процессы конденсации тонких пленок / С.А. Кукушкин, А.В. Осипов // *Успехи физических наук.* – 1998. – Т.168, №10. – С.1083-1116.

68. Reichelt K. Nucleation and growth of thin films / K. Reichelt // *Vacuum*. – 1988. – V.38, №12. – P. 1083-1099.
69. Venables J.A. Nucleation and growth of thin films / J.A. Venables , G.D.T. Spiller , M. Hanbucken // *Reports on Progress in Physics*. – 1984. – V.47, №10. – P. 399-459.
70. Anisimov M.P. Nucleation: theory and experiment / M.P. Anisimov // *Russian Chemical Reviews*. –2003. – V.72, №7. – P. 591-628.
71. Ratsch C. Nucleation theory and the early stages of thin film growth / C. Ratsch, J.A. Venables // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 2003. – V.25, №5. – P. S96-S109.
72. Kukushkin S.A. New phase formation on solid surfaces and thin film condensation / S.A. Kukushkin, A.V. Osipov // *Progress in surface science*. – 1996. – V.51, №1. – P.1-107.
73. Osipov A.V. Kinetic model of vapour-deposited thin film condensation: nucleation stage / A.V. Osipov // *Thin Solid Films*. – 1993. – V. 227. – P. 111-118.
74. Современная кристаллография. Образование кристаллов. Т3 / [А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Л.М. Демьянец и др.] – Москва: Наука, 1980. – 407 с.
75. Neugebauer CA. Condensation, nucleation and thin film growth. In: Maissel L.I., Glang R., editors. *Handbook of thin film technology*, vol. 2. New York: McGrawHill Hook Company; 1970. p. 9-56.
76. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок / Б.С. Данилин – Москва: Энергоатомиздат, 1989. – 328 с.
77. Sree Harsha KS. *Principles of vapor deposition of thin films*. Amsterdam: Elsevier; 2006.
78. Rossnagel SM. Magnetron plasma deposition process. In: Rossnagel SM, Cuomo JJ, Westwood WD, editors. *Handbook of plasma processing technology: fundamentals, etching, deposition, and surface interactions*. Park Ridge, New Jersey, USA: Noyes Publications; 1990. p. 160-82.

79. Наумов В. В. Исследование влияния низкоэнергетичной ионной стимуляции на плотность и кристаллическую структуру тонких пленок / В. В. Наумов, В. Ф. Бочкарев, О. С. Трушин // ЖТФ. – 2001. – Т. 71, вып. 8. – С. 92 – 97.
80. Знаменский А.Г., Марченко В.А. Магнетронное напыление при повышенных давлениях: процессы в газовой среде / А.Г. Знаменский, В.А. Марченко // ЖТФ. – 1998. – Т.68, №7. – С. 24-32.
81. Production of carbon nanostructures under stationary quasi-equilibrium condensation during magnetron sputtering / V.I. Perekrestov, V.M. Latyshev, A.S. Korniyushchenko, T.A. Davidenko // Instrum. Exp. Tech. – 2013. – V. 56, №. 6. – P. 736-740.
82. Synthesis of Carbon Spheres via a Low-Temperature Metathesis Reaction / L.L. Pang, J.Q. Bi, Y.J. Bai // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112, №. 32. – P. 12134-12137.
83. Non-catalytic CVD preparation of carbon spheres with a specific size / H.S. Qian, F.M. Han, B. Zhang [et al.] // Carbon. – 2004. – V. 42, №. 4. – P. 761-766.
84. Nieto-Márquez A. Carbon nanospheres: synthesis, physicochemical properties and applications / A. Nieto-Márquez, R. Romero, A. Romero // J. Mater. Chem. – 2011. – V. 21, №. 6. – P. 1664-1672.
85. Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons / Y.Z. Jin, C. Gao, W.K. Hsu [et al.] // Carbon. – 2005. – V. 43, №. 9. – P. 1944-1953.
86. Pol V.G. Spherical carbon particles and carbon nanotubes prepared by autogenic reactions: Evaluation as anodes in lithium electrochemical cells / V.G. Pol, M.M. Thackeray // Energ. Environ. Sci. – 2011. – V. 4, №. 5. – P. 1904-1912.
87. Carbon spheres generated in ‘dusty plasmas’ / G.Y. Chen, V. Stolojan, S.R.P. Silva // Carbon. – 2005. – V. 43, №. 4. – P. 704-708.
88. A chemical vapour deposition process for the production of carbon nanospheres / P. Serp, R. Feurer, P. Kalck [et al.] // Carbon. – 2001. – V.39, №4. – P. 621.



89. Preparation and characterization of carbon nanospheres as anode materials in lithium-ion secondary batteries / Y. Wang, F. Su, C.D. Wood [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – V. 47, №. 7. – P. 2294-2300.
90. High temperature annealing effects on carbon spheres and their applications as anode materials in Li-ion secondary battery / Y.Z. Jin, Y.J. Kim, C. Gao [et al.] // *Carbon.* – 2006. – V. 44, №. 4. – P. 724-729.
91. Preparation of monodisperse carbon nanospheres for electrochemical capacitors / D. Yuan, J. Chen, J. Zeng, S. Tan [et al.] // *Electroch. Commun.* – 2008. – V. 10, №. 7. – P. 1067-1070.
92. Synthesis and properties of carbon nanospheres grown by CVD using Kaolin supported transition metal catalysts / J.Y. Miao, D.W. Hwang, K.V. Narasimhulu [et al.] // *Carbon.* – 2004. – V. 42, №. 4. – P. 813-822.
93. An easy catalyst-free hydrothermal method to prepare monodisperse carbon microspheres on a large scale / M. Zheng, Y. Liu, Y. Xiao [et al.] // *The J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113, №. 19. – P. 8455-8459.
94. Preparation of carbon micro-spheres by hydrothermal treatment of methylcellulose sol / Q. Wang, F. Cao, Q. Chen, C. Chen // *Mater. Letters.* – 2005. – V. 59, №. 28. – P. 3738-3741.
95. Vieira S.M.C. Carbon spheres formed by hot filament chemical vapour deposition / S.M.C. Vieira, C.A. Rego, P.R. Birkett // *Diam. Relat. Mater.* – 2008. – V. 17, №. 2. – P. 100-104.
96. Мокренко А.А. Влияние усреднения энергии распыленных атомов на стационарность квазиравновесной конденсации / А.А. Мокренко, Ю.А. Косминская, В.И. Перекрестов // *Журнал нано- электрон. физ.* – 2010. – Т. 2, № 3. – С. 40 – 53.
97. Perekrestov V.I. Self-assembly of porous Cu structures during steady-state condensation of weakly supersaturated vapors / V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, A.S. Korniyushchenko, V.M. Latyshev // *Journal of Porous Materials.* – 2014. – V. 21, № 6. – P. 1159-1167.

98. Self-assembly of particles: some thoughts and comments / X.C. Jiang, Q.H. Zeng, C.Y. Chen [et al.] // *Journal of materials chemistry*. – 2011. – V.21. – P. 16797–16805.
99. Wehrspohn R. B. *Ordered porous nanostructures and applications* / Ed. by Ralf B. Wehrspohn. Germany: Springer, 2005.
100. Self-controlled growth and two-dimensional ordering of metallic nanoparticles / B. Vigolo, R. Mafouana, C. Goyhenex // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V.88. – P. 1-3.
101. Non-chemical approach toward 2D self-assemblies of Ag nanoparticles via cold plasma treatment of substrates / K. Siskova, K. Safarova, J.H. Seo // *Nanotechnology*. – V. 22. – P.275601-275608.
102. Qiang L. Large-scale synthesis and catalytic properties of nearly monodisperse nickel 3D nanostructures / L. Qiang, D. Weimin // *Rare Metal Mat. Eng.* – 2009. – V. 38. – P. 2080-2084.
103. Plasma within templates: molding flexible nanocrystal solids into multifunctional architectures / A. Ghadimi, L. Cademartiri, U. Kamp, G.A. Ozin // *Nanoletters*. – 2007. – V.7, № 12. – P. 3864-3868.
104. Lee J.H. Metal nanocluster metamaterial fabricated by the colloidal self-assembly / J.H. Lee, Q. Wu, W. Park // *Opt. Lett.* – 2009. – V.34, №4. – P. 443-445.
105. Large 2D self-assembled domains of cobalt nanoparticles onto silicon wafers / L. Pena, M. Varon, Z. Konstantinovic, L. Balcells // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V.21. – P. 16973–16977.
106. Lei Y. Highly ordered nanostructures with tunable size, shape and properties: A new way to surface nano-patterning using ultra-thin alumina masks / Y. Lei, W. Cai, G. Wilde // *Prog. Mater. Sci.* – 2007. – V. 52. – P. 465–539.
107. Surface patterning using templates: concept, properties and device applications / Y. Lei, S. Yang, M. Wu, G.Wilde // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 1247–1258.

108. Template-Confined Dewetting process to surface nanopatterns: fabrication, structural tunability, and structure-related properties / S. Yang, F. Xu, S. Ostendorp, G. Wilde // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – V.21. – P. 2446–2455.
109. Self-Organization of Plasma-Condensate Quasi-Equilibrium Systems / V.I. Perekrestov, A.I. Olemskoi, A.S. Korniyushchenko, Yu.A. Kosminskaya // *Phys. Solid State.* – 2009. – Vol. 51, № 5. – P.1060-1067.
110. Formation of Nickel Extended Surface upon Quasi-Equilibrium Steady-State Condensation / V.I. Perekrestov, A.A. Mokrenko, Yu.A. Kosminskaya, D.I. Rubets // *J. Surf. Investig-x-ra.* – 2011. – V.5, № 4. – P. 667-671.
111. Two-dimensional nanoparticle self-assembly using plasma-induced Ostwald ripening / J. Tang, P. Photopoulos, A. Tserepi, D. Tsoukalas // *Nanotechnology.* – 2011. – V. 22. – P.1-7.
112. Zinke-Allmang M. Clustering on surfaces / M. Zinke-Allmang // *Surf. Sci. Rep.* – 1992. – V. 16. – P. 377-463.
113. Redmond P.L. Electrochemical Ostwald ripening of colloidal Ag particles on conductive substrates / P.L. Redmond, A.J. Hallock, L.E. Brus // *Nanoletters.* – 2005. – V.5, № 1. – P. 131-135.
114. Hendrickson J. InAs quantum dot site-selective growth on GaAs substrates / J. Hendrickson, M. Helfrich, M. Gehl // *Phys. Status Solidi C.* – 2011. – V. 8, № 4. – P. 1242–1245.
115. Kinetics of self-assembled InN quantum dots grown on Si (111) by plasma-assisted MBE / M. Kumar, B. Roul, T.N. Bhat, M.K. Rajpalke // *J. Nanopart. Res.* – 2011. – V.13, № 3. – P. 1281-1287.
116. Growth conditions effects on optical properties of InAs quantum dots grown by molecular beam epitaxy on GaAs (1 1 3) substrate / F. Saidi, L. Bouzaene, L. Sfaxi, H. Maaref // *J. Luminesce.* – 2012. – V.132, № 2. – P. 289-292.
117. Дубровский В.Г. Критерий наступления стадии оствальдовского созревания с учетом флуктуаций числа частиц в зародыше / В.Г. Дубровский // *Письма в ЖТФ.* – 2010. – Т. 36, № 5. – С. 53-61
118. Kukushkin, S.A. Thin-film condensation processes / S.A. Kukushkin, A.V. Osipov // *Physics-USpekhi.* – 1998. – V. 41, № 10. – P.983-1014.

119. Bunshah R. Handbook of deposition technologies for films and coatings. Science, technology and applications. Park Ridge, New Jersey, USA: Noyes Publications; 1994.
120. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич – Москва: Наука, 1972. – 320 с.
121. Zhang J. Nanoporous metals: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems / J. Zhang, C.M. Li // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – V. 41, №. 21. – С. 7016-7031.
122. Ding Y., Zhang Z. Nanoporous Metals // *Springer Handbook of Nanomaterials*. – Springer Berlin Heidelberg, 2013. – P. 779-818.
123. Impact of selective processes on Al porous structures formation during self-organized quasi-equilibrium steady-state condensation / V.I. Perekrestov, Yu.O. Kosminska, A.S. Korniyushchenko, A.A. Mokrenko // *J. Porous Mater.* – 2013. – V. 20, №. 4. – P. 967-974.
124. Kosminska Yu.O. Self-assembly of amorphous silicon island systems due to field-induced selectivity / Yu.O. Kosminska, A.A. Mokrenko, V.I. Perekrestov. // *Tecl. Phys. Lett.* – 2011. – V.37, № 6. – P. 538-540.
125. Formation of porous zinc nanostructures during self-organization of critically small steady-state supersaturations / V. Perekrestov, A. Korniyushchenko, V. Latyshev [et al.] // *Physica status solidi B*. – 2015. – V. 252, № 2. – P. 397-403.
126. Латышев В.М. Получение и некоторые особенности окисления наносистем Zn / В.М. Латышев, А.С. Корнющенко, В.И. Перекрестов // *ЖНЭФ*. – 2014. – Т. 6, №4. – P. 04023(1)-04023(5).
127. Wang N. Growth of nanowires / N. Wang, Y. Cai, R.Q. Zhang // *Mater. Sci. Eng., R*. – 2008. – V. 60, № 1. – P. 1-51.
128. Москалев Б. И. Разряд с полым катодом. М // *Энергия*. – 1969. – Т. 3.
129. Nikitin M. M. Magnetron dispersion: Evolution of sputtering schemes and ionization of flows interacting with substrate // *Fiz. Khim. Obrab. Mater.* – 2011. – №. 2. – P. 27.

130. Tan W.K. Oxidation of etched Zn foil for the formation of ZnO nanostructure / W.K. Tan, K.A. Razak, K. Ibrahim // *J. of Alloy. Compd.* – 2011. – V. 509, №. 24. – P. 6806-6811.
131. Catalyst-free synthesis of ZnO nanowires on Si by oxidation of Zn powders / A. Sekar, S.H. Kim, A. Umar, Y.B. Hahn // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – V. 277, №. 1. – P. 471-478.
132. Catalyst-free synthesis of ZnO nanowire arrays on zinc substrate by low temperature thermal oxidation / S. Ren, Y.F. Bai, J. Chen // *Mater. Lett.* – 2007. – V. 61, №. 3. – P. 666-670.
133. Kirkham M. In situ growth kinetics of ZnO nanobelts / M. Kirkham, Z.L. Wang, R.L. Snyder // *Nanotechnology.* – 2008. – V. 19, №. 44. – P. 445708.
134. Xu C. Synthetics of ZnO nanostructures by thermal oxidation in water vapor containing environments / C.H. Xu, H.F. Lui, C. Surya // *Mater. Lett.* – 2011. – V. 65, №. 1. – P. 27-30.
135. Chao L.C. Effect of surface morphology of metallic zinc films deposited by ion beam sputter deposition on the formation of ZnO nanowires / L.C. Chao, C.F. Lin, C.C. Liao // *Vacuum.* – 2011. – V. 86, №. 3. – P. 295-298.
136. A.V. Maciel, W. da Nova Mussel, V. M. D. Pasa, *Mater. Sci. Appl.* 1, (2010).
137. Self-Assembled Periodical Polycrystalline-ZnO/a-C Nanolayers on Zn Nanowire / Q. Li, K.W. Kwong, D. Ozkaya, D.J.H. Cockayne // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 92. – №. 18. – P. 186102.
138. Formation and Characterization of ZnO/aC Core– Shell Nanowires / H.W. Ra, D.H. Choi, S.H. Kim, Y.H. Im // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113, №. 9. – P. 3512-3516.
139. Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor / J. Xu, Q. Pan, Y.A. Shun, Z. Tian // *Sensors Actuat. B-Chem.* – 2000. – V. 66, №. 1. – P. 277-279.
140. Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications / J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang [et al.] // *Nanotechnology.* – 2006. – V. 17, №. 19. – P. 4995.

141. Microwave assisted hydrothermal synthesis of single crystalline ZnO nanorods for gas sensor application / P. Rai, H.M. Song, Y.S. Kim [et al.] // Mater. Lett. – 2012. – V. 68. – P. 90-93.
142. Fabrication of gas sensor based on p-type ZnO nanoparticles and n-type ZnO nanowires / C.L. Hsu, K.C. Chen, T.Y. Tsai, T.J. Hsueh // Sensors Actuat. B-Chem. – 2013. – V. 182. – P. 190-196.
143. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors / C. Wang, L. Yin, L. Zhang [et al.] // Sensors. – 2010. – V. 10, №. 3. – P. 2088-2106.
144. Shinde V.R. LPG sensing properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis method: effect of molarity of precursor solution / V.R. Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2007. – V. 120, №. 2. – P. 551-559.
145. Sahay P.P. Al-doped zinc oxide thin films for liquid petroleum gas (LPG) sensors / P.P. Sahay, R.K. Nath // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2008. – V. 133, №. 1. – P. 222-227.
146. Baruwati B. Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: a competitive sensor for LPG and EtOH / B. Baruwati, D.K. Kumar, S.V. Manorama // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – V. 119, №. 2. – P. 676-682.
147. Латышев В. М. Исследование роста углеродных наноструктур при стационарной квазиравновесной конденсации / [В. М. Латышев, Ю. А. Косминская, Т. А. Давиденко] // 22 Международная Крымская конференция [“СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии”], (Севастополь, Украина, 10-14 сентября, 2012) / Севастополь, 2012. – V.2. – С. 607–608.
148. Perekrestov V. I. Two-stage technology of ZnO nanosystems formation / [V. I. Perekrestov, V. M. Latyshev, A. S. Korniyushchenko] // Microwave and Telecommunication Technology (CriMiCo), 2013 23rd International Crimean Conference / Sevastopol, 2013. – V.2. – P. 810–811.