

**МІНІСТЕРСТВО ЕКОНОМІЧНОГО РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР
«ІНСТИТУТ МЕТРОЛОГІЇ»**

Сичікова Яна Олександрівна



УДК 621.382-022.513:006 (043.3)

**НАУКОВО-МЕТОДОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ОЦІНЮВАННЯ ЯКОСТІ Й
ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ НАПІВПРОВІДНИКІВ**

**Спеціальність 05.01.02 – стандартизація, сертифікація
та метрологічне забезпечення**

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харків 2019

Дисертацією є кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Робота виконана у Бердянському державному педагогічному університеті
Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор педагогічних наук, професор,
заслужений діяч науки і техніки України
Богданов Ігор Тимофійович,
Бердянський державний педагогічний
університет, ректор, м. Бердянськ

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Косач Наталія Ігорівна,
начальник відділу управління якістю
Державного підприємства «Харківський
машинобудівний завод «ФЕД», м. Харків

доктор технічних наук, професор
Гоц Наталія Євгенівна,
професор кафедри інформаційно-
вимірювальних технологій Національного
університету «Львівська політехніка», м. Львів

доктор технічних наук, доцент
Гордієнко Тетяна Богданівна,
завідувач кафедри стандартизації, оцінки
відповідності та освітніх вимірювань Одеської
державної академії технічного регулювання та
якості, м. Одеса

Захист відбудеться «22» березня 2019 р. о 15.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.872.01 у ННЦ «Інститут метрології» за адресою: 61002 м.Харків-002, вул. Мироносицька, 42

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці ННЦ «Інститут метрології» за адресою: 61002 м.Харків-002, вул. Мироносицька, 42

Автореферат розісланий «21» лютого 2019 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради, к.т.н., с.н.с.

 В.В. Скляров

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. За останні десятиліття нанотехнології стали стратегічним індустріальним напрямком. У багатьох галузях науки й техніки та сферах промисловості спостерігається велика зацікавленість у продуктах нанотехнологій, що пов'язано з реальною можливістю практичної реалізації їхніх унікальних властивостей. Більше 50 країн ведуть дослідження й розробки в галузі нанотехнологій й не менше 30 країн мають свої національні програми в цій галузі. Американським товариством з випробування матеріалів (American Society for Testing and Materials – ASTM) розроблені стандарти, що стосуються термінів у галузі нанотехнологій, методів вимірювання й характеристик наночастинок, а також специфікації наноматеріалів. У рамках ISO/TC 229 визначені країни-куратори з окремих галузей метрології, стандартизації й сертифікації нанотехнологій. За підрахунками американського Проекту з дослідження нанотехнологій (Wilson Center's Project on Emerging Nanotechnologies) у вільному продажу знаходяться понад 350 найменувань товарів, виготовлених із застосуванням наноматеріалів. Однак наноматеріали містяться в набагато більшій кількості товарів: дисперсні наночастинок додають у будівничі товари; тонкі плівки використовуються у виробництві діодів, лазерів; поруваті матеріали – при виготовленні сенсорів. Можна стверджувати, що наноматеріали містяться у більш ніж 1000 найменувань продукції. Існує безліч методів синтезу наноматеріалів. Це зумовлює велике розмаїття синтезованих наноструктур. Через це виникають труднощі у встановленні єдиного підходу до процесів управління якістю наноструктур та дослідженні їхніх властивостей. До основних причин відсутності єдиного підходу до вимірювань параметрів та властивостей наноструктур можна віднести: відсутність чітких вимог і стандартів до якості наноматеріалів, стандартних зразків більшості наноматеріалів; недостатня кількість верифікованих методик вимірювань, калібрування та перевірки тощо. Особою проблемою синтезу наноматеріалів є отримання структур із встановленими властивостями. Насамперед це стосується морфологічних та хімічних характеристик наноструктур, так як саме вони зумовлюють функціональне призначення наноматеріалу. Тому актуальними є дослідження щодо встановлення критеріїв якості наноматеріалів та умов, за яких стає можливим синтез наноструктурованих матеріалів із заданими властивостями, визначення кореляцій між умовами синтезу наноструктур та основними їхніми показниками. Такі дослідження необхідні, перш за все, для створення низки нормативних документів, які регламентують критерії якості наноматеріалів.

Таким чином, науково-прикладна проблема визначення системи управління якістю наноструктур є актуальною, що тягне за собою необхідність створення стандартних зразків складу наноматеріалів відповідної якості, методології її оцінювання, а також дослідження сумісності й взаємозамінності нанотехнологічної продукції.

Зв'язок роботи з науковими темами: Робота виконана в рамках наукових держбюджетних досліджень: «Наноструктуровані напівпровідники для енергоефективних екологічно безпечних технологій, що підвищують рівень енергозбереження та екологічної безпеки урбосистеми» (державний реєстраційний номер 0116U006961, 2016 – 2018 рр.); «Розробка технології оцінювання показників

якості та безпеки продуктів нанотехнологій протягом життєвого циклу» (державний реєстраційний номер 0117U003860, 2017 – 2020 рр.).

Мета роботи полягає в розв'язанні важливої науково-прикладної проблеми оцінювання якості наноструктур на поверхні напівпровідників шляхом створення сучасної системи уніфікованих вимог до якості наноматеріалів і відповідних стандартних зразків.

Для досягнення визначеної мети поставлено до вирішення такі **завдання**:

- на основі аналізу сучасних методів, засобів та нормативних документів з контролю якості й методів синтезу наноструктур визначити основні дієві підходи до класифікації, дослідження та аналізу властивостей наноструктур;

- створити узагальнену модель синтезу наноструктур із заданим рівнем якості на поверхні напівпровідників на основі принципів системного і процесного підходів;

- встановити домінуючі чинники синтезу й стабілізації властивостей наноструктур з метою забезпечення й поліпшення їхньої якості;

- визначити основні морфологічні показники якості наноструктур, сформованих на поверхні напівпровідників, а також розробити методики їх дослідження й аналізу з метою виділення та уніфікації вимог до нанотехнологічної продукції;

- визначити основні хімічні показники якості наноструктур, встановити кореляцію між домінуючими чинниками їхнього синтезу та набутими хімічними й морфологічними властивостями з метою створення стандартного зразка складу наноматеріалу;

- визначити узагальнений критерій і розробити методику оцінювання якості наноструктур, синтезованих на поверхні напівпровідників, для створення можливості здійснювати порівняння однотипних зразків наноструктур та встановлення відповідності їх еталонним;

- розробити алгоритм та методику оцінювання наноматеріалів за ступенем потенційної небезпеки з метою розроблення нормативних документів з питань безпеки нанотехнологічної продукції;

- провести дослідження щодо відповідності синтезованих поруватих шарів функціональному призначенню для застосувань у якості матеріалу фотоелектричних перетворювачів та суперконденсаторів.

Об'єктом дослідження є процес оцінювання якості наноструктур на поверхні напівпровідників.

Предметом дослідження є методологічні, організаційні та технологічні аспекти, методи та засоби оцінювання якості наноструктур.

Методи дослідження: сканувальна електронна мікроскопія, електронна спектроскопія для хімічного аналізу (EDAX), рентгенівська спектроскопія, фотолюмінісцентні дослідження. У якості інструментального апарату використані методи методології IDEF0 (ICAM Definition), кваліметрії, аналізу ієрархій та системний підхід. Для контролю показників якості наноструктур застосовані програмні продукти та структурний аналіз. Узагальнення результатів здійснювалися із застосуванням вимірювального, реєстраційного, розрахункового та експериментального методів.

Наукова новизна полягає в розробці системи комплексного оцінювання якості наноструктур на поверхні напівпровідників, що ґрунтується на закономірностях взаємозв'язку їхніх характеристик і домінуючих чинників синтезу, а саме:

Уперше:

- розроблено на основі принципів системного й процесного підходів узагальнену модель синтезу наноструктур та методологію управління синтезом і їхньою якістю, що дозволило детермінувати процеси формування наноструктур із заданими властивостями на поверхні різних типів напівпровідників,
- визначено для уніфікації вимог до нанотехнологічної продукції узагальнений критерій якості наноструктур, синтезованих на поверхні напівпровідників, який базується на часткових показниках і дозволяє кількісно визначити якість як кожного окремого зразка так і партії, а також ранжирувати оцінені зразки за рівнем якості,
- запропоновано й реалізовано метод створення стандартних зразків складу поруватих напівпровідників, який надав можливість синтезування та описання зразків, що можуть використовуватися як еталонні, для верифікації методик оцінювання якості наноструктур;

Удосконалено методи визначення:

- критерію якості синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників із заданими властивостями, який регламентує оптимальні умови та режими оброблення напівпровідників для наноструктурування їхньої поверхні,
- функціонального критерію якості та проведення структурного аналізу наноструктурованих матеріалів для використання їх як шаблонів, життєздатних для зберігання електрохімічної енергії та створення фотоелектричних перетворювачів енергії;

Отримав подальшого розвитку метод оцінювання нанотехнологічної продукції за ступенями потенційної небезпеки з метою виявлення продукції наноіндустрії, що представляє небезпеку для життя й здоров'я людини протягом всього життєвого циклу.

Практичне значення отриманих результатів полягає в розробці методичних основ оцінювання якості наноструктур, які можуть бути використані для вдосконалення параметрів наноструктур під час виготовлення на їхній основі сонячних елементів, суперконденсаторів тощо, а саме:

- запропоновано та впроваджено систему оцінювання якості нанопродукції, що надало можливість виготовляти наноструктури із заданими властивостями,
- розроблено систему управління процесом електрохімічного розчинення кристалу, як складової системи управління якістю наноструктур, що дозволило забезпечити визначений стан керованої системи та створити стандартні зразки із заданими властивостями,
- розроблено засади поліпшення якості та стабілізації властивостей наноструктур за допомогою пасивації поверхні наноструктур, що продовжує їхній термін експлуатації, та дозволило мінімізувати вплив на екологію,
- розроблено стандарт підприємства з оцінювання якості поруватих шарів на поверхні напівпровідників і методика оцінювання екологічної безпеки наноматеріалів,
- створено стандартний зразок складу поруватого фосфіду галію.

Результати виконаних досліджень впроваджено:

- створені стандартні зразки наноструктур на основі напівпровідників у виробничу діяльність підприємства «ТД Спецпромпостач»;
- методику експертної оцінки матеріалів, що можуть містити наночастинки, у виробничий процес ФОП Сипченко В. Я.;
- удосконалений структурний контроль поруватих наноматеріалів у виробничий процес ТОВ «Автосоюз»;
- стандарт підприємства «Поруваті наноструктури на поверхні напівпровідників: методика визначення показників якості» у науково-виробничу фірму ТОВ «Термінал»;
- методику визначення екологічної безпеки наноматеріалів протягом життєвого циклу у виробничу діяльність ПБКФ «Орієнталь».

Особистий внесок здобувача. Усі основні наукові ідеї, положення, результати теоретичних досліджень дисертації розроблені, сформульовані та отримані особисто автором. Теоретичні узагальнення, розробка моделей, аналіз та інтерпретація отриманих даних, висновки до роботи виконані безпосередньо здобувачем. Експериментальні дослідження й випробування, впровадження у виробництво отриманих результатів виконані під науковим керівництвом консультанта та безпосередньою участю здобувача. Внесок автора в роботи, виконані у співавторстві, полягав у обґрунтуванні напрямків досліджень, плануванні експериментів та обробці результатів, теоретичному моделюванні процесів, розробці практичних рекомендацій щодо застосування, науково-технічної розробки уніфікованих та оптимізованих технологічних процесів. Роботи [1], [5], [7], [10, 11], [18], [20], [21], [25 – 29], [37 – 39], [41 – 45] одноосібні. Автору також належать загальні висновки та основні положення, які виносяться на захист.

Апробація результатів дисертації. Основні положення й результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на наукових конференціях різних рівнів: IEEE International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering YSF-2017 (Україна, Львів); IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties NAP-2017 (Україна, Одеса); Contemporary Innovation Technique of the Engineering Personnel Training for the Mining and Transport Industry CITERPTMTI у 2014 – 2017 рр. (Україна, Дніпропетровськ); X Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених та студентів «Екологічна Безпека Держави» у 2015 – 2016 рр. (Україна, Київ); XXIV Міжнародній науково-практичній конференції MICROCAD «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» у 2016 р. (Україна, Харків); Науково-технічній конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» у 2016 р. (Україна, Суми); XVI Всеукраїнській науково-технічній конференції «Актуальні проблеми енергетики та екології» у 2016 р. (Україна, Одеса); International scientific and practical conference «Trends of modern science» у 2014 – 2016 рр. (Велика Британія, Шеффілд); Міжнародній науково-практичній конференції «Найновіші досягнення європейської науки» у 2014 – 2015 рр. (Болгарія, Софія); Міжнародній науково-практичній конференції «Наука, теорія і практика» у 2014 р. (Польща, Перемишль); International scientific and practical conference «Prospects of world science» у 2014 р. (Чехія, Прага); Конференції молодих вчених та спеціалістів «Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування» у 2014 р. (Україна, Київ); Всеукраїнській науково-

практичній конференції молодих учених і студентів «Новітні технології у науковій діяльності і навчальному процесі» у 2015 р. (Україна, Чернігів) тощо.

Публікації. За темою дисертації опубліковано **47** наукових праць, серед яких **4** монографії (**1** одноосібна, **1** англійською мовою у закордонному виданні), **1** розділ у довіднику з електрохімії, розділи у **2х** колективних закордонних монографіях, **25** статей у закордонних і фахових наукових виданнях України, **16** праць опубліковані у виданнях, що індексуються у наукометричній базі даних Scopus, **4** патенти, **11** тез доповідей у збірниках праць конференцій.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Повний обсяг дисертації становить 442 сторінки, вона містить 119 рисунків і 78 таблиць (з них 8 рисунків і 16 таблиць на 8 і 24 окремих аркушах відповідно), список використаних джерел з 379 найменувань на 41 сторінці та 7 додатків на 50 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, визначено мету, предмет і об'єкт дослідження, сформульовано завдання, відображено наукову новизну й практичне значення отриманих результатів, наведено інформацію щодо апробації роботи, її структури й обсягу, а також про особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** проведено аналіз нормативно-правового забезпечення якості продукції та регулювання виготовлення виробів з наноматеріалів. Встановлено, що на даний момент правове забезпечення в галузі виготовлення та використання наноструктурованих матеріалів ще знаходиться в стадії зародження й потребує розробки наукових засад і методологічних підходів до вирішення цього питання. Проаналізовано основні підходи до класифікації наноструктур. Доведено, що на даний момент існує велика кількість типів наноструктур та підходів до їх класифікації й є гостра необхідність уніфікації вимог до нанотехнологічної продукції, що зумовлює потребу в розробці узагальненого критерію якості наноструктур. Показано, що розробка методики оцінювання якості наноструктур, синтезованих на поверхні напівпровідників дозволить здійснювати порівняння однотипних зразків наноструктур на відповідність їх еталонним.

Проаналізовано методи отримання наноструктур на поверхні напівпровідників. Визначено, що ґносеологічними завданнями, які постають у процесі синтезу наноструктур і які визначають напрями досліджень, є: удосконалення та оптимізація методів синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників, встановлення оптимальних технологічних режимів для формування конкретного наноматеріалу, визначення основних критеріїв якості наноматеріалів та встановлення властивого рівня якості для нанопродуктів, які виготовляються з метою їхнього застосування у приладах техніки та електроніки, забезпечення їхньої якості протягом всього терміну виготовлення та реалізації, поліпшення техніко-економічних показників виробництва нанотехнологічної продукції, забезпечення корисності та придатності нанопродукції шляхом контролю якості, розроблення систем уніфікації вимог до нанотехнологічної продукції, створення стандартних зразків наноструктур.

Досліджено основні галузі застосування наноструктурованих напівпровідників. Визначено, що існує необхідність у побудові моделі управління процесом синтезу

Функція A1 «Управління якістю» являється керуючою для всіх інших функцій. Відповідно до цього виходи «Вимоги, інструкції» являються керуючим для всіх інших функцій системи. Функція A2 «Управління ресурсами» має зв'язок «вихід-механізм» з функцією A3 «Управління синтезом». В свою чергу, вихід процесу A3 «Управління синтезом» являється входом до функції A4 «Оцінювання і покращення якості». Виходами функції A4 «Оцінювання і покращення якості» будуть виступати: наноструктури заданого рівня якості; споживачі продукції (прилади), інформація про якість наноструктур та окупність технологічних операцій синтезу наноструктур. Далі проводиться декомпозиція по всім чотирьом функціям A1 «Управління якістю», A2 «Управління ресурсами», A3 «Управління синтезом», A4 «Оцінювання і покращення якості».

Якість наноструктур зумовлюється гносеологічними чинниками синтезу, тому найбільш досконально розглянуто структуру мережі процесів, що складають функцію A3 «Управління синтезом». На вхід процесу A3.1 «Вхідне оцінювання якості» надходить інформація про стан вихідного напівпровідника. Множина властивостей вихідного зразка являє собою сукупність часткових властивостей і може бути представлена множиною показників:

$$\chi = \sum_{i=1}^n f(\alpha_i), \quad (1)$$

де n – кількість властивостей, що оцінюються; α_i – властивості i -го зразка, кожна з яких, в свою чергу, може бути представлена своєю множиною показників (тип провідності напівпровідника, орієнтація поверхні, рівень легування, тип легуючої домішки, тип і кількість дефектів тощо).

Звісно, вихідні зразки характеризуються певним рівнем якості, тому необхідно мати той набір показників вихідних властивостей зразка, який буде вважатися еталонним. Виходячи з цього визначено функцію процесу A3.1 «Вхідний контроль якості», яка постає у порівнянні властивостей, що входять у множину властивостей зразка χ – з властивостями, які входять у еталонну множину властивостей зразка, шляхом перевірки попадання χ у інтервал еталонних значень:

$$\chi \in [\chi^{st\ min}; \chi^{st\ max}], \quad (2)$$

де $\chi^{st\ min}$ і $\chi^{st\ max}$ – мінімально й максимально допустимі еталонні значення властивості відповідно.

Еталонна множина властивостей зразка формується на основі даних, отриманих з наявних (1) інформаційних ресурсів:

$$\begin{cases} \chi^{st\ min} = \sum_{i=1}^n f(\chi_{ist\ min}) \\ \chi^{st\ max} = \sum_{i=1}^n f(\chi_{jst\ max}) \end{cases}. \quad (3)$$

При синтезі наноструктур напівпровідниковий зразок з шаром наноматеріалу на поверхні набуває нових властивостей, якими не володів вихідний кристал. Тому в певному наближенні необхідно ввести ще одну характеристику $\Delta\chi$ – приріст функції

властивостей вхідної множини властивостей зразка, яка описується своєю множиною показників:

$$\Delta\chi = \{\Delta\chi_1, \Delta\chi_2, \dots, \Delta\chi_m\}, \quad (4)$$

де $\Delta\chi_1, \Delta\chi_2, \dots, \Delta\chi_m$ – часткові прирости функцій властивостей зразка.

Тобто приріст функції властивостей вхідної множини властивостей зразка $\Delta\chi$ є виходом процесу А3.1 «Вхідне оцінювання якості». Інформація, у вигляді приросту функції властивостей вхідної множини властивостей зразка $\Delta\chi$ являється керуючим фактором для процесу А3.2 «Набуття властивостей».

Вхідна множина умов формування наноструктур T є сукупністю умов, передбачених етапами технологічного процесу:

$$T = \sum_{i=1}^k f(\tau_i), \quad (5)$$

де k – кількість умов формування наноструктур;

$\tau_1 = \{\tau_{11}, \tau_{12}, \dots, \tau_{1k}\}$ – множина інтервалів технологічного процесу;

$\tau_2 = \{\tau_{21}, \tau_{22}, \dots, \tau_{2l}\}$ – множина підготовчих та заключних етапів;

$\tau_3 = \{\tau_{31}, \tau_{32}, \dots, \tau_{3m}\}$ – множина додаткових умов формування наноструктур;

$\tau_4 = \{\tau_{41}, \tau_{42}, \dots, \tau_{4p}\}$ – множина основних умов формування наноструктур тощо;

$k, l, m, p \in N$.

Функція процесу «Набуття властивостей» характеризується множиною набутих властивостей зразка і описується таким чином:

$$H = \frac{f(\chi) + f(\tau)}{f(\psi)}, \quad (6)$$

яка описується набором атрибутів:

$$\begin{cases} h_1 = h_{11} + h_{12} + \dots + h_{1k} \\ h_2 = h_{21} + h_{22} + \dots + h_{2l} \\ h_m = h_{m1} + h_{m2} + \dots + h_{mp} \end{cases}, \quad (7)$$

де $f(\psi)$ – множина зовнішніх факторів, які впливають на вихідні властивості.

Врахування поточного оцінювання процесу синтезу наноструктур являється важливою ланкою у забезпеченні якості синтезованих наноструктур. Функцію процесу А3.3 «Контроль синтезу», що постає у визначенні попадання моделі технологічного процесу синтезу наноструктур в інтервал значень еталонної моделі, представлено у вигляді:

$$\mu \in [\mu_{st \min}; \mu_{st \max}], \quad (8)$$

де μ – модель технологічного процесу; $\mu_{st \min}$ і $\mu_{st \max}$ – мінімально і максимально допустимі значення еталонної моделі процесу відповідно.

Еталонна множина моделі технологічного процесу формується із технологічних режимів і складається з множини відповідних еталонних показників:

$$\begin{cases} \mu_{st \min} = \sum_{i=1}^s f(\mu_{i st \min}) \\ \mu_{st \max} = \sum_{j=1}^s f(\mu_{j st \max}) \end{cases}, \quad (9)$$

де s – кількість технологічних чинників синтезу наноструктур.

Виходами процесу А3.3 «Контроль синтезу» виступають оцінки моделі технологічного процесу, які є інформацією про якість виконання процесу А3 «Управління синтезом». Процес А3.4 «Оцінювання якості» являється завершальним для процесу А3. На цьому етапі необхідно зробити висновок про плин технологічного процесу, оцінити його особливості, зробити висновок про можливість повторюваності експерименту та відтворюваність результатів. Цей процес передуює заключному етапу – загальному оцінюванню проведення діяльності та являється важливою ланкою в загальному процесі управління якістю наноструктур. На вхід процесу А3.4 «Оцінювання якості» надходить множина набутих властивостей зразка H . Функція цього процесу – порівняння набутих властивостей наноструктур з еталонними. Досягнення результату буде характеризуватися попаданням у інтервал еталонних значень набутих властивостей зразка:

$$H \in [H_{st \min}; H_{st \max}], \quad (10)$$

де $H_{st \min}$ і $H_{st \max}$ – мінімально і максимально допустимі еталонні значення набутих властивостей.

Виходами процесу А3.4 «Оцінювання якості» являються оцінки вихідної множини набутих властивостей зразка, які є інформацією про якість виконання процесу А3 «Синтезувати наноструктури». Інформацією для споживачів є оцінка вихідної множини набутих властивостей наноструктур, що являє собою узагальнений показник якості, який містить у собі часткові критерії. Відповідно, критерієм завершення процесу синтезу вважається попадання в еталонний інтервал значень. Тому в якості показника досягнення результату визначено коефіцієнт якості $K_{я}$ – відношення реальних властивостей зразка до очікуваних (тих, що намагалися додати під час синтезу наноструктур). Коефіцієнт якості характеризує параметри структури, що було сформовано під час синтезу. Виходячи із вимог до достатнього рівня якості вихідної моделі, задається необхідна якість структури – $K_{я \text{ необ}}$, і критерієм завершення процесу синтезу наноструктур виступає співвідношення:

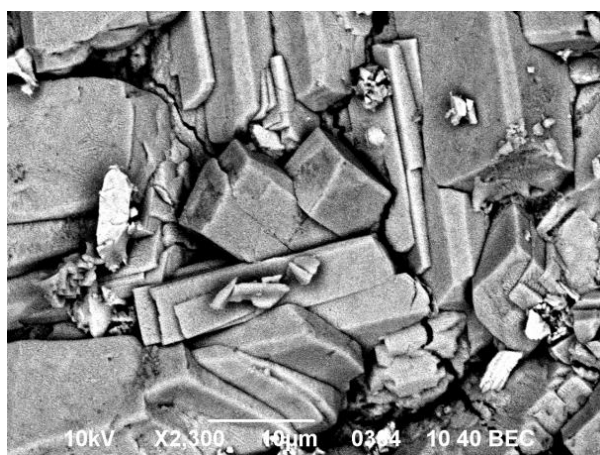
$$K_{я} \geq K_{я \text{ необ}}. \quad (11)$$

Це означає, що під час здійснення процесу синтезу наноструктур досягнуто бажаного результату. Таким чином, на основі принципів загального управління якістю побудовано узагальнену модель синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників. Встановлено, що контроль якості наноструктур необхідно проводити за частковими критеріями, тобто проводити декомпозицію узагальненого критерію якості. Для цього необхідно розглянути умови та особливості формування наноструктур, а також оцінити їх за морфологічними й хімічними показниками якості.

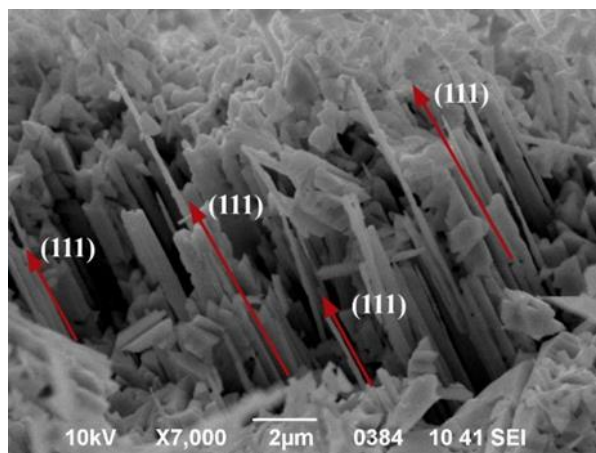
У **третьому розділі** досліджено запропоновану методологію оцінювання морфологічних та хімічних характеристики наноструктур на прикладі різних типів

наноструктур, які було синтезовано на поверхні напівпровідників групи АЗВ5 (InP, GaAs, GaP) та кремнію.

Блокові наноструктури було синтезовано на поверхні фосфіду індію у водному розчині соляної та бромистої кислот (рис. 2а). Встановлено, що результуюча мікоморфологія поверхні (111) сильно залежить від температури і концентрації HCl; утворення блокових структур пояснюється стійкістю кристалографічних площин граней, при цьому виграш у вільній поверхневій енергії є рушійною силою їх утворення. Для формування одновимірних структур на поверхні арсеніду галію було обрано електроліт, що представляє собою водний розчин соляної і бромистої кислот (рис. 2б). Показано, що при коротких термінах травлення (до 20 хв) на поверхні кристалу формуються отвори пор у місцях поверхневих дефектів; зі збільшенням часу травлення кількість пор збільшується, а діаметр міжпорових стінок – меншає; з часом стінки зовсім тоншають і частина їх розсипається під дією електроліту; одночасно з цим процесом на піках утворених стінок починає формуватися власний оксид. Таким чином, доведено, що нанодрти «ростуть» відразу у двох напрямках – вглибину кристалу за рахунок просування електрохімічного розчинення до дону пор і, навпаки, у протилежному напрямку за рахунок осадження оксиду на верхівках.



а)

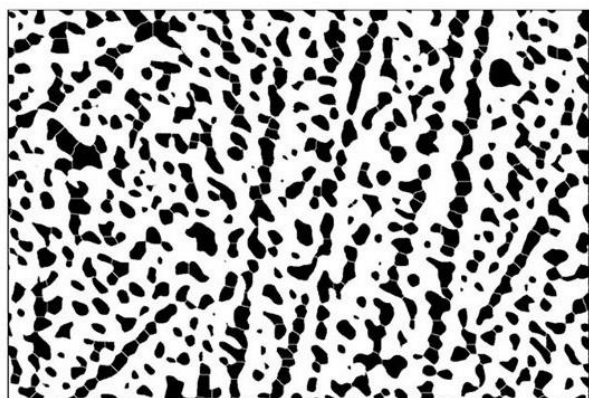


б)

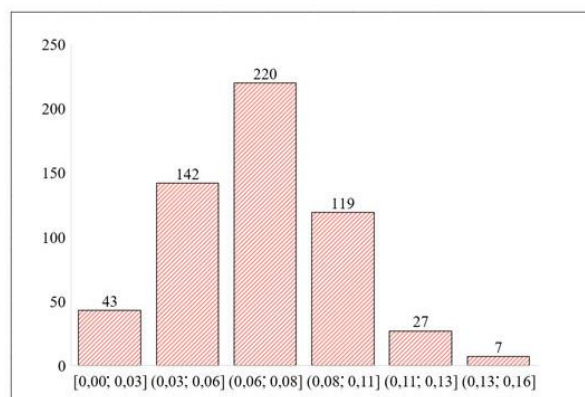
Рисунок 2 – а) блокові наноструктури на поверхні фосфіду індію (електроліт $12\text{H}_2\text{O}+2\text{HCl}+1\text{HBr}$, температура електроліту – $50\text{ }^\circ\text{C}$, час травлення – 10 хв); б) нанодрти на поверхні n-GaAs (електроліт $5\text{H}_2\text{O}+1\text{HCl}+1\text{HBr}$, температура – $20\text{ }^\circ\text{C}$, час травлення – 50 хв)

Представлено методику аналізу основних морфологічних показників якості поруватих структур, сформованих на поверхні напівпровідників групи АЗВ5 та кремнію. На прикладі зразка поруватого фосфіду індію за допомогою програми ImageJ проведено розрахунок кількості пор та розподіл їх за діаметром (рис. 3).

На основі цього визначено статистичні показники ряду розподілу пор за діаметром. Встановлено, що мода і медіана ряду співпадають ($0,07136\text{ мкм}$) та дещо перевищують середнє значення ($0,0683\text{ мкм}$). Це свідчить, що даний ряд є умовно симетричним. Коефіцієнт варіації складає $41,92\%$, тобто варіація ряду розподілу пор за діаметром є помірною.



а)



б)

Рисунок 3 – Результати послідовної обробки мікроскопічного зображення поверхні por-InP у програмі ImageJ: *а* – СЕМ-зображення та бінаризація і Watershed-алгоритм; *б* – гістограма розподілу пор за діаметром

Розрахунок моментного коефіцієнту асиметрії ряду показав, що у розподілі має місце правостороння асиметрія. Інтервал (0,0742 – 0,0743) мкм покриває параметр σ з надійністю $\gamma = 0,954$. За оціненими показниками можна зробити висновок, що кожне значення ряду відрізняється від середнього значення 0,0683 у середньому на 0,0286 мкм. У табл. 1 наведено результати визначення основних кількісних характеристик морфологічних показників досліджуваного зразка, отримані на підставі аналізу мікроструктури por-InP (100).

Таблиця 1 – Кількісні характеристики морфологічних показників поверхні por-InP (100) (фрагмент)

№	Площа, мкм ²	Периметр, мкм	Фактор форми	Округлість	Співвідношення сторін
1	0,005	0,293	0,690	0,522	1,917
2	0,006	0,327	0,708	0,629	1,591
3	0,007	0,331	0,793	0,673	1,485
4	0,002	0,161	0,848	0,603	1,659
5	0,002	0,177	0,868	0,804	1,243
6	0,003	0,220	0,767	0,687	1,455
7	0,013	0,567	0,501	0,443	2,257
...	...	...	...	...	...
Середнє	0,0516	0,294	0,723	0,671	1,604
Середнє квадратичне відхилення	0,0063	0,104	0,114	0,175	0,451
Стандартна похибка	0,00114	0,0189	0,0208	0,0319	0,0824
Гранична похибка	0,00233	0,0387	0,0424	0,0651	0,168

Оскільки якість нанопродукту визначається залежно від його призначення, то морфологічний критерій якості повинен містити всі визначальні показники поруваної поверхні.

Проведено оцінку хімічних показників якості поруваних шарів, отриманих на поверхні напівпровідників. Для дослідження хімічного складу поверхні було застосовано метод спектрального аналізу INCA Energy та аналітичний метод елементного аналізу EDAX. В якості прикладу аналіз проведено для зразків por-GaP (табл. 2).

Таблиця 2 – Сумарний спектр елементів на поверхні por-GaP

<i>Спектр</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>P</i>	<i>Ga</i>
<i>por-GaP</i>	0.30	0.07	37.26	62.37

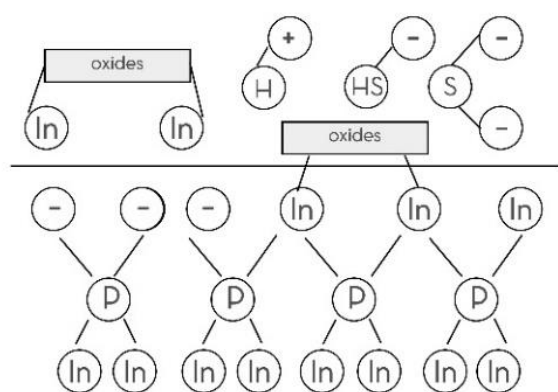
Аналіз табл. 2 доводить, що під час анодування стехіометрія досліджуваних кристалів несуттєво зрушилася в бік надлишку атомів галію. Кисень присутній у незначній концентрації – 0,3 %. Для визначення хімічного критерію якості поруватих шарів на поверхні напівпровідників було проведено оцінку якості випробувань за показниками збіжності, відтворюваності й однорідності на прикладі поруватих зразків фосфіду галію (табл. 3).

Таблиця 3 – Розрахунок хімічних показників якості зразків поруватого фосфіду галію за показниками збіжності, відтворюваності й однорідності

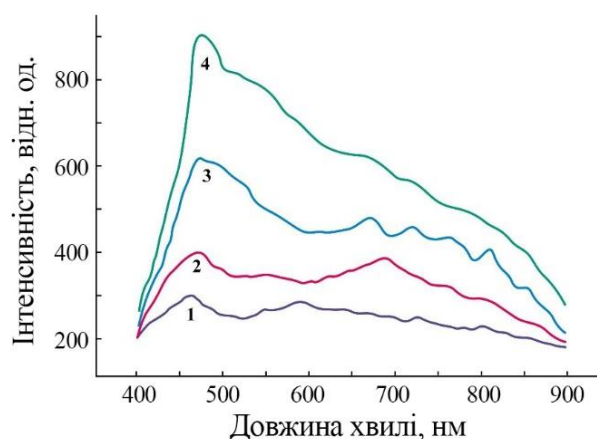
Методика розрахунку	Розрахункові формули	Результат
<i>Дослідження збіжності</i>		
На серії паралельних вимірювань концентрації фосфору в поруватих зразках фосфіду галію (10 вимірювань на одному зразку) визначалося стандартне та відносне стандартне відхилення. Перевірка придатності результатів – за трисигмовим критерієм	Стандартне відхилення: $S'_{гм} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c}_n)^2 / n - 1}, \quad (12)$ де n – число вимірювань; $\bar{c}_n$ – середня концентрація фосфору; c_i – концентрація фосфору. Відносне стандартне відхилення: $S_{гм} = S'_{гм} / \bar{c}_n. \quad (13)$ Трисигмовий критерій: $[\bar{c}_n - c_{ip}] > 3S'_{гм}\bar{c}_n \quad (14)$	$S'_{гм} = 0,072449$; $S_{гм} = 0,197948$; $0,37 > 0,079549$
<i>Визначення відтворюваності</i>		
Визначення проводилося серіями (одна серія на добу) для двох зразків протягом 2 діб	Відносне стандартне відхилення: $S_{ам} = S'_{ам} / \bar{c}, \quad (15)$ де $\bar{c}$ – середня концентрація фосфору по п'яти значенням вимірювання у двох зразках. Стандартне відхилення: $S'_{ам} = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 / n}, \quad (16)$ де n – кількість зразків; S_1^2, S_2^2 – стандартне відхилення, підпорядковане відповідно першому й другому зразкам.	$S_1 = 0,2165$; $S_2 = 0,1756$ $S'_{ам} = 0,2130$; $S_{ам} = 0,5868$
<i>Визначення однорідності розподілу фосфору на поверхні</i>		
Визначення проводилося на 10 зразках і для кожного з них проводили одне вимірювання. Далі порівнювалися значення вибірових дисперсій двох рядів експериментів за критерієм Фішера	Стандартне відхилення: $S_i = \sqrt{\sum_{j=1}^m (\bar{c}_{mj} - \bar{c}_j)^2 / m - 1}, \quad (17)$ де m – кількість вимірювань в серії; $\bar{c}_{mj}$ – середня концентрація фосфору в зразку, яка визначена за m вимірюваннями; c_j – концентрація фосфору в зразку, яка визначена за j вимірюваннями. Критерій Фішера: $F = S_x^2 / S_y^2, \quad (18)$ де S_x^2 – більша за величиною дисперсія; S_y^2 – менша за величиною дисперсія.	$S_i = 0,0504$; $S_{од} = 0,14$; $F = 2$. Для рівня значущості $\alpha = 0,05$ та ймовірності $p = 0,95$ значення $F_{крит} = 3,18$. $F = 2 < F_{крит} = 3,18$

Таким чином, проведений аналіз по всім досліджуваним зразкам (табл. 3) показав, що розроблена методика є відтворюваною, фосфор по поверхні зразка розподілено рівномірно.

Удосконалено методику пасивації поверхні напівпровідників для стабілізації їх властивостей і поліпшення техніко-економічних показників створюваної нанотехнологічної продукції. Показано, що для наноструктурованих напівпровідників групи АЗВ5 та кремнію доцільно проводити пасивацію витримкою в розчині Na_2S протягом 15 хв; цей час є оптимальним для формування на поверхні наноструктури суцільного пасивуючого моношару. На рис. 4 зображено схематичне зображення формування сульфідного пасивуючого шару на поверхні поруватого фосфіду індію та спектри ФЛ відповідно.



а)



б)

Рисунок 4 – а) схематичне зображення формування сульфідного пасивуючого шару; б) спектри ФЛ зразків поруватого фосфіду індію: 1, 2 – не оброблених сіркою; 3, 4 – тих, що пройшли пасивацію в розчині Na_2S

Встановлено, що використання пасивації сіркою, з одного боку, дозволяє суттєво зменшити щільності поверхневих станів у забороненій зоні, знизити швидкість поверхневої рекомбінації й, за рахунок цього, вдосконалити характеристики зразків, з іншого – дозволяє суттєво загальмувати процеси окислення напівпровідникової поверхні в атмосфері, що принципово впливає на якість наноструктур. Доведено, що для того, щоб забезпечити контрольованість процесу синтезу наноструктур із нормованими властивостями необхідно визначати чинники, які впливають на якісні показники наноструктур під час синтезу та реалізовувати оптимальну технологію синтезу.

Четвертий розділ присвячено встановленню критеріїв якості наноструктур під час синтезу. Для цього було проведено вибір оптимального методу синтезу наноструктур за допомогою методу аналізу ієрархій. Ієрархічна структура вибору оптимального методу синтезу поруватих шарів наведена на рис. 5.

Матрицю парних порівнянь для рівня критеріїв складено за дев'ятибальною шкалою критеріїв з урахуванням системи пріоритетів, тобто за необхідністю вибору оптимального варіанту з мінімальними витратами (табл. 4). Для здійснення ієрархічного синтезу визначено вектори пріоритетів альтернатив щодо елементів, які знаходяться на всіх ієрархічних рівнях.

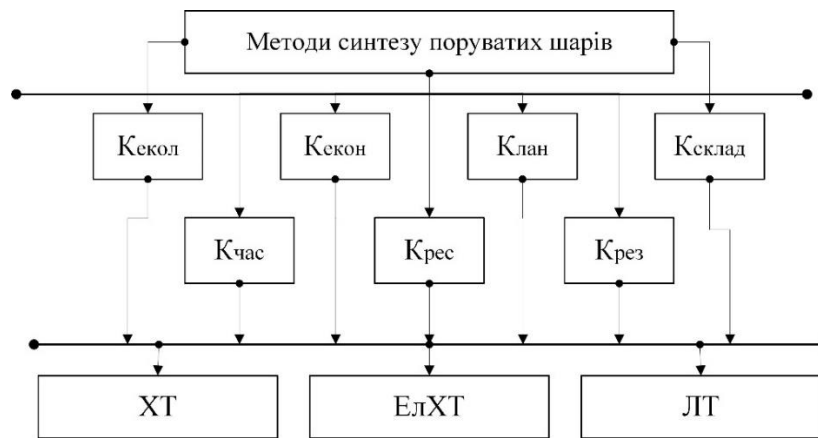


Рисунок 5 – Ієрархічна структура вибору оптимального методу синтезу поруватих шарів: ХТ– хімічне травлення; ЕлХТ – електрохімічне травлення; ЛТ – літографічне травлення; критерії: $K_{\text{екон}}$ – економічності, $K_{\text{екол}}$ – екологічності, $K_{\text{кільть}}$ – кількості ланок технологічного процесу, $K_{\text{склад}}$ – складності, $K_{\text{рес}}$ – ресурсів, $K_{\text{час}}$ – часу, $K_{\text{рез}}$ – результативності

Таблиця 4 – Матриця парних порівнянь для рівня критеріїв

	Крез	Кск	Клан	Кчас	Крес	Кекон
Крез	1	9	7	5	5	7
Кск	$\frac{1}{9}$	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	1	$\frac{1}{3}$
Клан	$\frac{1}{7}$	3	1	1	1	1
Кчас	$\frac{1}{5}$	3	1	1	$\frac{1}{3}$	3
Крес	$\frac{1}{5}$	1	1	3	1	5
Кекон	$\frac{1}{7}$	3	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{5}$	1

Табл. 5 демонструє, що найнижче значення вектору пріоритету має електрохімічне травлення, тому цей метод є найбільш важливою альтернативою, і перевагу при виборі методу синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників слід віддавати саме електрохімічній обробці.

Таблиця 5 – Таблиця пріоритетів для наявних альтернатив

№	Значення вектору пріоритету	Технологія
1	0,1376	Електрохімічна технологія
2	0,3697	Літографічна технологія
3	0,4928	Хімічна технологія

На другому місці знаходиться літографічна обробка, яка рекомендована тільки у тих випадках, коли найголовнішою метою є отримання максимального результату. Зовсім не рекомендовано використовувати для синтезу рівномірного поруватого шару на поверхні напівпровідників хімічне травлення.

Доведено, що для досягнення мети формування рівномірного поруватого шару необхідно проводити управління якістю наноструктур під час синтезу. Для цього розроблено систему управління якістю наноструктур, що дозволяє створити стандартний зразок. Синтез наноструктур розглянуто як процес здійснення діяльності, що реалізується в певному часовому проміжку та в певній послідовності відповідно до заданих стадій та етапів. Управління якістю наноструктур розглянуто на конкретному прикладі – процесі виробництва поруватого зразка із заданими властивостями. Для цього розглянуто систему управління як у цілому, так і її підсистему – «напівпровідник – електроліт». Показано, що оскільки на підсистему «напівпровідник – електроліт» діє безліч зовнішніх факторів, то вона є відкритою.

Зовнішнє середовище слід розуміти як сукупність всіх об'єктів, що не входять у дану систему. Для оцінки результату отриманні наноструктури порівнюють із еталонними за заздалегідь визначеними критеріями якості. Основне завдання управління якістю наноструктур полягає в здійсненні таких управлінських дій, які дадуть змогу забезпечити необхідний рівень якості одержаних структур. Розгорнену схему розробленої системи управління якістю наноструктур представлено на рис. 6.

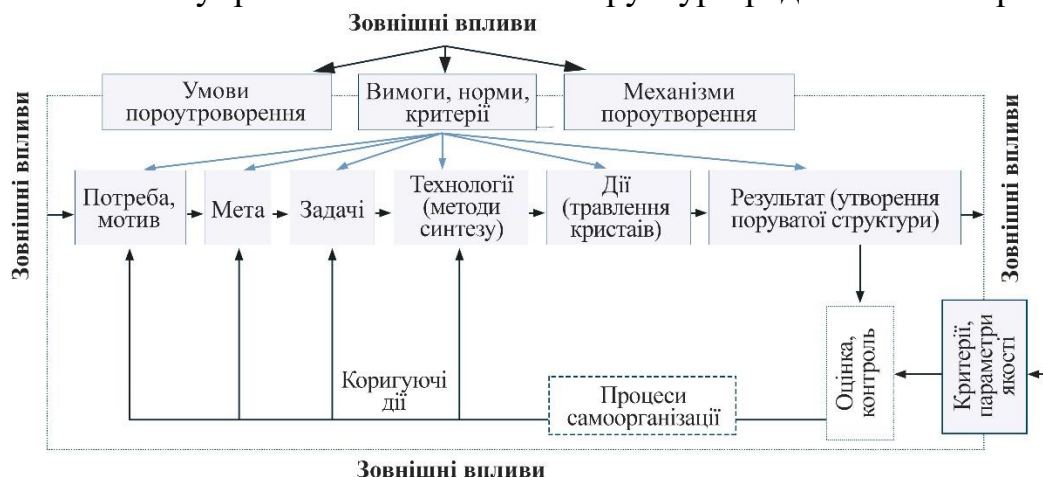


Рисунок 6 – Структурні компоненти розгорнутої схеми системи управління якістю наноструктур

Показано, що для того, щоб досягти найбільшої ефективності управління якістю наноструктур, потрібно вирішити задачу оптимізації – здійснити вибір оптимальної методології управління. Для успішного вирішення цієї задачі необхідним є встановлення принципів і закономірностей, на яких ґрунтується система управління якістю наноструктур, та виділення чинників, які впливають на їхню якість (рис 7).



Рисунок 7 – Чинники для управління синтезом наноструктур із нормованими властивостями методом електрохімічного травлення

Доведено, що врахування впливу цих чинників є важливим для вирішення задачі по встановленню діапазонів варіювання режимів для отримання наноматеріалів встановленого рівня якості. З урахуванням цього досліджено кореляції між технологічними чинниками синтезу поруватого простору на поверхні напівпровідників та їхніми набутими властивостями (рис. 8). Показано, що це дає змогу керувати процесом створення наноструктур із заданими характеристиками.

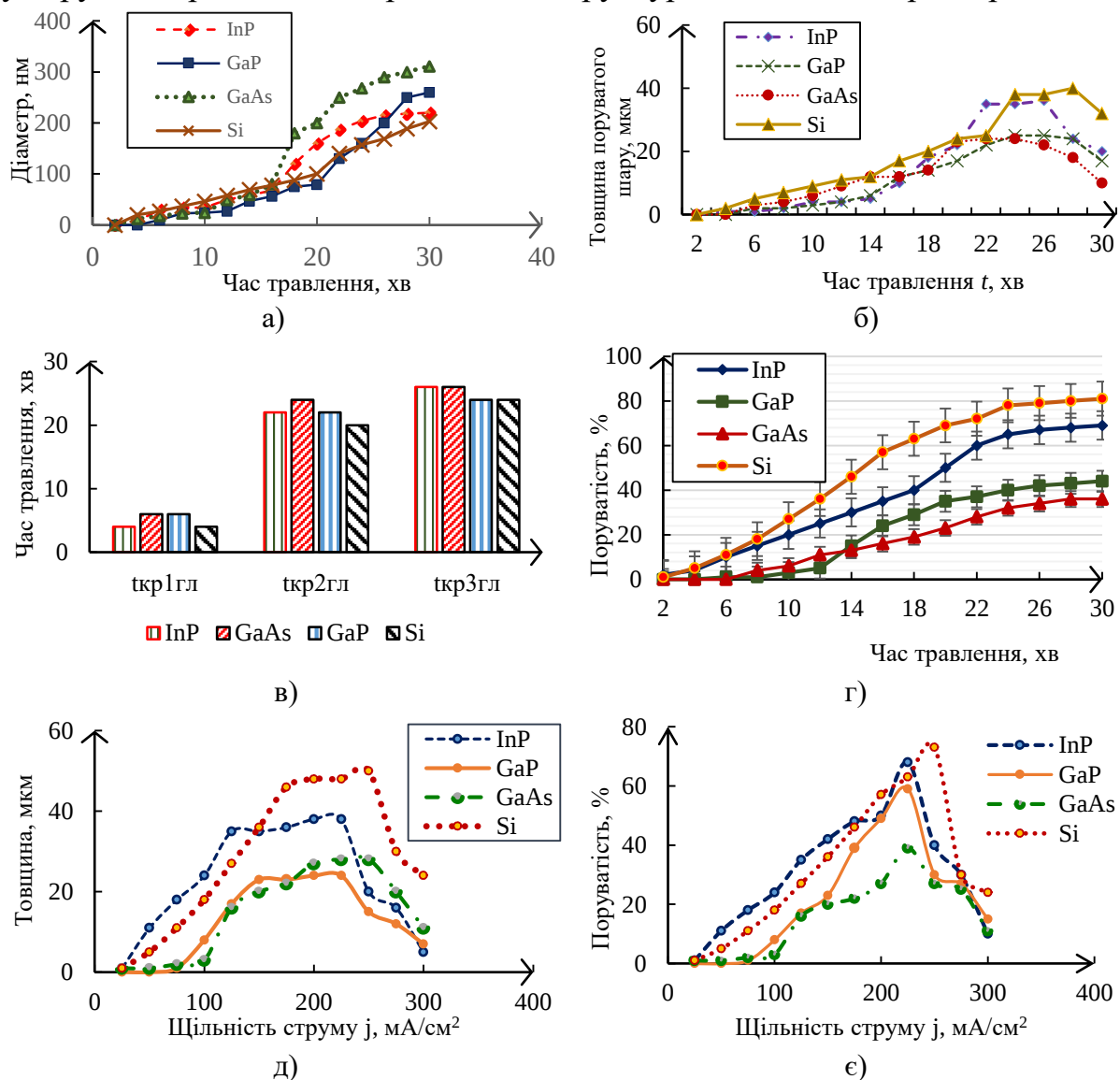


Рисунок 8 – Кореляції між чинниками синтезу наноструктур і їхніми морфологічними показниками: а) залежність діаметру пор від часу травлення; б) залежність товщини поруватого шару від часу травлення; в) критичні точки часу травлення, які демонструють початок активного пороутворення; г) залежність поверхневої поруватості від часу травлення; д) залежність товщини поруватого шару від щільності струму анодування; е) залежність поверхневої поруватості від щільності струму

На прикладі напівпровідників групи АЗВ5 та кремнію показано, що час травлення зумовлює розмір пор, поруватість та товщину поруватого шару. Досліджено часову залежність діаметру пор d від загального часу обробки t . Встановлено, що в досліджуваній ситуації 95,21% загальної варіабельності діаметру пор d обумовлено зміною часового параметру t . Встановлено також наявність

автокореляції, яка зумовлена низкою факторів: автозалежністю змінних (чим більша пора, тим на більшу величину вона може збільшитися); обмеженням (самоорганізація росту пор може завадити їх появі в певних місцях, тоді як на інших ділянках пори будуть продовжувати збільшуватися в розмірах) тощо. Доведено, що щільність струму має вирішальне значення для кількості утворених пор – для всіх кристалів характерна наявність двох критичних значень щільності струму. Показано, що визначення цих точок є важливим для забезпечення якості наноструктур під час синтезу. Встановлено, що не лише ресурсно-технологічні чинники впливають на мікроморфологію синтезованих наноструктур, а й вихідні параметри напівпровідника. На рис. 9 показано, як поєднання різних умов травлення визначає морфологію та якісні показники поруватих наноструктур.

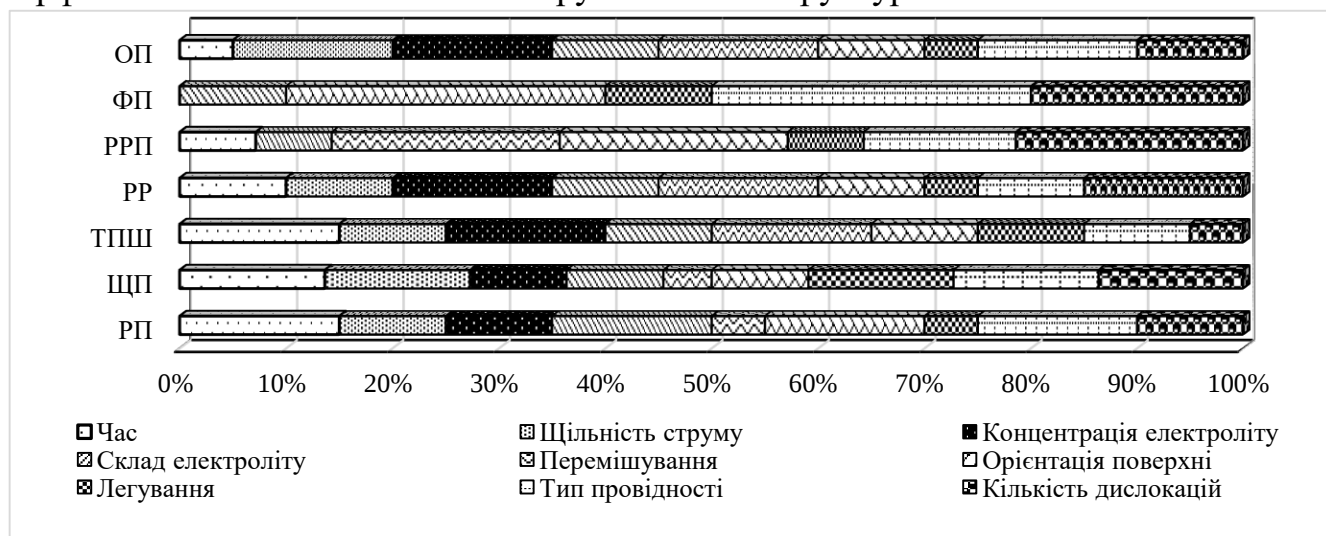


Рисунок 9 – Узагальнена діаграма впливу ресурсно-технологічних чинників і параметрів вихідного кристалу на основні морфологічні показники наноструктур: РП – розмір пор; ЩП – щільність пор; ТПШ – товщина поруватого шару; РР – розподіл пор за розміром; РРП – рівномірність розподілу по поверхні; ФП – форма пор; ОП – об’ємна поруватість

Таким чином, у результаті виконаних досліджень визначено принципи керування синтезом наноструктур; запропоновано показники поруватої поверхні, відповідність яким дозволяє віднести одержані зразки до стандартних; встановлено кореляції між технологічними чинниками та морфологічними й хімічними показниками якості, які дозволили визначити узагальнений критерій якості наноструктур.

П’ятий розділ присвячено встановленню узагальненого критерію якості наноструктур, а також функціонального критерію стосовно фотоелектричних перетворювачів та суперконденсаторів. Показано, що для визначення якісних характеристик наноматеріалу в кожному конкретному випадку необхідно: вибрати критерії, які відображають функціональне призначення наноматеріалу та показники якості, які забезпечуватимуть придатність наноматеріалу; оцінити рівень якості по узагальненому показнику; виявити взаємозв’язок між частковими та узагальненим критеріями якості з метою розробки рекомендацій по забезпеченню якості. Доведено, що морфологічний та хімічний критерії якості наноструктурованого матеріалу характеризують якість дослідного зразка й забезпечуються через технологічний

критерій, який, у свою чергу, зумовлюється умовами синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників і містить критерії екологічності, економічності, ресурсів, часу, складності технологічного процесу, кількості ланок процесу та результативності. Таким чином, узагальнений критерій якості наноструктур базується на двох основоположних компонентах – двох рівнях: 1й – забезпечення якості технологічного процесу через вибір оптимального методу синтезу; 2й – забезпечення критерію якості, що складається з морфологічного та хімічного критеріїв (рис. 10).

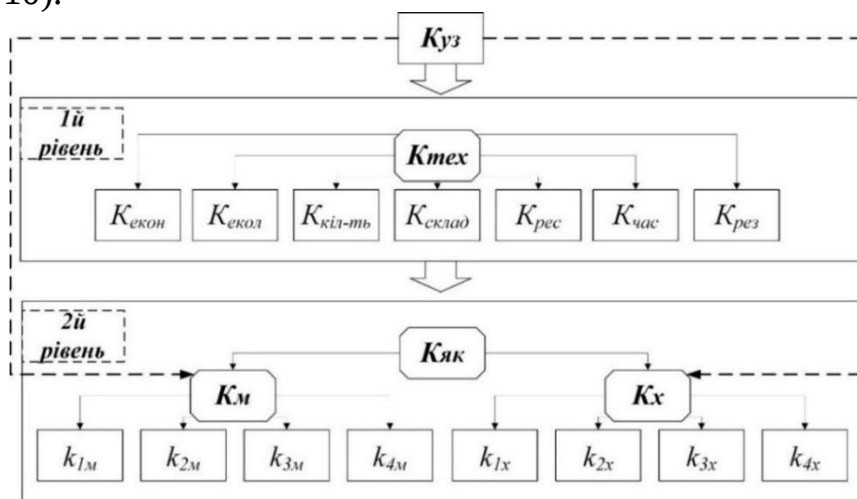


Рисунок 10 – Структура узагальненого критерію якості наноструктур: $K_{уз}$ – узагальнений критерій якості; $K_{як}$ – критерій якості; $K_{тех}$, K_m , K_x – технологічний, морфологічний та хімічний критерії якості відповідно; часткові технологічні критерії: $K_{екон}$ – економічності; $K_{екол}$ – екологічності; $K_{кіль-ть}$ – кількості ланок технологічного процесу; $K_{склад}$ – складності; $K_{рес}$ – ресурсів; $K_{час}$ – часу; $K_{рез}$ – результативності; $k_{1м}$, $k_{2м}$, $k_{3м}$, $k_{4м}$ і $k_{1х}$, $k_{2х}$, $k_{3х}$, $k_{4х}$ – морфологічні та хімічні показники якості відповідно

Серед усіх показників наноструктур вибрано та нормовано ті показники морфологічного та хімічного критеріїв, які зумовлюють функціональну придатність наноматеріалу, тобто можуть істотно впливати на його фізичні та хімічні властивості. Кожен з цих показників характеризується набором значень, на основі яких побудовано відповідне дерево критеріїв якості наноструктур на поверхні напівпровідників, яке подано на рис. 11.

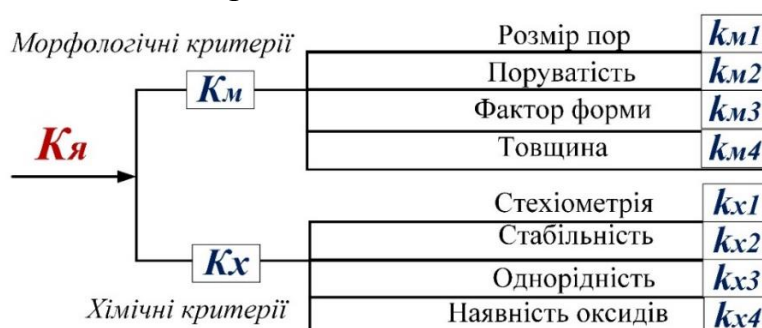


Рисунок 11 – Дерево критеріїв якості наноструктур на поверхні напівпровідників

Підкреслено, що критерій якості наноструктур є функцією морфологічного й хімічного критеріїв

$$K_{я} = f(K_m; K_x) \quad (19)$$

та умовою якості прийнято досягнення максимального значення цих критеріїв:

$$\left. \begin{array}{l} K_m \rightarrow \max \\ K_x \rightarrow \max \end{array} \right\} \Rightarrow K_y \rightarrow \max. \quad (20)$$

У результаті проведення згортки критеріїв за мультиплікативним законом

$$K_y = K_m \cdot K_x, \quad (21)$$

отримано морфологічний та хімічний критерії якості наноструктур як функції відповідних морфологічних і хімічних показників:

$$K_m = f(k_{m1}, k_{m2}, k_{m3}, k_{m4}), \quad (22)$$

$$K_x = f(k_{x1}, k_{x2}, k_{x3}, k_{x4}), \quad (23)$$

де $k_{1m}, k_{2m}, k_{3m}, k_{4m}$ – морфологічні показники якості, що характеризують розмір пор, поруватість, фактор форми пори, товщину поруватого шару відповідно; $k_{1x}, k_{2x}, k_{3x}, k_{4x}$ – хімічні показники якості, що характеризують стехіометрію поверхневих шарів, стабільність поверхневих властивостей у часі, однорідність, наявність оксидів, відповідно.

Узагальнений критерій якості визначається як добуток векторів часткових критеріїв якості:

$$K = f_1(k_{m1}; k_{m2}; k_{m3}; k_{m4}) \cdot f_2(k_{x1}; k_{x2}; k_{x3}; k_{x4}). \quad (24)$$

Доведено, що згортку показників морфологічного та хімічного критеріїв якості може бути проведено за лінійними законами:

$$K_m = a_1 k_{m1} + a_2 k_{m2} + a_3 k_{m3} + a_4 k_{m4}, \quad (25)$$

$$K_x = b_1 k_{x1} + b_2 k_{x2} + b_3 k_{x3} + b_4 k_{x4}, \quad (26)$$

де a_1, a_2, a_3, a_4 та b_1, b_2, b_3, b_4 – відповідні коефіцієнти вагомості які відображають внесок кожного з часткових показників хімічного та морфологічного критеріїв якості.

Значення коефіцієнтів вагомості повинні задовольняти вимоги:

$$a_1 + a_2 + a_3 + a_4 = 1, \quad (27)$$

$$b_1 + b_2 + b_3 + b_4 = 1. \quad (28)$$

Морфологічні (25) та хімічні критерії якості (26) визначено таким чином:

$$k_{m1} \approx \begin{cases} 1, \text{ якщо } d \in (d_{\min}; d_{\max}); \\ \frac{|d - d_{\min}|}{|d - d_{\max}|}, \text{ якщо } d < d_{\min} \\ \frac{|d - d_{\max}|}{|d - d_{\min}|}, \text{ якщо } d > d_{\max} \end{cases} \quad (29), \quad k_{m2} \sim \begin{cases} \frac{P}{P_{st}}, \text{ якщо } P < P_{st} \\ \frac{P_{st}}{P}, \text{ якщо } P > P_{st} \end{cases} \quad (30),$$

$$k_{m3} \sim \frac{F\phi}{F_{st}} \quad (31), \quad k_{m4} \approx \begin{cases} 1, \text{ якщо } l \in (l_{\min}; l_{\max}) \\ \frac{|l - l_{\min}|}{|l - l_{\max}|}, \text{ якщо } l < l_{\min} \\ \frac{|l - l_{\max}|}{|l - l_{\min}|}, \text{ якщо } l > l_{\max} \end{cases} \quad (32),$$

$$k_{x1} = \begin{cases} 1, \text{ якщо } C \in [C_{\min}; C_{\max}]; \\ 0.5, \text{ якщо } C \in [C_{\min} - 10\%C_{\min}; C_{\min}) \cup (C_{\max}; C_{\max} + 10\%C_{\max}], \\ 0, \text{ якщо } C \in [0\%; C_{\min} - 10\%C_{\min}) \cup (C_{\max} + 10\%C_{\max}; 100\%] \end{cases} \quad (33)$$

$$k_{x2} = \begin{cases} 1, \text{ якщо } t \in [t_{\min}; t_{\max}]; \\ 0.5, \text{ якщо } t \in [t_{\min} - 10\%t_{\min}; t_{\min}) \cup (t_{\max}; t_{\max} + 10\%t_{\max}], \\ 0, \text{ якщо } t \in [0; t_{\min} - 10\%t_{\min}) \cup (t_{\max} + 10\%t_{\max}; \infty) \end{cases} \quad (34)$$

$$k_{x3} = \begin{cases} 1, \text{ якщо } v \in (0; 30)\%; \\ 0.5, \text{ якщо } v \in [30; 70]\%, \\ 0, \text{ якщо } v \in (70; 100)\% \end{cases} \quad (35)$$

$$k_{x4} = \begin{cases} 1, \text{ якщо оксиди відсутні на поверхні} \\ 0.5, \text{ якщо спостерігаються поодинокі вкраплення у вигляді кристалітів,} \\ 0, \text{ якщо поверхня вкрита оксидною плівкою} \end{cases} \quad (36)$$

де d , $d_{\min}$ і $d_{\max}$ – середній діаметр пор, його мінімально і максимально допустимі значення відповідно, мкм; $P = S_p / S$ – поверхнева поруватість, %; P_{st} – еталонна (стандартна) поруватість, %; S_p – сумарна площа поверхні, зайнята порами, мкм²; S – загальна площа зразка, мкм²; $F_\phi = 4\pi s_p / p^2$ – фактор форми або округлїть пори; F_{st} – еталонне значення фактору форми, умовна одиниця; s_p – площа пори, мкм²; p – периметр пори, мкм; l – усереднена товщина поруватого шару, мкм; $l_{\min}$ і $l_{\max}$ – мінімально та максимально допустимі значення товщини поруватого шару відповідно, мкм; C – масова частка елемента, %; $C_{\min}$ і $C_{\max}$ – мінімально та максимально допустимі значення масової частки елемента відповідно, %; t – час проведення пасивації, хв; $t_{\min}$ і $t_{\max}$ – мінімально та максимально допустимі значення часу пасивації для утворення рівномірного пасивуючого шару відповідно, хв; v – коефіцієнт варіації розкиду значень однорідності розподїлу елемента по поверхні.

При цьому враховано такі ґносеолоґічні твердження:

– показник, що характеризує стехіометрію (k_{x1}) поверхневого поруватого шару для однокомпонентних напівпровідників (Si, Ge) завжди має значення 1; для бінарних напівпровідників (InP, GaAs, GaP, ZnSe, SiC, CdTe) визначається вмістом одного з елементів і може набувати приведені значення (31);

– показник, що характеризує стабільність (k_{x2}) поверхневих властивостей у часі (хімічна та електрична інертність), визначається за часом (t) проведеної пасивації;
 – показник, що характеризує однорідність (k_{x3}) розподілу елементу по поверхні для однокомпонентних напівпровідників (*Si*, *Ge*) завжди має значення 1; для бінарних напівпровідників (*InP*, *GaAs*, *GaP*, *ZnSe*, *SiC*, *CdTe*) – визначається методом EDAX.

Показано, що дослідження однорідності розподілу елементів по поруватій поверхні доцільно проводити не менш як на 10 точках поверхні. Для визначення однорідності розподілу елементів по поверхні достатньо проводити розрахунки по одному з елементів. Коефіцієнт варіації – міра відносного розкиду значень сукупності, що показує, яку частку середнього значення цієї величини складає її середній розкид, визначається за формулою:

$$\nu = \frac{\sigma}{\bar{C}}, \quad (37)$$

де $\bar{C}$ – середньоарифметичне значення концентрації елементу по поверхні; σ – середньоквадратичний відхил, який дорівнює квадратному кореню з дисперсії.

Доведено, що чим більшим є значення коефіцієнта варіації, тим відносно більший розкид і менша вирівняність досліджуваних значень, що нормовано у табл. 6.

Таблиця 6 – Значення коефіцієнту варіації та характеристика однорідності варіаційного ряду

σ	Варіація	Характеристика однорідності ряду
$\nu < 30\%$	слабка	однорідний
$30 \leq \nu \leq 70\%$	помірна	недостатньо однорідний
$\nu > 70\%$	сильна	неоднорідний

Після обчислення морфологічного (25) і хімічного (26) критеріїв якості, визначається значення узагальненого критерію якості (24). Далі за шкалою бажаності Харрінгтона визначається рівень якості наноструктури.

У якості прикладу розробленої методології визначення узагальненого критерію якості розглянуто його визначення для поруватих шарів *InP*, які було сформовано електрохімічним травленням на поверхні монокристалічного фосфіду індію у водневому розчині соляної кислоти. За еталонні значення морфологічних характеристик поруватого шару, сформованого на поверхні фосфіду індію (*por-InP*) прийнято значення, які відповідають структурам з низькою щільністю пор (поверхневою поруватістю), макропорами круглого перерізу. Коефіцієнти вагомості визначалися з міркування, що для промислового використання поруватих структур найбільш вагомими є значення поверхневої поруватості та товщини поруватого шару; менш важливими – форма та розміри пор. Стехіометрія зразків визначалася за концентрацією фосфору. Еталонні показники якості *por-InP* виражаються в забезпеченні стабільності з часом поверхні поруватих зразків, відсутності оксидних плівок та рівномірності розподілення елементів по поверхні, що представлено в табл. 7.

У табл. 8 представлено розрахунок морфологічного критерію якості. Для обчислення хімічного критерію якості визначали значення добутку часткових критеріїв на нормовані коефіцієнти та проводили розрахунок хімічного критерію якості (табл. 9).

Таблиця 7 – Еталонні показники якості наноструктур, сформованих на поверхні фосфіду індію, та вагові коефіцієнти

Показник	Еталонне значення	Вагові коефіцієнти
Діаметр пор	(50 – 100) нм	$a_1=0,2$
Поруватість	30%	$a_2=0,3$
Фактор форми	1	$a_3=0,2$
Товщина	(15 – 25) мкм	$a_4=0,3$
Концентрація фосфору	(35 – 45)%	$b_1=0,25$
Стабільність	стабільні у часі	$b_2=0,25$
Однорідність	однорідний розподіл	$b_3=0,3$
Оксиди	відсутні	$b_4=0,2$

Таблиця 8 – Часткові показники морфологічного критерію якості зразків поруватого фосфіду індію

№ зразка	Умови експерименту		Морфологічні характеристики				Часткові показники				K_m
	t, хв	Електроліт	d, нм	P, %	F	l, мкм	k_{m1}	k_{m2}	k_{m3}	k_{m4}	
1	10	10H ₂ O+1HCl	24	18,1	0,61	7	0,34	0,60	0,61	0,44	0,502
2	15	10H ₂ O+1HCl	51	29,8	0,73	15	1	0,99	0,73	1	0,943
3	20	10H ₂ O+1HCl	109	37,5	0,79	17	0,15	0,80	0,79	1	0,728
4	10	10H ₂ O+3HCl	61	22,8	0,78	14	1	0,76	0,78	1	0,884
5	15	10H ₂ O+3HCl	71	31,2	0,82	20	1	0,96	0,82	1	0,952
6	20	10H ₂ O+3HCl	205	47,9	0,32	21	0,67	0,62	0,32	1	0,684
7	10	10H ₂ O+5HCl	70	16,9	0,51	15	1	0,56	0,51	1	0,77
8	15	10H ₂ O+5HCl	187	17,2	0,43	27	0,63	0,57	0,43	0,50	0,533
9	20	10H ₂ O+5HCl	231	10,5	0,21	30	0,72	0,35	0,21	0,33	0,39

Таблиця 9 – Дані розрахунків і значення хімічного критерію якості

№ зразка	b_1k_{x1}	b_2k_{x2}	b_3k_{x3}	b_4k_{x4}	K_x
1	0,25	0,25	0,25	0,20	0,95
2	0,25	0,25	0,25	0,20	0,95
3	0,25	0,25	0,25	0,20	0,95
4	0,125	0,25	0,25	0,20	0,825
5	0,25	0,25	0,25	0,20	0,95
6	0,25	0,25	0,25	0,20	0,95
7	0,25	0,25	0,25	0,20	0,95
8	0,125	0,25	0,125	0,1	0,6
9	0,125	0,25	0,125	0,20	0,7

Всі зразки демонструють допустимий і високий рівень якості, значних відхилень не спостерігається. Дані обчислення узагальненого критерію якості й ранжування їх за шкалою бажаності Харрінгтона представлені у табл. 10.

Таблиця 10 – Дані обчислення узагальненого критерію якості й ранжування їх за шкалою бажаності Харрінгтона

№ зразка	$K_{як} = K_m \cdot K_x$	Рівень якості за шкалою Харрінгтона
5	0,9044	Відмінний
2	0,89585	
7	0,7315	Добрий
4	0,7293	
3	0,6916	
6	0,6498	
1	0,4769	Задовільний
8	0,3198	Граничний
9	0,273	Неприйнятний

Отримані результати дозволяють визначити, за яких умов синтезу утворюються наноструктури із значеннями характеристик, близькими до еталонних, тобто високого рівня якості, а при яких – рівень якості не відповідає вимогам. Зразок №1, який має за шкалою Харрінгтона задовільний рівень якості, проходив електрохімічну обробку при самих «м'яких» умовах, тобто для покращення якості необхідно проводити більш тривалу обробку. Зразки № 8 і № 9 проходили обробку в сильно концентрованому розчині електроліту протягом тривалого часу. Розрахунок узагальненого критерію якості показав, що такі умови є неприйнятними, дуже жорсткими. Відмінний рівень якості мають зразки № 2 і № 5. Тобто оптимальний час травлення для досягнення еталонних значень складає 15 хв, електроліт повинен містити від 10 % до 33 % соляної кислоти. Таким чином, на розглянутому прикладі доведено, що розроблена методологія дозволяє не тільки оцінити якість наноструктур, а й відстежити при яких технологічних параметрах якість досягає максимального значення.

Разом з тим показано, що оцінювання якості наноструктур має сенс лише при врахуванні конкретного функціонального призначення, тобто забезпечення функціонального критерію якості. З оглядом на це, проведено оцінку відповідності синтезованих поруватих шарів функціональному призначенню для застосувань у якості матеріалу ФЕП. Набуті властивості напівпровідників з наноструктурованим шаром на поверхні виражаються у встановленні користі, що зумовлюється параметрами сформованих наноструктур. Показано, що наноструктурування напівпровідникової поверхні значно поліпшує електрофізичні властивості сонячних елементів завдяки багаторазовому збільшенню робочої площі пластини (через присутність величезного числа пор на поверхні) і, виходячи з цього, значне збільшення ККД сонячних елементів, а також інтенсивності поглинання світла, накопичення великих обсягів енергії, більш довгим терміном експлуатації (підвищення часу життя пристрою) тощо. Коротка характеристика параметрів та набутих властивостей наноструктурованих шарів наведена у табл. 11.

Доведено доцільність використання текстурованих напівпровідників для космічних ФЕП завдяки тому, що текстуровані шари на основі напівпровідників групи АЗВ5 мають більшу радіаційну стійкість у порівнянні з кремнієм, що значно подовжує час життя сонячних елементів на земній орбіті. Текстуровані шари

напівпровідників представляють собою пірамідальні кластери, які формуються на поверхні під час електрохімічної обробки (рис. 12).

Таблиця 11 – Параметри наноструктурованих шарів напівпровідників та зумовлені ними властивості

Параметр	Набута властивість	Який ефект зумовлює	Користь
Поруватість	Збільшення ефективної площі в тисячі та десятки тисяч разів	Поглинання більшої кількості світла	Збільшення ККД (від 20 % і вище)
	Квантове утримання зарядів в мікрокристалітах	Збільшення ширини забороненої зони	Застосування як широкосмуговий світлочутливий шар
Розмір пор	Зсув піків ФЛ у видиму частину спектру	Цільовий діапазон електромагнітного випромінювання розширюється на всю видиму область	Можливість поглинання світла широкого діапазону
	Вилон світла в порах	Мінімізація відбивної здатності	Можливість застосування як антивідбиваюче покриття
Поруватість + розмір пор	Висока шорсткість поверхні	Зменшення відбиття світла	Можливість застосування як просвітлююче покриття
Окислення поверхневих шарів	Утворення пасивуючого шару	Хімічна та фізична інертність	Знижується чутливість сонячних батарей до забруднення поверхні

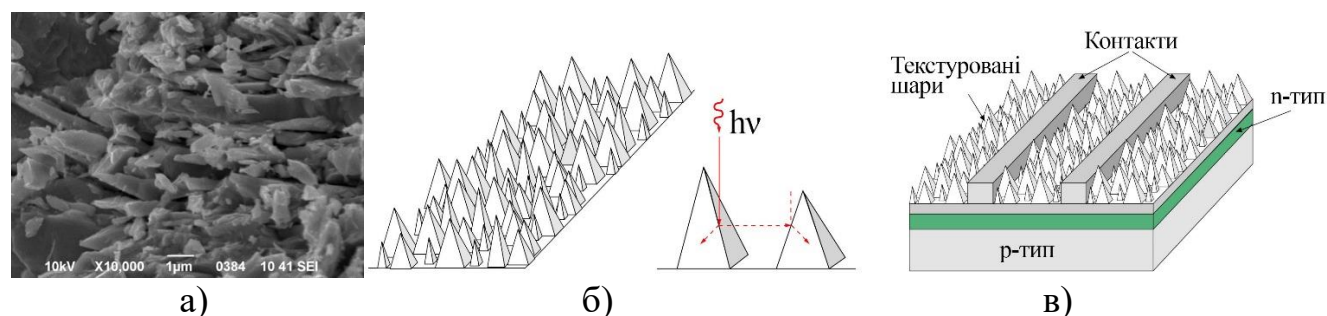


Рисунок 12 – а) SEM-зображення текстурованої поверхні фосфіду індію ($t = 15$ хв, $j = 150$ мА/см², НВг:2Н₂О = 1:1); б) схематичне зображення поверхні текстурованого ФЕП та оптичний шлях променю, що падає на неї; в) структура текстурованого ФЕП

Встановлено, що нахил пірамід зумовлюється анізотропією кристалу, а також напрямом струму анодування. Зазвичай, висота пірамід варіюється від 0,5 до 2, 5 мкм. Утворені структури з текстурованим шаром на поверхні напівпровідника можуть розглядатися як матеріал для космічних сонячних елементів завдяки наявним специфічним властивостям: світло, яке падає на текстуровану поверхню (рис. 12 б), попадає на бокову сторону однієї з пірамід, частково поглинається нею під певним кутом та частково відбивається на бокову поверхню іншої піраміди й повністю поглинається нею (рис. 12 в), тобто нахил ребер пірамід забезпечує отримання досить низького коефіцієнта відбиття; крім того, текстурування напівпровідникових пластин зумовлює збільшення робочої площі в десятки разів у порівнянні з монокристалічним аналогом. Показано, що подальше підвищення вихідних характеристик ФЕП можна досягти, у першу чергу, завдяки збільшенню напруги холостого ходу, що стає

можливим завдяки поліпшеній пасивації вільної від контактної гребінки частини фронтальної поверхні й зменшення активності поверхневих станів; пасивуючим покриттям при цьому слугує шар оксиду, який утворився під час витримування текстурованих пластин на повітрі.

Доведено, що, оскільки порувату поверхню напівпровідника в деякому наближенні можна вважати абсолютно чорним тілом, так як промені світла застряють у поруватому просторі, то для використання поруватих напівпровідників для ФЕП доречним є вибір розміру пор таким чином, щоб радіус пори був не менший за довжину хвилі видимого діапазону, тобто:

$$d_p/2 \geq \lambda, \lambda \in [380, 790], \quad (38)$$

де d_p – діаметр пори, нм; λ – довжина світла видимого діапазону, нм.

З іншого боку, показано, що розширити діапазон поглинання світла стає можливим при застосуванні структур, в яких проявляються ефекти розмірного квантування, тобто зміна властивостей матеріалу, коли хоч би один з його геометричних розмірів співрозмірний із довжиною хвилі де Бройля електронів. Масивні пори не можуть слугувати джерелами виникнення квантоворозмірних ефектів. Такими джерелами будуть виступати міжпорові простінки – нанокристаліти, що розділяють пори. Для виникнення квантоворозмірного ефекту переріз між стінками пор (h_p) має бути мікрометрового масштабу, тобто задовольняти вимоги $h_p \in [2, 15]$ нм.

Визначення значень величини h_p у заданому діапазоні ускладнюється через дуже малі значення. Тому розрахунок середнього перерізу міжпорового простору доцільно проводити опосередкованими методами, наприклад, визначенням щільності пор або поруватості. Чим щільніше пори притискаються одна до одної (більша поруватість), тим менше значення набуває переріз міжпорового простору. Тому поруватість повинна знаходитися в межах $P \in [75, 90]$ %. Значення $P = 90$ % є критичним, при перевищенні цього значення поруватий шар стає дуже крихким і розсипається.

Для того, щоб забезпечити проникність світлового променю в пору необхідно формувати циліндричні взаємопаралельні канали пор, які орієнтовані перпендикулярно поверхні кристалу. Циліндричні пори мають у своєму перерізі коло, тому фактор форми повинен задовольняти вимоги $F_\phi \rightarrow 1$.

Товщина поруватого шару (глибина пори l) визначено з міркувань: глибина пор повинна бути такою, щоб відстань від дону пори до p^+ -шару (L) приблизно дорівнювала дифузійній довжині носіїв заряду: $L \sim L_d$.

Дифузійна довжина складає приблизно 1 мкм, є вимірюваною величиною, тому оптимальна глибина пори обумовлюється товщиною p -шару. При умові виконання цієї вимоги рекомбінаційні втрати можуть бути мінімізовані. Еталонні значення поруватості структури напівпровідника для ФЕП представлено в табл. 12. Структури з такими діапазонами значень показників критерію якості формуються на поверхні монокристалічних фосфіду індію та кремнію з орієнтацією поверхні (111) електрохімічним травленням у розчині плавикової кислоти. На поверхні арсеніду галію такі структури сформувати набагато важче, однак можливим є формування пірамідальних кластерів та нанониток з нахилом ребер.

Таблиця 12 – Еталонні показники поруватого шару на поверхні напівпровідників, що здатні підвищити ефективність ФЕП

Показник	Одиниця виміру	Еталонне значення, діапазон
Діаметр пор	нм	[200 – 400]
Поруватість	%	[75 – 90]
Фактор форми	–	1
Товщина поруватого шару	мкм	[20–35]

Доведено доцільність використання поруватих матеріалів для суперконденсаторів. Критерії, що визначають придатність матеріалу для застосувань у суперконденсаторах, повинні ґрунтуватися на вимогах – матеріал повинен мати високу ступінь поруватості, велику питому внутрішню поверхню, високу електропровідність, інертність по відношенню до розчину електроліту; пори повинні бути такого розміру, щоб іони електроліту легко могли проникати вглиб матеріалу, бути відкритими, щоб електроліт міг легко надходити до дону пори. З оглядом на це, значення показників критерію якості поруватого матеріалу для суперконденсаторів визначено в діапазонах, які представлено в табл. 13.

Таблиця 13 – Еталонні показники поруватого шару на поверхні напівпровідників, що здатні підвищити ефективність суперконденсаторів

Показник	Одиниця виміру	Еталонне значення, діапазон
Діаметр пор	нм	[50 – 200]
Поруватість	%	[75 – 90]
Фактор форми	–	1
Товщина поруватого шару	мкм	[15–30]

Крім того, структури повинні бути стабільними в часі, інертними до навколишнього середовища й електроліту.

У якості прикладу розглянуто формування таких структур на поверхні фосфіду індію з орієнтацією поверхні (111). Для стабілізації властивостей на поруватий зразок було нанесено графітовий шар шляхом відпалу в потоці мілкодисперсного графітового порошку при температурі 350 °С. Час відпалу обирався в діапазоні (5–25) хв. Дослідження хімічної стійкості отриманого матеріалу проводилося шляхом витримки його у розчинах електролітів. На рис. 13 представлено SEM-мікрофотографію поверхні por-InP з плівкою графіту.

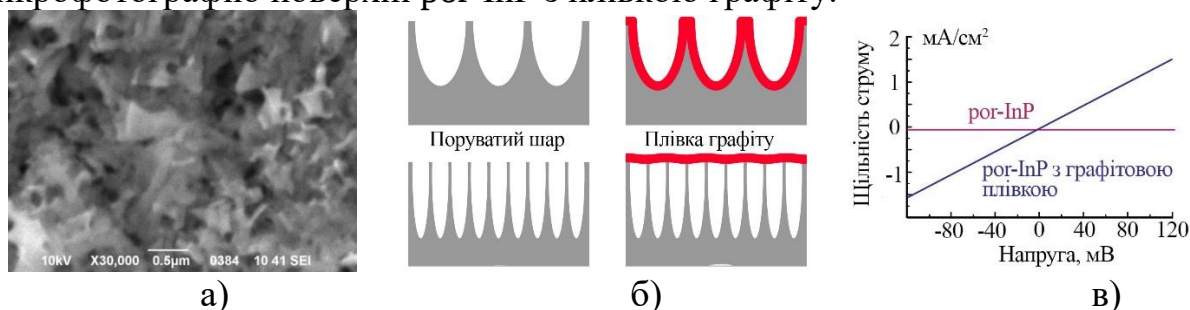


Рисунок 13 – а) Поверхня поруватого фосфіду індію, вкрита плівкою графіту; б) схематичне зображення формування графітової плівки на поруватому шарі фосфіду індію; в) вольт-амперна характеристика зразків por-InP з шаром графіту та без нього

У проведених дослідженнях забезпечення якості зразків для суперконденсаторів виконано такі умови: мікрорельєф поверхні зберігав порувату структуру; шари

графіту заповняли пори й утворювали суцільну плівку, товщина якої корелювала з часом відпалу; було проведено наскрізні двоконтактні електричні випробування як на зразках із шаром графіту, так і на чистих зразках поруватого фосфіду індію, що контактують з плоским електродом. Опір є відносною мірою електропровідності через шар por-InP в обох випадках, оскільки легований фосфід індію є високопровідним матеріалом. Отримані вольт-амперні криві (рис. 13 в) показують, що por-InP , покритий графітом, має опір менший, ніж чистий por-InP , що пояснюється наявністю поверхневих пасток у чистому por-InP , це дозволяє розглядати отриману графітову порувату структуру як електрод суперконденсатора.

Таким чином, проведені дослідження з визначення критеріїв якості наноструктур дозволили створити узагальнену методологію визначення якості наноструктур, визначити узагальнений і функціональний критерій якості наноструктур.

У **шостому розділі** розроблено універсальну методику оцінювання якості наноструктур, методику визначення екологічної безпеки наноматеріалів протягом їхнього життєвого циклу та стандартний зразок хімічного складу поруватого фосфіду галію. В основу розробленої методики оцінювання якості наноструктур, яка дозволяє кількісно визначати якість як кожного зразка так і партії, а також ранжувати оцінені зразки за рівнем якості, покладено визначення часткових критеріїв якості, які є функцією показників наноструктури. Узагальнений критерій якості представлено як функцію часткових критеріїв:

$$K_y = f(K_1; K_2, \dots, K_j) \quad (39)$$

де $K_1; K_2, \dots, K_j$ – часткові критерії якості.

Показано, що кількість часткових критеріїв не повинна бути занадто великою – бажано обирати не більше п'яти. Часткові критерії повинні спиратися на фізичні й функціональні засади покращення якості виробу, для якого синтезується наноструктура. Для цього слід відразу визначитися: який саме показник необхідно покращувати й для чого. Далі встановлюються еталонні показники часткових критеріїв якості. Вони можуть бути представлені в якісному або кількісному вигляді. Кількісне представлення може містити конкретне значення показника, або діапазон значень, попадання в який буде означати досягнення необхідного рівня якості.

Згортку часткових критеріїв рекомендовано проводити за допомогою адитивних, мультиплікативних, агрегованих функцій. При використанні мультиплікативної згортки не потрібно проводити нормування часткових критеріїв, що є перевагою такої згортки:

$$K_y = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_j. \quad (40)$$

При цьому кожен з часткових критеріїв не повинен бути від'ємною величиною. Бажано, але не обов'язково, розрахункові формули для часткових критеріїв обирати таким чином, щоб їхні значення при обчисленні не перевищували одиниці:

$$\begin{cases} K_1 \subseteq [0, 1] \\ K_2 \subseteq [0, 1] \\ \dots \\ K_j \subseteq [0, 1] \end{cases}. \quad (41)$$

Тоді значення узагальненого критерію теж не перевищить 1:

$$K_{\text{я}} \subseteq [0, 1]. \quad (42)$$

Якщо в процесі оцінювання якості постає питання вибору найякіснішого зразка (для вибору оптимальних режимів синтезу), умовою якості буде досягнення максимального результату:

$$\begin{cases} K_1 \rightarrow \max \\ K_2 \rightarrow \max \\ \dots \\ K_j \rightarrow \max \end{cases} \Rightarrow K_{\text{я}} \rightarrow \max. \quad (43)$$

Для визначення часткових критеріїв якості доцільно застосовувати адитивну згортку:

$$\begin{cases} K_1 = a_1 k_{11} + a_2 k_{12} + \dots + a_m k_{1m} \\ K_2 = b_1 k_{21} + b_2 k_{22} + \dots + b_l k_{2l} \\ \dots \\ K_j = z_1 k_{j1} + z_2 k_{j2} + \dots + z_p k_{jp} \end{cases}, \quad (44)$$

де $k_{11}, k_{12}, \dots, k_{1m}$ – показники якості часткового критерію K_1 ; $k_{21}, k_{22}, \dots, k_{2l}$ – показники якості часткового критерію K_2 ; $k_{j1}, k_{j2}, \dots, k_{jp}$ – показники якості часткового критерію K_j ; $a_1, a_2, \dots, a_m$ – вагові коефіцієнти показників якості часткового критерію K_1 ; $b_1, b_2, \dots, b_l$ – вагові коефіцієнти показників якості часткового критерію K_2 ; $z_1, z_2, \dots, z_p$ – вагові коефіцієнти показників якості часткового критерію K_j .

Вагові коефіцієнти визначаються експертним методом або за пріоритетністю й повинні задовольняти вимоги:

$$\begin{cases} a_1 + a_2 + \dots + a_m = 1 \\ b_1 + b_2 + \dots + b_l = 1 \\ \dots \\ z_1 + z_2 + \dots + z_p = 1 \end{cases}. \quad (45)$$

Визначення показників якості здійснюється порівнянням отриманих значень з еталонними. Якщо еталонні значення представлено дискретними значеннями, то показники доцільно розраховувати за формулою:

$$k_i \sim \begin{cases} \frac{\varphi}{\varphi_{st}}, \text{ якщо } \varphi < \varphi_{st} \\ \frac{\varphi_{st}}{\varphi}, \text{ якщо } \varphi > \varphi_{st} \end{cases}, \quad (46)$$

де φ – значення параметру, що оцінюється; φ_{st} – еталонне значення параметру. Якщо еталонні значення задано якісно, то розрахунок проводиться таким чином:

$$k_i = \begin{cases} 1, \text{ якщо } \varphi \text{ повністю задовільняє вимоги;} \\ 0.5, \text{ якщо } \varphi \text{ частково задовільняє вимоги, або неможливо визначити,} \\ \text{або не має достовірних даних;} \\ 0, \text{ якщо } \varphi \text{ не задовільняє вимоги} \end{cases}, \quad (47)$$

де ϕ – значення або якісна характеристика параметру, що оцінюється.

Якщо еталонні значення задано в діапазоні даних, то показник якості визначається таким чином:

$$k_i \approx \begin{cases} 1, \text{ якщо } \psi \in (\psi_{\min}; \psi_{\max}); \\ \frac{|\psi - \psi_{\min}|}{|\psi - \psi_{\max}|}, \text{ якщо } \psi < \psi_{\min}; \\ \frac{|\psi - \psi_{\max}|}{|\psi - \psi_{\min}|}, \text{ якщо } \psi > \psi_{\max} \end{cases} \quad (48)$$

де ψ – значення параметру, що оцінюється; $\psi_{\max}$ і $\psi_{\min}$ – значення, що відповідають верхній і нижній границям еталонного діапазону, відповідно.

Далі значення часткових критеріїв заносяться в таблиці й обраховується значення узагальненого критерію якості за формулою (40). Відповідність встановленим вимогам якості зразків визначається згідно обраної шкали. Для цього доцільно використовувати такі шкали: лінійну, експоненціальну, Харрінгтона, Фібоначчі тощо.

Розроблена методика визначення якості синтезованих наноструктур має суттєву перевагу – визначення окремо кожного часткового критерію (і попадання його в інтервал допустимих значень) дозволяє простежити який з критеріїв обумовлює максимальний результат (що характеризує максимальну якість), а який – мінімальне значення (характеризує невідповідність встановленим вимогам якості). Це дозволяє виявляти умови та чинники, які спричиняють появу неякісних зразків під час синтезу. Цю методику затверджено як стандарт підприємства, що використовується в діяльності Науково-виробничої фірми ТОВ «Термінал».

Показано, що при оцінюванні якості наноструктур необхідно також враховувати екологічну складову критерію якості. Для цього розроблено методику оцінювання потенційної небезпеки та необхідності проведення екологічної експертизи нанооб'єктів, а також виробів, що можуть містити наноматеріали. При оцінюванні впливу наноматеріалів на стан навколишнього середовища розглянуто їхній повний життєвий цикл, який включає такі етапи: видобуток сировини для наноматеріалів, синтез наноматеріалів, зберігання та упаковка, виробництво виробів з наноматеріалів, експлуатація, утилізація. Звернено увагу на те, що при виробництві наноматеріалів, їх експлуатації (у наслідок стирання та зносу), а також при утилізації (переробка) або розміщення в місцях зберігання відходів можливим стає надходження наночастинок у атмосферне повітря та стічні води, що може призвести до неконтрольованості екологічного впливу наноматеріалів на довкілля та організм людини. Тому вкрай необхідним є розуміння тих характеристик наноматеріалів, які можуть нести потенціальну небезпеку. Умовно всі важливі з точки зору екологічного впливу характеристики наноматеріалів можна класифікувати як морфологічні, фізико-хімічні та молекулярно-біологічні.

Методика містить алгоритм визначення часткових критеріїв потенційної небезпеки наноматеріалу:

$$K_s = f(K_{s1}, K_{s2}, K_{s3}, K_{s4}), \quad (49)$$

де K_{s1} – критерій наявності нанофази в матеріалі; K_{s2} – критерій можливості експонування споживача продукції наноб'єктами; K_{s3} – критерій близькості продукції до людини; K_{s4} – критерій потенційної небезпеки.

Згортка часткових критеріїв проводиться за мультиплікативним законом, який базується на принципі справедливої сатисфакції відносних змін часткових критеріїв:

$$K_s = K_{s1} \times K_{s2} \times K_{s3} \times K_{s4}, \quad (50)$$

Для кожного із часткових критеріїв визначаються значення, представлено в табл. 14.

Таблиця 14 – Значення часткових критеріїв для визначення узагальненого критерію потенційної небезпеки наноматеріалу

Критерій	Значення	При яких умовах набуває даного значення
K_{s1}	$K_{s1}=0$	Нанофаза в матеріалі відсутня
	$K_{s1}=0,5$	Неможливо визначити наявність нанофази в матеріалі або не має відповідних даних
	$K_{s1}=1$	Нанофаза в матеріалі присутня
K_{s2}	$K_{s2}=0$	Експонування споживачів продукції наноб'єктами неможливе
	$K_{s2}=0,5$	Неможливо визначити можливість експонування споживачів продукції наноб'єктами або не має відповідних даних
	$K_{s2}=1$	Експонування споживачів продукції наноб'єктами можливе
K_{s3}	$K_{s3}=0$	Неможливий контакт продукції, що містить наноб'єкти з людиною
	$K_{s3}=0,5$	Продукція, що містить наноб'єкти контактує з людиною опосередковано
	$K_{s3}=1$	Продукція, що містить наноб'єкти контактує з людиною
K_{s4}	$K_{s4}=0$	Низький рівень небезпеки нанопродукції
	$K_{s4}=0,5$	Середній рівень небезпеки нанопродукції
	$K_{s4}=1$	Високий рівень небезпеки нанопродукції

За таких значень часткових критеріїв і при умові застосування мультиплікативної згортки критеріїв узагальнений критерій завжди буде потрапляти в інтервал значень:

$$K_s \in [0, 1]. \quad (51)$$

Розроблено алгоритм оцінки наноматеріалів, а також матеріалів, що можуть містити наночастинки, який наведено на рис. 14. Алгоритм побудований на встановленні: наявності нанофази в матеріалі, можливості експонування споживача продукції наноб'єктами, близькості продукції до людини та критерію потенційної небезпеки. Крім того, враховуючи дискретність значень часткових критеріїв, легко побачити, що узагальнений критерій може набувати лише шести значень, які й будуть визначати ступінь потенційної небезпеки наноматеріалу (табл. 15).

На підставі розробленого вище критерію стає можливим проведення ранжирування наноматеріалів за ступенем небезпеки: для об'єктів з низьким ступенем

небезпеки доцільно проведення тільки окремих, критично важливих тестових досліджень, для наночастинок, які характеризуються середнім ступенем небезпеки, коло планованих досліджень повинно бути істотно розширеним і, нарешті, для наноматеріалів з високим ступенем потенційної небезпеки, токсиколого-гігієнічна характеристика повинна здійснюватися в повному обсязі.

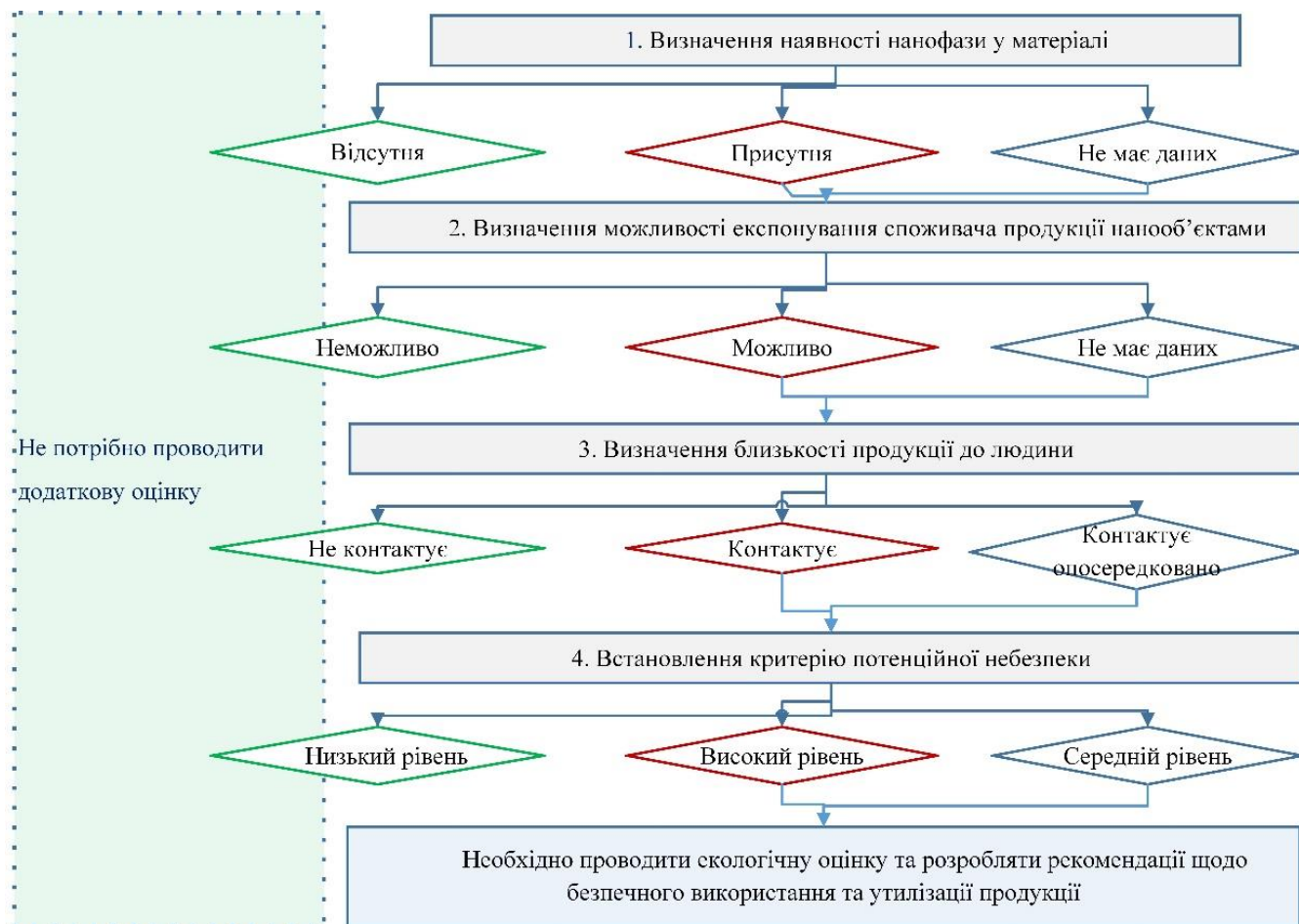


Рисунок 14 – Алгоритм встановлення рівня небезпеки продукції, що може містити нанооб'єкти та встановлення необхідності проведення екологічної експертизи

Таблиця 15 – Значення узагальненого критерію екологічної небезпеки наноматеріалу

Значення K_s	Ступінь потенційної небезпеки наноматеріалу
$K_s=0$	Низький
$K_s = 0,0625$	
$K_s = 0,125$	Середній
$K_s = 0,25$	
$K_s = 0,5$	Високий
$K_s = 1$	

Розроблена методика класифікації наноматеріалів та речовин, що містять наночастинок за ступенями потенційної небезпеки є доволі спрощеною. Однак саме таке спрощення дозволяє визначити необхідність подальшої оцінки та дослідження наноматеріалів. Вона є універсальною й підходить як для наноматеріалів, так і до

речовин, що можуть містити наночастинки. Методика визначення екологічної безпеки наноматеріалів протягом життєвого циклу затверджена як методика підприємства й використовується у виробничій діяльності ПВКФ «Орієнталь».

Було створено стандартний зразок (СЗ) підприємства «Стандартні зразки складу поруватого фосфіду галію», який використовується у виробничому процесі ТД «ТОВ Спецпромпостач». СЗ призначений для верифікації методик вимірювань масової частки елементів методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, контролю точності методик вимірювань масової частки елементів методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, контролю метрологічних характеристик при проведенні випробувань, у тому числі з метою затвердження типу; верифікації методик (методів) вимірювань; контролю точності результатів вимірювань, отриманих за методиками (методам) у процесі їхнього застосування відповідно до встановлених у них алгоритмів. СЗ може застосовуватися для визначення метрологічних характеристик інших стандартних зразків складу поруватого фосфіду галію.

Стандартний зразок хімічного складу поруватого фосфіду галію було створено методом електрохімічного травлення в розчині плавикової кислоти протягом 20 хв при щільності струму 100 мА/см². СЗ являє собою пластину фосфіду галію з поруватим шаром на поверхні. Розмір пластин 10x20x1 мм. СЗ має паспорт стандартного зразка. Дослідження при розробці стандартного зразка проводилися із використанням методу EDAX, для визначення концентрації елементів на поверхні зразка застосовувалося програмне забезпечення INCA Energy. Вимірювання концентрації елементів відбувалося зі сторони зразка, яка вкрита порами. Індикатором однорідності, як правило, є один або декілька елементів, які характеризуються змінністю концентрації на поверхні або в об'ємі матеріалу стандартного зразка. Було проведено опрацювання результатів вимірювань відповідності зразка по збіжності, відтворюваності й однорідності. Отримані нормовані метрологічні характеристики СЗ складу поруватого фосфіду галію наведено в табл. 16.

Таблиця 16 – Масові частки елементів на поверхні стандартного зразку складу поруватого фосфіду галію (%)

Елемент		Масова доля елементу, %	Інтервал допустимих значень при P = 0,95%
Галій	Ga	0,63	(0,71 – 0,51)
Фосфор	P	0,37	(0,29 – 0,41)

Таким чином, стандартний зразок хімічного складу поруватого фосфіду галію є засобом вимірювання у вигляді певної кількості матеріалу (пластина розміром 10x20x1 мм), що призначений для відтворення й зберігання складу цього матеріалу, значення якого визначені в результаті метрологічної атестації, та затверджений у встановленому порядку, що відповідає вимогам до стандартних зразків складу матеріалу, встановленими ГОСТ 8.315-97 «ГСИ Стандартні зразки складу та властивостей речовин і матеріалів. Основні положення».

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

На основі виконаних аналізу, теоретичних і експериментальних досліджень розв'язано важливу науково-прикладну проблему оцінювання якості наноструктур на поверхні напівпровідників шляхом розроблення системи уніфікованих вимог до якості наноматеріалів, при цьому отримано такі основні наукові результати:

1. Проведено аналіз нормативних документів і науково-технічної літератури з підходів до класифікації наноструктур, методів їхнього синтезу та оцінювання якості продукції. Встановлено, що показники, які характеризують якість наноструктур, необхідно обирати з оглядом на їх конкретне практичне призначення. Досліджено застосування наноструктур для фотоелектричних перетворювачів та суперконденсаторів. Встановлено, що для застосування наноструктур необхідним є визначення узагальненого критерію якості, розробка методик оцінювання та забезпечення якості наноструктур, їхньої екологічної безпеки й створення стандартних зразків наноматеріалів для використання їх як еталонних.

2. Створено узагальнену модель синтезу наноструктур із нормованим рівнем якості на основі принципів системного і процесного підходів. На основі розробленої моделі проведено декомпозицію процесу «Синтезувати наноструктури заданого рівня якості» та розроблено математичну модель синтезу наноструктур, на основі якої визначено номенклатуру їхніх показників якості. Показник досягнення оптимального результату визначено як коефіцієнт якості – відношення реальних властивостей зразка до очікуваних. Коефіцієнт якості характеризує параметри структури, що було сформовано під час синтезу.

3. На підставі експериментальних досліджень показано, що на якість наноструктур, синтезованих на поверхні напівпровідників впливають ресурсно-технологічні чинники синтезу та параметри вихідного кристалу. До ресурсних чинників віднесено параметри й стан поверхні вихідного напівпровідника; склад і концентрація травника, який застосовується для синтезу наноструктури; додаткові ресурси, що можуть впливати на процес розчинення напівпровідникового кристалу. До технологічних чинників віднесено часові витрати, енерговитрати та витрати, що пов'язані зі стабілізацією властивостей уже синтезованої наноструктури. Вибір оптимального методу синтезу наноструктур як забезпечення технологічного критерію якості проведено за допомогою методу аналізу ієрархій. Методи синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників, а саме хімічна, електрохімічна та літографічна технології, оцінено за критеріями економічності, екологічності, кількості ланок технологічного процесу, складності, ресурсів, часу та результативності. За допомогою методу аналізу ієрархій встановлено, що найоптимальнішим методом синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників є електрохімічне травлення. На прикладі напівпровідників групи A3B5 та кремнію показано, що електрохімічним травленням можливо формувати велику кількість типів наноструктур із заданими параметрами (блокові, текстуровані, поруваті структури, нанонитки тощо).

4. Визначено основні морфологічні показники якості наноструктур, сформованих на поверхні напівпровідників, до яких віднесено діаметр, щільність, фактор форми нанокристалітів і товщину наноструктурованого шару. На прикладі поруватих наноструктурованих шарів на поверхні фосфіду індію розраховано

розподіл пор за діаметром, показники варіації та асиметрії ряду розподілу. Встановлено, що має місце правостороння асиметрія й близькість розподілу ряду до нормального. Це дозволило визначити механізми, за якими відбувається самоорганізація росту наноструктур і оптимізувати методи їх синтезу, а також уніфікувати вимоги до синтезованих наноматеріалів.

5. Визначено основні хімічні показники якості наноструктур, до яких віднесено стехіометрія, однорідність розподілу елементів по поверхні, наявність оксидних шарів та хімічна стабільність синтезованих наноструктур. Досліджено кореляцію між технологічними чинниками синтезу поруватого простору на поверхні напівпровідників та набутими хімічними й морфологічними властивостями. Показано, що на якість наноструктур впливають щільність струму анодування, час травлення, склад і концентрація електроліту, параметри вихідного кристалу. Отримані кореляції дозволяють вибрати оптимальні умови синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників для створення еталонних зразків високого рівня якості. На прикладі фосфіду галію розроблено методику створення стандартного зразка складу поруватого фосфіду галію, а також паспорт і опис стандартного зразка. Удосконалено методику поліпшення якості й стабілізації властивостей наноструктур за допомогою пасивації поверхні наноструктур, яка призводить до хімічної та електричної інертності наноматеріалу. Розроблено системно-структурну методологію управління якістю наноструктур під час синтезу, який представлено як процес здійснення діяльності, що реалізується в певному часовому проміжку та в певній послідовності відповідно до заданих стадій і етапів. Це дозволить оптимізувати синтез наноструктур із заданими властивостями.

6. Визначено узагальнений критерій якості наноструктур, який представлено у вигляді функцій часткових критеріїв. Узагальнений критерій є універсальним і дозволяє оцінити якість різних типів наноструктур на поверхні напівпровідників. Розроблено нормативний документ, а саме методику оцінювання якості наноструктур, синтезованих на поверхні напівпровідників, що дозволить здійснювати порівняння однотипних зразків наноструктур та встановлення відповідності їхніх показників еталонним значенням.

7. Розроблено методику оцінювання наноматеріалів за ступенем потенційної небезпеки з метою створення нормативних документів з питань безпеки нанотехнологічної продукції. Вона містить поступове визначення часткових критеріїв потенційної небезпеки наноматеріалу. До характеристик наноматеріалів, які повинні піддаватися екологічній експертизі віднесено морфологічні, фізико-хімічні, молекулярно-біологічні та екологічні.

8. На прикладі поруватих та текстурованих наноструктурованих шарів на поверхні напівпровідників групи A3B5 та кремнію проведено оцінювання відповідності синтезованих поруватих шарів функціональному призначенню для застосувань як матеріалу для фотоелектричних перетворювачів енергії. Доведено, що наноструктурування поверхні напівпровідників призводить до збільшення шорсткості поверхні, збільшення ефективної площі та розширює цільовий діапазон електромагнітного випромінювання, який може прийняти ФЕП. Пасивування текстурованої поверхні шаром власного окислу забезпечує хімічну інертність матеріалу. Завдяки цьому знижується чутливість сонячних батарей до забруднення

поверхні. Розглянуто шляхи вдосконалення структурного контролю поруватих матеріалів для використання їх як шаблонів, життєздатних для зберігання електрохімічної енергії. На прикладі фосфіду індію розроблено методику отримання поруватих шарів із заданими властивостями для застосування їх у якості обкладок суперконденсатора. Контрольованість процесу досягається підбором режимів електрохімічного травлення. Для створення пасивуючого покриття було застосовано плівку графіту, яку наносили методом відпалу при температурі 350⁰С. Встановлено, що для заповнення пор графітовим шаром необхідно застосовувати поруваті шари з порами, які мають мезо- та макрометровий розмір. Показано, що графітова плівка забезпечує поверхні поруватої структури хімічну інертність та значно знижує опір зразка.

9. Результати виконаних досліджень впроваджено: стандартні зразки складу поруватого фосфіду галію у виробничу діяльність підприємства «ТД Спецпромпостач»; методику експертної оцінки матеріалів, що можуть містити наночастинки, у виробничий процес ФОП Сипченко В. Я.; удосконалений структурний контроль поруватих наноматеріалів у виробничий процес ТОВ «Автосоюз»; стандарт підприємства «Поруваті наноструктури на поверхні напівпровідників: методика визначення показників якості» у науково-виробничу фірму ТОВ «Термінал»; методику визначення екологічної безпеки наноматеріалів протягом життєвого циклу у виробничу діяльність ПВКФ «Орієнталь».

ПРАЦІ, В ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Сичікова Я. О.** Системи управління якістю та стабілізація властивостей наноструктур, сформованих на поверхні напівпровідників: [монографія] / **Я. О. Сичікова**, – К.: Освіта України, 2018. – 280 с.

2. Вамболь С. О. Енергоефективність фотоелектричних перетворювачів для забезпечення екологічно чистої енергетики: [монографія] / С. О. Вамболь, **Я. О. Сичікова**, Н. В. Дейнеко – Бердянськ : Видавець Ткачук О. В., 2016. – 256 с.

3. Vambol S. O. Scientific and practical problems of application of ecological safety management systems in technics and technologies. Monograph. / S. O. Vambol, V. V. Vambol, **Y. O. Suchikova**, I. V. Mishchenko, O. M. Kondratenko. – Opole: The Academy of Management and Administration in Opole, 2017. –205 p.

4. Богданов І. Т. Сучасні технології отримання наноматеріалів для відновлювальної енергетики з урахуванням екологічної безпеки: [монографія] / І. Т. Богданов, С. О. Вамболь, В. В. Вамболь, **Я. О. Сичікова**, О. М. Кондратенко , – К.: Освіта України, 2018. – 188 с.

5. **Suchikova Y. A.** Synthesis of indium nitride epitaxial layers on a substrate of porous indium phosphide / **Y. A. Suchikova** // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2015. – Vol. 7, Is.3. – P. 03017-1 - 03017-3.

6. Khrypunov G. Increasing the efficiency of film solar cells based on cadmium telluride / G. Khrypunov, S. Vambol, N. Deyneko, **Y. Suchikova** // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – № 6/5 (84) – P. 12–18.

7. **Suchikova Y.** Provision of environmental safety through the use of porous semiconductors for solar energy sector / **Y. Suchikova** // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – № 6/5 (84) – P. 26–33.

8. **Suchikova Y.** Analysis of the ways to provide ecological safety for the products of nanotechnologies throughout their life cycle / **Y. Suchikova**, S.Vambol, V. Vambol, N. Deyneko // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – №. 1 (10). – P. 27–36.

9. Bogdanov I. Research into regularities of pore formation on the surface of semiconductors / I. Bogdanov, **Y. Suchikova**, S. Vambol, V. Vambol, O. Kondratenko, O. Hurenko, S. Onishchenko // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – №. 3/5 (87). – P. 37–44.

10. **Suchikova Y. A.** Sulfide passivation of indium phosphide porous surfaces / **Y. A. Suchikova** // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. Vol. 5, Is.4. – P. 04001-1– 04001-4.

11. **Suchikova, Y. A.** Preparation of block nanostructures on the surface of indium phosphide / **Y. A. Suchikova** // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. Vol. 9, Is.3. – P. 03005-1– 03005-5.

12. Bohdanov I. T. Formation of filamentary structures of oxide on the surface of monocrystalline gallium arsenide / I.T. Bohdanov, **Y. O. Suchikova**, S. O. Vambol, V. V. Vambol, O. M. Kondratenko, T. P. Nestorenko, S. V. Onyschenko // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. – Vol. 9, Is.6. – P. 06016 - 06020.

13. Bogdanov I. Research of the influence of decomposition of wastes of polymers with nano inclusions on the atmosphere / I. Bogdanov, **Y. Suchikova**, S. Vambol, V. Vambol, N. Rashkevich // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 6, Is. 10–90. – P. 57–65.

14. Bogdanov I. Research into effect of electrochemical etching conditions on the morphology of porous gallium arsenide / I. Bogdanov, **Y. Suchikova**, S. Vambol, V. Vambol, H. Lopatina, N. Tsybuliak // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017.– Vol. 6, Is. 5–90. – P. 22–31.

15. Vambol S. Investigation of the porous GaP layers' chemical composition and the quality of the tests carried out / S. Vambol, V. Vambol, **Y. Suchikova**, I. Bogdanov, O. Kondratenko // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2018. – V. 2 (86). – P. 49–60.

16. Vambol S.O. Improvement of Electrochemical Supercapacitors by Using Nanostructured Semiconductors / S. O. Vambol, I. T. Bohdanov, V. V. Vambol, **Y. O. Suchikova**, O. M. Kondratenko, T. P. Nestorenko, S. V. Onyschenko // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2018. – 10(4). – P. 04020-1 – 04020-6.

17. Vambol S. Forming the low-porous layers of indium phosphide with the predefined quality level / S. Vambol, I. Bogdanov, V. Vambol, **Y. Suchikova**, O. Kondratenko // EasternEuropean Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – 3 (12-93), – P. 48-55.

18. **Suchikova Y.** Developing ways of improving efficiency of the photovoltaic converters by nanostructuring of silicon wafers / **Y. Suchikova** // Technology audit and production reserves. – 2016. – № 6/1(32). – P. 16 – 20.

19. Богданов І. Т. Забезпечення екологічної безпеки наноматеріалів через управління якістю наноструктур // І. Т. Богданов, С. О. Вамболь, В. В. Вамболь, **Я. О. Сичікова** // Техногенно-екологічна безпека. – 2017. – №3 (1/2018) – С. 21 – 27.
20. **Сичікова Я. О.** Технологічні засади формування поруваного простору на поверхні фосфіду індію / **Я. О. Сичікова** // Фізична інженерія поверхні. – 2014. – Т. 12. – № 4. – С. 514 – 520.
21. **Сычикова Я. А.** Модель формирования кластеров на поверхности полупроводниковых кристаллов группы АЗВ5 / **Я. А. Сычикова** // Физическая инженерия поверхности. – 2015. – Т.13, №2. – С. 164–168.
22. Bogdanov I. The improvement environmental safety of nanomaterials by means of environmental assessment / I. Bogdanov, V. Vambol, **Y. Suchikova** // Technogenic and ecological safety – 2017. – №1 – P. 44 – 49.
23. Bogdanov I. Determination and analysis of criterion components of the environmental safety assessment of engineered nanomaterials / I. Bogdanov, **Y. Suchikova**, S. Kovachov // Technogenic and ecological safety– 2018. – №4/2 – P. 77 – 85.
24. **Suchikova Y.** Evaluation of economic efficiency of renewable energy innovative projects for sustainable development of urban ecosystems / **Y. Suchikova**, T. Nestorenko // Economics and Management. – 2017. – V. 13 (2). – P. 19 – 28.
25. **Suchikova Y.** Thermodynamic analysis of processes at the border of the contact semiconductor / electrolyte (for example, InP / HF) / **Y. Suchikova** // British Journal of Science, Education and Culture. – 2014. – No.2. (6) – P. 404 – 409.
26. **Сычикова Я. А.** Ресурсо- и энергосберегающие технологии на основе наноструктурированного кремния / **Я. А. Сычикова** // Альтернативная энергетика и экология. – №19 (183). – 2015. – С. 136–141.
27. **Suchikova Y.** Photoluminescence of porous indium phosphide due to quantum transitions in space-limited layers / **Y. Suchikova** // Computational nanotechnology. – 2015. – №1. – P. 25 – 31.
28. **Сычикова Я. А.** Разработка технологического маршрута очистки полупроводниковых пластин для микроэлектронных изделий / **Я. А. Сычикова** // Современная техника и технологии. – 2015. № 1 [Электронный ресурс]. URL: <http://technology.snauka.ru/2015/01/5408>.
29. **Сычикова Я. А.** Особенности формирования кластеров на поверхности полупроводниковых кристаллов группы АЗВ5 / **Я. А. Сычикова** // Computational nanotechnology. – 2016. – №1. – С. 40–44.

ПРАЦІ, ЯКІ ЗАСВІДЧУЮТЬ АПРОБАЦІЮ МАТЕРІАЛІВ ДИСЕРТАЦІЇ

30. Porous Nanostructured InP: Preparation and Properties / **Y. Suchikova**, S. Onishchenko, V. Vambol, O. Kondratenko // 2017 IEEE International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF–2017): Book of Papers (17 – 20 october 2017). – Lviv: Publ. Usikov Institute for Radiophysics and Electronics of NAS of Ukraine, 2017. – pp. 331 – 334.
31. Morphologies and Photoluminescence Properties of Porous n-InP / **Y. Suchikova**, I. Bogdanov, S. Onishchenko, S. Vambol, V. Vambol, O. Kondratenko // Proceedings of the

2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2017) (10 – 15 Sept. 2015). – Sumy: Sumy State University, 2017. – pp. 80 – 84.

32. Photoluminescence of Porous Indium Phosphide: Evolution of Spectra During Air Storage / **Y. Suchikova**, I. Bogdanov, S. Onishchenko, S. Vambol, V. Vambol, O. Kondratenko // Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2017) (10 – 15 Sept. 2015). – Sumy: Sumy State University, 2017. – pp. 138 – 141.

33. **Suchikova Y.** The Use of Porous Indium Phosphide as Substrates Supercapacitors – New Word in Green Energy / **Y. Suchikova** // Conference Proceedings: Contemporary Innovation Technique of the Engineering Personnel Training for the Mining and Transport Industry 2014 (CITEPTMTI'2014). Ukraine, Dnepropetrovsk: National Mining University. – P. 318 – 324.

34. **Suchikova Y.** Sunlight converters based on nanoparticles layers indium phosphide / **Y. Suchikova** // Contemporary Innovation Technique of the Engineering Personnel Training for the Mining and Transport Industry. – 2015. – P. 254-259

35. **Сичікова Я. О.** Наноструктуровані матеріали для суперконденсаторів як основа забезпечення енергоефективності та енергоощадності держави / **Я. О. Сичікова** // Збірник тез X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених та студентів «Екологічна Безпека Держави». – 2016. – С. 233–235.

36. Вамболь С. О. Шляхи подолання еколого-енергетичної кризи урбосистем України за рахунок впровадження нових технологій для ФЕП / С. О. Вамболь, Я. О. Сичікова // Збірник праць XVI Всеукраїнської науково-технічної конференції «Актуальні проблеми енергетики та екології», Одеса, ОНАХТ, 5-8 жовтня 2016 р. – С.110 – 111.

37. **Suchikova Y.** The influence of the doping level of InP on the porous layer / Tehsis of the 2nd International Conference and Exhibition on Materials Science & Engineering – October 07-09, 2013, Las Vegas, NV, USA/ – J Material Sci Eng 2013, 2:4 <http://dx.doi.org/10.4172/2169-0022.S1.011>

38. **Сичікова Я. О.** Технологія електрохімічного травлення кристалів для отримання поруваної поверхні / Матеріали VIII міжнародної науково-практичної конференції «Тенденції та перспективи розвитку науки і освіти в умовах глобалізації». – 30 – 31 жовтня 2015 р. – Переяслав-Хмельницький. – С. 391 – 392.

39. **Сичікова Я. О.** Експериментальний пристрій для електрохімічної обробки кристалів / Збірник тез доповідей 5-ої науково-практичної конференції студентів і молодих учених «Методи і засоби неруйнівного контролю промислового обладнання». – 24-25 листопада 2015 р. м. Івано-Франківськ. – С. 198 – 200.

40. **Сичікова Я. О.** Альтернативна енергетика – ефективний спосіб забезпечення екологічної безпеки держави / Збірник матеріалів Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 4 грудня 2015 р. – С. 195 –198.

ПУБЛІКАЦІЇ, ЯКІ ДОДАТКОВО ВІДОБРАЖАЮТЬ НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

41. Пат. 128769 Україна, МПК С30В 33/10 (2006.01). Спосіб отримання блокових наноструктур на поверхні фосфіду індію / **Я. О. Сичікова**, І. Т. Богданов,

С. О. Вамболь, В. В. Вамболь // № у 2018 03056; заява 26.03.2018; опубл. 10.10.2018, Бюл. № 19/2018.

42. Пат. 127110 Україна, МПК H01L 31/0735 (2012.01). Спосіб виготовлення обкладок суперконденсаторів на основі поруватого фосфіду індію / **Я. О. Сичікова**, І. Т. Богданов, С. О. Вамболь, В. В. Вамболь // № у 2018 03121; заява 26.03.2018; опубл. 10.07.2018, Бюл. № 13/2018.

43. Пат. 129114 Україна, МПК C30B 33/10 (2006.01). Спосіб отримання нанодротів на поверхні арсеніду галію / **Я. О. Сичікова**, І. Т. Богданов, С. О. Вамболь, В. В. Вамболь // № у 2018 03097; заява 26.03.2018; опубл. 25.10.2018, Бюл. № 20/2018.

44. Пат. 129113 Україна, МПК C30B 33/10 (2006.01). Спосіб пасивації поверхні поруватого фосфіду індію / **Я. О. Сичікова**, І. Т. Богданов, С. О. Вамболь, В. В. Вамболь // № у 2018 03095; заява 26.03.2018; опубл. 25.10.2018, Бюл. № 20/2018.

45. **Suchikova Y.** Porous Indium Phosphide: Preparation and Properties / Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties and Characterization Techniques. – Springer International Publishing, 2015. – 1452 p./ P. 201-220.

46. Vambol S. O. Estimation of economic efficiency of innovative renewable energy projects as a basis for sustainable development of the country / S. O.Vambol, **Y. O. Suchikova**, S. V. Onishchenko, N. V. Deyneko. Transformation in Contemporary Society: Economic Aspects. Monograph [edited by O. Nestorenko, T. Pokusa]. – Opole: Academy of Management and Administration in Opole, 2017. – 348 p.

47. **Suchikova Y.** Technology NanoArt: Synthesis of Science and Art: Series of monographs Faculty of Architecture, Civil Engineering and Applied Arts / **Y. Suchikova**, S. Kovachov. – Wydawnictwo Wyższej Szkoły Technicznej Katowice, 2016. – P. 177–188.

АНОТАЦІЯ

Сичікова Я.О. Науково-методологічні засади оцінювання якості й властивостей наноструктур на поверхні напівпровідників – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.01.02 – стандартизація, сертифікація та метрологічне забезпечення. – Національний науковий центр «Інститут метрології», Харків, 2018.

У дисертаційній роботі вирішено актуальне завдання розробки систем оцінювання якості наноструктур, сформованих на поверхні напівпровідників. На основі аналізу сучасних методів, засобів та нормативних документів з контролю якості й методів синтезу наноструктур виділено основні підходи до класифікації, дослідження та аналізу властивостей наноструктур. На основі принципів системного й процесного підходів створено узагальнену модель синтезу наноструктур із заданим рівнем якості на поверхні напівпровідників. З метою забезпечення й поліпшення якості наноструктур встановлено технологічні чинники синтезу та стабілізації властивостей наноструктур. Визначено узагальнений критерій і розроблено методику оцінювання якості наноструктур, синтезованих на поверхні напівпровідників, що дозволить здійснювати порівняння однотипних зразків наноструктур та відповідність їх еталонним. Розроблено алгоритм та методику

оцінювання наноматеріалів за ступенем потенційної небезпеки. Проведено оцінювання відповідності синтезованих поруватих шарів функціональному призначенню для застосувань у якості матеріалу фотоелектричних перетворювачів та суперконденсаторів.

Ключові слова: наноструктури, критерії якості, стандартні зразки, напівпровідники, експертиза, морфологія.

ABSTRACT

Suchikova Y.O. Scientific and methodological basis of assessment the quality and properties of nanostructures on the surface of semiconductors – Manuscript.

A dissertation for the award of a Doctor of Engineering degree, specialty: 05.01.02 – standardization, certification and metrological assurance. – The National Scientific Center «Institute of Metrology», Kharkov, 2018.

An urgent problem of developing the systems of evaluating the quality of nanostructures formed on the surface of semiconductors has been solved in the dissertation. A generalized model for synthesis of nanostructures with a preset level of quality on the surface of semiconductors based on the principles of process and systems approaches is created. Based on the developed model, the decomposition of the process «synthesizing nanostructures of a specified quality level» is carried out. The model for synthesis of nanostructures, on the basis of which the nomenclature of quality indicators of nanostructures has been determined, is developed. Based on the experimental research, the work presents that resource and processing factors and the parameters of the output crystal influence on the quality of nanostructures synthesized on the surface of semiconductors. With the help of the analysis technique of hierarchies, it is established that electrochemical etching is the most optimal method for synthesizing nanostructures on the surface of semiconductors. The technique of upgrading the quality and stabilizing the properties of nanostructures is improved by using surface passivation method for nanostructures that leads to the chemical inertness and electric inertia of nanomaterial. The main morphological quality ratings of nanostructures that are formed on the surface of semiconductors are identified. They are: diameter, density, form factor of nanocrystallites and thickness of a nanostructured layer. The main chemical quality ratings of nanostructures are determined. They are: the stoichiometry, the homogeneity of the allocation of elements on the surface, the availability of oxide layers and the chemical stability of synthesized nanostructures. The correlation between technological factors of synthesis of porous space on the surface of semiconductors and acquired chemical and morphological characteristics is investigated. It is shown that current density of the anodizing, the time of etching, the parameters of the output crystal, the composition and electrolyte concentration affect the quality of nanostructures. A generalized quality criterion of nanostructures that is presented as the functions of the partial criteria is developed. The generalized criterion is universal. It allows estimating the quality of different types of nanostructures on the surface of semiconductors. The technique of estimation of nanomaterials by the degree of potential hazard is developed in order to establish regulations on safety issues of nanotechnological products. The estimation of conformity of synthesized porous layers to the functionality for using as a material of photoelectric energy converters and supercapacitors is carried out.

Keywords: nanostructures, quality criteria, standard samples, semiconductors, examination, morphology.