БЕРДЯНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР «ІНСТИТУТ МЕТРОЛОГІЇ» МІНІСТЕРСТВА ЕКОНОМІЧНОГО РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

СИЧІКОВА ЯНА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 621.382-022.513:006 (043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ

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

05.01.02 – стандартизація, сертифікація
та метрологічне забезпечення
Галузь знань – 15 «Автоматизація та приладобудування»

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____

Науковий консультант: Богданов Ігор Тимофійович, доктор педагогічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України, ректор Бердянського державного педагогічного університету

Харків – 2018

АНОТАЦІЯ

Сичікова Я.О. «Науково-методологічні засади оцінювання якості й властивостей наноструктур на поверхні напівпровідників» – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.01.02 – стандартизація, сертифікація та метрологічне забезпечення (15 – Автоматизація та приладобудування). – Бердянський державний педагогічний університет, Бердянськ. 2018. Національний науковий центр «Інститут метрології» Міністерства економічного розвитку і торгівлі України, Харків, 2018.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливої науково-прикладної проблеми – оцінювання якості наноструктур на поверхні напівпровідників шляхом створення сучасної системи уніфікованих вимог до якості наноматеріалів і створення відповідних стандартних зразків.

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 ПВКФ «Орієнталь».

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

ПРАЦІ, В ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВН І 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 Eenterprise 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 Eenterprise 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 Eenterprise 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 Eenterprise 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 Eenterprise 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 Eenterprise 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 поруватого 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 А3В5 / **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.** Termodynamic 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 енергетика и екология. – №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 А3В5 / **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 поруватої 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 // № u 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 // № u 2018 03121; заява 26.03.2018; опубл. 10.07.2018, Бюл. № 13/2018.

43. Пат. 129114 Україна, МПК С30В 33/10 (2006.01). Спосіб отримання нанодротів на поверхні арсеніду галію / **Я. О. Сичікова**, І. Т. Богданов, С. О. Вамболь, В. В. Вамболь // № u 2018 03097; заява 26.03.2018; опубл. 25.10.2018, Бюл. № 20/2018.

44. Пат. 129113 Україна, МПК С30В 33/10 (2006.01). Спосіб пасивації поверхні поруватого фосфіду індію / **Я. О. Сичікова**, І. Т. Богданов, С. О. Вамболь, В. В. Вамболь // № u 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.

ABSTRACT

Sychikova Y.O. «Scientific and methodological basis of assessment the quality and properties of nanostructures on the surface of semiconductors». – Qualification scientific work with the manuscript copyright.

Thesis for the degree of a Doctor of Engineering according to specialty 05.01.02 – standardization, certification and metrological assurance (15 – Automation and instrument engineering). – Berdyansk State Pedagogical University, Berdyansk. 2018. The National Scientific Center «Institute of Metrology» of the Ministry of Economic Development and Trade of Ukraine, Kharkiv, 2018.

The dissertation is devoted to the solution of an important scientific and applied problem − quality assessment of nanostructures on the surface of semiconductors by establishing a modern system of the unified quality specification for nanomaterials and the creation of appropriate standard samples.

Scientific novelty consists in the development of a system for complex quality assessment of nanostructures on the surface of semiconductors, based on the laws of the interconnection of their characteristics and processing factors of synthesis.

For the first time:

– the methodology for synthesizing and quality control of nanostructures is developed on the basis of the principles of process and systematic approaches. It allows to determine the processes of formation of nanostructures with given properties on the surface of different types of semiconductors,

– the generalized quality criterion of nanostructures synthesized on the surface of semiconductors is determined for the unification of the nanotechnological production requirements. It is based on partial indicators and allows quantitatively

to determine the quality both each detached sample and the batch, and also it allows to rank estimated samples by the quality level,

– the method for the creation of standard samples of porous semiconductors composition is proposed and implemented. It can be used for the synthesis and description of samples to be used as benchmarks for the verification of the techniques of the quality assessment of nanostructures;

Improved:

– the method of determining the performance criterion for the synthesis of nanostructures on the surface of semiconductors with given properties, which regulated the optimal conditions and processing conditions of semiconductors for the nanostructurization of their surface,

– the method of determining the functional performance criterion and conducting of the structural analysis of nanostructured materials for use as templates that are viable for conservation of electrochemical energy and the creation photoelectric energy converters;

The estimation method of nanotechnological production by the degrees of the potential hazard with the view of the detection of nanoindustry production that poses a danger to human life and health throughout the life circle *has been further developed.*

The practical value of the results obtained consists in the development of methodical fundamentals for assessment the quality of nanostructures that can be used to improve the parameters of nanostructures during the making solar cells, supercapacitors, etc. on their basis, namely:

– the system of the quality assessment of nanoproducts is proposed and implemented that makes it possible to make nanostructures with given properties,

– the control system of electrochemical stripping process of the crystal as a component of the quality control system of nanostructures is developed that allows to secure a defined state of the controllable system and to make standard samples with given properties,

– the technology of improving the quality and stabilization of the properties of nanostructures by using the surface passivation method for nanostructures, which extends the service life of nanostructures and allows to reduce the environmental effects, is developed,

– the local standard for assessment the quality of porous layers on the surface of emiconductors and a technique of estimation of the environmental safety of nanomaterials are developed,

– the standard sample of porous gallium phosphide is created.

The research results of the creation of standard samples of nanostructures based on semiconductors are implemented into the production activities of TH Spetsprompostach, LLC. The method of expert evaluation of materials that may contain nanoparticles is introduced into the production process by PE Sypchenko V.Y. The research results of the improvement of structural control of the porous nanomaterials are used in the production processes of Avtosoyuz, LLC. The local standard «Porous nanostructures on the surface of semiconductors: the methodology for determination of the quality coefficient» was developed and implemented at the scientific-production firm Terminal, LLC. The method of determining the environmental safety of nanomaterials during the life circle is approved as a methodology for the enterprise and used in the production activities of Oriental PE PCF.

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

THE LIST OF PUBLISHED WORKS ON THE THEME OF DISSERTATION

1. **Suchikova Y.O.** Quality control system and stabilization of the properties of nanostructures formed on the surface of semiconductors / **Suchikova Y.O.** – Kyiv: Osvita Ukrainy, 2018. – 280 p.

2. Vambol S.O. Energy efficiency of photoelectric transducers for ensuring clean energy / S.O. Vambol, **Y.O. Suchikova**, N.V. Deineko. – Berdiansk: Vydavets Tkachuk O.V., 2016. – 256 p.

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. Bohdanov I. T. Current technologies for receiving nanomaterials for renewable energy with due regard for environmental safety / I. T. Bohdanov, S. O. Vambol, V. V. Vambol, **Y.O. Suchikova**, O. M. Kondratenko – Kyiv: Osvita Ukrainy, 2018. – 188 p.

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. – pp. 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 Eenterprise 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 Eenterprise 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 Eenterprise 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 Eenterprise 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. – pp. 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. – pp. 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. – pp. 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 Eenterprise 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 Eenterprise 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. Bohdanov I.T. Ensuring of ecological safety of nanomaterials through quality control of nanostructures / I.T. Bohdanov, S.O. Vambol, V.V. Vambol, **Y.O. Suchikova** // Technogenic and ecological safety. – 2017. **–** №3 (1/2018) – pp. 21 – 27.

20. Suchikova Y.O. Technological bases for forming porous space on the surface of indium phosphide / Y.O. Suchikova // Physical surface engineering. – 2014. – T. 12. – № 4. – C. 514 – 520.

21. Suchikova Y.O. Cluster formation model on the surface of semiconductor crystals of the group A3B5 / Y.O. Suchikova // Physical surface engineering. – 2015. – Vol.13, №2. – pp. 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.** Termodynamic 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. **Suchikova Y.O.** Resource and energy saving technologies based on nanostructured silicon / **Y.O. Suchikova** // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. – №19 (183). – 2015. – pp. 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. Suchikova Y.O. Development of work flow for cleaning semiconductor wafers for microelectronic products / Y.O. Suchikova // Modern technics and technologies, – 2015. № 1, Retrieved from http://technology.snauka.ru/2015/01/5408.

29. Suchikova Y.O. Features of cluster formation on the surface of semiconductor crystals of the group A3B5 / Y.O. Suchikova // Computational nanotechnology, – 2016. – №1. – pp. 40-44.

PUBLISHED WORKS OF APPROBATION NATURE

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. **Suchikova Y.O.** Nanostructured materials for supercapacitors as a basis for ensuring the energy efficiency and energy saving of the state / **Y.O. Suchikova** // Proceedings of the collection of the theses of X Ukrainian Scientific and Practical Conference for Young Scientists and Students «State environmental safety», – 2016. – pp. 233–235.

36. Vambol S.O. Ways to overcome the ecological and energy crisis of urban systems of Ukraine at the expense of the introduction of new technologies for PMT / S.O. Vambol, **Y.O. Suchikova** // Proceedings of the collected papers of XVI Ukrainian Scientific and Technical Conference «Actual problems of energetics and ecology». Odesa: OdesNAFT, 2016, 5-8 December. – pp.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. **Suchikova Y.O.** Electrochemical etching technique of crystals for receiving the porous surface / **Y.O. Suchikova** // Proceedings of the materials of VIII International Scientific and Practical Conference «Trends and Prospects of the development of science and education in the context of globalization. – 30 – 31 December, 2015. – Pereyaslav-Khmelnitsky. – pp. 391 – 392.

39. **Suchikova Y.O.** Experimental device for electrochemical treatment of crystals / **Y.O. Suchikova** // Proceedings of the collection of the abstracts of V Scientific and Practical Conference for Students and Young Scientists «Methods and means of nondestructive testing of industrial equipment». – November 24 – 25, 2015. – Ivano-Frankivsk. – pp. 198 – 200.

40. **Suchikova Y.O.** Alternative energetics as effective method of ecological safeguarding of state / **Y.O. Suchikova** // Proceedings of the collection of materials of VIII International Scientific and Practical Conference. – Kharkiv, – December 4, 2015 – pp. 195 – 198.

ADDITIONAL PUBLICATION

41. **Suchikova Y.O.**, Bohdanov I.T., Vambol S.O. & Vambol V.V. Preparation of block nanostructures on the surface of indium phosphide. Patent UA, no.128769, 2018.

42. **Suchikova Y.O.**, Bohdanov I.T., Vambol S.O. & Vambol V.V. Method for fabricating supercapacitor plates on the basis of porous indium phosphide. Patent UA, no.127110, 2018.

43. **Suchikova Y.O.**, Bohdanov I.T., Vambol S.O. & Vambol V.V. Formation of nanowires on the surface of gallium arsenide]. Patent UA, no.129114, 2018.

44. **Suchikova Y.O.,** Bohdanov I.T., Vambol S.O. & Vambol V.V. Method of passivation of indium phosphide porous surfaces. Patent UA, no.129113, 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.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ 24
ВСТУП 26
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОСТРУКТУР І МЕТОДІВ ЇХ ОЦІНЮВАННЯ 34
1.1 Аналіз нормативних документів в області наноматеріалів 34
1.2 Класифікація наноструктур 46
1.3. Методи отримання наноструктурованих шарів на поверхні напівпровідників 52
1.4 Застосування напівпровідникових наноструктур для систем накопичення та зберігання енергії 65
1.5 Узагальнення та обґрунтування проблеми досліджень 82
РОЗДІЛ 2 МОДЕЛІ І МЕТОДИ ОЦІНЮВАННЯ ЯКОСТІ НАНОСТРУКТУР, СИНТЕЗОВАНИХ НА ПОВЕРХНІ НАПІВПРОВІДНИКІВ 86
2.1 Аналіз методів оцінювання якості нанотехнологічної продукції 86
2.2 Функціональна модель процесу синтезу наноструктур заданого рівня якості 92
2.3 Системний підхід до управління якістю наноструктур 105
2.4 Вибір методики оцінювання якості наноструктур 109
2.5 Висновки до другого розділу 115
РОЗДІЛ 3 ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОСТРУКТУР, СИНТЕЗОВАНИХ НА ПОВЕРХНІ НАПІВПРОВІДНИКІВ 117
3.1 Зразки для синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників 117
3.2 Синтез наноструктур на поверхні напівпровідників 121
3.2.1 Формування блокових наноструктур на поверхні фосфіду індію р- типу 121
3.2.2 Формування ниткоподібних оксидних структур на поверхні монокристалів 124
3.2.3 Утворення оксидних шарів на поверхні напівпровідників 130

3.2.4 Формування поруватого шару на поверхні напівпровідників 136
3.3 Дослідження морфологічних характеристик нанопоруватих шарів на поверхні напівпровідників 139
3.3.1. Аналіз морфологічних характеристик поруватої поверхні на прикладі por-InP 139
3.3.2 Перевірка відповідності морфологічних характеристик наноструктур заданим критеріям на прикладі por-GaP 153
3.4 Дослідження хімічних характеристик наноструктурованих шарів на поверхні напівпровідників 162
3.5 Пасивація поверхні наноструктурованих напівпровідників для стабілізації їх властивостей 177
3.6 Висновки до третього розділу 182
РОЗДІЛ 4 ТЕХНОЛОГІЧНІ КРИТЕРІЇ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЯКОСТІ НАНОСТРУКТУР 186
4.1 Вибір методів синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників ... 186
4.2 Методологічні засади управління якістю наноструктур 199
4.3 Визначення кореляцій між умовами синтезу наноструктур та їх набутими властивостями 214
4.3.1. Технологічні чинники, які впливають на якість наноструктур 214
4.3.2 Дослідження критичних точок напруги пороутворення 216
4.3.3 Визначення кореляцій між часом травлення та морфологічними показниками якості наноструктур 224
4.3.4 Вплив щільності струму анодування на морфологічні показники наноструктур, синтезованих на поверхні напівпровідників 234
4.3.5 Вплив складу та концентрації електроліту на морфологічні характеристики наноструктур 237
4.5 Висновки до четвертого розділу 241

РОЗДІЛ 5 МЕТОДИ ОЦІНЮВАННЯ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ НАІВПРОВІДНИКІВ 243
5.1 Визначення характеристик та показників якості наноструктур 243
5.2 Визначення узагальненого критерію якості наноструктур 246
5.3 Приклад оцінювання якості наноструктур, сформованих на поверхні напівпровідника 259
5.4 Забезпечення функціонального критерію якості наноструктур, сформованих на поверхні напівпровідників 271
5.4.1 Використання наноструктурованих напівпровідників з метою підвищення ефективності фотоелектричних перетворювачів енергії 271
5.4.2 Удосконалення електрохімічних суперконденсаторів шляхом використання наноструктурованих напівпровідників 284
5.5 Висновки до п’ятого розділу 291
РОЗДІЛ 6 РОЗРОБКА НОРМАТИВНИХ ДОКУМЕНТІВ З ОЦІНЮВАННЯ ЯКОСТІ НАНОСТРУКТУР 294
6.1 Методика визначення якісних показників наноструктур, синтезованих на поверхні напівпровідників 294
6.2 Розробка стандартного зразка наноструктури, синтезованої на поверхні напівпровідника 300
6.3 Визначення й аналіз складових критерію екологічної небезпеки наноматеріалів 310
6.5 Висновки до шостого розділу 336
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ ПО РОБОТІ 338
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 342
ДОДАТОК А АКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ НАУКОВО-ДОСЛІДНОЇ РОБОТИ 383
ДОДАТОК Б СТАНДАРТ ПІДПРИЄМСТВА ПОРУВАТІ НАНОСТРУКТУРИ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКІВ МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ 389

ДОДАТОК В ПАСПОРТ СТАНДАРТНОГО ЗРАЗКА СКЛАДУ ПОРУВАТОГО ФОСФІДУ ГАЛІЮ..... 403
ДОДАТОК Г ОПИС СТАНДАРТНОГО ЗРАЗКА СКЛАДУ ПОРУВАТОГО ФОСФІДУ ГАЛІЮ..... 408
ДОДАТОК Д ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ 411
ДОДАТОК Е ПРОЕКТ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ НАНОМАТЕРІАЛІВ 421
ДОДАТОК Є СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ 435

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

БКО – багатокритеріальна оптимізація;

ВЗ – властивість зразка;

ЕлХТ – електрохімічне травлення;

КНП – критична напруга пороутворення;

КЯ – коефіцієнт якості;

ЛТ – літографічне травлення;

ККД – коефіцієнт корисної дії;

КН – критична напруга;

КТ – критичні точки;

МАІ – метод аналізу ієрархій;

МНК – метод найменших квадратів;

МОК – методика оцінки якості;

МС – метод синтезу;

НРС – нанорозмірні структури;

ОП – об’ємна поруватість;

РП – розмір пор;

РР –розподіл по розміру;

РРП – рівномірність розподілу по поверхні;

СЗ – стандартний зразок;

СУЯ – система управління якістю;

ФП – форма пор;

ФЕП – фотоелектричні перетворювачі;

ФЛ – фотолюмінесценція;

ХТ – хімічне травлення;

ЩП – щільність пор;

ТПШ – товщина поруватого шару;

А3В5 – бінарні сполуки елементів ІІІ і V груп періодичної системи;

EDAX – рентгеноспектральний аналіз методом енергетичної дисперсії;

por-GaAs – поруватий арсенід галію;

por-GaP – поруватий фосфід галію;

por-InP – поруватий фосфід індію;

por-Si – поруватий кремній;

por-InN/mono-InP – бінарна структура поруватий нітрид індію на монокристалічному фосфіді індію;

por-InN/por-InP – бінарна структура поруватий нітрид індію на поруватому фосфіді індію.

ВСТУП

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 нанотехнології 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 специфікаціїї 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 наночастинки 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 ПВКФ «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 CITEPTMTI 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.

РОЗДІЛ 1
АНАЛІЗ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОСТРУКТУР І МЕТОДІВ ЇХ ОЦІНЮВАННЯ

1.1 Аналіз нормативних документів у галузі наноматеріалів

Сучасним трендом у галузі напівпровідникової технології є наноструктурування поверхні напівпровідників з метою надання нових властивостей, якими не володів вихідний матеріал. Відомо, що наноструктуровані матеріали володіють комплексом властивостей (фізичних, хімічних, біологічних, механічних тощо), які часто радикально різняться від властивостей цієї ж речовини в монокристалічній фазі [1]. До специфічних властивостей наноматеріалів можна віднести [2 – 6]:

– здатність до акумуляції;

– високий хімічний потенціал і, як наслідок, зміна розчинності, реакційної й каталітичної здатності;

– велика питома поверхня наноматеріалів, що призводить до підвищення значення адсорбційної ємності матеріалів;

– активні поверхневі стани;

– надмалі розміри й різноманітність типів наноматеріалів;

– висока адсорбційна активність, що є наслідком високорозвиненої поверхні наноматеріалу.

Усвідомлення зростаючої ролі наноматеріалів у різних галузях промисловості стало поштовхом до розроблення нанотехнологічних стратегій для урядів багатьох країн. Початком нормативного регулювання нанотехнологічної галузі можна вважати комюніке Єврокомісії «На шляху до європейської стратегії нанотехнологій», представлене в 2004 році в Люксембурзі [7]. У цьому документі пропонується розробка інтегрованої системи та стратегії розвитку нанотехнологічної галузі. Продовженням цих

закликів стала доповідь Європейського союзу (ЄС) «Нанонауки і нанотехнології: план дій для Європи 2005–2009 рр.» [8]. У цій доповіді представлено перелік заходів з реалізації стратегій нанотехнології. Реалізація цих стратегій знайшла своє відображення в 6-й та 7-й Рамкових програмах з наукових досліджень та технологічного розвитку ЄС. Напрям «Нанонауки, нанотехнології, матеріали та нові виробничі технології» реалізовувався за такими векторами [9]:

– нанонауки та нанотехнології;

– матеріали;

– нові процеси виробництва;

– інтеграція технологій для промислового використання.

Про необхідність державного та світового врегулювання наноматеріалів та їх визначення йдеться й у інших директивах та доповідях ЄС [10 – 15]. У рекомендаціях ЄС визначено, що під «наноматеріалом» слід розуміти природний, виготовлений та супутній (побічний) матеріал, який містить частки (у вільному стані, у вигляді сукупності або агломерату), щонайменше 50% яких (у числовому розподілі за розміром) мають один або більше зовнішніх габаритів у діапазоні від 1 нм до 100 нм [13]. В окремих випадках, коли це виправдано міркуваннями збереження довкілля, охорони здоров'я та безпеки, конкурентоспроможності, межа 50%, встановлена для розподілу за розміром, може бути замінена інтервалом від 1% до 50% [16].

У Кодексі ЄС з відповідального проведення досліджень у сфері нанонауки і нанотехнологій [14] містяться принципи, які є невід'ємною частиною організаційного механізму забезпечення якості досліджень та які необхідно включати в національне законодавство та процедури контролю й оцінки, здійснювані національними державними органами (рис. 1.1).



Рисунок 1.1 – Загальні принципи Кодексу ЄС з відповідального проведення досліджень у сфері нанонауки і нанотехнологій (складено автором за [14] та [16])

Продовженням Рамкових програм стала програма «Горизонт 2020», в якій виділено такі напрямки діяльності щодо розвитку нанотехнологічної галузі [17]:

1. Розробка нового покоління наноматеріалів, наноприладів та наносистем. Спрямування на фундаментально нову продукцію, що забезпечує надійні рішення в багатьох секторах.

2. Забезпечення безпечної розробки та використання нанотехнологій. Просування наукових знань про потенційний вплив нанотехнологій та наносистем на здоров'я або навколишнє середовище та забезпечення інструментів для оцінки ризиків й управління ними впродовж усього періоду експлуатації.

3. Розвиток суспільного виміру нанотехнологій. Зосередження на управлінні нанотехнологіями на користь суспільства.

4. Ефективний синтез та виготовлення наноматеріалів, компонентів і систем. Зосередження на нових операціях, розумному поєднанні нових та існуючих процесів, а також, на масштабуванні для досягнення масового виробництва продукції на універсальних установках, що забезпечує ефективну передачу інформації для створення промислових інновацій.

5. Розробка техніки, методів вимірювання та обладнання, що підвищує продуктивність, зосереджуючись на основних технологіях, які сприяють розвитку та виведенню на ринок складних наноматеріалів та наносистем.

З розвитком нанотехнологій з метою їхнього впорядкування й приведення до єдиних норм було прийнято низку стандартів ISO, що стосуються як забезпечення безпеки нанотехнологій і наноматеріалів, так і методів їхнього синтезу, аналізу властивостей та визначення термінології. Організаційну роботу в цьому напрямку проводить спеціально створений Технічний комітет з нанотехнологій, що має найменування ТС-229.

Спираючись на те, що нанотехнології розвиваються надшвидкими темпами [18], деякі з цих стандартів швидко втрачають термін дії та замінюються більш новими, деякі – ще тільки знаходяться в стадії розробки. Кількість таких стандартів становить близько 1100 [19]. У таблиці 1.1 наведено лише основні стандарти у сфері нанотехнологій.

Таблиця 1.1 – Стандарти ISO у сфері нанотехнологій

Стандарт ISO	Назва (англ.)	Назва (укр.)	Зміст	Джерело
ISO/TR 13329:2012	Nanomaterials. Preparation of material safety data sheet (MSDS)	Наноматеріали. Підготовка паспорта безпеки матеріалів	Містить керівні вказівки щодо розробки змісту та узгодженості передачі інформації про безпеку, здоров'я та навколишнє середовище у паспортах з безпеки даних (SDS) для речовин, класифікованих як виготовлені наноматеріали та хімічні продукти, що містять вироблені наноматеріали.	[20]
ISO/TS 10868:2017	Nanotechnologies – Characterization of single-wall carbon nanotubes using ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) absorption spectroscopy	Нанотехнології. Характеристика одностінових вуглецевих нанотрубок з використанням ультрафіолета-видимої-ближньої інфрачервоної (UV-Vis-NIR) абсорбційної спектроскопії	Наводяться рекомендації для характеристики сполук, що містять одностенні вуглецеві нанотрубки (SWCNTs), за допомогою оптичної абсорбційної спектроскопії.	[21]
ISO/TS 80004-1…13:2015-2017	Nanotechnologies - Vocabulary - Part 1–13	Нанотехнології. Словник (частини 1 – 13)	Перелічує терміни та визначення, що стосуються основних термінів у сфері нанотехнологій. Призначений для полегшення зв'язку між організаціями та окремими особами в промисловості та тими, хто взаємодіє з ними.	[22–27]

Продовження таблиці 1.1

Стандарт ISO	Назва (англ.)	Назва (укр.)	Зміст	Джерело
ISO/TR 10929:2012	Nanotechnologies – Characterization of multiwall carbon nanotube (MWCNT) samples	Нанотехнології. Характеристика зразків багатошарових вуглецевих нанотрубок (MWCNT)	Ідентифікує основні властивості багатошарових вуглецевих нанотрубок (MWCNTs) та вміст домішок, які характеризують об'ємні зразки MWCNTs, і висвітлює основні методи вимірювання, доступні промисловості з метою визначення цих параметрів.	[28]
ISO/TS 11251:2010	Nanotechnologies – Characterization of volatile components in single-wall carbon nanotube samples using evolved gas analysis/gas chromatograph-mass spectrometry	Нанотехнології. Характеристика летких компонентів у одностенових зразках вуглецевих нанотрубок з використанням еволюційного аналізу газохроматограф-масспектрометрії	Вказує метод характеризації летких компонентів у зразках з одношарових вуглецевих нанотрубок (SWCNTs) з використанням масляної спектрометрії (EGA / GCMS) для аналізу еволюційного газу.	[29]
ISO/TS 11888:2017	Nanotechnologies – Characterization of multiwall carbon nanotubes – Mesoscopic shape factors	Нанотехнології. Характеристика багатошарових вуглецевих нанотрубок. Мезоскопічні фактори форми	Описує методи характеризації мезоскопічних факторів форм багатошарових вуглецевих нанотрубок (MWCNTs). Використовувані методи включають скануючу електронну мікроскопію (SEM), трансмісійну електронну мікроскопію (TEM), віскозиметр та аналіз світлорозсіювання.	[30]

Продовження таблиці 1.1

Стандарт ISO	Назва (англ.)	Назва (укр.)	Зміст	Джерело
ISO/TR 16196:2016	Nanotechnologies – Compilation and description of sample preparation and dosing methods for engineered and manufactured nanomaterials	Нанотехнології. Збір та опис методів підготовки зразків та методів дозування для розроблених та виготовлених наноматеріалів	Надає керівництво щодо підготовки наноматеріалів для екологічних та біотоксикологічних випробувань. Містить рекомендації щодо факторів, що стосуються підготовки зразків та визначення дози, які можуть бути корисними в токсикологічних, в тому числі екотоксикологічних, випробуванях розроблених та виготовлених наномасштабних матеріалів.	[31]
ISO/TR 18196:2016	Nanotechnologies – Measurement technique matrix for the characterization of nano-objects	Нанотехнології . Матриця вимірювальної техніки для характеристики нанооб'єктів	Надає матрицю, яка спрямовує користувачів на комерційно доступні методи, що стосуються вимірювань загальних фізико-хімічних параметрів для нанооб'єктів. Деякі методи застосовуються також до наноструктурованих матеріалів.	[32]
ISO/TR 18401:2017	Nanotechnologies – Plain language explanation of selected terms from the ISO/IEC 80004 series	Нанотехнології. Просте пояснення мови окремих термінів із серії ISO / IEC 80004	Призначений для надання допомоги зацікавленим особам, які приймають рішення щодо напрямку, управління та застосування нанотехнологій, щоб краще зрозуміти вибрані основні терміни та визначення в серії словникових запасів ISO / IEC 80004 для нанотехнологій.	[33]

Продовження таблиці 1.1

Стандарт ISO	Назва (англ.)	Назва (укр.)	Зміст	Джерело
ISO/TR 18637:2016	Nanotechnologies – Overview of available frameworks for the development of occupational exposure limits and bands for nano-objects and their aggregates and agglomerates (NOAAs)	Нанотехнології. Огляд наявних рамок для розробки лімітів і смуг, пов'язаних з опроміненням, для нанооб'єктів та їх агрегатів та агломератів (NOAA)	Надає огляд доступних методів і процедур для розробки лімітів професійного впливу (OEL) та смуг професійного опромінення (OEBs) для виготовлених нанооб'єктів та їх агрегатів та агломератів (NOAAs) для використання у прийнятті рішень щодо управління ризиком для професійного здоров'я.	[34]
ISO/TR 19057:2017	Nanotechnologies – Use and application of acellular in vitro tests and methodologies to assess nanomaterial biodurability	Нанотехнології. Використання та застосування ацеллярних in vitro тестів та методологій для оцінки біологічно орієнтованої наноматеріалів	Розглядає використання та застосування ацеллярних in vitro випробувань та методологій, впроваджених при оцінці біостійкості наноматеріалів та їхніх лігандів у моделюваних біологічних та екологічних середовищах.	[35]
ISO/TS 19590:2017	Nanotechnologies – Size distribution and concentration of inorganic nanoparticles in aqueous media via single particle inductively coupled plasma mass spectrometry	Нанотехнології. Розподіл розмірів та концентрація неорганічних наночастинок у водному середовищі за допомогою індуктивно зв'язаної плазми масо-спектрометрії	Вказує спосіб виявлення наночастинок у водних суспензіях та характеристику кількості маси тіла та частки, а також розподілу розмірів за допомогою цифрових розрахунків за допомогою ICP-MS в режимі розв'язання часу для визначення маси окремих наночастинок та концентрації іонів.	[36]

Також у розробленні знаходяться такі стандарти ISO:

– ISO/NP TS 10798 Nanotechnologies – Characterization of carbon nanotubes using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry (Нанотехнології. Характеристика вуглецевих нанотрубок за допомогою скануючої електронної мікроскопії та енергетично дисперсійної рентгенівської спектрометрії) [37];

– ISO/DTS 16195 – Nanotechnologies – Guidance for developing representative test materials consisting of nano-objects in dry powder form (Нанотехнології. Посібник для розробки репрезентативних тестових матеріалів, що складаються з нанооб'єктів у формі сухого порошку) [38];

– ISO/NP TS 17200 – Nanotechnology – Nanoparticles in powder form – Characteristics and measurements (Нанотехнології. Наночастинки в порошковій формі. Характеристики та вимірювання) [39];

– ISO 19007 – Nanotechnologies – In vitro MTS assay for measuring the cytotoxic effect of nanoparticles (Нанотехнології. Аналіз in vitro МТС для вимірювання цитотоксичного впливу наночастинок) [40];

– ISO/NP TR 19733 – Matrix of characterization and measurement methods for graphene (Матриця характеристик та методів вимірювання для графена) [41];

– ISO/WD 19749 – Nanotechnologies – Measurements of particle size and shape distributions by scanning electron microscopy (Нанотехнології. Вимірювання розподілів розмірів і форм частинок за допомогою скануючої електронної мікроскопії) тощо [42].

Узагальнюючи, можна констатувати, що стандарти в галузі нанотехнологій стосуються термінів визначень та класифікації; керівництв та практик синтезу, застосування та утилізації; методів випробувань та характеризації властивостей; забезпечення безпеки та оцінки ризиків; засобів і методів інформаційної підтримки, продукції наноіндустрії (рис. 1.2).



Рисунок 1.2 – Класифікація стандартів у сфері нанотехнологій

Питаннями нормативного регулювання в галузі нанотехнологій займається досить велика кількість організацій:

– Міжнародна Рада управління ризиками (International Risk Governance Council, IRGC) [43];

– Агентство захисту навколишнього середовища США (Environmental Protection Agency - EPA) [44];

– Агентство контролю й регулювання харчових продуктів та ліків США (Food and Drug Administration - FDA) [45];

– Агентство по контролю за хімічною продукцією (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical Substances REACH) [46];

– підкомітет експертів з глобальної гармонізації системи класифікації та маркування хімікатів (Sub - Committee of Experts on the Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals) Комітету експертів з транспортування небезпечних вантажів та по глобальній гармонізації системи класифікації та маркування хімікатів (Committee of Experts on the Transport of

Dangerous Goods and on the Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals) Секретаріату ООН [47];

– Комісія Європейських Комітетів (Commission of the European Communities) [48].

Цими організаціями, у свою чергу, розроблено ряд документів у галузі забезпечення безпеки наноіндустрії та її продукції [49 – 55]:

– Recommendations for a global, coordinated approach to the governance of potential risks (Рекомендації по глобальному, скоординованому підходу до управління потенційними ризиками);

– Regulatory Aspects of nanomaterials (Регулювання в області виробництва і споживання наноматеріалів);

– Nanotechnology Safety Act of 2010 (Нанотехнологічний акт безпеки)

– Nanotechnology Law Report (Звіт по законотворчості в сфері нанотехнологій) тощо.

Загальні засади управління якістю продукції визначені серією стандартів ISO 9000. Узагальнено сферу дії цих стандартів та основні зони їх застосування можна представити у вигляді схеми (рис. 1.3) [56].

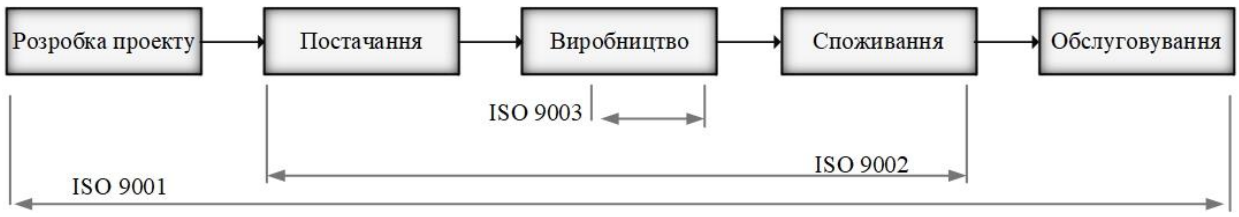


Рисунок 1.3 – Стандарти ISO 9000 та зони їх застосування у виробничому процесі: ISO 9001 – «Системи управління якістю. Вимоги»; ISO 9002 – «Системи якості. Модель для забезпечення якості при виробництві, монтажі та обслуговуванні»; ISO 9003 – «Система якості: модель забезпечення якості при остаточному контролі і випробуваннях» (складено автором за [56])

Вимоги стандартів серії ISO 9000 є загальними й призначені для застосування всіма організаціями та підприємствами незалежно від їх виду,

розміру й продукції [57]. Якість – найважливіша споживча характеристика товару або послуги [58].

Поняття якості тісно пов'язано з сукупністю деяких властивостей та умов використання товару, які характеризують виріб з точки зору його призначення. Характерні ознаки формують також вимоги, яким повинен відповідати продукт, як на рівні проектних документів, так і в аспекті фактичних споживчих властивостей уже виготовленого товару [59, 60]. Стандарти серії ISO 9000 дозволяють запроваджувати системи управління якістю (СУЯ) на підприємствах.

Система управління якістю (СУЯ) відіграє роль складової частини загальної системи управління, яка забезпечує стабільність якості товару й підвищує ступінь задоволеності споживачів [61, 62].

В Україні нанотехнології включено до переліку середньострокових пріоритетних напрямів інноваційної діяльності загальнодержавного рівня на 2017–2021 роки. Це відображено в розділі «Освоєння нових технологій виробництва матеріалів, їх оброблення і з’єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій» і містить напрямки [62]:

1. Освоєння нових технологій отримання, оброблення і застосування композиційних та функціонально-градієнтних матеріалів.

2. Нові прогресивні матеріали та вироби з них для підприємств військово-промислового комплексу.

3. Промислове освоєння нових технологій отримання, оброблення і з’єднання конструкційних, функціональних та інструментальних матеріалів.

4. Створення індустрії нанотехнологій, наноматеріалів та виробництво продукції з них.

5. Освоєння нових технологій отримання, оброблення і застосування функціональних матеріалів у біології та медицині.

6. Створення нових матеріалів із застосуванням хімічних технологій.

7. Створення і виготовлення матеріалів для виробництва, акумуляції, збереження енергії, заміщення критичних матеріалів та охорони навколишнього природного середовища.

8. Створення матеріалів та технологій для 3D-прототипування.

Все це підтверджує, що питання синтезу наноструктур, уточнення термінології, виробничої безпеки в наноіндустрії й безпеки споживання її продукції активно досліджуються і розробляються.

Разом з цим відсутня нормативна документація щодо забезпечення якості нанотехнологічної продукції. Досі не визначено, які властивості та характеристики наноматеріалів мають піддаватися стандартизації.

Крім того, залишається відкритими питання регулювання всього життєвого циклу наноматеріалів, зокрема:

– зберігання;

– упаковка;

– транспортування;

– утилізація.

Недостатньо робіт присвячено ризикам використання наноматеріалів, їх поведінці при різних температурах, пожежо- та вибухонебезпеці.

Для вирішення цих питань необхідно розробити методи, що дозволять оцінювати та забезпечувати якість наноматеріалів протягом усього життєвого циклу.

1.2 Класифікація наноструктур

Наноструктуровані напівпровідники становлять інтерес завдяки можливості застосування в фотоніці та мікроелектроніці [63, 64]. У наш час широко застосовуються тонкі плівки, нановіскери, квантові цятки, нанозерна тощо [65 – 67]. Різноманіття форм та видів наноструктур породжує проблему встановлення єдиного підходу до їх класифікації та визначення критеріїв, за

якими слід оцінювати наноматеріали. Одним з перспективних напрямків є наноструктрування напівпровідникової поверхні з метою формування поруватого шару [68]. Поруваті структури отримують на поверхні фосфіду індію, фосфіду галію, арсеніду галію, кремнію, германію тощо [68 – 70]. Наноструктури, сформовані на поверхні цих напівпровідників, демонструють різноманіття форм, розмірів та кількості нанооб'єктів. З одного боку, це розширює межі застосування, з іншого – призводить до труднощів, пов'язаних з розробкою критеріального апарату оцінки показників якості наноструктур. Інтерес до цих структур викликаний, у першу чергу, збільшенням площі ефективної поверхні [71]. Це дозволяє використовувати ці структури як матеріал для створення фотоелектричних перетворювачів енергії [72]. Актуальним є пошук шляхів уніфікації підходів до визначення морфологічних показників поруватих структур, який дозволить стандартизувати вимоги до наноматеріалів. Крім того, у поруватих структурах простежується наявність квантоворозмірних ефектів [73]. Ця властивість зумовлює зсув піків фотолюмінесценції в короткохвильвову частину спектру [74]. Такий ефект стає корисним для застосувань поруватих шарів у лазерній технології [75]. Однак до сьогодні не визначено загальний механізм утворення пор на поверхні напівпровідників. Недостатньо також досліджено вплив чинників, які зумовлюють мікроморфологію поверхні отримуваних структур.

Згідно з офіційною статистикою [76] сьогодні вже зареєстровано 7497 промислових продуктів, які містять наноструктури. Таке широке застосування зумовлено різноманіттям наявних наноструктур, яких налічується більше 40 видів. Умовно ці види можна класифікувати за розмірністю наноструктур.

Під розмірністю структури розуміється кількість декартових вісей координат, необхідних для опису лінійних розмірів. Для визначення нанооб'єктів існує домовленість про те, що розміри цього об'єкта хоча б у одному з просторових напрямів повинні знаходитись у діапазоні (0,1–100) нм – такі об'єкти називають низькорозмірними. Низькорозмірні об'єкти поділяють на [77]:

– нульвимірні / квазінульвимірні;

– одновимірні / квазіодновимірні;

– двовимірні / квазідвовимірні;

– тривимірні / квазітривимірні.

Також особливе місце займають структури з дробовою розмірністю D: 1<D<2 або 2<D<3 (гетероструктури, квазігратки тощо) [78]. Відповідний підхід застосовується також до наноструктур, тільки в цьому випадку говорять про структурні елементи. Узагальнено згідно цієї класифікації можна виділити чотири типи розмірності нанооб'єктів (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 – Класифікація нанооб'єктів за розмірністю

Розмірність	Назва	Тип наноструктури
0D	квазінульвимірні	квантові цятки [17], кластери [18, 19]
1D	квазіодновимірні	наноланцюги [20], нанострічки [21], нановолокна [22], нанонитки [23]
2D	квазідвовимірні	наношари [24], наноплівки [25]
3D	квазітривимірні	нанозерна [26], нанокомпозити [27], надгратки [28], нанопори [29, 30]

Існує підхід до класифікації наноструктур за розміром, запропонований авторами роботи [79], згідно якої виділяють чотири типи наноматеріалів.

Перший тип містить тверді наноматеріали, розміри яких у одному, двох або трьох вимірах не перевищують 100 нм. До них традиційно відносять частинки (нанопорошки), нанодроти, нановолокна, тонкі плівки (товщиною менше 100 нм), нанотрубки тощо. Такі матеріали можуть містити від одного структурного елементу до декількох шарів. У зв'язку з цим цю категорію класифікують як наноматеріали із малим числом структурних елементів або наноматеріали у вигляді нановиробів [78].

Друга категорія містить матеріали у вигляді малорозмірних виробів з характерним розміром у діапазоні від 1 мкм до 1 мм. До них належать дроти,

нанострічки, нанофольги. Такі матеріали мають значне число структурних елементів. Їх прийнято класифікувати як наноматеріали з великим числом структурних елементів [79].

До третьої категорії відносять об'ємні наноматеріали з розмірами виробів у макродіапазоні (більше декількох мм). Такі матеріали складаються з дуже великого числа нанорозмірних елементів (кристалітів) і фактично є полікристалічними матеріалами з розміром зерна (1 – 100) нм [78, 79].

До четвертої категорії належать композиційні матеріали, що містять в своєму складі компоненти з наноматеріалів [76 – 79]. Узагальнено цю класифікацію наведено на рис. 1.4.



Рисунок 1.4 – Класифікація наноматеріалів (складено автором за [89])

Одним з найпоширеніших підходів до класифікації наноструктур вважається класифікація за Глейтером (рис. 1.5) [80, 81]

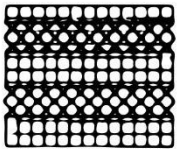
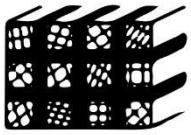
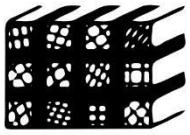
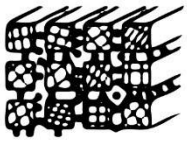
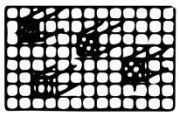
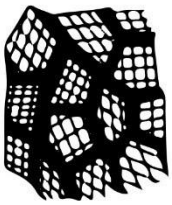
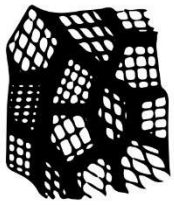
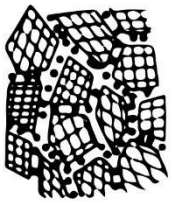
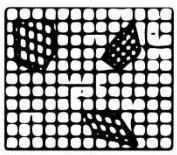
Форма	Склад і розподіл			
	Однофазний	Багатофазний		
		Статистичний		Матричний
		Ідентичні межі	Неідентичні межі	
Пластинчата				
Стовпчата				
Рівноосьова				

Рисунок 1.5 – Класифікація наноматеріалів за Г. Глейтером (складено автором за [80,81])

Класифікація наноструктур за нанобазисом відображає різні походження наноструктур, а напрямок за топологією розділяє наноструктури по безперервності [81] (табл. 1.3).

Зважаючи на вищевикладене виділимо ті підходи, які стосуються морфологічних властивостей наноструктур. Такі підходи дозволяють класифікувати нанооб’єкти, синтезовані одним методом майже за однакових умов [82, 83]. Рис. 1.6 демонструє морфологічні підходи до класифікації наноструктур. Кожен з цих підходів характеризує наноструктури за однією з ключових морфологічних властивостей структур. Крім того, можна проводити класифікацію за хімічним складом, за фізичними характеристиками, за фазовим станом тощо.

Таблиця 1.3 – Класифікація наноструктур за нанобазисом та топологією [39, 82]

За нанобазисом		
Твердотільні НРС	*Синтетичні НРС*	*Нанорозмірні біоструктури*
• наночастки; • нанотрубки; • діелектричні тонкі плівки; • квазіодномірі провідники; • квазінульмірні об'єкти; • нанокристали тощо	• нанополімери; • синтетичні нановолокна; • синтетичні тонкі плівки; • наноколлоіди; • нанокристали	• біомолекулярні комплекси; • модифіковані віруси; • органічні наноструктури
За топологією		
Безперервні, квазібезперевні НРС	*Дискретні, квазінувимірні НРС*	*Комбіновані НРС*
• квазітрьохвимірні (багатошарові, з нанорозмірними дислокациями, надграти, нанокластери); • квазідвухвимірні (тонкоплівкові); • квазіодновимірні (нанопровідники, нанотрубки)	• наночастинки; • квантові точки; • квантові ями; • нанорозмірні точкові дефекти; • елементи періодичних структур	• гетерогенні структури; • періодичні багатокомпонентні структури; • багатооб’єктні складні структури (фрактальні)

Класифікація наноструктур за розміром є доволі умовною, однак загальновживаною. Згідно із класифікацією Міжнародного союзу теоретичної і прикладної хімії (IUPAC) мікроструктурами вважаються об’єкти, один із розмір яких не перевищує 2 нм; мезоструктурами – розміри в діапазоні від 2 до 200 нм; макроструктури – більш ніж 200 нм [77 – 81].

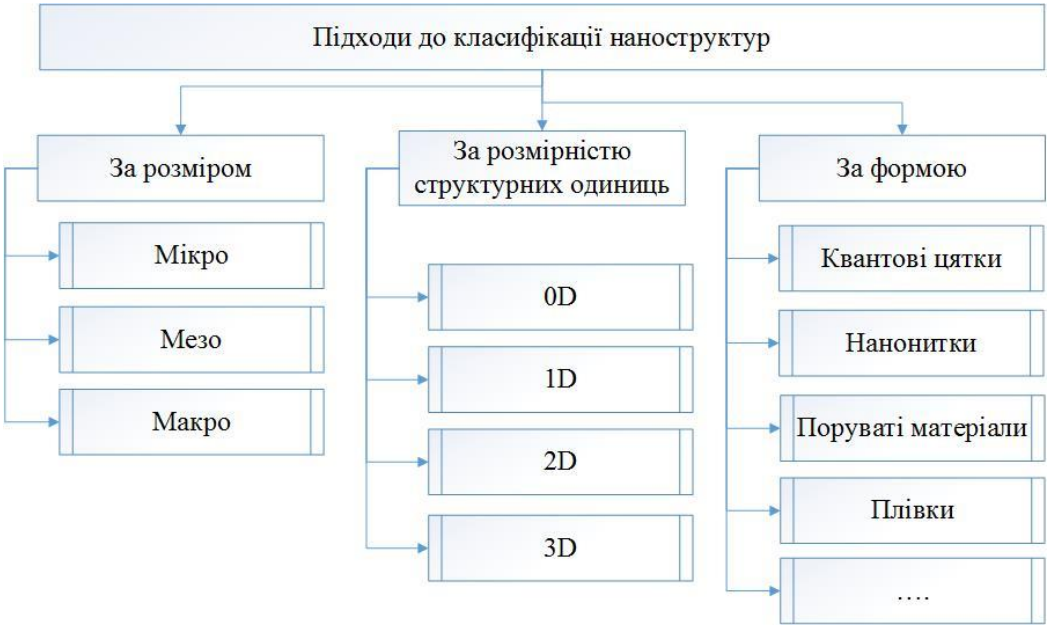


Рисунок 1.6 – Класифікації наноструктур за морфологічними ознаками

Представлені класифікації наноструктур (рис. 1.6) не претендують на всеосяжність та повноту, існує ще безліч різних концепцій та узагальнень. Така ситуація складається через велике різноманіття типів наноструктур, що наразі проектуються та синтезуються дослідниками. Значна кількість синтезованих наноструктур розширює галузі їх застосування. Через це виникають труднощі у встановленні єдиного підходу до управління виробництвом наноматеріалів і дослідженням їхніх властивостей. Основними причинами відсутності єдиного підходу до вимірювань параметрів і оцінки властивостей наноструктур являються: відсутність чітких вимог і стандартів до якості наноматеріалів; відсутність стандартних зразків більшості наноматеріалів; недостатня кількість верифікованих методик вимірювань, калібрування та перевірки тощо.

1.3. Методи отримання наноструктурованих шарів на поверхні напівпровідників

Існує два способи синтезу наноструктур – «згори до низу» та «знизу до гори» (рис. 1.7).

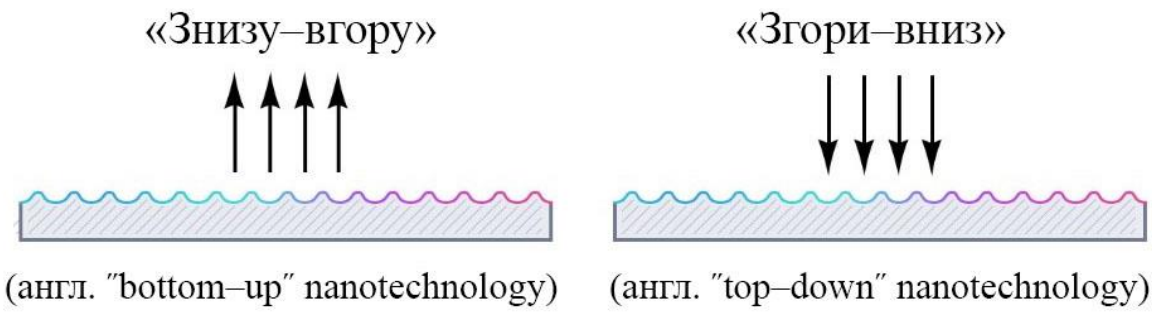


Рисунок 1.7 – Технології створення нанооб'єктів

Технологія типу «знизу-вгору» (англ. «bottom-up» nanotechnology) (рис. 1.7) – це технологія отримання наноструктурованих матеріалів, у якій реалізується отримання наночастинок з атомів і молекул, тобто досягається укрупнення вихідних елементів структури до частинок нанометрового розміру [84, 85].

Технологія типу «зверху-вниз» (англ. «top-down» nanotechnology) (рис. 1.7) – технологія отримання наноструктурованих матеріалів, у якій нанометровий розмір часток досягається за допомогою подрібнення більших частинок, порошків або зерен твердого тіла [86, 87]. Наразі активно розвиваються комбіновані методи [89].

Проте властивості та застосування наноструктур залежать від методу синтезу. Існує кілька хімічних [90, 91] і фізичних методів, які успішно використовуються для виготовлення наноструктур різних матеріалів [92, 93]. Популярними залишаються методи наплавлення на основі плазми, такі як [94, 95]:

– дуговий розряд;

– радіочастотне та магнетронне напилення;

– імпульсне лазерне осадження;

– модифіковані пристрої щільного плазмового фокусування (DPF) тощо.

Більшість із цих плазмових методів мають певні недоліки. Деякі з них вимагають підігріву або зміщення субстрату, надвисокого вакууму [96]. Часто за допомогою цих методів неможливо досягти високої щільності

нанокристалітів на поверхні, проте формуються значні ямки травлення та спостерігається вихід дефектів на поверхню [97]. Більшість з цих методів мають обмеження, а саме:

– повільні темпи осадження;

– забруднюючі речовини;

– велике споживання енергії;

– необхідність у надвисокому вакуумі тощо.

Актуальним є пошук оптимального методу синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників.

Напівпровідники, виготовлені у наномасштабі, демонструють різку зміну оптичних та електронних властивостей [98]. Ці зміни обумовлені, насамперед, квантоворозмірними ефектами, пов'язаними з квантуванням енергії носіїв заряду, рух яких обмежено в одному, двох або трьох напрямках [99]. Властивості отримуваних наноструктур, у свою чергу, залежать від параметрів вихідного кристалу та методів синтезу [100].

Серед безлічі методів синтезу наноструктур хімічні й електрохімічні методи займають особливе місце, завдяки:

– дешевизні;

– простоті;

– малій кількості технологічних кроків;

– коротким термінам тривалості технологічного процесу тощо.

Короткочасне травлення кристалу викликає утворення фігур травлення (найчастіше ямок) і шарів розчинення на його поверхнях без втрати макроскопічних особливостей (макроморфології) [101], у той час як тривале травлення сприяє виникненню макроскопічної форми, відмінної від початкової [102]. Як мікро-, так і макроморфологія кристалів зумовлюються параметрами обробки. Крім того, травлення кристалів значно впливає на хімічний склад його поверхні [103, 104]. У роботі [105] досліджували хімічний склад арсеніду галію після електрохімічної обробки. Було показано, що під дією світла на поверхні структури сформувався оксид арсену. Встановлено,

що кластери оксидів формуються лише на тих ділянках кристалу, які освітлювали під час травлення. Робота [106] демонструє, що у водних та кислих розчинах відбувається значне окислення карбідів. Показано, що від умов окислення залежить морфологія отримуваних структур. У цих роботах невирішеними залишаються питання встановлення хімічної рівноваги наноструктур. Оскільки поверхня більшості напівпровідників групи *A3B5* характеризується високою щільністю поверхневих станів у забороненій зоні [106], то відбувається закріплення рівня Фермі. Його положення на поверхні практично не залежить від природи адсорбованих атомів [107]. Ця обставина негативно впливає на роботу багатьох мікро- та оптоелектроних приладів [108, 109], заважаючи в повній мірі розкрити високі потенціальні можливості напівпровідників.

Для стабілізації хімічних та електрохімічних властивостей наразі активно запроваджується метод хімічної пасивації. Технологія пасивації поверхні напівпровідника вирішує три важливі технологічні задачі. По-перше, запобігає реакції напівпровідника з атмосферою протягом всього часу життя напівпровідникового приладу (хімічна пасивація) [110]. По-друге, усуває інтерфейсні стани із забороненої зони, а також попереджує їх подальше утворення (електрична пасивація) [111]. По-третє, забезпечує достатній бар’єр, щоб електрони напівпровідника не «загубилися» в пасивуючому шарі [110]. Так, у роботі [112] було проаналізовано вплив сульфідної пасивації на електронні властивості контакту Шотткі *Au/n-$Hg_3In_2Te_6$*. Показано, що концентрація елемента *Te* зменшилася, а на поверхні після пасивації з’явилися зв'язки *In-S* та *Hg-S*. Рівень Фермі був «знищений» через пасивацію сульфідом, що підтверджується зростанням робочої функції. Крім того, струм витоку контакту *Au/n-$Hg_3In_2Te_6$* Шоттки зменшувався через зменшення щільності поверхневих станів. Таким чином, цей метод має ефективну здатність зменшувати струм витоку та змінювати випрямляючу поведінку. У роботі [113] сульфідну пасивацію використовували для зменшення «старіння» шарів поруватого фосфіду індію. При хімічній пасивації з поверхні напівпровідника

видаляється шар окислу, замість нього формується тонка кристалічна плівка хімічно інертного матеріалу. Така плівка може виконувати властивості надтонкого буферного шару та захищати поверхню напівпровідника від контакту з агресивними компонентами навколишнього середовища.

Однак важливим є не тільки стабілізація властивостей вже отриманих сполук, а контроль їхніх хімічних властивостей ще на етапі створення. Це дозволить значно покращити роботу приладів, які створюються на основі цих наноструктур. Основною проблемою при цьому є забезпечення відтворюваності експерименту для можливості подальшого серійного виробництва синтезованих структур. Для цього слід застосовувати показники, що базуються на основі статистичних методів. Тому аналіз властивостей поруватих наноструктур і встановлення якості випробувань є актуальною науково-прикладною задачею.

У роботі [108] отримували регулярні *3D* нанопоруваті масиви шляхом електрохімічного травлення *n-InP* (100) у розчині соляної кислоти. Результати показали, що діапазони струму щільності та швидкість травлення впливають на морфологію пор. Показано, що швидкість травлення можливо змінювати амплітудним потенційним коливанням. Заряд за період і амплітуда можуть бути налаштовані підбором відповідних електрохімічних параметрів. Поруваті шари на поверхні *GaAs p*-типу було сформовано у розчині плавикової кислоти [115]. Було виявлено, що після електрохімічного травлення поруватий шар демонстрував значне зниження інтенсивності катодолюмінесценції, зміну хімічного складу та кристалічної фази. Зазначено, що утворений шар складається переважно з поруватого As_2O_3. Однак автори цих робіт обмежуються використанням лише одного електроліту: для *InP* – розчин *HCl,* для *GaAs* – розчин *HF*. Такий підхід не дозволяє оцінити внесок складу й концентрації електроліту в процес формування поруватих шарів.

Нанопоруватий *InP* (111) було сформовано методом мокро-електрохімічного травлення за допомогою допінгу [116]. Морфологія мембранної поверхні була досліджена за допомогою скануючого

електронного мікроскопу. Було виявлено квазіоднорідну та самоорганізовану нанопорувату мережу, що складається з напівпровідникових островів. Спостерігалося збереження основних макродіелектричних властивостей. Визначення показника заломлення показало оптичну анізотропію для мембрани, яка сильно залежить від довжини хвилі падаючого світла, і демонструє цікаву інверсію (позитивна анізотропія до негативної). Інверсія оптичної анізотропії була пояснена сильно зниженою «металевою» поведінкою в мембрані. Однак це дослідження не дає уявлення про механізми формування поруватого шару на поверхні фосфіду індію.

У роботах [116, 117] показано, що завжди існує мінімальне значення напруги анодизації, при якому стає можливим формування поруватого шару на поверхні напівпровідників групи *A3B5*. Для визначення цієї величини авторами роботи [112] було запропоновано метод, який характеризується поступовим збільшенням напруги під час травлення. Було встановлено, що ця величина є індивідуальною для кожного окремого випадку й залежить від інших умов травлення. Проте, залишається невирішеним питання впливу кожного з чинників (склад травника, концентрації іонів в розчині електроліту, температури та часу травлення) на процес початкового зародження пор на поверхні напівпровідникового кристалу. Методом електрохімічного травлення отримують поруваті простори кремнію, германію, оксиду цинку тощо [113 – 115, 118, 119]. Однак всі ці роботи не дають загального уявлення про механізми формування поруватого шару під час електрохімічної обробки. Така ситуація обумовлена тим, що більшість досліджень зосереджені на встановленні впливу якогось окремого чинника на процес пороутвотення. Тоді як необхідним є врахування комплексу чинників і дослідження кореляції їх з морфологічними властивостями наноструктур. Кожний з параметрів поруватої структури (розмір пори, товщина поруватого шару тощо) може бути результатом впливу не одного чинника, а їх сукупності. І навпаки, один чинник може корелювати відразу із декількома параметрами наноструктури. Також невирішеними залишаються питання – які саме умови травлення

впливають на морфологічні властивості отримуваних поруватих структур. Досі недостатньо досліджено закономірності, що зумовлюють розмір пори та поверхневу поруватість наноструктур. Виявлені суперечності й невирішені питання обумовлені:

– великою кількістю модифікацій методів електрохімічного травлення;

– різноманітністю напівпровідників та їхніх вихідних параметрів, що використовуються для формування поруватого шару;

– широким діапазоном умов, що забезпечують пороутворення на поверхні кристалу;

– відсутністю комплексного підходу до оцінки кореляцій між умовами травлення та морфологічними властивостями наноструктур.

У роботі [120] нітрид індію було сформовано за допомогою додаткового режиму травлення – освітлення зразків під час анодування. У результаті були одержані поруваті шари, які мали червоний зсув краю фотопоглинання. Спостережуване явище якісно пояснюється ефектом Франца-Келдиша. Автори роботи [121] керували зміною розмірів і форми пор за допомогою фотолітографічного вікна. На поверхні фосфіду індію сформувались наномембрани й нанодроти. Показано, що при потенціостатичних умовах травлення, морфологія протравлених зразків сильно залежить від прикладеної напруги. Було виявлено, що анодування при (5 – 7) В, призводить до утворення високопоруватих шарів з механічно стабільних скелетів, які проявляють перколяції. У той же час переважне утворення нанодротів спостерігалося при збільшенні прикладеної напруги до 15 В. Механізми, що протікають на межі розділу «напівпровідник – електроліт», було досліджено в роботах [111 – 116].

У роботах [120, 121] авторами розглядається просування поруватої структури в глибину монокристалічного фосфіду індію. Показано, що орієнтація пор в об’ємі кристалу залежить від швидкості травлення та кристалографічної орієнтації *InP*. Однак, у роботі [121] не досліджується вплив швидкості травлення на поперечний переріз поруватих отворів. У роботі [98] авторами запропоновано отримувати високоякісні зразки поруватого

фосфіду індію із регульованими властивостями методом фотолітографії. Такий підхід забезпечує регулярний поруватий шар у встановлених областях поверхні. У роботі [122] теж запропоновано використання фотолітографічного вікна для формування регулярної поруватої структури. Єдиним недоліком запропонованої технології можна назвати її вартість та складність технологічних операцій. Автори роботи [115] спостерігали вплив прикладеного потенціалу на морфологію поруватих шарів, сформованих на поверхні монокристалічного фосфіду індію. Однак з робіт [123, 124] відомо, що не лише прикладений потенціал зумовлює мікрорельєф поруватої поверхні. У роботі [125] продемонстровано залежність морфологічних характеристик поруватого фосфіду індію від типу електроліту, що бере участь у розчиненні напівпровідникової поверхні. Однак не визначено залежності від концентрації кислоти в розчині електроліту. У роботі [126] повідомляється про те, що на розмір пор впливають різні фактори, зокрема умови травлення та характеристики вихідного кристалу. Проте, цих даних недостатньо для того, щоб виявити загальні механізми пороутворення й встановити умови, за яких стає можливим формування поруватих структур із заданими властивостями. У роботі [127] показано, що контроль за якістю наноматеріалів необхідно проводити в першу чергу для можливості промислового застосування. Однак не визначено основні морфологічні критерії якості поруватих структур на поверхні напівпровідників. У роботі [128] поруваті напівпровідники застосовувалися для створення на їх основі сонячних панелей. Однак до сьогодні не визначено критеріїв якості поруватих матеріалів, які дозволять використовувати їх у промислових масштабах.

Тому невирішеними залишаються питання критеріального апарату якості поруватих напівпровідників, регульованості їхніх властивостей та встановлення режимів, за яких можливим стає синтез структур із нормованими характеристиками. Недостатність визначення кореляцій між умовами травлення та морфологічними характеристиками наноструктур породжує проблеми у створенні матеріалів із регульованими властивостями.

Це зумовлює необхідність проведення досліджень у напрямку контролю якості наноструктурованих матеріалів у процесі синтезу.

У роботах [125 – 129] нами представлено технологічні особливості синтезу поруватих поверхонь на монокристалічній підкладці фосфіду індію *n*- і *p*-типу. Поруваті шари *InP* було сформовано за технологією електрохімічного травлення. Було використано електроліти на основі кислот, етанолу та солей галогенів. Підтримання постійної температури при електрохімічному травленні забезпечувалося за допомогою циркуляції електроліту через термостат. Перед електрохімічним травленням з оборотної сторони пластини наносили омічний контакт за допомогою вакуумного пристрою ВУП. Було показано, що процес утворення пор під час травлення є можливим у різних складах травника в широких інтервалах щільності струму та часу травлення. У роботах [129, 130] було отримано поруваті шари на поверхні фосфіду індію *p*-типу. У напівпровіднику *InP* *p*-типу дірки є основними носіями. Показано, що при анодній обробці зразків дірки рухаються до межі напівпровідник/електроліт суцільним фронтом та забезпечують реакційну здатність для всіх атомів на поверхні напівпровідника [130]. За цих умов відбувається електрополірування поверхні. Для того, щоб відбувалося локальне розчинення атомів (для отримання поруватої структури), необхідно зменшити концентрацію дірок [131].

Для зменшення концентрації дірок у поверхневій області фосфіду індію було запропоновано освітлення зразків поглинаючим світлом [130]. Показано, що при поглинанні світла напівпровідником *InP* *p*-типу в приповерхневій області утворюються електрони та дірки. Через викривлення зонної діаграми на межі розділу напівпровідник/електроліт дірки йдуть вглиб напівпровідника, поверхнева концентрація дірок зменшується. При цьому дисоціація атому фосфіду індію на поверхні на позитивно заряджені іони фосфору й індію відбувається за участі 6 дірок [130]:

$$(InP)_n + 6h^+ \rightarrow (InP)_{n-1} + In^{3+} + P^{3+}. \qquad (1.1)$$

У результаті утворені іони індію та фосфору йдуть в розчин, завдяки цьому на мікропоглибленнях та дефектах формуються отвори – пори. Представлений механізм добре пояснює формування поруватої поверхні на монокристалі фосфіду індію діркового типу провідності, однак не дозволяє узагальнити ці результати на більш широке коло напівпровідників. Крім того, отриманих даних недостатньо для того, щоб зрозуміти механізми, за якими стає можливим формування поруватих напівпровідників з нормованими, заздалегідь заданими властивостями. Тому існує необхідність у встановленні кореляцій між технологічними чинниками синтезу наноструктур та їхніми набутими властивостями, а також виділення показників якості, за якими стає можливим оцінювання синтезованих наноструктур.

У роботі [132] нами досліджено вплив параметрів кристалу (кристалографічна орієнтація зразків, рівень легування) на процеси пороутворення в монокристалах *InP*. Показано, що процес травлення фосфіду індію відбувається з різною швидкістю по різних кристалографічних площинах. Форма пор залежить від орієнтації поверхні (рис. 1.8).

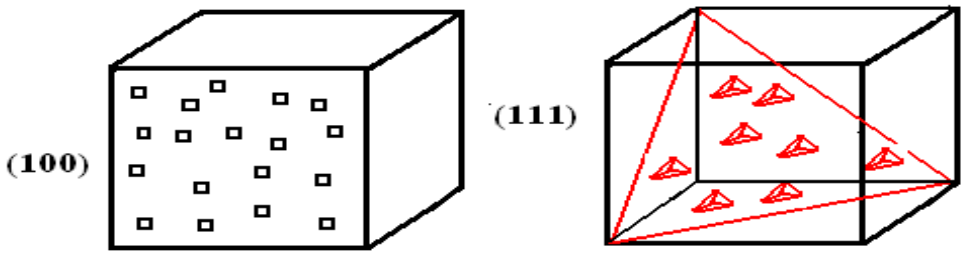


Рисунок 1.8 – Схематичне зображення фігур травлення кристалів з орієнтацією поверхні (100) та (111) [132]

Таким чином, було встановлено, що масиви трикутних пор формуються на монокристалах *n*-InP з орієнтацією поверхні (111) у водно-фторидному розчині. У кристалах з орієнтацією поверхні (100) ямки травлення мають форму, близьку до квадратної. Доведено, що процес розтравлювання стінок між порами ускладнюється тим, що відбувається в напрямках, які

характеризуються меншою швидкістю реакції. Одночасно з цим відбувається збільшення вхідних отворів пор. Тонкі стінки пор, які утворюються при цьому, стають стійкими до розчинення [133]. Це призводить до локалізації процесу травлення на дні пор. Внаслідок цього утворюються глибокі довгі канали пор.

Залежність мікроморфології від орієнтації поверхні доведено також у роботі [134]. Показано, що на мікроморфологію поруватого шару впливає концентрація неосновних носіїв заряду – з ростом легування кристалу ефективний діаметр пори зменшується, а їх концентрація лінійно росте [135].

На властивості синтезованих структур впливають також дефекти поверхні [126]. Точкові поверхневі дефекти є місцями утворення первинних ямок травлення. Дислокації зумовлюють кількість пор та їхню концентрацію на одиницю площі [127]. Так, у роботах [125 – 127] нами було продемонстровано залежність мікрорельєфу поверхні наноструктурованого фосфіду індію від розподілу домішки в об'ємному кристалі. Методом селективного електрохімічного травлення в розчинах плавикової кислоти досліджено сегрегаційну неоднорідність розподілу компонентів домішки (сірки) *InP*, що виникає в процесі росту кристалу. У результаті на поверхні зразка утворюються концентричні кільця шириною 100 мкм, що є місцями скупчення пор (рис. 1.9). Показано, що більш щільне скупчення пор у центральних лініях сегрегації по відношенню до периферійних свідчить про збільшення концентрації сірки в напрямку від центру до периферії кристалу фосфіду індію.

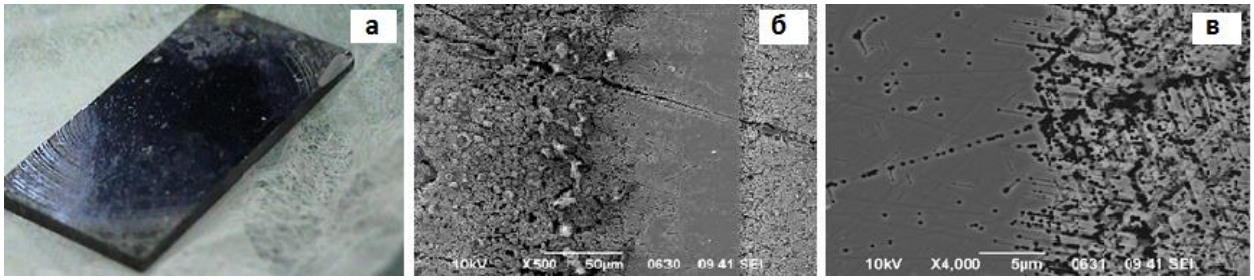


Рисунок 1.9 – Смуги, що з'явилися на поверхні кристалу *InP (111) n*-типу після селективного травлення в розчині $HF:C_2H_5OH:H_2O$ (1:2:1), [211]

Розчинення кристалу в розчині є гетерогенним каталітичним процесом. Тому процес розчинення повинен містити послідовні етапи [136 – 138] (рис. 1.10).



Рисунок 1.10 – Етапи розчинення кристалу під час електрохімічної обробки (складено автором за [138, 139])

Будь-який із цих етапів може стримувати процес травлення. Етапи 1 і 10 перенесення реагуючих речовин і продуктів реакції визначаються дифузійною кінетикою, тоді як всі інші етапи обмежуються швидкістю реакції між кристалом і травником, міграцією реагуючих і прореагувавших речовин по поверхні, а також поверхневими реакціями, включаючи адсорбцію [138]. Деякі

з етапів розчинення можуть бути важливими в певних системах, тоді як інші не відіграють вирішальної ролі в процесі травлення.

Ізотропне травлення кристалів характеризується тим, що видалення матеріалу відбувається по всім кристалографічним площинам з однаковою швидкістю. Таке травлення застосовують, як правило, для зменшення шорсткості поверхні, тобто для хімічного або електрохімічного полірування напівпровідника. Як правило, використовуваний електроліт повинен містити азотну кислоту (як ізотропного травника) та фтористоводневу кислоту (як комплексоутворювача) [136]. Для сповільнення швидкості травлення застосовують оцтову кислоту [137, 139].

Анізотропне травлення має велике значення для структурування напівпровідників і в основному пов'язано із різноманіттям швидкості травлення низькоіндексованих поверхонь кристалів. Для анізотропного травлення геометричні властивості кристалічної ґратки відіграють вирішальну роль [139].

Зазвичай досліджуються низькоіндексовані поверхні кристалу орієнтації {111}, {110} та {100}. Кожен набір площин має свою відмінну поведінку в розчині. Однією з причин для визначення різноманітності кристалографічних площин може бути щільність атомів у цих кристалографічних площинах (висока щільність атомів відповідатиме низькій швидкості розчинення) [139].

Експериментальні дані свідчать, що площини {111} розчиняються повільніше, ніж {110} та {100} [121 – 137]. Це пояснюється тим, що площини {111} окислюються набагато швидше, тобто на них майже миттєво утворюються власний оксид, що не відбувається на поверхнях площин {110} та {100}. Таким чином, на поверхні кристалографічної площини {111} міститься пасивуючий шар, що перешкоджає анодному розчиненню кристалу. Швидкість розчинення окисного шару є меншою, ніж швидкість його наростання. Для подолання цього явища в складі травника підвищують концентрацію комлексоутворювача (плавикової кислоти) [139].

Величезна кількість підходів до опису процесів стуктуроутворення під час електрохімічної обробки матеріалів породжує потребу в систематизації цих знань. Тому постає необхідність у встановлення принципів і закономірностей, на яких ґрунтується керування процесом формування пор на поверхні напівпровідників. Наноструктури, сформовані на поверхні напівпровідників демонструють різноманіття форм, розмірів та кількості нанооб'єктів. З одного боку, це розширює межі застосування, з іншого – призводить до труднощів, пов'язаних з розробкою критеріального апарату оцінки показників якості наноструктур. Актуальним є пошук шляхів уніфікації підходів до визначення морфологічних показників поруватих структур, який дозволить стандартизувати вимоги до наноматеріалів. Будь-який критеріальний апарат повинен грунтуватся на функціональному призначенні матеріалу. Говорити про якість наноструктур можливо лише з позицій практичного його застосування в конкретному приладі.

1.4 Застосування напівпровідникових наноструктур для систем накопичення та зберігання енергії

Наноструктуровані напівпровідники розглядаються багатьма вченими як заміна аморфних, полі- та монокристалічних для застосування їх у сонячній енергетиці. Напівпровідники – це матеріали, які за своєю питомою провідністю займають проміжне місце між провідниками і діелектриками. Вони відрізняються від провідників сильною залежністю питомої провідності від концентрації домішок, температури і впливу різних видів випромінювання. Основною властивістю напівпровідників є збільшення електричної провідності з ростом температури [140].

Нормативне забезпечення визначення, призначення та випробування напівпровідників представлено в табл. 1.4.

Таблиця 1.4. – Нормативна база для визначення, призначення та випробування напівпровідників і приладів на їх основі

Номер стандарту	Назва стандарту
ДСТУ IEC 60050-551:2007	Електротехнічний словник термінів. Частина 551. Силова електроніка (IEC 60050-551:1998, IDT)
ДСТУ IEC 60747-1:2009	Прилади напівпровідникові. Частина 1. Загальні положення (IEC 60747-1:2006, IDT)
ДСТУ 3480-96	Прилади напівпровідникові силові. Загальні технічні вимоги (ГОСТ 20859.1-98)
ДСТУ 4194-1-1:2004	Перетворювачі напівпровідникові. Перетворювачі з мережевою комутацією. Частина 1-1. Загальні технічні умови (IEC 60146-1-1:1991, MOD)
ДСТУ 4194-1-2:2004	Перетворювачі напівпровідникові. Перетворювачі з мережевою комутацією. Частина 1-2. Настанови щодо вибирання та застосовування (IEC/TR 60146-1-2:1991, MOD)
ДСТУ 2862-94	Надійність техніки. Методи розрахунку показників надійності. Загальні вимоги
ДСТУ 2847-94	Перетворювачі електроенергії напівпровідникові. Терміни та визначення
ДСТУ IEC 60747-10:2015	Прилади напівпровідникові. Дискретні прилади та інтегральні схеми. Частина 10. Загальні технічні умови на дискретні прилади та інтегральні схеми (IEC 60747-10:1991, IDT)
ДСТУ IEC 60748-1:2015	Прилади напівпровідникові. Інтегральні схеми. Частина 1. Загальні положення (IEC 60748-1:2002, IDT)
ДСТУ IEC 60747-2:20015	Прилади напівпровідникові. Дискретні прилади та інтегральні схеми. Частина 2. Випрямні діоди (IEC 60747-2:2000, IDT)

Найбільш перспективним методом нетрадиційної енергетики вважається фотоелектричний метод перетворення сонячної енергії завдяки наявним перевагам [128, 141, 142]:

– пряме перетворення енергії світлових квантів у електричну;

– різноманіття елементарної бази для виготовлення сонячних елементів;

– можливість створення модульних систем різної потужності;

– можливість використання концентрованого сонячного випромінювання;

– безшумність;

– простота експлуатації;

– екологічність.

Серед недоліків використання енергії сонця найчастіше виділяють такі [226, 227]:

– висока собівартість сонячних панелей;

– вироблення електроенергії тільки протягом світлового дня;

– залежність від кліматичних умов;

– потреба у великих площах для улаштування фотоелектричних станцій;

– проблеми з акумулюванням енергії;

– недосконаліть технології й невеликий ККД тощо.

Саме недосконаліть технології створення фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) та їхній низький ККД є основними стримуючими факторами глобальної заміни традиційної енергетики на відновлювану. Тобто існує потреба в розробці інноваційних технологій, здатних підвищити ККД та інші електрофізичні характеристики сонячних панелей.

У зв’язку з цим актуальними є дослідження, що спрямовані на пошук шляхів удосконалення технологічних процесів виготовлення фотоелектричних перетворювачів. При розробці відповідних технологічних рішень необхідно враховувати особливості матеріалів, які використовуються як сировина для ФЕП.

Основою найпоширеніших комерційних фотоелектричних пристроїв є твердотільні монокристалічні кремнієві сонячні елементи з p-n-переходами [145, 146]. Добре відпрацьована технологія отримання та обробки монокристалічного кремнію дозволяє очікувати утримання ключових позицій для сонячних елементів на його основі в найближчому майбутньому.

Кремній є другим найбільш поширеним елементом у земній корі (35%) після кисню. Це основний матеріал для фотоелектричного перетворення сонячного випромінювання спектру в діапазоні від ультрафіолетової до ближньої інфрачервоної області спектру, проте він може поглинати невелику частину сонячної радіації, тобто перетворювати фотони з енергією забороненої зони кремнію. Теоретична крива для ефективності перетворення матеріалів сонячних елементів у порівнянні з шириною забороненої зони (рис. 1.11) показує, що кремній (1,1 еВ) не знаходиться на максимумі кривої (близько 1,4-1,5 еВ), але відносно близько до нього. Ефективність для ідеальних кремнієвих сонячних батарей може досягати близько 30% (при 300 К).

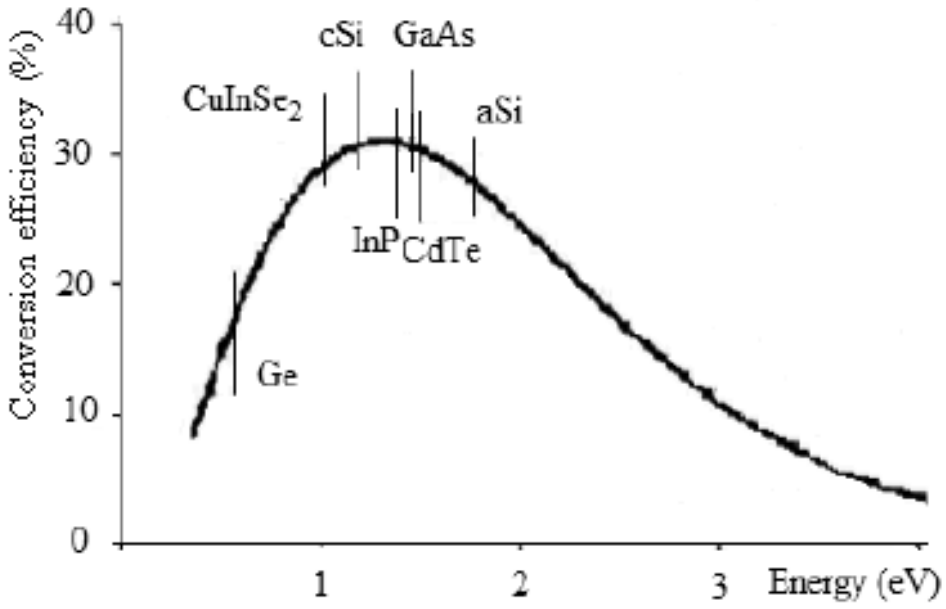


Рисунок 1.11 – Графік ефективності ФЕП у залежності від ширини забороненої зони напівпровідника (при 300 К) [3]

Широкому застосуванню фотоелектричних перетворювачів перешкоджають, у першу чергу, висока вартість технологій одержання монокристалічних плівок кремнію та полікомпонентна технологія

багатошарових напівпровідникових структур. Сонячні елементи на основі mono-Si мають ККД близько (15 – 20)%.

Через високий коефіцієнт заломлення кремнію (n = 3,5) значна частина сонячного випромінювання відбивається від поверхні фотовольтаїчного перетворювача (величина відображення може становити ~ 35%) і, отже, не впливає на процес генерації електронно-діркових пар. Це веде до зменшення ККД таких перетворювачів [147]. Як правило, завдання зниження відображення вирішується нанесенням на поверхню сонячних елементів антивідбиваючих покриттів. Застосування таких покриттів призводить до збільшення коефіцієнта ефективності перетворення, подовження терміну служби й поліпшення електрофізичних і робочих характеристик фотовольтаїчних перетворювачів. Високий показник заломлення кристалічного кремнію в сонячному спектрі (300 – 1100) нм створює великі оптичні втрати, які можуть бути зменшені за допомогою просвітлюючого покриття (ARC) [148]. Хоча високоефективні подвійні й потрійні антивідбиваючі покриття доступні, більшість промислових кристалічних кремнієвих сонячних елементів використовують простий і недорогий одношаровий ARC з відносно поганими антивідбиваючими властивостями [149]. Нормативне забезпечення випробувань ФЕП подано в табл. 1.5.

Таблиця 1.5 – Нормативні документи для випробувань фотоелектричних перетворювачів енергії

Номер стандарту	Назва стандарту
ДСТУ EN 15316-4-3:2017	Енергоефективність будівель. Метод розрахунку енергетичних характеристик та показників ефективності системи. Частина 4-3. Системи теплопостачання, теплові сонячні та фотоелектричні системи, модулі M 3-8-3, M 8-8-3, M 11-8-3 (EN 15316-4-3:2017, IDT)

Продовження таблиці 1.5

Номер стандарту	Назва стандарту
ДСТУ 8328:2015	Геліоенергетика. Модулі фотоелектричні. Загальні технічні вимоги
ДСТУ 8635:2016	Геліоенергетика. Площадки для фотоелектричних станцій. Приєднання станцій до електроенергетичної системи
ДСТУ IEC 60891:2015	Прилади фотогальванічні. Методики корекції по температурі й освітленості результатів вимірювання вольт-амперної характеристики (IEC 60891:2009, IDT)
EN 61215-1:2016	Наземні фотоелектричні (PV) модулі. Кваліфікація дизайну та затвердження типу. Частина 1. Спеціальні вимоги для тестування кристалічного кремнію фотоелектричних (PV) модулів
IEC 61646:2008	Тонкоплівкові фотоелектричні (PV) наземні модулі. Кваліфікація проекту та узгодження типу
IEC 61730-2:2004	Оцінювання безпеки фотоелектричних модулів. Частина 2. Вимоги до випробувань
IEC 61853-1: 2011	Наземні фотоелектричні (PV) модулі. Визначення робочих характеристик та енергетичної номінальної потужності. Частина 1. Вимірювання робочих характеристик залежно від температури та енергетичної освітленості. Номінальна потужність
IEC 60904-1:2006.	Фотоелектричні прилади. Частина 1. Фотоелектричні вольт-амперні характеристики. Методи вимірювання
IEC 60904-2: 2009	Фотоелектричні прилади. Частина 2. Еталонні сонячні елементи. Загальні технічні вимоги
IEC 60904-3:2008	Фотоелектричні прилади. Частина 3. Принципи вимірювання параметрів наземних фотоелектричних сонячних приладів зі стандартними характеристиками спектральної щільності інтенсивності падаючого випромінювання

Продовження таблиці 1.5

Номер стандарту	Назва стандарту
IEC 60904-5:2011	Фотоелектричні прилади. Частина 5. Визначення еквівалентної температури елементів фотоелектричних приладів методом напруги розімкнутого кола
IEC 60904-7:2008	Фотоелектричні прилади. Частина 7. Визначення похибки внаслідок спектральної невідповідності під час вимірювання характеристик фотоелектричного приладу
IEC 60904-9: 2007	Фотоелектричні прилади. Частина 9. Вимоги до робочих характеристик імітаторів сонячного випромінювання
IEC 60904-10: 2009	Фотоелектричні прилади. Частина 10. Методи вимірювання лінійності
IEC 61215:2005	Наземні фотоелектричні модулі (PV) на кристалічному кремені. Конструкція і тип. Методи оцінювання
IEC 60891:2009	Прилади фотогальванічні. Методики коригування за температурою й освітленістю результатів вимірювання вольт-амперної характеристики
EN 62788-1-2:2016	Вимірювальні процедури для матеріалів, використовуваних у фотоелектричних модулях. Частина 1-2. Герметики. Вимірювання об‘ємного питомого опору фотогальванічних герметиків та інших полімерних матеріалів

Для опису фотоелектричних перетворювачів застосовується набір параметрів і характеристик, що дозволяє порівнювати між собою фотоелектричні перетворювачі різного типу (табл. 1.6). Згідно з еквівалентної схемою ФЕП кількісними характеристиками фотоелектричних процесів є світлові діодні характеристики, які розраховуються на одиницю площі ФЕП [155]:

- величина фотоструму;
- величина діодного струму насичення;
- коефіцієнт ідеальності діоду;
- послідовний електроопір;

– шунтуючий електроопір.

Таблиця 1.6 – Основні параметри та характеристики фотоелектричних перетворювачів [150 – 155]

Параметр / характеристика	Визначення
Параметри ФЕП	
Світлова вольт-амперна характеристика	$I = I_{ph} - I_0\left(\exp\left(\frac{U + IR_s}{m}\right) - 1\right) - \frac{U + IR_s}{R_p}$, де $m = AkT/e$, I – величина струму, що протікає через навантаження, U – падіння напруження на навантаженні, I_{ph} – величина фототоку, що генерується, I_0 – величина струму насичення діоду, A – коефіцієнт ідеальності діоду, k – постійна Больцмана, T – термодинамічна температура, R_s – послідовний опір, R_p – шунтуючий опір
Спектральна характеристика (інтегральна та спектральна чутливості)	Інтегральна чутливість: $\gamma = \frac{I_{ph}}{\Phi}$, Спектральна чутливість: $\gamma_\lambda = \frac{I_{ph}}{\Phi_\lambda}$ де I_{ph} – величина фотоструму, Φ – потік енергії немонохроматичного електромагнітного випромінювання, Φ_λ – величина падаючого на фотоелемент потоку світлової енергії у вузькому інтервалі довжин хвиль від λ до $\lambda + d\lambda$
Характеристики ФЕП	
Величина струму короткого замикання	I_{sc} – це максимальний струм (коли зовнішнє навантаження дорівнює нулю), який може генерувати елемент
Напруга холостого ходу	U_{oc} – це максимальне навантаження, яке виникає на розімкнених клемах ФЕП під час його опромінювання

Продовження таблиці 1.6

Параметр / характеристика	Визначення
Характеристики ФЕП	
Фактор заповнення навантажувальної світлової вольт-амперної характеристики	$FF = \frac{I_m \cdot U_m}{P}$, де I_m та U_m – величина струму та напруги, які відповідають точці максимальної потужності ФЕП
Коефіцієнт корисної дії	$\eta = \frac{P_m}{P} = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot U_{oc}}{P}$, де де P – потужність сонячного випромінювання, що надходить на поверхню ФЕП (для ФЕП з S = 10×10 см^2 P = 100 мВт/см^2 при АМ1,5), P_m – максимальна вихідна потужність ФЕП, FF – фактор заповнення світлової ВАХ, I_{sc} – струм короткого замикання, U_{oc} – напруга холостого ходу.

Фактична ефективність ФЕП може істотно відрізнятися від теоретичної. Основні характеристики промислових сонячних елементів, виміряних при прямому опромінені наведені в табл. 1.7.

Таблиця 1.7 – Основні характеристики промислових сонячних елементів [155]

Тип сонячного елемента	η, %	Площа поверхні, см^2	U_{oc}, *В*	I_{sc}, *мА/см^2*	FF, %	Розробник
Кремнієві						
Кристалічні	24,4±0,5	4,00	0,706	42,7	82,8	UNSW
Полікристалічні	20,4±0,5	1,002	0,664	38,0	80,9	FhG-ISE
Тонкоплівкові	20,1±0,4	242,6	0,682	38,14	77,4	Solexel
Аморфні	10,1±0,3	1,036	0,886	16,75	67	Oerlikon
ФЕП на основі напівпровідників А3В5						
Арсенід галію	18,4±0,5	0,9927	1,122	29,68	86,5	Alta devices
Фосфід індію	22,1±0,7	4,02	0,878	29,5	85,4	Spire
Халькогенідні тонкоплівкові						
Телурид кадмію	18,3±0,5	1,005	0,857	26,95	77,0	GE GR

Продовження таблиці 1.7

Тип сонячного елемента	η, %	Площа поверхні, $см^2$	U_{oc}, $В$	I_{sc}, $мА/см^2$	FF, %	Розробник
Фотохімічні						
Сенсибілізовані барвником	11,9±0,4	1,005	0,744	22,47	71,2	Sharp
Органічні	10,7±0,3	1,013	0,872	17,75	68,9	Mitsubi-si Chem
Багатоперехідні						
InGaP/GaAs/InGaAs	37,7±1,2	1.047	3,014	14.57	86	Sharp
a-Si/nc-Si	12,3±0,3	0.962	1,365	12.93	69,4	Kaneka

Основним фактором, який впливає на ефективність ФЕП, можна назвати витрати енергії або неефективне розсіяння енергії в об’єм приладової структури у вигляді тепла (рис. 1.12) [152 – 155].

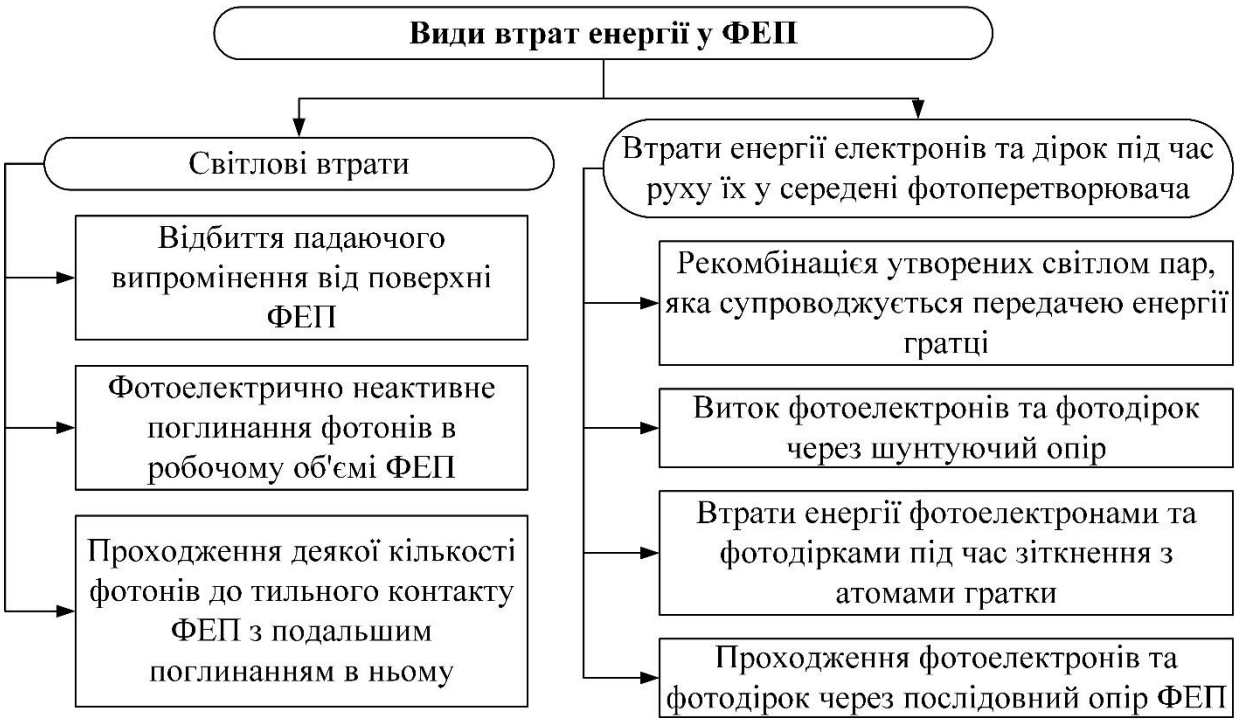


Рисунок 1.12 – Основні види втрат енергії в фотоелектричних перетворювачах

Серед основних напрямків подолання проблеми недосконалості фотоелектричних перетворювачів енергії можуть бути виділені такі [149 – 152]:

– удосконалення технологічного процесу підготовки елементарної бази;

– використання антивідбиваючих покриттів для ФЕП;

– пошук нових матеріалів для сонячних панелей.

Зусилля у пошуку нових матеріалів для ФЕП спрямовуються в бік застосування наноструктурованих напівпровідників на основі монокристалічних.

Перше спостереження видимої фотолюмінесценції при кімнатній температурі в наноструктурованому поруватому кремнії відкрило можливості широкого спектру фотонних і біологічних застосувань у зв'язку зі зміною показника заломлення, більшим відношенням поверхня/обсяг і біосумісність поруватого кремнію [147]. Зокрема, у роботі [148] запропоновано фотоелектричний перетворювач, що має двосторонню чутливість та виготовляється на базових кристалах як *p*- так і *n*-типу. Зменшення швидкості поверхневої рекомбінації в таких ФЕП забезпечується при реалізації методики характерної для ФЕП з PERL-структурою. Ефективне поглинання сонячного випромінювання забезпечено шляхом використанням хаотичної текстури типу прямих пірамід без подальшої фотолітографії. Коефіцієнт відбиття від фронтальної поверхні ФЕП з DSBC–структурою становить (5 – 8)%. Такі ФЕП у режимі опромінення АМ1,5 мають такі вихідні параметри *Uxx* – (704 – 706) мВ, $J_{кз}$ – 42,2 мА/см^2, *FF* – (0,82 – 0,83). Також їхні технологічні аспекти дозволили досягти наступних значень вихідних параметрів: U_{xx} – (663 – 665) мВ, $J_{кз}$ – (32,6 – 36,6) мА/см^2, *FF* – (0,76 – 0,78) η – (16,8 – 18,6)% [148].

Використання поруватого кремнію для сонячних панелей досліджено авторами роботи [156]. У роботі доведено, що збільшення ефективності

перетворення до (25 – 30)% досягається для por-Si сонячних батарей у порівнянні з комірками без поруватого шару.

Сонячні батареї (СБ) широко використовуються на космічних апаратах як первинне джерело електричної енергії [157]. Збільшення енергоспоживання й ресурсу космічних апаратів пред'являє до сонячних батарей жорсткі вимоги на стійкість їх до дії середовища на орбіті [158]. Вплив на СБ комплексу чинників середовища біля супутника виражається у [159 – 161]:

– деградаційних процесах у матеріалах і елементах конструкцій фотоелектричних перетворювачів;

– погіршенні їхніх експлуатаційних характеристик;

– скороченні ресурсу;

– втрати електричної потужності;

– зменшення терміну активного існування космічних апаратів.

Основними складовими космічного середовища, які впливають на сонячні батареї в іоносфері й магнітосфері Землі, є потоки газу, плазми й електромагнітного випромінювання. Джерелом радіаційного впливу на СБ може бути сонячне космічне випромінювання, що виникає в результаті спалахів на сонці. Це явище супроводжується викидом великої кількості протонів.

Для подолання цих проблем необхідним є пошук нових матеріалів, що здатні забезпечити високу ефективність сонячних модулів та протистояти впливу агресивного космічного середовища.

Традиційні кремнієві ФЕП показують невисоку ефективність при використанні їх у космічній енергетиці. Дослідниками було запропоновано використовувати сонячні елементи на основі інших напівпровідників, зокрема арсеніду галію [161]. Такі конструкції мають більшу радіаційну стійкість у порівнянні з кремнієм. Це значно подовжує час життя сонячних елементів на земній орбіті.

Останнім часом для космічних сонячних батарей розглядається фосфід індію. Його вартість набагато перевищує вартість кремнію й арсеніду галію.

Однак цей матеріал вважається найбільш радіаційно стійким серед напівпровідників групи *A3B5*. Звісно, застосування напівпровідникових сполук *A3B5* у сонячній енергетиці істотно обмежується високою собівартістю. На основі цього класу матеріалів формують як одноперехідні, так і багатоперехідні сонячні елементи. Для компенсації підвищеної собівартості прагнуть максимально збільшити коефіцієнт корисної дії. Це стає можливим завдяки наноструктуруванню поверхні напівпровідника.

Результати аналізу дозволяють зробити висновок, що єдиної думки щодо можливості підвищення ефективності фотоелектричного перетворення енергії не існує. Вочевидь, вибір найбільш прийнятного технічного рішення повинен базуватися на експериментальних і теоретичних дослідженнях структури та властивостей наноструктурованих матеріалів.

Основною проблемою застосування фотоелектричних перетворювачів енергії є залежність від часу доби та погодних умов, що зумовлює або надлишок енергії, або її нестачу. Подолання цього протиріччя вбачається в розробці інноваційних технологій накопичення та зберігання енергії в екологічно прийнятний спосіб. Серед пріоритетних технологій накопичення енергії слід виділити електрохімічні накопичувачі – суперконденсатори (СК) та літієві джерела струму (ЛДС) [162]. Перед ЛДС суперконденсатори володіють рядом переваг, найбільш істотною з яких є відсутність електрохімічних реакцій, швидкість проходження яких обмежує величину потужності.

Найбільш поширеним електродним матеріалом суперконденсаторів залишається активоване вугілля, яке характеризується розвиненою поруватою поверхнею, доброю поляризацією, доступністю й дешевизною виробництва [163]. Однак існує ряд факторів, які обмежують його широке застосування. Серед них внутрішній опір суперконденсатора, що залежить від провідності електроліту й електродів [164]. Електропровідність поруватого вуглецевого матеріалу зменшується зі збільшенням поруватої структури внаслідок розривів провідних шляхів і заростання контактного опору між частинками

[165]. Велика питома площа поверхні також обмежує просторову ємність, яка негативно впливає на потужність суперконденсатора. Вуглецевий матеріал характеризується високою активністю поверхні, яка пов'язана з наявністю різного роду функціональних груп. Адсорбовані на поверхні вугілля функціональні групи можуть взаємодіяти з електролітом. Цей ефект призводить до розкладання електродів і скорочення циклів роботи суперконденсатора.

Тобто, такі матеріали, як графенові та вуглецеві нанотрубки, слугують платформами для чудових характеристик конкретних пристроїв завдяки властивості електрохімічної стабільності, але мають обмеження площі поверхні поруватих шаблонів [166]. У таких пристроях об'ємна продуктивність часто не береться до уваги через неоднорідність товщини зразка, незважаючи на промислову значимість характеристик об’ємного зберігання при оцінці продуктивності транспортних застосувань. Цей фактор зумовлює необхідність пошуку матеріалів з контрольованою поруватою структурою.

Структурна перевага контрольованих поруватих матеріалів, таких як поруваті напівпровідники, підкреслюється тим фактом, що процес електрохімічного травлення або процес виготовлення, який формує структуру активної речовини, зумовлює об'ємні властивості та дозволяє легко оцінювати й контролювати цей показник [167].

Насправді існує безліч типів поруватих матеріалів, таких як металоорганічні каркаси, мезо- та макропоруваті матеріал, селективно витравлені поруваті напівпровідники [168]. Тонкий контроль над площею поверхні, поруватістю і морфологією пор досягається завдяки використанню керованих технологій.

Таким чином, основним завданням постає вдосконалення шляхів структурного контролю поруватих матеріалів з поруватістю, яку складно досягти у звичайних вуглецевих наноматеріалах, і модифікувати стабільність поверхні цих матеріалів для використання їх у якості шаблонів, життєздатних

для зберігання електрохімічної енергії.

Технічна реалізація суперконденсатора являє собою два послідовно з'єднаних елементарних конденсатора (рис. 1.13).

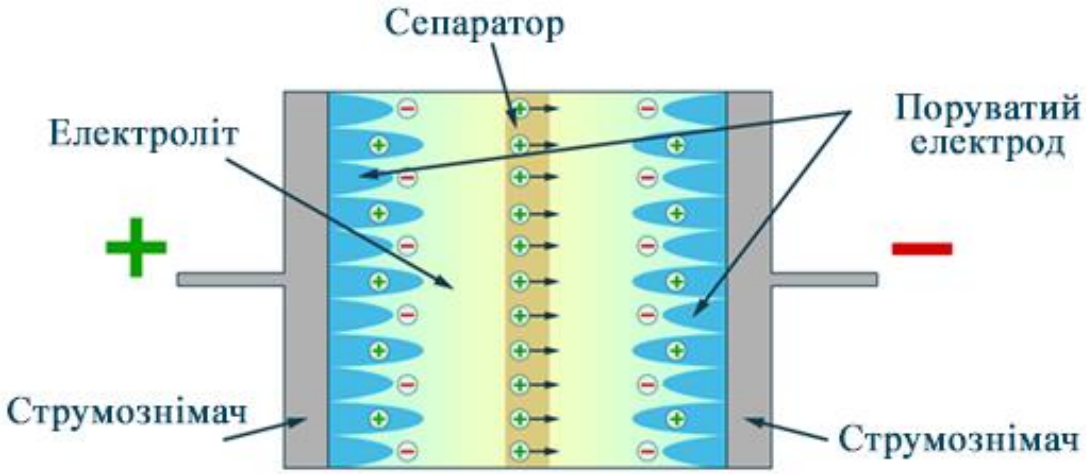


Рисунок 1.13 – Принципова схема суперконденсатора

З'єднання відбувається по електричним верствам у електроліті. Заряд знімається з електронних оболонок у поруватому матеріалі, який служить електродом. Послідовне з'єднання суперконденсаторів реалізується шляхом використання загального електроліту, розділеного сепаратором.

Суперконденсатори можуть зберігати більше енергії, ніж звичайні батареї та конденсатори, створюючи подвійний шар зарядів, розділених між двома пластинами з поруватих матеріалів. Пластини створюють між собою подвійний шар полярного електроліту. Нормативне забезпечення визначення, призначення та випробування різних типів конденсаторів представлено в табл. 1.8.

У порівнянні з літій-іонними батареями і традиційними конденсаторами суперконденсатори мають багато переваг, однак є й ряд недоліків (рис. 1.14) [165 – 168]. У роботі [169] для підвищення густини енергії та потужності для електрохімічних конденсаторів пропонується використання псевдоємнісних матеріалів на високоорганізованих вуглецевих нанотрубках великої питомої площі поверхні (рис. 1.15).

Таблиця 1.8 – Нормативні документи для випробувань електрохімічних конденсаторів

Номер стандарту	Назва стандарту
ГОСТ 2.728-74	Позначення умови графічні в схемах. Резистори, конденсатори
ГОСТ 28885-90	Конденсатори. Методи вимірювань і випробувань
ДСТУ EN 60831-2:2016	Конденсатори шунтувальні силові самовідновні для систем змінного струму на номінальну напругу до 1000 В включно. Частина 2. Випробування на старіння, самовідновлення та руйнування (EN 60831-2:2014, IDT)
ДСТУ IEC 60063:2015	Резистори та конденсатори. Ряди преференційних чисел (IEC 60063:2015, IDT)
ДСТУ EN 61921:2015	Конденсатори силові. Низьковольтні батареї конденсаторів для коригування коефіцієнта потужності (EN 61921:2003, IDT)
ДСТУ EN 60143-2:2016	Конденсатори послідовного з'єднання для силових систем. Частина 2. Захисне устаткування для послідовного з'єднання конденсаторних батарей (EN 60143-2:1994, IDT)
ДСТУ EN 61071:2016	Конденсатори для силової електроніки (EN 61071:2007, IDT)
ДСТУ HD 597 S1:2015	Конденсатори та ємнісні подільники напруги (HD 597 S1:1992, IDT). З поправкою № 1
ДСТУ EN 62271-109:2016	Пристрої контрольні розподільчі високовольтні. Частина 109. Обвідні вимикачі з послідовним конденсатором змінного струму (EN 62271-109:2009, IDT)
ДСТУ IEC 61881:2005	Електроустаткування залізниць. Устаткування рухомого складу. Конденсатори для силової електроніки (IEC 61881:1999, IDT)
ДСТУ IEC 60143-3:2005	Конденсатори послідовно з`єднані для енергосистем. Частина 3. Внутрішні плавкі запобіжники (IEC 60143-3:1998, IDT)
ДСТУ EN 61071:2016	Конденсатори для силової електроніки (EN 61071:2007, IDT)
ДСТУ HD 597 S1:2015	Конденсатори та ємнісні подільники напруги (HD 597 S1:1992, IDT). З поправкою № 1
ДСТУ EN 62271-109:2016	Пристрої контрольні розподільчі високовольтні. Частина 109. Обвідні вимикачі з послідовним конденсатором змінного струму (EN 62271-109:2009, IDT)



Рисунок 1.14 – Переваги й недоліки суперконденсаторів

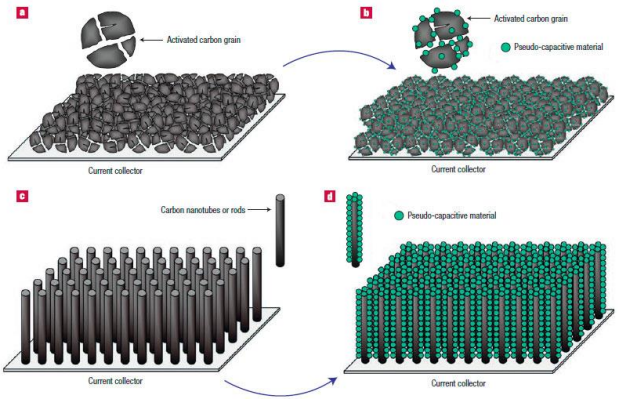


Рисунок 1.15 – Схема нанесення наноструктурованих псевдоємнісних матеріалів на поверхню вуглецевих нанотрубок для покращення основних показників електрохімічних конденсаторів [169]

Таким чином, наноструктуровані напівпровідникі володіють незвичайними властивостями в порівнянні з відомими матеріалами, що дозволяє розглядати їх як перспективні матеріали для сонячних елементів та суперконденсаторів. Однак встановлення механізмів та підходів до управління якістю наноструктур потребує дослідження. Оцінювання вже готового наноматеріалу необхідно проводити за певним критеріальним апаратом, який визначається функціональним призначенням матеріалу.

Аналіз існуючих підходів до управління якістю виявив основні проблеми низької конкурентоспроможності промислової нанотехнологічної продукції:

– відсутність системного підходу до вибору показників якості нанопродукції;

– виникнення ризику недостатності необхідних ринку характеристик продукції.

Отже, основна проблема конкурентоспроможності нанопродукції є відсутність аналітичного інструменту, що формує необхідні властивості до наноматеріалів з урахуванням інтересів замовників.

1.5 Узагальнення та обґрунтування проблеми досліджень

Структурно-логічна схема дисертаційного дослідження наведена на рис. 1.16.

На основі аналізу сучасних методів та засобів для синтезу і встановлення характеристик наноматеріалів з метою вдосконалення контролю якості нанотехнологічної продукції можна сформулювати такі узагальнення та обґрунтування:

1. Проблема розроблення нормативно-правового забезпечення щодо контролю якості наноматеріалів є важливою для впровадження нанотехнологій у енергетичну галузь. Нормативні та методичні основи оцінювання якісних показників наноструктур потребують подальшого розвитку, оскільки відсутній єдиний критерій, за яким можна оцінювати якість НС, і визначення якого дозволить здійснити порівняння однотипних НС, синтезованих на поверхні напівпровідників.

2. Для встановлення номенклатури показників якості наноструктур необхідно розробити узагальнену модель синтезу НС із заданим рівнем якості на поверхні напівпровідників.

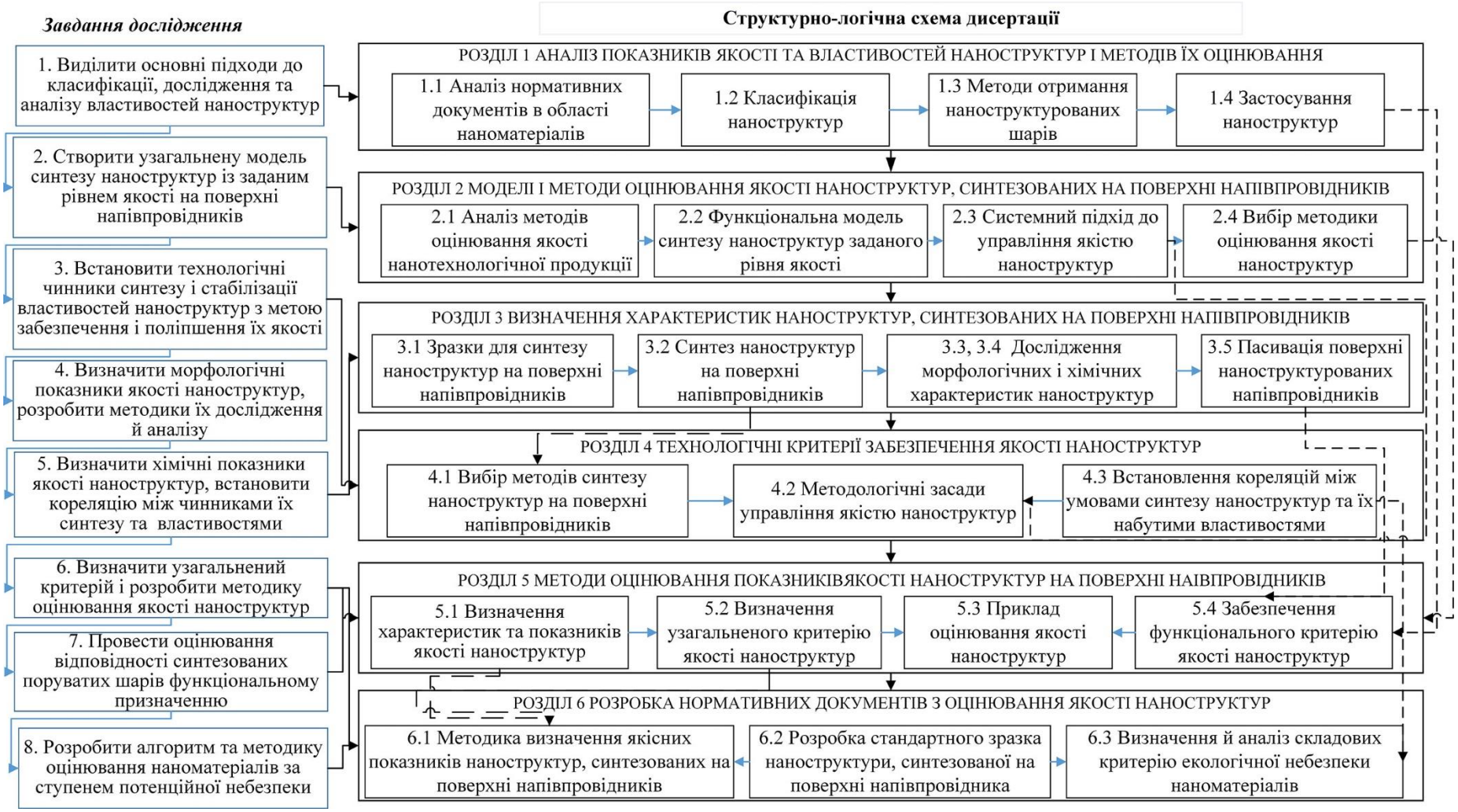


Рис. 1.16 – Структурно-логічна схема дисертаційного дослідження

3. Різноманітність нанооб’єктів, що формуються на поверхні напівпровідників і відсутність єдиного механізму самоорганізації росту нанооб’єктів потребує встановлення критеріїв їхньої якості. Встановлення впливу технологічних чинників синтезу на характеристики наноструктур дозволить вибрати оптимальну технологію синтезу, що сприятиме скороченню ланок технологічних процесів і виготовлення якісних наноструктур.

4. Для продовження термінів придатності наноструктур під час використання їх у приладах необхідно визначити шляхі поліпшення їхньої якості та стабілізації властивостей.

5. Необхідно визначити морфологічні показники якості наноструктур, сформованих на поверхні напівпровідників, а також розробити методики їх дослідження й аналізу з метою виділення уніфікації вимог до нанотехнологічної продукції, що практично дасть можливість кількісної оцінки результатів визначення якісних показників.

6. Виникає потеба визначення хімічних показників якості наноструктур. Встановлення кореляцій між технологічними чинниками синтезу поруватого простору на поверхні напівпровідників та набутими хімічними і морфологічними властивостями дасть змогу створити стандартні зразки, що можуть використовуватися у якості еталонних.

7. Потреба в розробці узагальненого критерію якості наноструктур зумовлена необхідністю уніфікації вимог до нанотехнологічної продукції. Розробка методики оцінювання якості наноструктур, синтезованих на поверхні напівпровідників дозволить здійснювати порівняння однотипних зразків наноструктур та відповідність їх еталонним.

8. Відсутність методик оцінювання рівня потенційної небезпеки наноматеріалів зумовлює необхідність розробки алгоритмів, за якими можна буде проводити оцінювання небезпеки наноматеріалу протягом всього життєвого циклу й дозволить розробити рекомендації щодо їхнього безпечного синтезу, використання та утилізації.

9. Оцінювання відповідності синтезованих поруватих шарів функціональному призначенню необхідно для їх практичного застосування в якості матеріалу фотоелектричних перетворювачів енергії та суперконденсаторів.

Основні аспекти актуальності роботи й результати здійсненого аналізу з відображеними узагальненнями розділу опубліковані у працях [70, 71, 103, 104, 106, 109, 119, 128] автора.

РОЗДІЛ 2
МОДЕЛІ ТА МЕТОДИ ОЦІНЮВАННЯ ЯКОСТІ НАНОСТРУКТУР, СИНТЕЗОВАНИХ НА ПОВЕРХНІ НАПІВПРОВІДНИКІВ

2.1 Аналіз методів оцінювання якості нанотехнологічної продукції

Стандарти, що розробляються Міжнародною організацією по стандартам не обмежуються різними системами заходів для покращення якості, вони також визначають правила документування процесів і вказують, які процеси найбільш важливі для забезпечення необхідного рівня якості [167, 168]. Однак існують практики, які дають можливість зробити в технологіях покращення якості наступний після сертифікату ISO9001 крок.

Зокрема, TQM (Total Quality Management) – це підхід до управління організацією, націлений на якість. Термін Total Quality Management запропонований для опису методології, відповідно до якої критерії якості стають основним фактором для керівництва при проектуванні, плануванні та модернізації технологій [169 – 171]. Методологія TQM визначає якість продукції та послуг як інтегруючу категорію. Згідно з нею якість визначається набором категорій [172] (рис. 2.1.).

Найбільш поширеними загальними інструментами забезпечення якості є різні методи статистичного контролю процесу (Statistic Process Control - SPC), які використовуються групами сприяння якості для вирішення різних завдань і безперервного підвищення якості [173, 174].

Загальне управління якістю базується на принципах, розуміння й реалізація на практиці яких дозволяє досягати бажаного рівня якості «з першого разу» (рис. 2.2) [175 – 177].

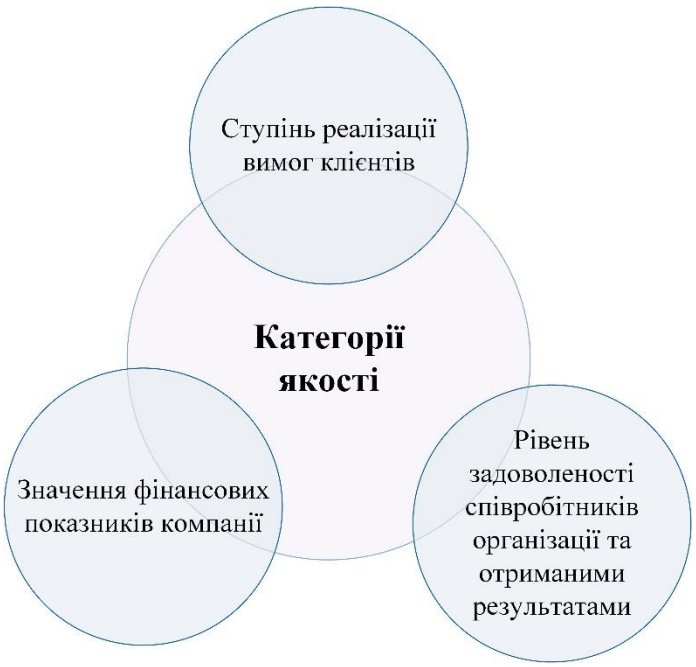


Рисунок 2.1 – Категорії якості продукції згідно з TQM

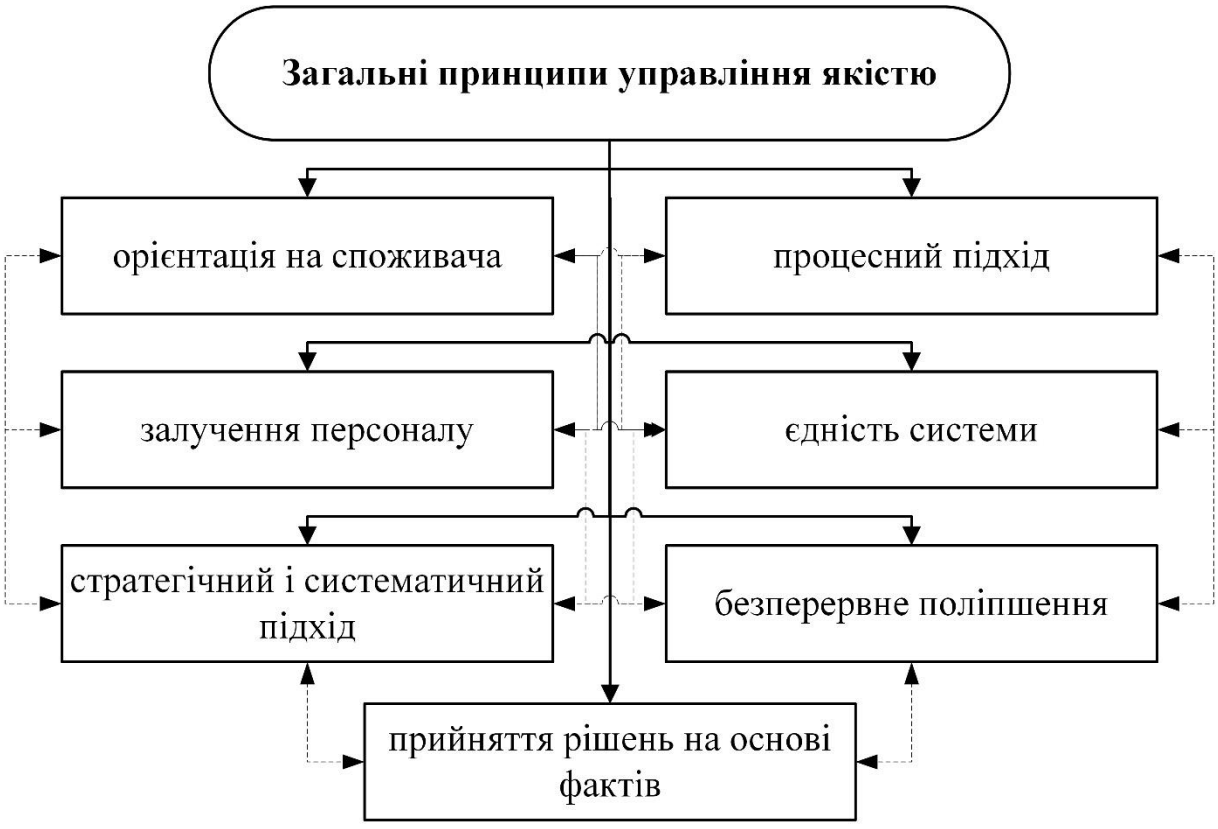


Рисунок 2.2 – Принципи управління якістю продукції

У дещо зміненому вигляді ці елементи увійшли до складу принципів системи менеджменту якості, представлених у стандартах ISO серії 9000.

Єдиним для всіх підходів є те, що контроль якості необхідно здійснювати шляхом порівняння запланованого показника якості з дійсним його значенням [176]. Власне контроль якості полягає в тому, щоб, перевіряючи показники якості, виявити їх відхилення від запланованих значень [177]. У разі виявлення відхилення необхідно знайти причину його появи, і після коригування процесу, знову перевірити відповідність скоригованих показників якості їхнім запланованим значенням [178]. Саме по такому безперервному циклу здійснюється управління, забезпечення необхідної якості та подальше його поліпшення.

Науковою основою сучасного технічного контролю є математично-статистичні методи. Управління якістю продукції може забезпечуватися двома методами [179, 180]:

– за допомогою розбраковки виробів;

– шляхом підвищення технологічної точності.

Стратегія щодо підвищення рівня якості та його вдосконалення повинна бути реалізована на всіх етапах життєвого циклу продукту. Існує необхідність відстеження рівня якості продукції на початкових етапах виробничого процесу, а не підсумкового й єдиного контролю якості вже готового продукту на виході. Тобто необхідним є відстеження рівня не тільки готового продукту, але й контроль якості сировини, виробничого процесу, застосовуваних технологій. Підвищення рівня якості продукції залежить від задоволення потреб замовників. Відповідність рівня якості продукції потребам споживачів обчислюється за допомогою експертних вимірювань або документальних даних [181]. Серед існуючих методів визначення показників якості (ПЯ) немає відповідного по відношенню до якості нанопродукції в ринковому середовищі, так як існуючі підходи визначення показників якості не враховують наукоємність нанотехнологій.

У даний час існує велика кількість підходів та технологій, що сприяють підвищенню рівня якості та конкурентоспроможності підприємств (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Підходи та технології, які спримовано на підвищення рівня якості продукції

Підхід / технологія	Опис	Джерело
Підходи		
Системи контролю (СК)	Порівняння запланованих показників з фактичними, і відповідно аналіз отриманих відхилень при їх наявності. Завданням СК є розробка плану і, згідно нього, досягнення цілі. Метою СК є інформаційна підтримка управлінських рішень для підвищення якості. Якість управлінського рішення – це безліч рішень здатних задовольнити вимоги споживачів.	[167]
Сбалансована система показників (BSC – balanced scorecard)	Методологія, яка заснована на перекладі стратегій у конкретні цілі розвитку підприємства. BSC грунтується на таких основних напрямках, як клієнти, фінанси, внутрішні процеси та навчання. За даним напрямком з'являється можливість ефективної оцінки діяльності підприємства. При досягненні розроблених цілей необхідним є надання результатів у вигляді кількісних показників	[168]
Система менеджменту якості (СМЯ)	У СМЯ з метою підвищення якості застосовують оцінку задоволеності споживачів, яка є обов'язковою за вимогами стандартів. Вихідними даними при аналізі є дані, отримані через лінію «Зворотній зв'язок зі споживачами», при аналізі в основному використовуються індекс задоволеності споживачів і кваліметричні способи оцінки якості	[169]
Технології		
Структурування функції якості(QFD – Quality Function Deployment)	Технологія, яка ще на етапі проектування виробів дозволяє перевести виявлені потреби споживачів у технічні вимоги до продукції. Дана технологія застосовується тільки для визначення підвищення якості продукції	[170, 171]

Продовження таблиці 2.1

Підхід / технологія	Опис	Джерело
Технології		
FMEA-аналіз (Failure Mode and Effects Analysis, аналіз видів и наслідків відмов	Аналіз імовірності виникнення дефектів і можливий вплив їх на споживача. Метою даного аналізу є зменшення кількості ризиків від можливих дефектів при розробці продукту	[172]
Функціонально-вартісний аналіз	Оцінка витрат, яка проводиться вже для розроблених продуктів для зменшення кількості витрат і, відповідно, зниження собівартості продукту	[173]
GAP-аналіз (метод аналізу первинної інформації)	Застосовується для виявлення відхилень у процесах, що виникли при існуванні дефектів. Сприяє поліпшенню існуючих процесів, а так само може застосовуватися при аналізі розроблюваних	[174]

Дані управлінські технології, як і стандарти серії спрямовані на підвищення результативності роботи СМЯ.

Теоретичною базою для оцінки якості будь-якого продукту чи процесу є кваліметрія, у межах якої розвиваються статистичні, аналітичні, експертні методики оцінки відповідності бажаному рівню [181]. Контроль якості відбувається шляхом порівняння запланованого показника із дійсним його значенням [182]. Відхилення від запланованих показників відбувається, як правило, у біг гірших значень. Необхідно також враховувати, що сама по собі якість є динамічним об’єктом, який вимагає постійного контролю [174].

Існує безліч статистичних методів контролю якості. У цьому сенсі завжди постає питання – якому методу слід віддати перевагу. Деякі спеціалісти пропонують користуватися наступним принципом: важливість статистичного методу дорівнює його математичному потенціалу, множеному на імовірність його застосування [178 – 182]. Тобто при оцінці якості виробу необхідно обирати такі методи, які дають достовірну інформацію, однак є простими та зрозумілими (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Методи контролю якості продукції

Назва, джерело	Опис	Мета, застосуванняя
Метод контрольних карт, [183, 184]	Графік, на який послідовно в порядку відбору вибірок наносять значення статистичного показника, який обчислюється за вибірковими даними.	Дозволяють використовувати поточні дані процесу, щоб встановити статистично нормальні робочі кордони в яких повинні перебувати параметри процесу. При оцінювані якості наноструктур для встановлення залежностей характеристик від технологічних умов синтезу.
Контрольні листки реєстрації даних, [185, 186]	Інструмент для збору даних та їхнього автоматичного упорядкування для полегшення подальшого використання зібраної інформації.	Мета збору даних у процесі контролю якості наноструктур полягає в контролі та регулюванні процесу синтезу; аналізі відхилень від встановлених характеристик; контролі нанотехнологічної продукції.
Причинно-наслідкова діаграма Ісікави, [187 – 189]	Інструмент, який дозволяє виявити найбільш істотні фактори, що впливають на кінцевий результат.	Використовується для систематичного і повного визначення причин виникнення проблеми; для аналізу й структурування процесів; при необхідності візуалізації та оцінювання співвідношення причинно-наслідкових зв'язків.
Аналіз Парето, [190 – 192]	Інструмент, що дозволяє об'єктивно представити й виявити фактори, які впливають на досліджувану проблему.	Застосовується як для виявлення проблем, так і для аналізу причин, що викликають ці проблеми.
Гістограма розподілу показників якості, [193 – 195]	Інструмент, що дозволяє візуально оцінити розподіл статистичних даних, згрупованих за частотою попадання даних в певний інтервал.	Застосовується при оцінці процесу за допомогою вибіркових даних, коли потрібно з’ясувати ймовірність перетину розподілу генеральної сукупності, меж полів допуску і появи у зв’язку з цим невідповідності вимогам споживача.
Діаграма розкиду, [196 – 200]	Інструмент, що дозволяє визначити вид і тісноту зв'язку двох параметрів процесу.	Для з’ясування залежності між показниками якості та основними факторами виробництва.

Представлені вище підходи до управління якістю застосовані для широкого кола процесів та продукції. Кожен з них має переваги в певних випадках. Дуже часто застосовують комбінації підходів та технологій. Надалі для визначення механізмів управління та контролю якості нанотехнологічної продукції будемо користуватися розглянутими технологіями, які лежать в основі системного підходу управління якістю продукції.

2.2 Функціональна модель процесу синтезу наноструктур заданого рівня якості

Якість продукції визначається як ступінь характеристик продукту, що задовільняє висунуті до нього вимоги [168]. Рівень якості розуміється як категорія чи розряд, надані різним вимогам щодо якості продукції, які мають те саме функціональне застосування [175]. Тому заданий рівень якості доцільно визначити як відповідність оцінюваних показників якості встановленим (еталонним) значенням. Забезпечення якості є складовою загальної системи управління якістю продукції. Тому заданий рівень якості продукції є наслідком діяльності всієї системи управління якістю. Регульовані властивості визначимо як набуті показники продукції, заданого рівня якості, яких можливо досягти при застосуванні системи управління якістю.

Тож, для отримання якісних наноструктур із заданими регульованими властивостями необхідним є створення системи забезпечення якості наноструктур через управління процесом синтезу наноструктур. Синтез наноструктур будемо розглядати як процес здійснення діяльності, що реалізується в певному часовому проміжку та в певній послідовності відповідно до заданих стадій та етапів. Тобто тут і далі будемо вважати, що «управління якістю» та «забезпечення якості» є синонімами, так як забезпечити якість наноструктур можливо тільки через управління цього процесу.

Критерії якості визначаються декомпозицією системи критеріїв якості кожного структурного рівня з урахуванням його призначення. Керуючі технологічні чинники встановлюються на підставі аналізу результатів декомпозиції властивостей на кожному структурному рівні [3]. Залежності впливу керуючих технологічних чнників на властивості матеріалу відображають у вигляді експериментально-статистичних моделей, сукупність яких є спільною моделлю забезпечення якості синтезованих наноструктур.

Якість наноматеріалів, а саме якість підготовки наноструктурованої поверхні до подальшого використання споживачем, тісно пов'язано з якістю технологічних процесів. До таких процесів належать [201, 202]:

– процес оцінювання якості вихідної напівпровідникової пластини;

– процес синтезу наноструктур заданого рівня якості;

– поточне оцінювання процесу синтезу наноструктур;

– процес остаточного оцінювання якості наноструктур, що виражається у вихідному контролі;

– процес коригування дій та поліпшення показників якості вже сформованих наноструктур.

Необхідний і достатній набір показників якості наноструктур і додавання нових властивостей повинен складатися з таких показників якості, які впливають на результативність, тобто досягнення бажаного результату. У цьому сенсі взаємопов'язані процеси доречно представляти як компоненти системи. Кожна зі складових системи управління якістю наноструктур є складною підсистемою, що характеризується задачами, функціями й засобами реалізації. Тобто необхідним є [203 – 208]:

– опис структури процесів реалізації;

– визначення функцій системи;

– встановлення властивостей системи.

За методологічну основу доречно прйняти методологію IDEF0 (ICAM Definition), що розуміється як топологія опису системи в цілому як безлічі взаємозалежних дій або функцій [209]. Графічний стандарт IDEF0 є частиною

методології SADT (метод структурного аналізу й проектування) [210]. Основною метою цієї методології є побудова функціональної схеми досліджуваної системи, яка описує всі необхідні процеси з точністю, достатньою для однозначного моделювання діяльності системи [211]. В IDEF0 моделлю називається опис мережі процесів. При цьому реалізовуються три базові принципи моделювання процесів (табл. 2.2) [211, 212].

Таблиця 2.2 – Базові принципи моделювання процесів у IDEF0

Принцип	Опис принципу
Принцип функціональної декомпозиції	Являє собою спосіб моделювання типової ситуації, коли будь-яка дія, операція, функція можуть бути розбиті (декомпозовані) на більш прості дії, операції, функції. Іншими словами, складна функція може бути представлена у вигляді сукупності елементарних функцій.
Принцип обмеження складності	Суть принципу полягає в тому, що кількість блоків на діаграмі має бути не менше двох і не більше шести.
Принцип контекстної діаграми	Моделювання ділового процесу починається з побудови контекстної діаграми. На цій діаграмі відображається тільки один блок – головна функція, що моделюється.

На першому етапі побудови функціональної моделі за допомогою IDEF0 необхідно визначити функцію, що є процесом. Визначення цього процесу здійснюється через формування мети. Мета, у свою чергу, відображає причину створення моделі процесу і визначає її призначення [211]. Загальною метою моделей у рамках методології IDEF0 є аналіз відповідності отриманої моделі встановленим вимогам [212]. Для того, щоб виявити процеси, необхідно визначити [213]:

– параметри наноструктури;

– функціональне призначення нанопродукції;

– об’єкти перетворення (напівпровідникові пластини).

Спираючись на цю інформацію, можна виокремити головну функцію (процес) – «Синтезувати наноструктури заданого рівня якості» (рис. 2.3).



Рисунок 2.3 – Встановлення функції процесу синтезу наноструктур

Функціональне моделювання передбачає поступовий перехід від загального до конкретного шляхом декомпозиції [214 – 217]. Контекстна діаграма містить опис діяльності, яку пронизують потоки, що зв'язують суб’єкт діяльності та процес, тобто саму модель, із реальним середовищем [218].

Входами процесу синтезу наноструктур на поверхні напівпровідника заданого рівня якості є:

– напівпровідникові пластини;

– споживачі продукції (прилади, в яких будуть застосовані наноструктури);

– ресурси;

– зовнішня інформація про стан вихідних напівпровідникових зразків.

Виходами процесу є:

– синтезовані наноструктури заданого рівня якості;

– споживачі (прилади, в яких можуть бути застосовані синтезовані наноструктури, вимоги до якості яких виконано);

– прибуток та окупність від вжитих технологічних інновацій;

– інформація для споживачів (оцінка рівня якості параметрів наноструктур та відповідності функціональному призначенню).

Управління процесом здійснюється на основі, стандартів ISO, технологічних маршрутів, критеріїв якості тощо [219]. До механізмів віднесемо зовнішні впливи, персонал та наявне обладнання для синтезу наноструктур. Карта процесу представлена на рис. 2.4.

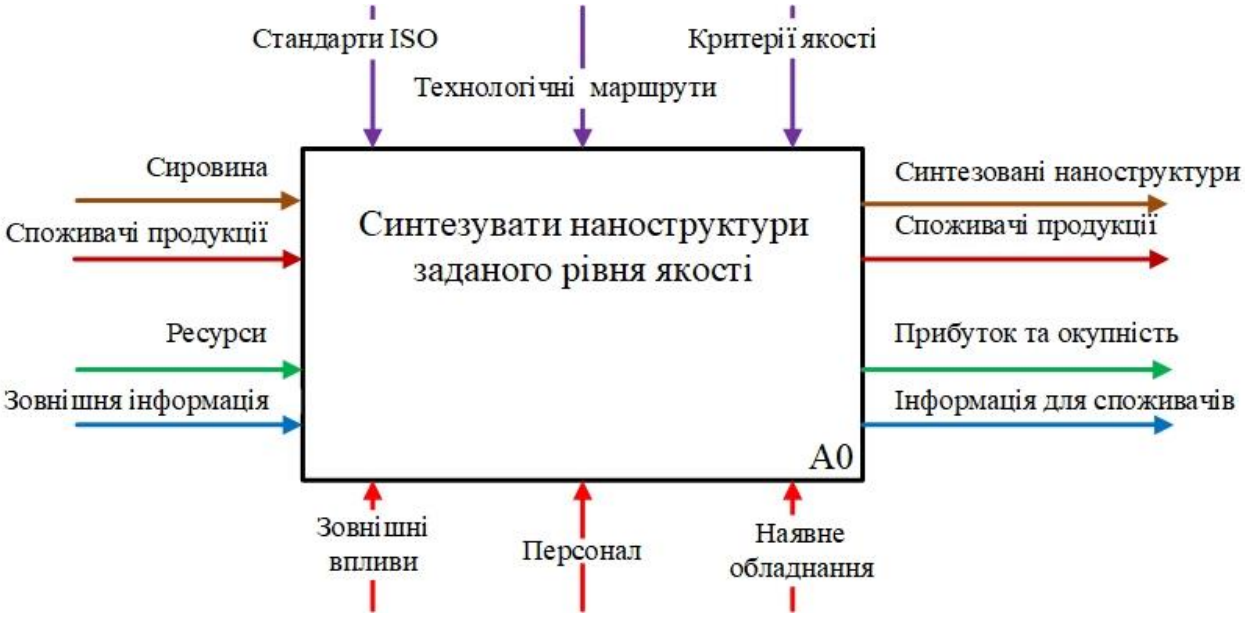


Рисунок 2.4 – Контекстна діаграма синтезу наноструктур заданого рівня якості

Враховуючи цілі моделювання – відповідність процесу вимогам стандартів ISO – процес «Синтезувати наноструктури заданого рівня якості» включає наступні функції (процеси) [220, 221]:

– управління якістю;

– управління ресурсами;

– управління синтезом;

– оцінювання і покращення якості.

Згідно методології IDEF0, кожний блок обов'язково має містити хоча б по одній дузі входу, виходу, управління і механізму.

Розглянемо взаємодії між процесами, що складають процес «Синтезувати наноструктури заданого рівня якості» (рис. 2.5).

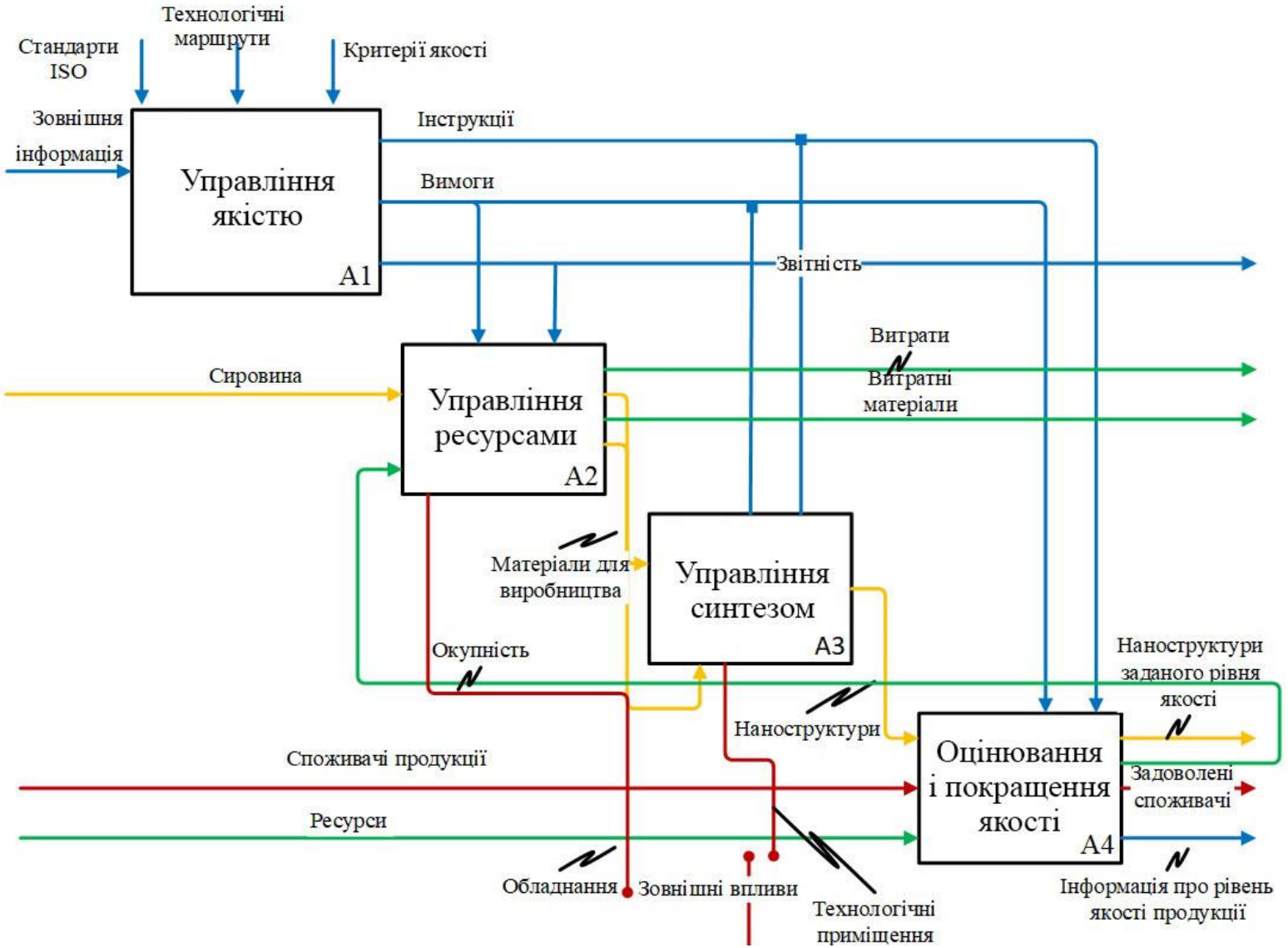


Рисунок 2.5 – Декомпозиція процесу «Синтезувати наноструктури заданого рівня якості»

Функція А1 «Управління якістю» є керуючою для всіх інших функцій. Відповідно до цього виходи «Вимоги, інструкції» є керуючим для всіх інших функцій системи.

Функція А2 «Управління ресурсами» має зв'язок «вихід-механізм» з функцією А3 «Управління синтезом». У свою чергу, вихід процесу А3 «Управління синтезом» Є входом до функції А4 «Оцінювання і покращення якості».

Виходами функції А4 «Оцінювання й покращення якості» будуть виступати: наноструктури заданого рівня якості; споживачі продукції (прилади), інформація про якість наноструктур та окупність технологічних операцій по синтезу наноструктур.

Далі проводиться декомпозиція по всім чотирьом функціям А1«Управління якістю», А2 «Управління ресурсами», А3 «Управління синтезом», А4 «Оцінювання і покращення якості».

Якість наноструктур буде зумовлюватися технологічними чинниками синтезу, тому розглянемо структуру мережі процесів, що складають функцію А3 «Управління синтезом» (рис. 2.6).

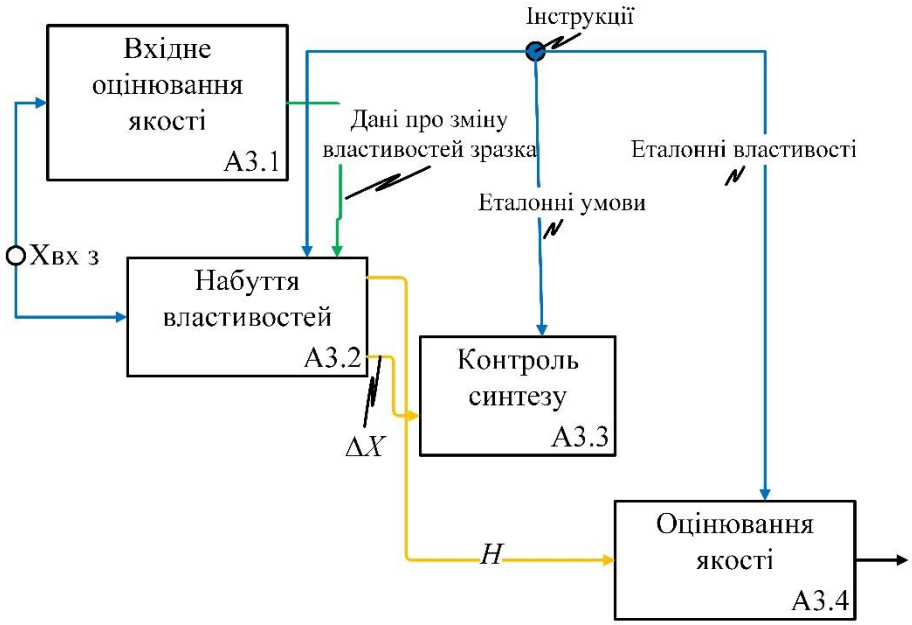


Рисунок 2.6 – Структура мережі процесів, що складають функцію «Управління синтезом»

На вхід процесу А.3.1 «Вхідне оцінювання якості» надходить інформація про матеріали, які застосовуються для виробництва наноструктур, тобто напівпровідникові пластини. Інформацію про параметри пластин отримують з паспорта матеріалу, або проводячи неруйнівний контроль тих властивостей напівпровідника, які впливатимуть на вихідні властивості синтезованих наноструктур.

Множина властивостей вихідного зразка являє собою сукупність часткових властивостей, і може бути представлена множиною показників:

$$\chi = \sum_{i=1}^{n} f\left(\alpha_i\right), \tag{2.1}$$

де n – кількість властивостей, що оцінюються, α_i –властивості зразка, кожна з яких, у свою чергу, може бути представлена множиною показників:

$$\begin{cases} \alpha_1 = \alpha_{11} + \alpha_{12} + \ldots + \alpha_{1k} \\ \alpha_2 = \alpha_{21} + \alpha_{22} + \ldots + \alpha_{2l} \\ \alpha_m = \alpha_{m1} + \alpha_{m2} + \ldots + \alpha_{mp} \end{cases}, \tag{2.2}$$

де $k, l, m, p \in N$.

До них належать:

– тип провідності напівпровідника,

– орієнтація поверхні,

– рівень легування,

– тип легуючої домішки,

– тип і кількість дефектів тощо.

Звісно, вихідні зразки характеризуються певним рівнем якості – серед загальної партії можуть бути дефектні зразки або ті, що частково не відповідають заданим параметрам. Тому необхідно мати той набір показників вихідних властивостей зразка, який буде вважатися еталонним. Виходячи з

цього можна визначити функцію процесу А3.1 «Вхідний контроль якості», яка постає в порівнянні властивостей, що входять у вхідну множину властивостей зразка $\chi-$ з властивостями, що входять у еталонну множину властивостей зразка, шляхом перевікри попадання χ в інтервал еталонних значень:

$$\chi \in \left[\chi_{st\min}; \chi_{st\max} \right], \tag{2.3}$$

де $\chi_{st\min}$ – мінімально допустиме еталонне значення властивості,

$\chi_{st\max}$ – міаксимально допустиме еталонне значення властивості.

Еталонна множина властивостей зразка формується на основі даних, отриманих з наявних інформаційних ресурсів – національних та міжнародних стандартів, паспортів матеріалу, вимог, що висуваються до чистоти і якості матеріалу, а також інших технічних матеріалів, і складається з множини еталонних показників:

$$\begin{cases} \chi_{st\min} = \sum_{i=1}^{n} f\left(\chi_{i\,st\min}\right) \\ \chi_{st\max} = \sum_{i=1}^{n} f\left(\chi_{j\,st\max}\right) \end{cases}. \tag{2.4}$$

При синтезі наноструктур на поверхні напівпровідників деякі властивості значно змінюються, деякі – зовсім втрачають сенс (наприклад, гладкість поверхні). Крім того, напівпровідникова пластина з шаром наноматеріалу на поверхні набуває зовсім інших властивостей, якими не володів вихідний кристал. Тому у певному наближенні можна ввести ще одну характеристику $\Delta\chi$ – приріст функції властивостей вхідної множини властивостей зразка. Ця величина описується своєю множиною показників:

$$\Delta\chi = \left\{\Delta\chi_1, \Delta\chi_2, ...\Delta\chi_m\right\}, \tag{2.5}$$

$$\text{де } \begin{cases} \Delta\chi_1 = \Delta\chi_{11} + \Delta\chi_{12} + ... + \Delta\chi_{1k} \\ \Delta\chi_2 = \Delta\chi_{21} + \Delta\chi_{22} + ... + \Delta\chi_{2l} \\ \Delta\chi_m = \Delta\chi_{m1} + \Delta\chi_{m2} + ... + \Delta\chi_{mp} \end{cases}. \quad (2.6)$$

$$\text{де } k,l,m,p \in N.$$

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.

Як вже було сказано раніше, вихідні властивості зразка не лише змінюються, а й відбувається набуття нових властивостей. Для зручності будемо вважати, що властивості саме «набуваються». Згідно з основними принципами нотації IDEF0 на вхід процесу «Набуття властивостей» надходить множина вхідних властивостей зразка χ, тобто ті параметри напівпровідника, якими він володів до технологічної обробки.

Множина умов формування наноструктур визначається:

– рекомендаціями до технологічного процесу формування наноструктур на основі напівпровідникових кристалів;

– стандартами;

– положеннями;

– технологічними маршрутами та картами;

– кодексами усталеної практики;

– протоколами лабораторних досліджень;

– інформацією, що отримується з інших джерел (наукові статті, патенти) тощо.

На основі цих документів складається множина технологічних чинників:

$$\mathrm{T} = \sum_{i=1}^{k} f\left(\tau_i\right), \quad (2.7)$$

де k – кількість умов формування наноструктур;

$\tau_1 = \{\tau_{11}, \tau_{11}, ..., \tau_{1k}\}$ – множина інтервалів технологічного процесу (час обробки загальний, терміни кожного з етапів технологічного процесу тощо);

$\tau_1 = \{\tau_{21}, \tau_{21}, ..., \tau_{2l}\}$ – множина підготовчих та заключних етапів (підготовка, поліровка, пасивація, відпал тощо);

$\tau_1 = \{\tau_{31}, \tau_{31}, ..., \tau_{3m}\}$ – множина додаткових умов формування наноструктур (освітлення, підігрів та перемішування електроліту тощо);

$\tau_4 = \{\tau_{41}, \tau_{41}, ..., \tau_{4p}\}$ – множина основних умов формування наноструктур (щільність струму, склад і концентрація електроліту) тощо;

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

Функція процесу «Набуття властивостей» описується наступним чином:

$$H = \frac{f(\chi) + f(\tau)}{f(\psi)} , \tag{2.8}$$

де $f(\psi)$ – множина зовнішніх факторів які можуть впливати на вихідні властивості зразків;

H –множина набутих властивостей зразка:

$$H = \{h_1, h_2, ..., h_m\} , \tag{2.9}$$

яка описується набором атрибутів:

$$\begin{cases} h_1 = h_{11} + h_{12} + ... + h_{1k} \\ h_2 = h_{21} + h_{22} + ... + h_{2l} \\ h_m = h_{m1} + h_{m2} + ... + h_{mp} \end{cases} . \tag{2.10}$$

де $k, l, m, p \in N$.

Виходами процесу А3.2 «Набуття властивостей» являються:

– множина вихідних властивостей зразка,

– множина набутих властивостей зразка.

Звісно, під час технологічного процесу синтезу наноструктур здійснюються певні технологічні операції. Ці операції необхідно піддавати контролю протягом всього технологічного процесу. Тому врахування поточного оцінювання являється важливою ланкою в забезпеченні якості синтезованих наноструктур. Поточний контроль у залежності від методу синтезу наноструктур можна проводити за двома напрямками:

– контроль суто технологічних операцій (зняття вольт-амперних характеристик, контроль температурного режиму тощо);

– проміжний контроль якості зразків (якщо це є можливим і доцільним).

Для зручності об'єднаємо ці два напрямки контролю під одним процесом «Контроль синтезу», адже проміжні властивості синтезованих наноструктур корелюють з умовами синтезу. Функцію процесу А3.3, що постає у визначенні попадання моделі технологічного процесу синтезу наноструктур у інтервал значень еталонної моделлі, представимо в наступному вигляді:

$$\mu \in \left[\mu_{st\min}; \mu_{st\max} \right], \tag{2.11}$$

де μ – модель технологічного процесу;

$\mu_{st\min}$ – мінімально допустиме еталонне значення еталонної моделі технологічного процесу,

$\mu_{st\max}$ – міаксимально допустиме еталонне значення еталонної моделі технологічного процесу.

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

$$\begin{cases} \mu_{st\min} = \sum_{i=1}^{s} f\left(\mu_{i\,st\min}\right) \\ \mu_{st\max} = \sum_{j=1}^{s} f\left(\mu_{j\,st\max}\right) \end{cases}. \tag{2.4}$$

Виходами процесу А3.3 «Контроль синтезу» будуть виступати 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 передує 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:

$$H \in \left[H_{st\min}; H_{st\max} \right], \tag{2.11}$$

де $H_{st\min}$ – мінімально допустиме еталонне значення набутих властивостей,

$H_{st\max}$ – міаксимально допустиме еталонне 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 буде оцінка вихідної множини набутих властивостей наноструктур.

Основним процесом А3 «Синтезувати наноструктури» являється процес А3.2 ««Реалізовувати додавання властивостей». Узагальнений показник якості буде містити часткові критерії, які складаються із часткових показників. Тобто частковий критерій виконує функцію порівняння набутих властивостей зразка з еталонними значеннями.

Відповідно, критерієм завершення процесу синтезу можна вважати попадання у еталонний інтервал значень. Визначення узагальненого критерію якості буде представлено у наступних розділах.

В якості показника досягнення результату визначимо коефіцієнт якості $К_Я$ – 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 – $К_{я\ необ}$. Таким чином, критерієм завершення процесу синтезу наноструктур буде:

$$К_я \geq К_{я\ необ}. \tag{2.12}$$

Це означає, що під час здійснення процесу синтезу наноструктур досягли бажаного результату.

2.3 Системний підхід до управління якістю наноструктур

Системний підхід до управління якістю наноструктур у загальному розумінні повинен містить певні компоненти (рис. 2.7) [218 – 240].

Відповідно до основних положень системного аналізу, наноматеріали доцільно розглядати як складну систему, яка функціонує у зовнішньому середовищі. Зовнішнє середовище у цьому сенсі можна вважати надсистемою [218, 240], воно визначає:

– умови функціонування (область застосування) наноматеріалу;

– вимоги до матеріалу, згідно з якими може проводитися оцінка їхнього рівня якості.

Зараз простежується тенденція управління якістю матеріалів за допомогою застосування наукових знань, зокрема [203 – 205]:

– дослідження адекватності наукових гіпотез про вплив зовнішніх факторів на процеси структуроутворення та експлуатаційні властивості наноматеріалів,

– встановлення кореляцій між технологічними чинниками й набутими властивостями наноструктур;

– дослідження механізмів самоорганізації при синтезі наноструктур тощо.



Рисунок 2.7. – Компоненти системи управління якістю наноструктур

Тобто управління якістю наноструктур, як будь-яка складна система, складається із багатьох компонентів, які формуються виходячи з їх функціональних характеристик та взаємовідношень у процесі функціонування системи в цілому.

З урахуванням представлених вище загальних положень системного підходу [209 – 211], а також специфічних особливостей розробки системи управління якістю наноструктур (рис. 2.8) необхідним є реалізація схеми вирішення задач забезпечення якості наноструктурованих наноматеріалів на поверхні напівпровідників (рис. 2.9).

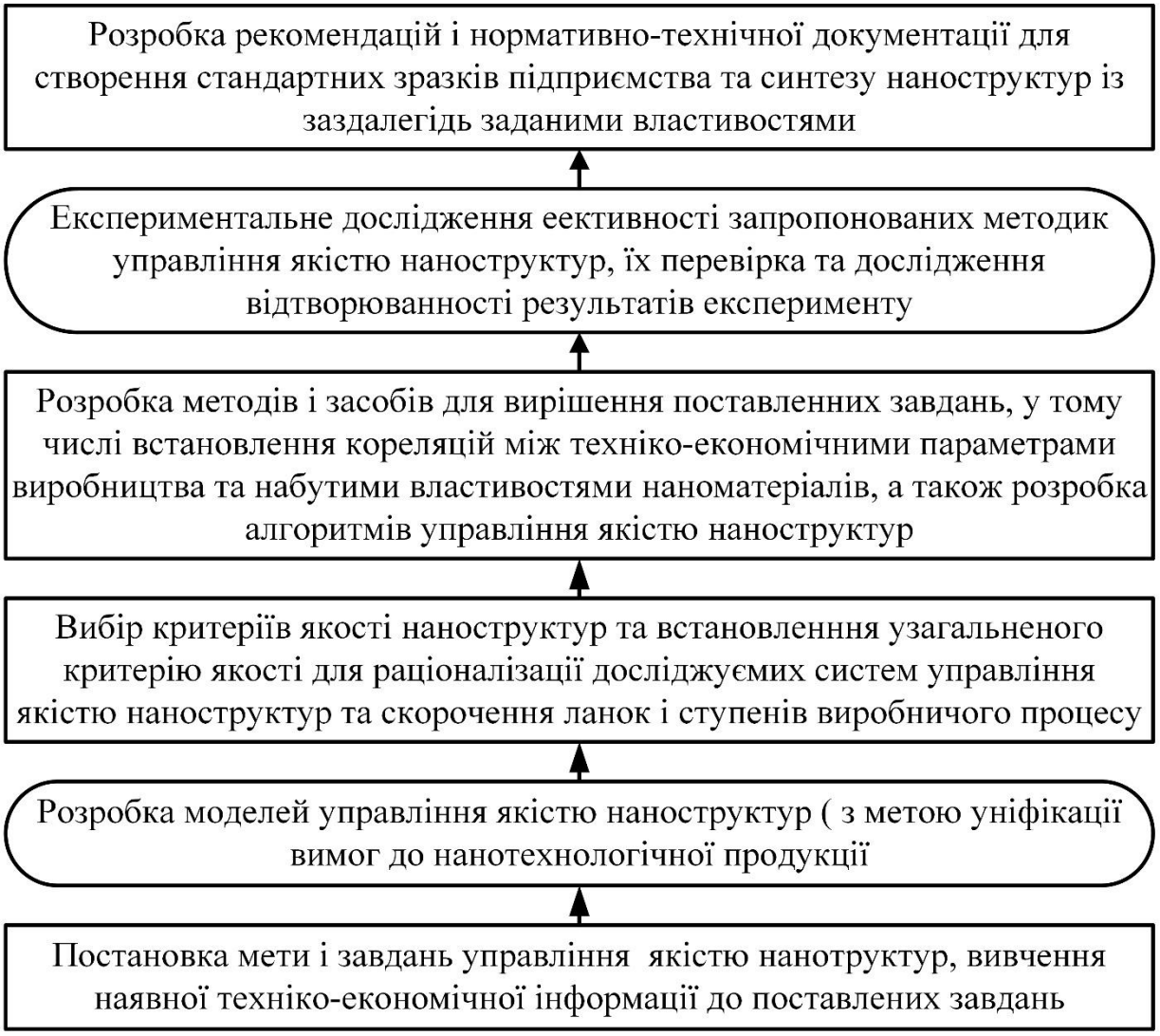


Рисунок 2.8 – Етапи забезпечення якості наноструктур

Проектування і синтез наноматеріалів доцільно проводити по структурних рівнях, так як це виключає вплив додаткових чинників на досліджувані процеси і явища. Зазначений підхід був запропонований у вигляді поліструктурної теорії В. І. Соломатова [246]. Згідно поліструктурної теорії кожен рівень структури матеріалу розглядається окремо, а показники

його якості виділяються виходячи з декомпозиції системи критеріїв якості [244 – 246].



Рисунок 2.9 – Схема вирішеня завдань створення системи забезпечення якості наноструктур, сформованих на поверхні напівпровідників

Крім декомпозиції системи критеріїв якості декомпозиція включає в себе визначення для кожного рівня структури керуючих ресурсних і технологічних чинників на підставі аналізу структуроутворення та явищ, що протікають під час синтезу наноструктури. На підставі емпіричних даних щодо впливу керуючих чинників встановлюють експериментально-статистичні моделі.

Сукупність цих моделей можна вважати загальною моделлю синтезованого матеріалу заданого рівня якості. На основі розроблених часткових моделей та узагальненої моделі забезпечення якості наноструктури стає можливим проведення багатокритеріальної оптимізації. Метою цього постає визначення меж варіювання технологічних чинників, які здатні

забезпечити заданий рівень якості синтезованих наноструктур [205 – 211]. Тобто при виборі раціональних варіантів систем оптимального управління якістю, більшість виникаючих завдань оптимізації являються багатокритеріальними [239 – 241].

2.4 Вибір методики оцінювання якості наноструктур

У даний час бракує адекватна характеристика наноматеріалів та досі не виділено основні критерії їхньої якості. Різноманіття форм та видів наноструктур зазвичай робить неможливим порівняння їхніх параметрів. Та якість наноматеріалу, яка буде корисна в одному випадку, буде зовсім незастосованою в іншому. На міжнародному рівні ведуться зусилля щодо розробки списків ключових фізико-хімічних параметрів, які вважаються необхідними для адекватного визначення характеристик наноматеріалів [76, 77, 81]. Однак, на сьогоднішній день не досягнуто домовленості щодо адекватного та відповідного їх базового набору.

При цьому забезпечення високої якості нанотехнологічної продукції вимагає чіткого розуміння цілей управління якістю, знання структури критеріїв та параметрів, які їх визначають. Оцінку якості й конкурентоспроможності продукції доцільно проводити за допомогою декомпозиції системи критеріїв якості. Суть методу полягає в тому, що при порівняльному виборі продукції враховується не один критерій, а деяка їхня сукупність – показників якості [357 – 359]. Застосування декількох критеріїв для оцінки істотно підвищує адекватність і правильність оцінки досліджуваного об'єкта [181, 182].

Нині при оцінюванні якості продукції все більшого значення набувають багатокритеріальні оцінки виділених критеріїв, які в багатьох випадках забезпечують отримання більш достовірної інформації [181 – 183]. Так як метою є забезпечення високої якості нанотехнологічної продукції, то в ролі узагальненого критерію може виступати якість виробу, а в ролі часткових

критеріїв – показники, що характеризують функціональні властивості матеріалу.

Завдання багатокритеріальної оптимізації (БКО) передбачає звернення до завдань дослідження операцій у тому випадку, коли виконуються умови [203]:

– критерії незалежні;

– задано напрямок поліпшення значень критеріїв.

У деяких випадках доцільно аналізувати якість матеріалу за структурними рівнями. Метою декомпозиції системи критеріїв якості при цьому буде встановлення показників якості (властивостей) та їхніх кількісних значень (діапазонів варіювання) для кожного структурного рівня матеріалу [216 – 218]. Макрорівень відповідає синтезованому матеріалу, до нього замовником встановлюються вимоги й відбувається його порівняння з кращими аналогами або «ідеальним матеріалом», показники властивостей якого є еталоном [234, 238, 245].

При цьому слід враховувати, що обов'язковою умовою декомпозиції є виявлення цілісно-нецілісних властивостей шляхом «цілісного» розбиття системи, тобто отримані після декомпозиції частини можуть утворювати єдине ціле – це є заключним етапом декомпозиції системи критеріїв якості, який дозволяє створити структурну схему управління якістю матеріалу [239, 245].

Існує велика кількість методів кваліметрії, що слугують ефективними інструментами оцінки якості продукції. При оцінці якості продукції застосовують диференційні та комплексні методи оцінки. Диференційний метод заснований на використанні одиничних показників якості продукції. Комплексний метод визначення показників якості передбачає використання визначаючого показника, яким може слугувати один з показників: головний, інтегральний, середньозважений [182, 245].

Дуже часто сукупність одиничних показників якості є досить великою, і аналіз значень кожного показника диференціальним методом не дозволяє

отримати узагальнюючих висновків. З іншого боку, можлива ситуація, коли комплексний показник якості недостатньо повно враховує всі істотні властивості продукції й перешкоджає отриманню адекватних висновків щодо деяких властивостей матеріалу. У цих випадках доречним є застосування змішаного методу оцінки якості продукції (матеріалу), який заснований на спільному застосуванні одиничних і комплексних (групових) показників [245]. Для реалізації цього методу частину одиничних показників об'єднують у групи, і для кожної групи визначають комплексний показник [246]. На основі отриманої сукупності комплексних і одиничних показників стає можливим оцінити рівень якості продукції. Алгоритм визначення групових показників якості матеріалу наведено на рис. 2.10.



Рисунок 2.10 – Алгоритм визначення рівня якості матеріалу за груповими показниками якості

При використанні цього алгоритму слід враховувати деякі особливості. Базові, або еталонні зразки повинні відноситися до матеріалів, аналогічних за призначенням та умовами експлуатації оцінюваного наноматеріалу. Якщо такого прототипу не існує, за базові показники якості еталонних значень можуть бути прийняті прогнозовані показники якості продукції, що представляє перспективний (очікуваний) рівень якості.

При визначенні вагових коефіцієнтів слід враховувати, що їхня сума повинна дорівнювати одиниці [363, 366]. Згортання критеріїв якості передбачає перетворення набору наявних одиничних критеріїв у один узагальнений критерій [367 – 370]. При цьому критерії повинні бути однорідними й належати однієї групі. Тобто для кожної групи критеріїв згортку треба проводити окремо. На останньому етапі проводять оцінку результату. Якщо результат незадовільний, то необхідно переоцінити методи синтезу наноструктур, або врахувати додаткові фактори, які не були враховані під час проектування та технічної реалізації синтезу наноструктур. Крім того, необхідно впевнитися, що результат оцінки якості є об’єктивним.

Як уже було сказано вище, для визначення узагальненого критерію якості наноструктур, сформованих на поверхні напівпровідників, необхідним є проведення декомпозиції властивостей наноматеріалу. Для цього скористаємося зручним інструментом кваліметрії – деревом властивостей. Побудова дерева властивостей є важливим етапом алгоритму розробки методики оцінювання якості. Це зумовлено рядом причин. По-перше, при неправильному виконанні складових його операцій результати оцінювання якості, отримані за допомогою некоректно побудованого дерева (і заснованої на ньому МОК), можуть виявитися зовсім невірними [245, 246]. При цьому помилка може проявлятися за будь-якою шкалою, в якій будуть виражатися значення показника якості [246].

Будь-які властивості матеріалів можна класифікувати за складністю [181, 245]:

– складні властивості (ті, що можна ділити на більш прості);

– прості властивості (поділ яких на більш прості неможливий);
– квазіпрості (властивості, які можна ділити на більш прості, але це не є доречним, або поділ властивостей не призведе до спрощення).

Крім того, існує поняття «група властивостей» – сукупність менш складних властивостей, на яку безпосередньо розкладається складна властивість [181]. Прикладом цього може бути множина морфологічних властивостей наноматеріалу, яка в свою чергу складається з множини часткових критеріїв: розмір наноструктур, кількість, рівномірність і т.д.

З іншого боку, властивості матеріалів умовно розділяють на узгоджені, нейтральні та суперечливі. До узгоджених критеріїв можна віднести той випадок, коли поліпшення показника якості одного критерію призводить до поліпшення показника якості іншого. У цьому разі для того, щоб поліпшити загальну якість виробу достатньо поліпшити показники якості одного з критеріїв [245].

Нейтральні критерії – це ті критерії, значення показників якості яких не впливають один на одного. Забезпечення якості виробу досягається поліпшенням показників якості кожного з нейтральних критеріїв [181].

Особливими є суперечливі критерії – при поліпшенні одного з них, інший показник погіршується. Тоді рішення щодо поліпшення якості продукції стає можливим лише за умови компромісу [245].

Таким чином, для встановлення узагальненого критерію якості необхідно проводити оптимізацію системи за всіма критеріями, у тому числі суперечливими. Однак оптимізація системи по одному з критеріїв практично виключає можливість оптимізації за іншими критеріями [245, 246]. Тому важливо знайти узгоджений оптимум для всіх використовуваних критеріїв [246]. Необхідним є врахування того факту, що оцінювання узагальненого критерію якості ускладняється через відмінності одиниць, в яких виражаються значення параметрів.

Дерево властивостей наноматеріалу в значній мірі є аналогом дереву показників (що є метою реалізації алгоритму кваліметричного аналізу на етапі

визначення узагальненого критерію якості). У дереві властивостей якість, як найбільш складна властивість, розглядається як стовбур дерева, зазвичай умовно вважається розташованим на нульовому ярусі дерева [181]. Ця складна властивість декомпозується на наступному ярусі на менш складні властивості, кожна з яких, в свою чергу, ділиться на ще менш складні і т.д. Властивості нижчого, (k - 1)-го ярусу є узагальнюючими для відповідних властивостей подальшого, k-го ярусу (k = 1, 2, ..., m, де m – номер найвищого (останнього) ярусу дерева властивостей) (рис. 2.11) [362 – 364].

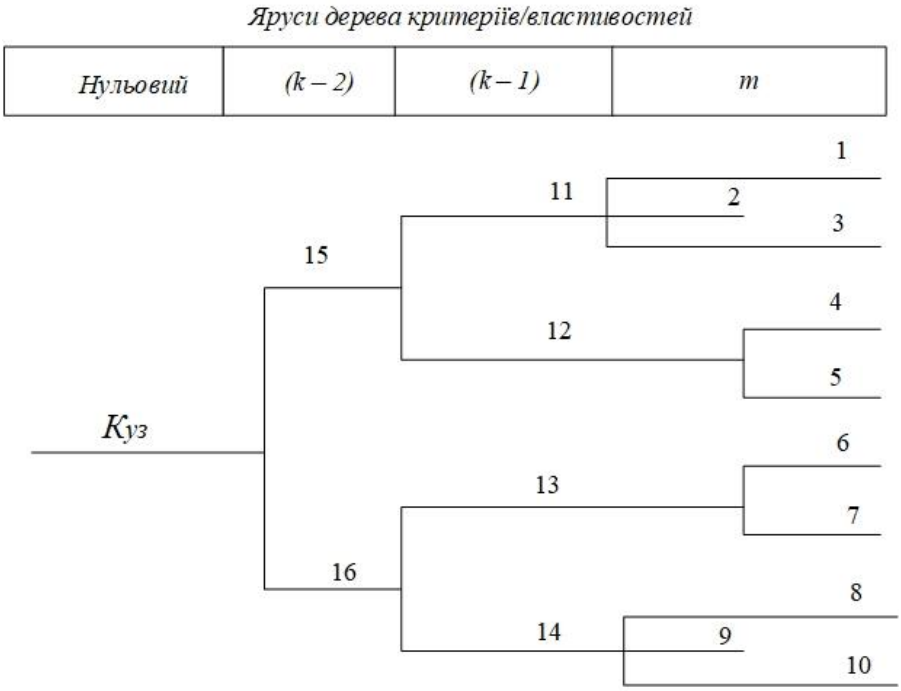


Рисунок 2.11 – Загальна схема декомпозиції (по ярусам дерева) критеріїв якості наноматеріалів більш складних на часткові і нумерація критеріїв

При побудові дерева властивостей наноструктур доцільним є розбиття на загальні властивості та специфічні. При цьому до загальних властивостей віднесемо ті, які притаманні будь-якому сформованому наноматеріалу, незалежно від методу синтезу та морфологічних особливостей. До специфічних властивостей віднесемо ті, які відрізняють наноматеріали один від одного. Цей поділ є умовним, ряд властивостей можна розглядати в обох групах одночасно. Тим не менш, ранжування за таким принципом є

необхідним для визначення специфіки кожної окремої наноструктури та розуміння її ролі для промислового виробництва. Таким чином, специфічні властивості можна назвати частковими.

Для кількісної оцінки якості наноструктур необхідно:

– визначити, які саме характеристики зумовлюють якість нанопродукції;

– встановити методи та методики, які слід застосовувати для оцінювання значень характеристик наноструктур;

– дослідити шляхи контролю та оцінювання якості часткових критеріїв якості.

Все це стане підґрунтям для визначення узагальненого критерію якості наноструктур.

2.5 Висновки до другого розділу

1. Проаналізовано методи оцінювання якості нанотехнологічної продукції. На основі проведеного аналізу встановлено, що :

– сучасний стан нормативного забезпечення, а також трудомісткість та складність процедур дослідження основних показників якості наноструктур суттєво стримує впровадження нанотехнологічної продукції в різні галузі промисловості;

– ринок нанотехнологічної продукції потребує паспортизації та сертифікації наноструктур, що зумовлює необхідність узагальненого критерію якості відповідно до міжнародних та вітчизняних стандартів та апробацію різних методик випробувань, спрямованих на забезпечення їхньої якості під час синтезу;

– через різноманітність наноструктур і їхніх характеристик сьогодні практично відсутні методики визначення та контролю якості наноструктур, наявні методики контролю якості продукції можуть бути застосовані лише в окремих випадках і потребують узагальнення та уніфікації.

2. Розроблено функціональну модель процесу синтезу наноструктур заданого рівня якості за допомогою методології IDEF0. На основі розробленої моделі проведено декомпозицію процесу «Синтезувати наноструктури заданого рівня якості». Згідно цієї декомпозиції для забезпечення якості наноструктур необхідно реалізовувати управління якістю, здійснювати управління ресурсами, реалізовувати технологічні процеси синтезу та проводити оцінювання і покращення технологічних процесів синтезу наноструктур.

3. Розроблено математичну модель синтезу наноструктур, на основі якої визначено номенклатуру показників якості наноструктур. У якості показника досягнення результату визначено коефіцієнт якості – 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.

4. Показано, що для визначення узагальненого критерію якості наноструктур, синтезованих на поверхні напівпровідників необхідно застосовувати системний підхід. Встановлено, що оцінювання якості наноструктур необхідно проводити за частковими критеріями, тобто проводити декомпозицію узагальненого критерію якості.

Основні наукові результати, які знайшли відображення в даному розділі, опубліковані автором у працях [224, 227, 228, 231, 232, 234, 238].

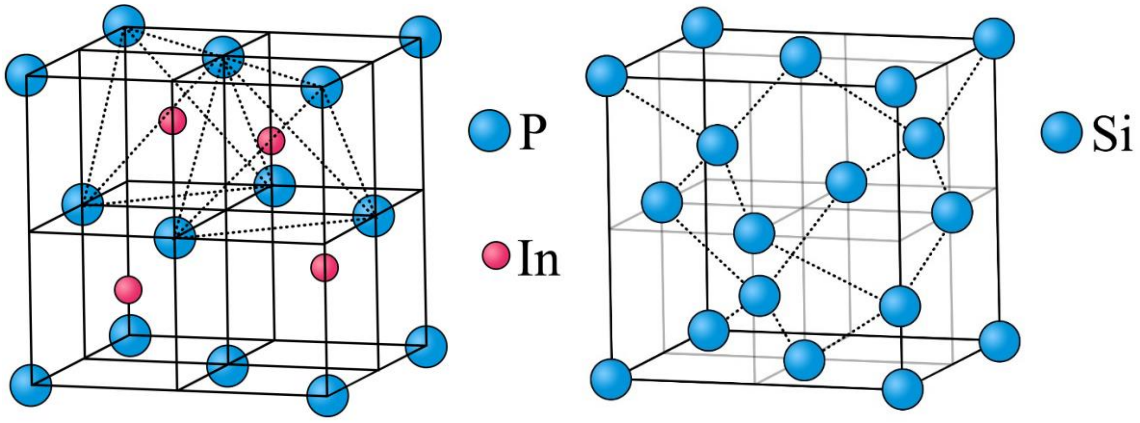
РОЗДІЛ 3
ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОСТРУКТУР, СИНТЕЗОВАНИХ НА ПОВЕРХНІ НАПІВПРОВІДНИКІВ

3.1 Зразки для синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників

Для визначення показників якості наноструктур необхідно, перш за все, дослідити основні їхні характеристики та умови, за яких на поверхні напівпровідників формуються певні види наноструктур. Напівпровідники отримують, як правило у трьох фазах: аморфній, полікристалічній та монокристалічній. Кожний з цих типів знаходить своє застосування в різних галузях. Аморфні та полікристалічні напівпровідники часто застосовуються в сонячній енергетиці. Основною перевагою при цьому є низька вартість напівпровідникової сировини. Монокристалічні пластини мають перспективи застосування як підкладки для синтезу на їхній поверхні нітридів та інших гетероструктур. Перевагою при цьому є висока якість напівпровідників, недоліком – ціна.

Проводити структурування на нанорівні можливо на поверхні більшості напівпровідників. Найчастіше для цього застосовують напівпровідники груп *A3B5* та *A2B6,* кремній, германій тощо. У межах однієї роботи неможливо охопити весь спектр можливих варіантів, тому обмежимося найбільш перспективними представниками, а саме монокристалічними напівпровідниками групи *A3B5 (InP, GaP, GaAs)* та кремнієм (*Si*).

Напівпровідники типу *A3B5* кристалізуються в кубічну кристалічну гратку типу сфалериту, кремній має гратку типу алмазу (рис. 3.1 а, б) [247]. Напівпровідники типу *A3B5* мають вигляд темно-сірих кристалів із металевим блиском. Основні фізичні властивості наведено у табл. 3.1.



а) б)

Рисунок 3.1 – Кристалічна ґратка: а) типу сфалериту (фосфід індія), б) типу алмазу (кремній) [133, 247]

Таблиця 3.1 – Основні фізичні властивості напівпровідників групи *A3B5* та кремнію

Властивість	Напівпровідник			
	GaAs	*InP*	*GaP*	*Si*
Ширина забороненої зони при 300 К, еВ	1.424	1,35	2,27	1,12
Тип кристалічної гратки	Кубічна типу сфалериту	Кубічна типу сфалериту	Кубічна типу сфалериту	Кубічна, алмазна
Температура плавлення, °С	1240	1060	1477	1415
Молярна маса, г/моль	144,64	144,63	100,70	28
Густина в твердому стані, г/см^3	5,32	4,81	4,138	2,33
Діелектрична проникність	12,9	12,5	11,1	12
Постійна гратки при 300 К, А	2.45	5,8687	0,5451	5,4307
Стан	Темно-сірі кубічні кристали	Темно-сірі кубічні кристали	Темно-сірі кубічні кристали	Темно-сірі кубічні кристали

Вирощені за методом Чохральського напівпровідники розрізають на злитки та полірують з обох боків (рис. 3.2) [134]. Полірування містить фізичну,

механічну та хімічну обробку зразків. Для хімічного полірування використовують неселективні розчини електролітів на основі кислот та лугів [248].



а *б*

Рисунок 3.2 – Монокристалічний кремній: *а* – монокристалічні злитки; *б* – відполіровані пластини

Перед синтезом наноструктур зразки повинні пройти фінішну процедуру очищення. Ця процедура містить заходи щодо знежирення зразків, видалення бруду та пилу, а також видалення органічних та неорганічних забруднень. Цей етап є обов'язковим у методах синтезу наноструктур, так як будь-які забруднювачі поверхні можуть значним чином вплинути на протікання структуроутворення на поверхні напівпровідників. Так, деякі органічні забруднювачі можуть бути нерозчинними в електроліті, який застосовується для синтезу наноструктур, інші – можуть призводити до формування нерозчинних плівок на поверхні кристалу [135]. Пил призводить до утворення на поверхні кристалу мікроподряпин, що спричиняє розтравлювання значних ділянок поверхні кристалу. Основні етапи очищення напівпровідникових пластин наведено на рис. 3.3. У залежності від потреби деякі етапи можна пропустити чи замінити іншими.

Для експерименту було відібрано зразки монокристалічних фосфіду індію, фосфіду галію, арсеніду галію та кремнію без видимих дефектів *p*- та *n*-типу. Орієнтація поверхні зразків (111) та (100) (табл. 3.2).



Рисунок 3.3 – Схема очистки напівпровідникових пластин

Таблиця 3.2 – Набори напівпровідникових пластин, що використовувалися в експерименті

Напівпровідник	№ набору пластин	Тип провідності	Орієнтація	Позначення
Кремній	1	*p*	(111)	*p-Si (111)*
	2	*p*	(100)	*p-Si (100)*
	3	*n*	(111)	*n-Si (111)*
	4	*n*	(100)	*n-Si (100)*
Фосфід індію	5	*p*	(111)	*p-InP (111)*
	6	*p*	(100)	*p-InP(100)*
	7	*n*	(111)	*n-InP (111)*
	8	*n*	(100)	*n-InP (100)*
Арсенід галію	9	*p*	(111)	*p-GaAs (111)*
	10	*p*	(100)	*p-GaAs (100)*
	11	*n*	(111)	*n-GaAs (111)*
	12	*n*	(100)	*n-GaAs (100)*
Фосфід галію	13	*p*	(111)	*p-GaP (111)*
	14	*p*	(100)	*p-GaP(100)*
	15	*n*	(111)	*n-GaP (111)*
	16	*n*	(100)	*n-GaP (100)*

Концентрація неосновних носіїв зарядів була вибрана стандартною для технології вирощування вибраних напівпровідників за методом Чохральського.

3.2 Синтез наноструктур на поверхні напівпровідників

3.2.1 Формування блокових наноструктур на поверхні фосфіду індію p- типу

У якості вихідного матеріалу використовували набори пластин фосфіду індію *p*-типу з орієнтацією поверхні (111). Перед початком експерименту зразки проходили попередню обробку з метою очистки від хімічних та фізичних забруднень.

Блокові наноструктури було сформовано методом електрохімічного травлення у водному розчині соляної та бромистої кислот. Час травлення обирався в діапазоні від 5 до 15 хв, щільність струму j = 100 mA/cm^2. Також для деяких зразків було застосовано додаткові умови – освітлення зразків вольфрамовою лампою та підігрів електроліту. Після експерименту для стабілізації властивостей зразки проходили сульфідування в розчині Na_2S. Детально умови експерименту наведено в табл. 3.3. При травленні *p-InP* (111) кристалів з невеликою переорієнтацією в нагрітому хлоро-бромистому електроліті на поверхні утворилися тривимірні кубічні блоки (рис. 3.4).

Результуюча мікроморфологія поверхні (111) сильно залежить від температури і концентрації *HCl.* У режимі високої концентрації *HCl* і низької температури утворюються ямки травлення, а також пучки [248].

При достатньо високих температурах травлення (від 50^{0}C) можна спостерігати утворення блоків наноструктур з різним нахилом граней. Освітлення зразків під час анодування прискорює швидкість реакції розчинення та спричиняє утворення пор на поверхні кристалу або на гранях

вже сформованих блокових структур. Зразки, що не освітлювалися лампою травилися майже рівномірно.

Таблиця 3.3 – Умови експерименту з отримання блокових наноструктур на поверхні фосфіду індію

№	Електроліт	Час травлення, хв	Температура електроліту	Додаткові умови
1	$12H_2O+1HCl+1HBr$	5	20°C	освітлення лампою
2	$12H_2O+1HCl+1HBr$	10	20°C	освітлення лампою
3	$12H_2O+1HCl+1HBr$	15	20°C	-
4	$12H_2O+2HCl+1HBr$	5	20°C	освітлення лампою
5	$12H_2O+2HCl+1HBr$	10	20°C	освітлення лампою
6	$12H_2O+2HCl+1HBr$	15	20°C	-
7	$12H_2O+3HCl+1HBr$	5	20°C	освітлення лампою
8	$12H_2O+3HCl+1HBr$	10	20°C	освітлення лампою
9	$12H_2O+3HCl+1HBr$	15	20°C	-
10	$12H_2O+1HCl+1HBr$	5	50°C	освітлення лампою, підігрів електроліту
11	$12H_2O+1HCl+1HBr$	10	50°C	освітлення лампою підігрів електроліту
12	$12H_2O+1HCl+1HBr$	15	50°C	підігрів електроліту
13	$12H_2O+2HCl+1HBr$	5	50°C	підігрів електроліту
14	$12H_2O+2HCl+1HBr$	10	50°C	освітлення лампою, підігрів електроліту
15	$12H_2O+2HCl+1HBr$	15	50°C	освітлення лампою, підігрів електроліту
16	$12H_2O+3HCl+1HBr$	5	50°C	освітлення лампою, підігрів електроліту
17	$12H_2O+3HCl+1HBr$	10	50°C	освітлення лампою, підігрів електроліту
18	$12H_2O+3HCl+1HBr$	15	50°C	підігрів електроліту

Утворення граней (блокових структур) пояснюється виходячи з стійкості кристалографічних площин цих граней як результату адсорбції хімічно активних газів; при цьому виграш у вільній поверхневій енергії є рушійною силою їх утворення [249]. Альтернативне пояснення формування граней засноване на розгляді кінетики зародження. У цьому випадку грані

утворюються в результаті того, що вихідна поверхня має дуже мало ступенів, щоб належним чином відповідати необхідній швидкості травлення.

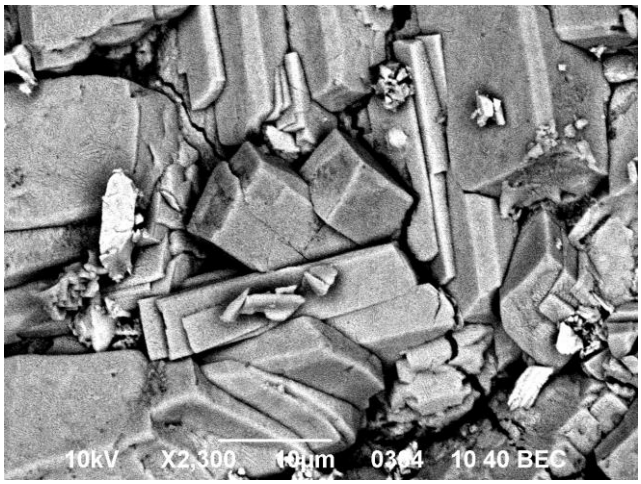


Рисунок 3.4 – Блокові наноструктури на поверхні фосфіду індію (електроліт $12H_2O+2HCl+1HBr$, температура електроліту – 50°С, час травлення – 10 хв, під час травлення зразки освітлювали вольфрамовою лампою)

При дуже високій швидкості розчинення між ступенями розвивається недонасичення, що є причиною появи зародків на поверхні між ступенями. У міру формування зародка розвивається новий щабель; з цього малого поглиблення травлення може поширюватися уздовж трьох напрямків, визначених векторами травлення.

Таким чином, на поверхні кристалу утворюються грані, які мають більш велику розорієнтацію по відношенню до площини (111), ніж вихідна. Завдяки цій загальній розорієнтації на гранях легко відбувається утворення пучків. Таким чином, запропонований спосіб дозволяє отримувати блоки наноструктур з різним нахилом граней, що значно розширює технологічні межі застосування фосфіду індію. Зі збільшенням вхідної концентрації *HCl* при заданій температурі послідовно спостерігається утворення гладких поверхонь, формування граней і пучків, ямок травлення, поруватих шарів.

3.2.2 Формування ниткоподібних оксидних структур на поверхні монокристалів

Одновимірні наноструктури привертають увагу дослідників завдяки можливості їх використання у фотовольтаїці та фотоніці. До одновимірних наноструктур традиційно відносять: віскери, нитки, нанодроти, нанострижні, нанотрубки. Зазвичай вважається, що довжина віскерів і нанострижней менше довжини нанониток і нанодротів [250 – 253]. Всі ці структури можна умовно віднести до одного загального терміну – «ниткоподібні наноструктури».

Для росту і формування одновимірних структур запропоновано велике число різних методів, які умовно можна розділити на дві групи: «згори донизу» та «знизу догори». До останньої групи методів можна віднести спонтанну кристалізацію, яка зазвичай призводить до утворення монокристалічних нанодротів або нанострижней уздовж вісі переважного зростання. Напрямок цієї вісі залежить від кристалічної структури речовини і властивостей поверхні матеріалу [63]. У даному експерименті показана можливість формування ниткоподібних оксидних структур на поверхні монокристалічного арсеніду галію за допомогою електрохімічного травлення.

Для експерименту було обрано монокристалічні злитки арсеніду галію *n*-типу з орієнтацією поверхні (111). Перед експериментом зразки хімічно полірували та очищували у водно-аміачному розчині. Для формування одновимірних структур було обрано електроліт на основі соляної й бромистої кислот ($5H_2O+1HCl+1HBr$). Час травлення – (10 – 60) хв, щільність струму j = (25 – 100) мА/см^2 (табл. 3.4).

Температура електроліту 50 ^{0}C. Підігрів електроліту застосовується для прискорення швидкості реакції електролітичного розчинення кристалу. Крім того, це покращує проникність іонів розчину до витравлених ділянок на поверхні зразка. Для рівномірності розподілу електроліту застосовується його перемішування під час травлення. Це також зумовлює відведення «відпрацьованих» шарів розчину від поверхні кристалу. Після експерименту

зразки витримували на відкритому повітрі протягом трьох діб. Дослідження морфології проводили за допомогою скануючої електронної спектроскопії на мікроскопі JEOL. Хімічний склад визначався за допомогою методу EDAX.

Таблиця 3.4 – Умови експерименту по отриманню ниткоподібних наноструктур на поверхні *n-GaAs* (111)

№ Зразка	Час травлення, хв	Щільність струму, мА/см^2
1	10	25
2	10	50
3	10	100
4	20	25
5	20	50
6	20	100
7	30	25
8	30	50
9	30	100
10	40	25
11	40	50
12	40	100
13	50	25
14	50	50
15	50	100
16	60	25
17	60	50
18	60	100

Травлення в хлорно-бромистому розчині призводить до формування поруватої структури на поверхні кристалів арсеніду галію. При низьких щільностях струму (25 мА/см^2) травлення протікає дуже повільно, поверхня кристалу текстурується без утворення чітко виражених пор. Анодування при щільності струму 100 мА/см^2 протягом (10 – 60) хв зумовлює формування розгалуженої системи пор, а протягом (30 – 60) хв – електрохімічне полірування кристалу. Полірування відбувається завдяки тому, що поруватий шар відділяється від поверхні зразка.

Травлення в режимі 50 мА/см^2 призводить до формування розгалуженої системи пор. Морфологію зразків обумовлює час травлення. При травленні

n- GaAs (111) кристалів у нагрітому хлоро-бромистому електроліті протягом 50 хв на поверхні утворилися одновимірні наноструктури (рис. 3.5). При травленні кристалів протягом 20 хв на поверхні арсеніду галію було сформовано поруватий рівномірний шар. При збільшенні часу травлення до 30 хв, щільність пор досягла критичного значення – 85 % і стінки пор почали руйнуватися. Нанодроти було сформовано при 50-хвилинній обробці кристалу. Збільшення часу травлення призвело до руйнування наноструктури – нанодроти «осипалися» в електроліт. Довжина нанодротів складає 25 мкм, товщина – 100 нм.

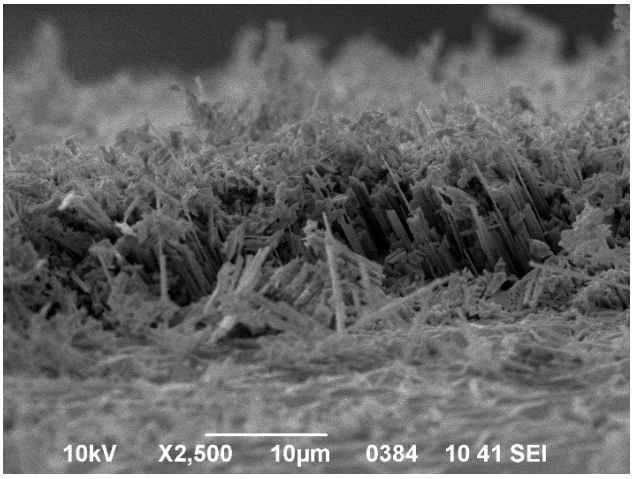


Рисунок 3.5 – Нанодроти, сформовані на поверхні *n-GaAs* (111) методом електрохімічного травлення

Для утворення одновимірних структур необхідною умовою є анізотропне зростання. Ріст кристала уздовж певного напрямку повинен відбуватися швидше, ніж уздовж інших напрямків. Однорідні за розміром (одного діаметру уздовж всієї довжини) нанодроти, можуть бути отримані, якщо зростання кристалу відбувається уздовж одного напрямку, а в інших напрямках кристал не росте [254]. Тобто утворення нахилених нанодротів пояснюється виходячи з стійкості кристалографічних площин цих граней (рис. 3.6).

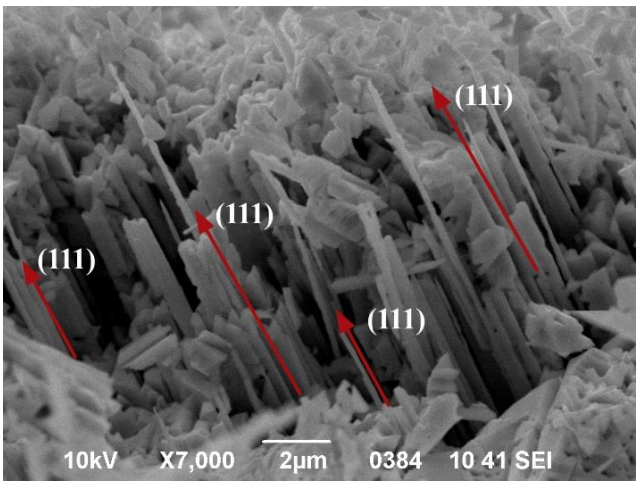


Рисунок 3.6 – Нахил нанодротів *GaAs* (111), що зумовлений кристалографічною орієнтацією кристалу

Кінетику процесу можна пояснити наступним чином. При коротких термінах травлення (до 20 хв) на поверхні кристалу формуються отвори пор у місцях поверхневих дефектів. Зі збільшенням часу травлення кількість пор становиться більшою, а діаметр міжпорових стінок – меншим. З часом стінки зовсім тоншають, і частина їх розсипається під дією електроліту [255]. Одночасно з цим процесом на піках утворених стінок починає формуватися власний оксид (рис. 3.7).

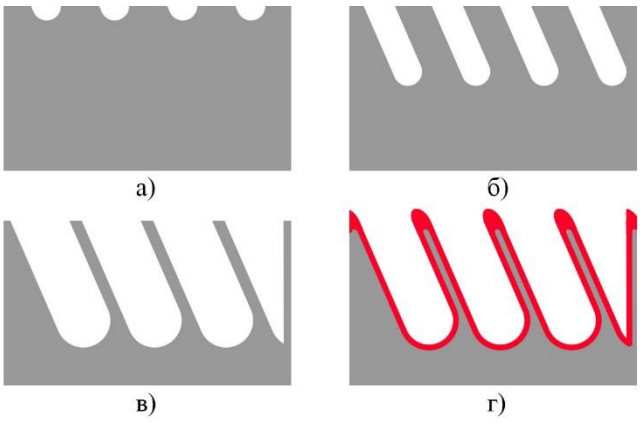


Рисунок 3.7 – Схематичне зображення формування нанодротів на поверхні арсеніду галію методом електрохімічного травлення: а) зародження пор; б) просування пор вглибину кристалу вздовж кристалографічних напрямків; в) стоншення міжпорових простінок – формування нанодротів; г) формування оксидної плівки на верхівках нанодротів

Таким чином, нанодроти «ростуть» відразу у двох напрямкам – вглибину кристалу за рахунок просування електрохімічного розчинення до дону пор і, навпаки, у протилежному напрямку – за рахунок осадження оксиду на верхівках. Цей процес підсилюється підігріванням електроліту за рахунок дифузії аніонів, що беруть участь у реакції розчинення. Наявність оксидної фази на верхівках нанодротів підтверджується хімічним аналізом, що було проведено методом EDAX (табл. 3.5).

Таблиця 3.5 – Процентний склад елементів на поверхні наноструктурованного арсеніду галію, отриманий за допомогою методу EDAX

Спектр	*O*	*Ga*	*As*
Спектр 1	22.16	54.12	23.72
Спектр 2	18.56	33.48	47.96
Спектр 3	23.80	48.18	28.02
Спектр 4	19.45	50.86	29,69

Спектри було знято в чотирьох точках. Спостерігається порушення стехіометрії кристалу в бік надлишку атомів галію. Вочевидь, підгратка арсену витравлюється значно швидше, і на її місці формується власний оксид галію. Після закінчення процесу електрохімічної обробки, зразки окислюються на повітрі. Видалення цього оксиду – задача дуже складна за своєю технічною реалізацією.

На деяких ділянках утвореної наноструктури можна спостерігати утворення масивних кристалітів, що є оксидними структурами (рис. 3.8), які можуть формуватися в місцях виходу дислокацій на поверхню або місцях скупчення точкових дефектів. Із-за наявності дефектів потенціал у цих точках значно вищій, і електрохімічне розчинення кристалу відбувається за іншим механізмом.

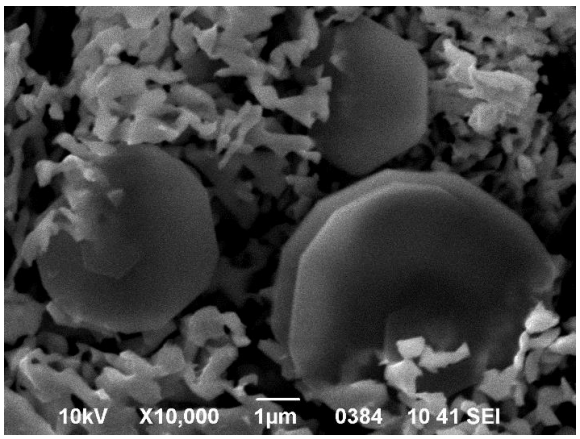


Рисунок 3.8 – Оксидні кристаліти на поверхні нанотекстурованного арсеніду галію

Отримані у дослідженні наноструктури можна застосовувати для виготовлення газових сенсорів. Пристрій на їх основі буде володіти рядом переваг у порівнянні з традиційними газовими сенсорами, отриманими магнетронним напиленням або золь-гель методом. Це пов'язано з тим, що при надзвичайно високому співвідношенні поверхня-об’єм отримана наноструктура являється монокристалічним матеріалом, що володіє мінімальною кількістю дефектів. Мінімальна кількість дефектів у цьому випадку обумовлена процесами витравлювання поверхневих та об’ємних дефектів під час електрохімічної обробки.

Завдяки цьому даний матеріал характеризується високою стабільністю хімічних та електрофізичних характеристик. Додаткова стабільність властивостей забезпечується наявністю окислу, що вкриває верхівки та поверхню нанодротів. Одним із найсуттєвіших недоліків традиційних металооксидних сенсорів є висока робоча температура, а, отже, і високе енергоспоживання. Структури на основі нанонитевидних кристалів здатні подолати цей недолік.

3.2.3 Утворення оксидних шарів на поверхні напівпровідників

Як правило, у кристалах типу *A3B5* електрохімічне травлення провокує появу ямок травлення – пор, поверхнева щільність яких може досягати 80%. Однак, електрохімічний процес може супроводжуватися рядом альтернативних хімічних та фізичних реакцій, результатом яких є полірування поверхні, текстурування, утворення суцільних нерозчинних плівок, виникнення оксидів. Технологічна сумісність власних оксидів з напівпровідниковим матеріалом стимулює інтерес дослідників до задачі шляхів підвищення якості оксидних діелектричних шарів та їхніх інтерфейсів з використанням різноманітних діагностичних засобів [256].

Для експерименту використовувалися монокристалічні зразки *InP n-* та *p-* типу з орієнтацією поверхні (111), леговані сіркою до концентрації носіїв $2{,}3x10^{18}$ $см^{-3}$. Перед експериментом зразки очищалися в етиловому спирті. Порувата поверхня формувалася шляхом анодного електролітичного травлення. У якості основи електроліту нами була обрана плавікова кислота (*HF*). Використовувався розчин плавикової кислоти (48%), етилового спирту (C_2H_5OH) та води в різних концентраціях окислюючого реагенту. Було обрано режим фіксованої густини струму, яка регулювалася в діапазоні 110 $мА/см^2$, що достатньо для виникнення й розповсюдження пор у кристалах з порушенням кристалографічної структури.

Експеримент проводився у два етапи. Спочатку зразки травилися протягом 10 хв. Потім протягом 2х годин витримувалися на повітрі. Після цього зразки знову піддавалися електрохімічному травленню протягом 10 хв. Таким чином, сумарний час травлення складає 15 хвилин. Катодом служила пластина платини. Робоча поверхня зразків 5 $см^2$. Експерименти проводилися при кімнатній температурі.

Після проведення першого етапу травлення на поверхні фосфіду індію *n*-типу утворився поруватий шар (рис. 3.9). Розмір пор знаходиться в широкому діапазоні – від одиниць нанометрів до десятків мікрон.

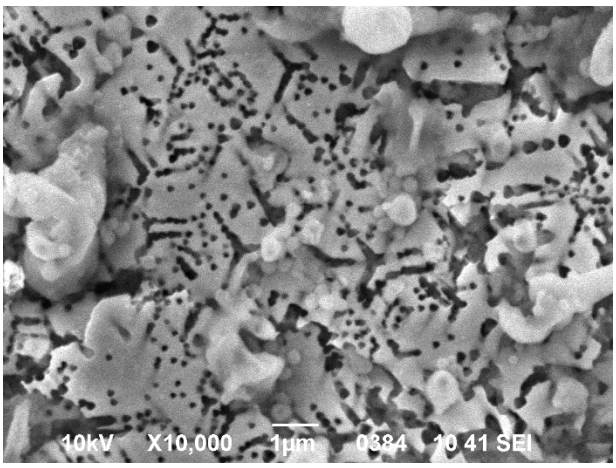


Рисунок 3.9 – SEM-зображення поруватої поверхні фосфіду індію *n*- типу після травлення в розчині електроліту протягом 10 хв

Такий розбіг діаметрів пор свідчить, що порувата поверхня формувалася за двома конкуруючими механізмами. Перший механізм пов’язано з властивістю кристалу розтравлюватися в дефектних та порушених ділянках поверхні (масивні пори) [257]. Другий механізм – випадкове, спонтанне пороутворення, що провокує появу пор нанометрового розміру [258].

Після проведення повторного травлення на поруватій поверхні фосфіду індію утворилися масивні оксидні кристаліти розміром від 100 до 300 мкм (рис. 3.10). Кристаліти мають досить складну «зірчасту» форму**.**

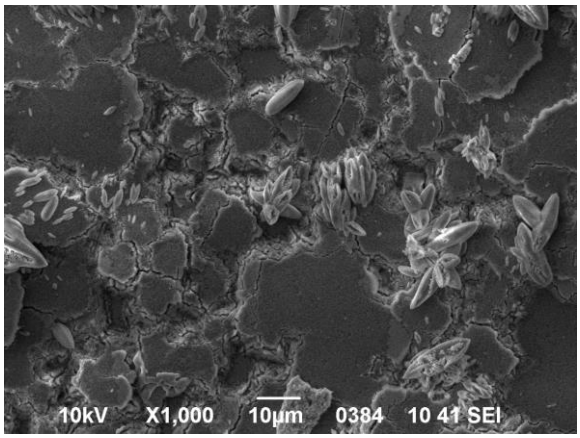


Рисунок 3.10 – SEM-зображення оксидних кристалітів на поверхні поруватого фосфіду індію *n*-типу

Рис. 3.10 показує, що кристаліти росли неоднорідними шарами. Товщина нижніх шарів складає одиниці мікрометрів, верхніх приблизно (15 – 20) мкм. Таким чином, можна стверджувати, що структури утворювалися під час травлення внаслідок хімічної реакції між напівпровідником і електролітом.

На рис. 3.11 наведено спектри EDAX досліджуваної структури. Результати хімічного аналізу поверхні поруватого наноструктури, представлено у табл. 3.6. Спектри було знято у 6 точках поверхні зразка.

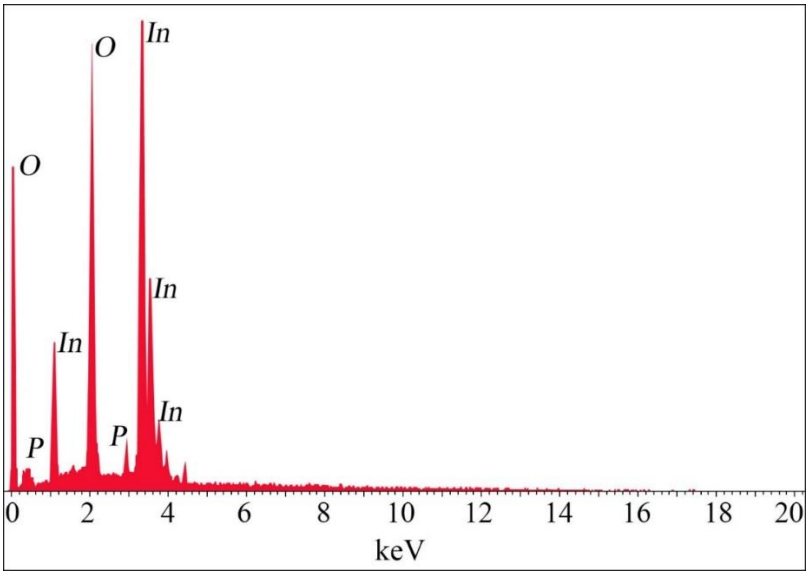


Рисунок 3.11 – EDAX-результати зразка, що ідентифікує кожну з атомних компонентів *In, O* і *P* на поверхні фосфіду індію

Таблиця 3.6 – Процентний склад хімічних елементів поверхні кристалітів, отриманий за допомогою методу EDAX

Точка поверхні	Елемент		
	O	*P*	*In*
1	25,72	1,02	73,26
2	28,78	2,75	68,47
3	31,21	0,05	68,74
4	31,98	0,79	67,23
5	24,57	1,98	73,45
6	28,01	3,09	68,90
Середнє значення	28,38	1,61	70,01

Табл. 3.6 демонструє, що кристаліти складаються з атомів кисню, індію та фосфору. Фосфор присутній у найменших концентраціях (1%). Це підтверджує гіпотезу про те, що кристаліти представляють собою оксиди індію.

Переважними місцями зростання кристалічного оксиду на поверхні фосфіду індію є атомні дефекти, поверхні-ступені та дислокації [247]. Мікроморфологія поверхні досліджуваних зразків свідчить, що поруватий шар утворився не по всій поверхні кристалу, а по радіальним смугам. Ці смуги – результат розподілу легуючих домішок під час росту кристалу [238]. Як відомо, фосфід індію вирощують за методом Чохральського. При цьому спостерігається певна особливість розподілу компонентів. По мірі віддалення від центру поверхні росту концентрація носіїв заряду зростає, а їх рухливість зменшується [256]. Формуванню геометричної та концентраційної однорідності запобігають пружні далекодіючі механічні напруження [257]. Джерелами цих механічних напружень є смуги сегрегації, домінуючим механізмом створення яких є дислокації (та їх мультиплікація), що зароджуються на внутрішніх дефектах росту. Оксидні кристаліти формуються в місцях скупчення пор, тобто вздовж ліній сегрегації.

Під час утворення оксидного шару напівпровідник і реагент відокремлюються цим шаром один від одного. Продовження зростання оксиду є результатом міграції реагенту через цей поверхневий шар. Якщо утворений на поверхні шар оксиду поруватий, окислення продовжується до тих пір, поки не окислиться весь напівпровідник (рис. 3.12).

Якщо шар оксиду суцільний, щільно прилягає до поверхні та не містить пор, він оберігає напівпровідник від подальшого окислення (рис. 3.13). Тим самим утворена плівка не дає просуватися фронту травлення у глибину кристалу – поруватий шар на поверхні напівпровідника не формується.

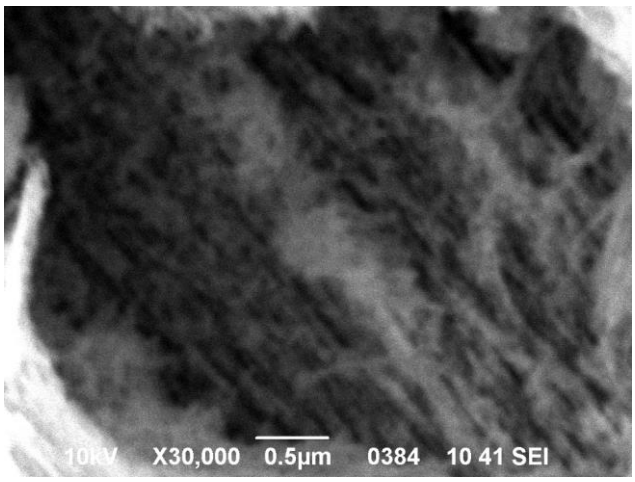


Рисунок 3.12 – Поруватий шар оксиду на поверхні *InP*

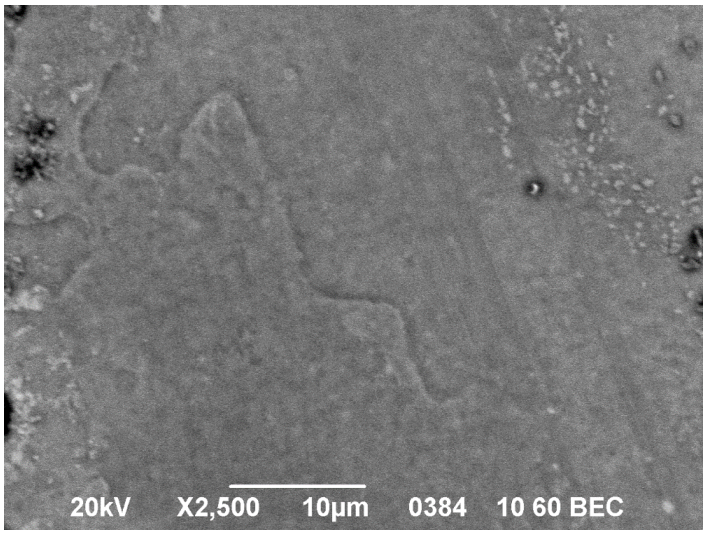


Рисунок 3.13 – Суцільний шар оксиду на поверхні *InP*

Експеримент показав, що суцільні плівки оксиду формуються на поверхні фосфіду індію *p*-типу провідності. Такі плівки щільно прилягають до поверхні кристалу. Видалення їх з поверхні можливе тільки за умови проведення ще одного етапу травлення в темряві. Поруваті оксидні шари та оксидні кристаліти з'єднані з поверхнею кристалу не так міцно.

Аналіз поперечного розколу отриманих структур свідчить, що суцільні плівки на кристалах дуже тонкі – їх товщина складає менш ніж 2 мкм. Натомість поруваті шари оксиду мають товщину до 10 мкм. Структура шару оксиду залежить від структури напівпровідника та умов травлення. Орієнтація оксидних кристалітів визначається експериментальними умовами, зокрема

температурою та наявністю кисню. Коли окислювання йде у декілька етапів, склад і властивості результуючої оксидної плівки також визначаються експериментальними умовами. Окислення напівпровідників не обмежується впливом атмосферного повітря або підвищених температур. Окислення також іде під час електрохімічного травлення й при подальшому відмиванні. Як показав хімічний аналіз, утворений у результаті оксид не обов'язково є стехіометрічним або гомогенним, можливою є поява як поруватих, так і суцільних плівок.

Утворення поверхневих оксидних плівок може змінювати весь процес розчинення. Щільно прилеглі й суцільні поверхневі плівки уповільнюють розчинення. Проте хімічний вплив може бути локалізовано на ділянках, більш доступних для електроліту внаслідок розвинення на них тріщин і отворів. Пухкі й нещільно прилеглі плівки, що утворилися в окислюючих травниках, не завжди надають скільки-небудь помітний вплив на процес травлення. Пасивування може бути попереджено присутністю в розчині компонента, зазвичай званого комплексоутворюючим, який перетворює оксид у розчинне з'єднання. Окислювально-відновні травники для напівпровідників звичайно припускають перенесення двох чи меншого числа зарядів і дають початок хімічній плямі на поверхні напівпровідника (рис. 3.14).

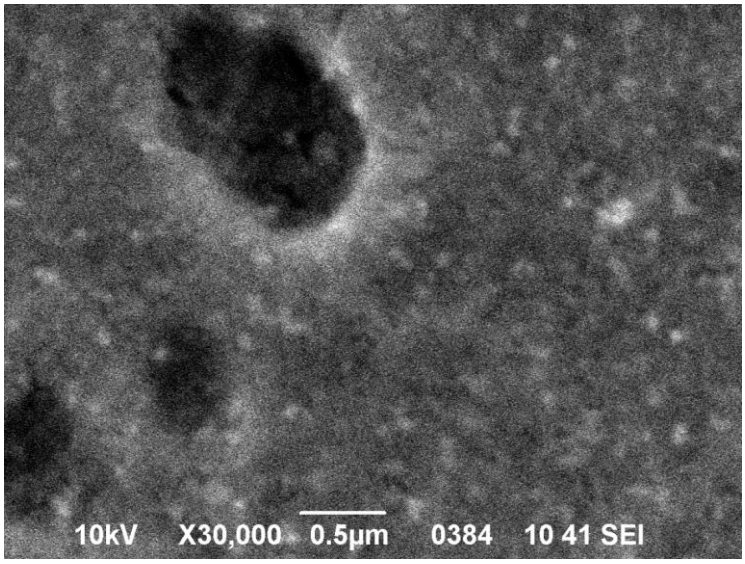


Рисунок 3.14 – Оксидна пляма на поверхні фосфіду індію

Ця пляма з'являється як результат незавершеного окислення напівпровідника за рахунок швидкого збіднення окислюючого реагента поблизу кордону розділу напівпровідник/травник. Утворення плями має місце особливо при низьких концентраціях окислюючого реагента.

Слід зазначити, що дослідження умов формування власних оксидів на поверхні фосфіду індію є важливою технологічною задачею. На сьогодні до кінця не визначено механізми, за якими відбувається формування оксидних плівок. Однак вже сьогодні можна стверджувати, що оксиди індію мають широкі перспективи промислового застосування в якості пасивуючого шару, антивідбиваючого покриття тощо. Тому це питання потребує проведення подальших досліджень. Зокрема, цікавим є дослідження теплофізичних та електричних властивостей власних оксидів фосфіду індію.

3.2.4 Формування поруватого шару на поверхні напівпровідників

Поруваті поверхні формувалися методом фотоелектрохімічного травлення. Було обрано пластини напівпровідників *Si, InP, GaP, GaAs n*-типу провідності з орієнтацією поверхні (111). Час травлення для всіх зразків обирався однаковий – 10 хв, щільність струму – 150 мА/см^2. Використовуючи різні режими обробки, можна контролювати параметри одержуваних структур (табл. 3.7, рис. 3.15).

Отримані структури характеризуються стабільністю хімічних та електрофізичних властивостей. Поруватість зразків знаходиться в широкому інтервалі від 20 до 80%, найбільш типовим є значення (40 – 60)%. За результатами дослідження можна зробити висновок, що чим менший розмір пор, тим більш впорядковано розташовані пори та більшим є значення поруватості.

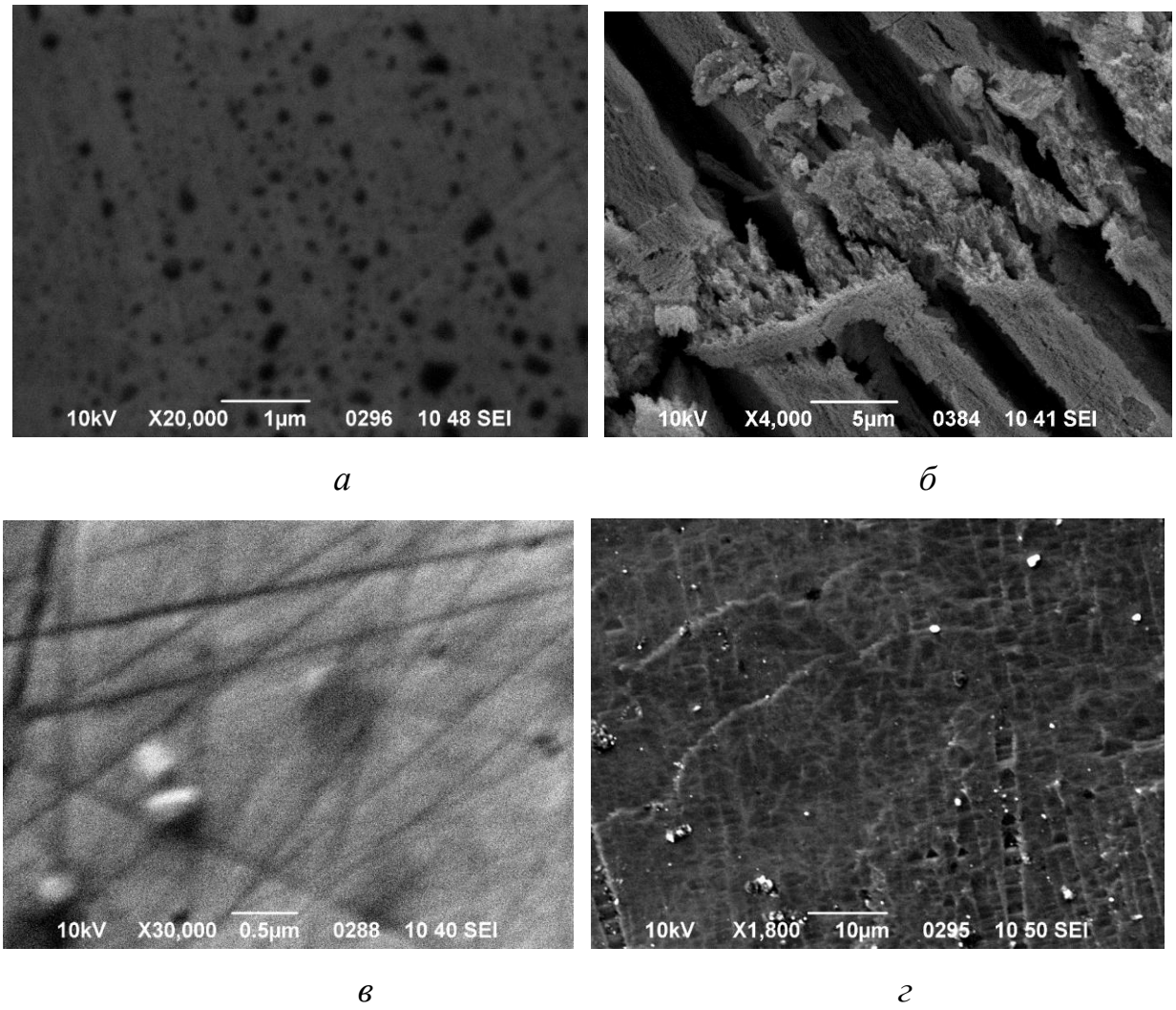
Таблиця 3.7 – Режими синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників та розміри утворених пор

Напівпровідник	Електроліт	Розмір пор, мкм	Особливості пороутворення
Si (рис 2*а*)	*HF: H_2O=1:1*	0,2–0,4	Циліндричні пори, поверхня вкрита пасивуючим шаром
	HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1	0,4–0,8	Циліндричні пори, довжина пори досягає 100 мкм
InP (рис 2*б*)	*HF: H_2O=1:1*	0,05–0,1	Щільно упаковані циліндричні пори
	HF:H2O:C2H5OH=2:1:1	0,1–0,4	Щільно упаковані циліндричні пори, спочатку ростуть по кристалографічним напрямкам, потім вирівнюються вздовж ліній струму, довжина пори – до 100 мкм
GaAs (рис 2в)	*HF: H2O=1:1*	0,4–0,8	Нерівномірний поруватий шар з низькою поруватістю (до 20%), поверхня вкрита шаром окислу
	HF:H2O:C2H5OH=2:1:1	0,6–0,9	Поруватість сягає близько 50%, довжина пори може досягати 20 мкм
GaP (рис 2г)	*HF: H2O=1:1*	0,4–0,7	Пори мають «кратерну» будову, розташовані по поверхні нерівномірно, довжина пори до 3 мкм
	HF:H2O:C2H5OH=2:1:1	0,5–0,8	Пори мають «кратерну» будову, розташовані по поверхні нерівномірно, довжина пори 10–20 мкм

Аналізуючи дані табл. 3.7, можна стверджувати, що додавання в розчин електроліту етанолу призводить до збільшення проникності розчинника в пори. Це зумовлює більш глибоке проростання пор у товщу кристалу та утворення масивних пор.

Неоднорідність поруватості та товщини поруватих шарів можна пояснити наявністю бульбашок, які формуються в електроліті та приклеюються до

поверхні кристалу [259]. Щоб уникнути цієї неоднорідності, концентрація *HF* повинна бути локально постійною на поверхні оброблюваного зразка.



а *б*

в *г*

Рисунок 3.15 – Морфологія поруватих структур на поверхні напівпровідників, отриманих методом електрохімічного травлення при щільності струму 150 мА/см^2 протягом 10 хв у розчині електроліту *HF: H_2O*=1:1: *а – por-Si; б – por-InP; в – por-GaAs, г – por-GaP*

Видалення бульбашок з поверхні пластини, а отже й отримання однорідних шарів поруватого шару здійснюється за допомогою перемішування електроліту. Відстань між пластиною й платиновим катодом також впливає на однорідність, у той час як форма платинового катоду практично не впливає на цей показник.

Для більш ґрунтовного й статистичного аналізу наноструктур необхідно визначити основні морфологічні характеристики, які доцільно оцінювати за допомогою комп'ютерних програм із статистичною обробкою даних.

3.3 Дослідження морфологічних характеристик нанопоруватих шарів на поверхні напівпровідників

3.3.1. Аналіз морфологічних характеристик поруватої поверхні на прикладі por-InP

Завданнямами аналізу мікрофотографій поверхні наноструктурованих зразків є [258 – 263]:

– статистична обробка отриманих у процесі вимірювання характеристик об'єктів;

– визначення середніх значень отриманих величин;

– побудова графічних залежностей для візуалізації процесу аналізу.

Двовимірне зображення, що отримується за допомогою мікроскопу можна уявити як матрицю, індекси якої описують номери рядків і колонок, а чисельні значення елементів характеризують інтенсивність кольору [263]. Основними параметрами, що характеризують цифрове зображення, є його дозвіл (число пікселів у вихідному зображенні й глибина кольору).

Морфологічний аналіз проведено на прикладі поруватого фосфіду індію *n*-типу, сформованого в розчині соляної кислоти. На рис. 3.16 представлено мікрофотографію поруватого зразка фосфіду індію, отриману за допомогою растрового електронного мікроскопу JEOL-6490. Згідно з візуальним аналізом зображення РЕМ, пори мають круглу форму, більшість пор ізольовані одна від одної, розташовані рівномірно по поверхні. На деяких ділянках пори утворюють витравлені канавки завдяки тому, що прилягають щільно одна до одної вздовж прямої смуги. Ці смуги можуть бути поверхневими дефектами зразка (мікроподряпини) та ростовими дефектами (лінії сегрегації домішки) [131].

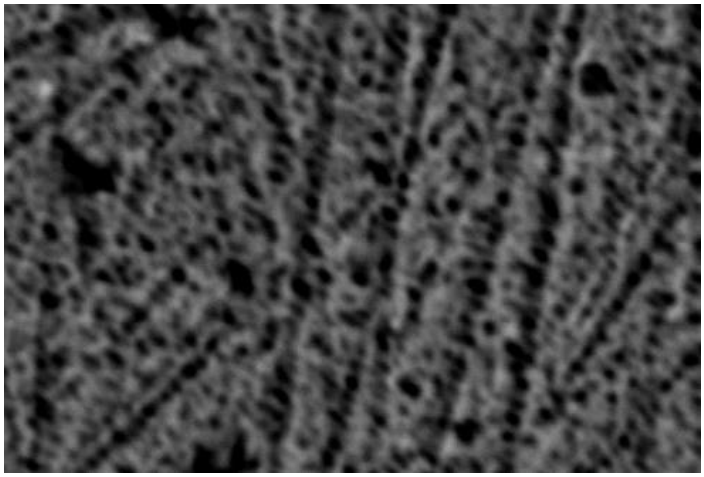


Рисунок 3.16 – Морфологія *por-InP*: електроліт $10H_2O+1HCl$; час травлення t = 20 хв, щільність струму j = 150 мА/см^2

Рис. 3.17 (а – в) демонструють растрову обробку мікрофотографії, виконану в програмі ImageJ [261]. Така обробка проводиться для аналізу поверхні за вибраною морфологічною характеристикою (у нашому випадку – діаметру пор та поверхневої поруватості). Для цього, зображення необхідно відкрити в програмі ImageJ та провести калібрування. Для підвищення контрастності границь пор доцільно використати Bandpass фільтр, який використовує перетворення Фур'є (рис. 3.17 а). Це дозволить видалити як високі, так і низькі просторові частоти у зображенні. При цьому необхідно експериментально підібрати рівні частот, що відсікаються. Таким чином забезпечується найбільш контрастне зображення. Для розділення суміжних кристалітів і пор з нечіткими границями доцільно використати Watershed-алгоритм (рис. 3.17 б). Перед обробкою зображення по даному алгоритму фотографія попередньо піддається бінаризації для переходу від відтінків сірого до двокольорового зображення. Далі програма автоматично підраховує кількість пор (рис. 3.17 в), їх діаметр та площу поверхні, що зайнята порами (тобто поверхневу поруватість).

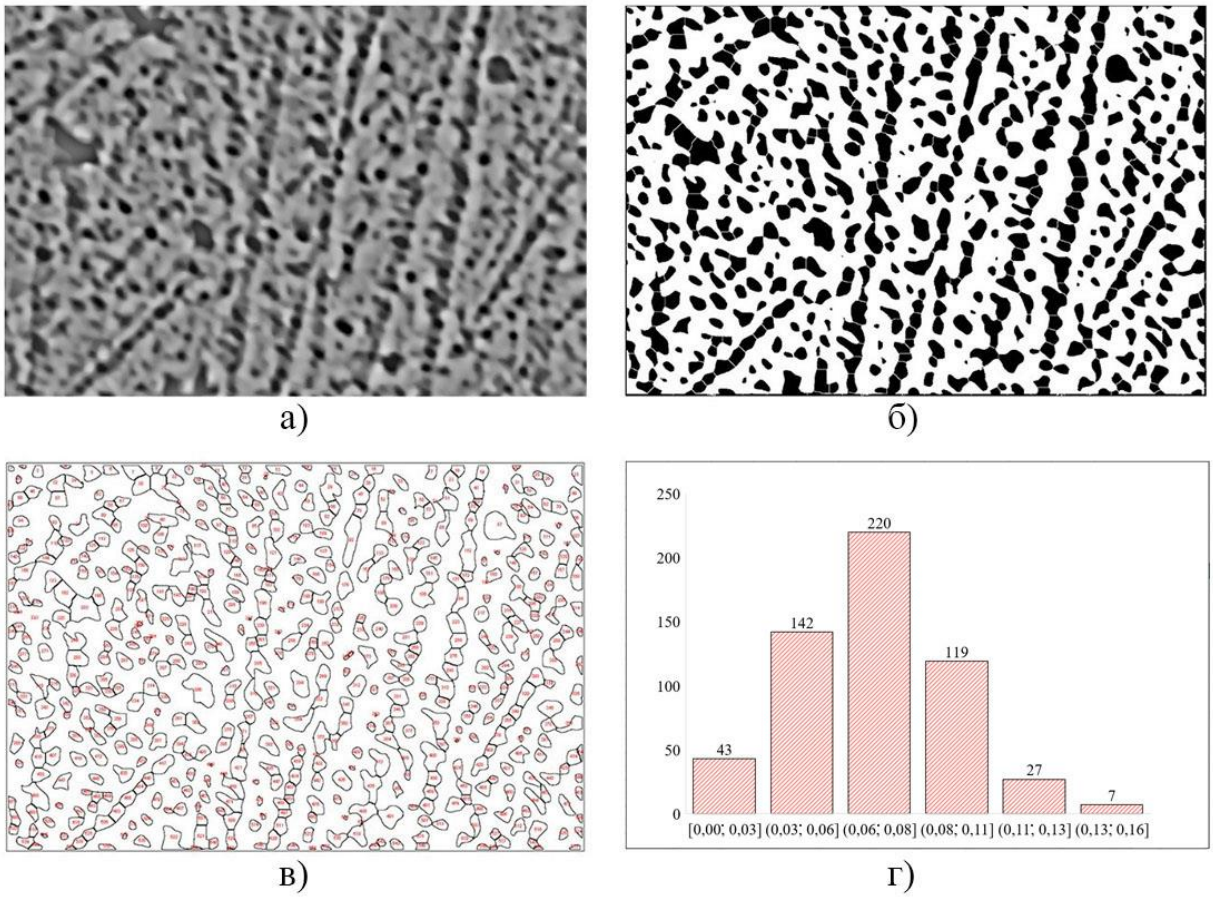


Рисунок 3.17 – Результати послідовної обробки мікроскопічного зображення поверхні *por-InP*: *а* - Bandpass фільтр; *в* – бінаризація і Watershed-алгоритм; *с* – розрахунок середнього розміру кристалітів; *d* – гістограма розподілу пор за діаметром

В арсеналі програми ImageJ є функція моделювання об’ємного зображення. Для цього ділянки РЕМ-зображення розфарбовуються різними кольорами в залежності від інтенсивності чорного кольору. Програма будує діаграму розподілу цих ділянок за площею покриття поверхні, що дозволяє оцінити площу непротравлених ділянок та витравлених з різною глибиною (рис. 3.18). Рис. 3.19 демонструє результати моделювання.

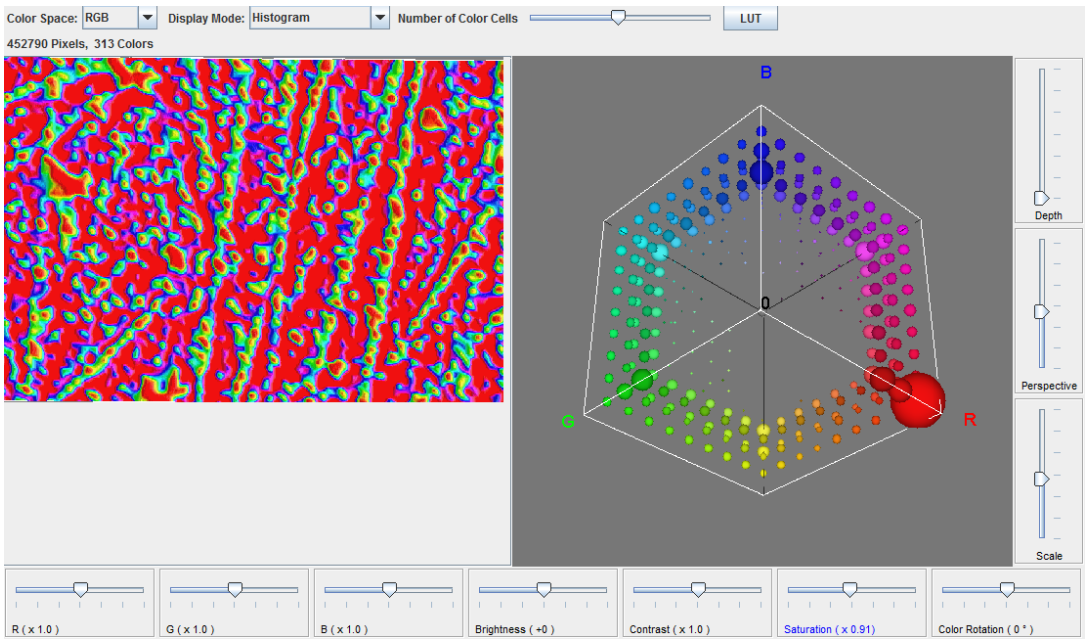


Рис. 3.18 – Колоризація РЕМ-зображення та діаграма інтенсивності витравлювання поверхні зразка *por-InP*, виконана у програмі ImageJ

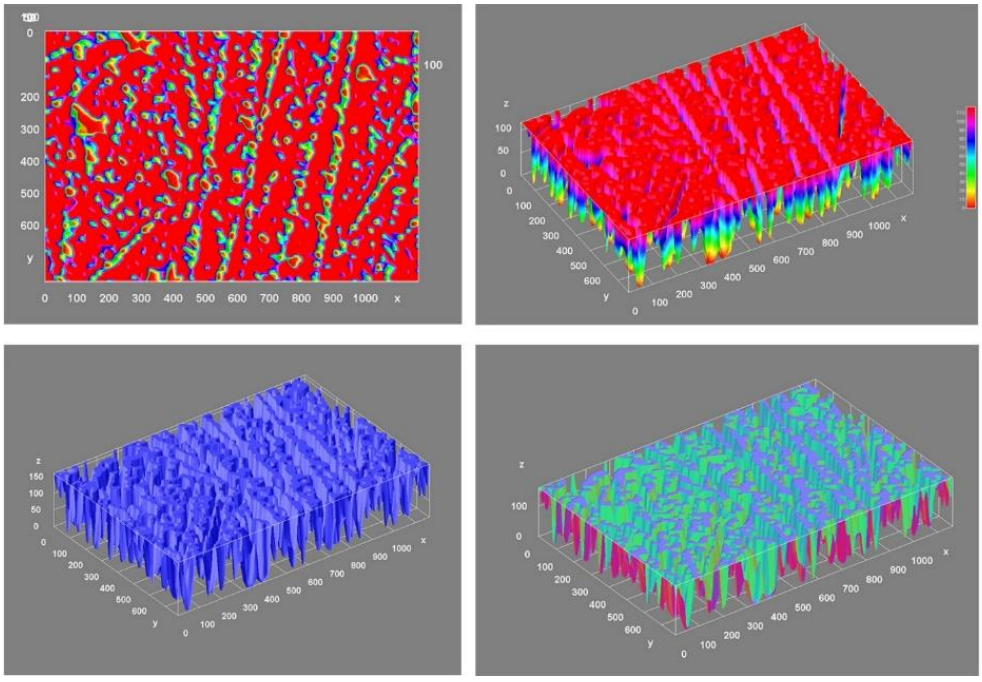


Рис. 3.19 – Моделювання росту пор в глибину зразка, виконане у програмі ImageJ

Аналіз проведеного моделювання (рис. 3.19) дозволяє зробити висновок, що пори в представленому випадку просуваються в глибину зразка довгими паралельними каналами. Гілкування пор під поверхнею не спостерігається.

Така поведінка є типовою для кристалів фосфіду індію з орієнтацією поверхні (100), що підтверджується рядом досліджень [135, 264].

Крім того, за допомогою програми ImageJ можна провести підрахунок (Count) аналізованих частинок, їх периметр (Perimeter), середній розмір (Average size) і щільність (Solidity), яка характеризує відношення площі виділеної області до всієї площі, розподіл частинок за розміром.

Програма вираховує кількість пор на вибраній ділянці, при цьому пори, які знаходяться на межі зображення доцільно рахувати за таким правилом: рахуються пори лише по двом суміжним сторонам прямокутника, на двох інших сторонах пори до уваги не беруться.

Для ділянки зразка, що досліджується, було проведено розрахунок кількості пор (їх виявилося 558) та розподіл їх за діаметром (рис. 3.20, 3.21).

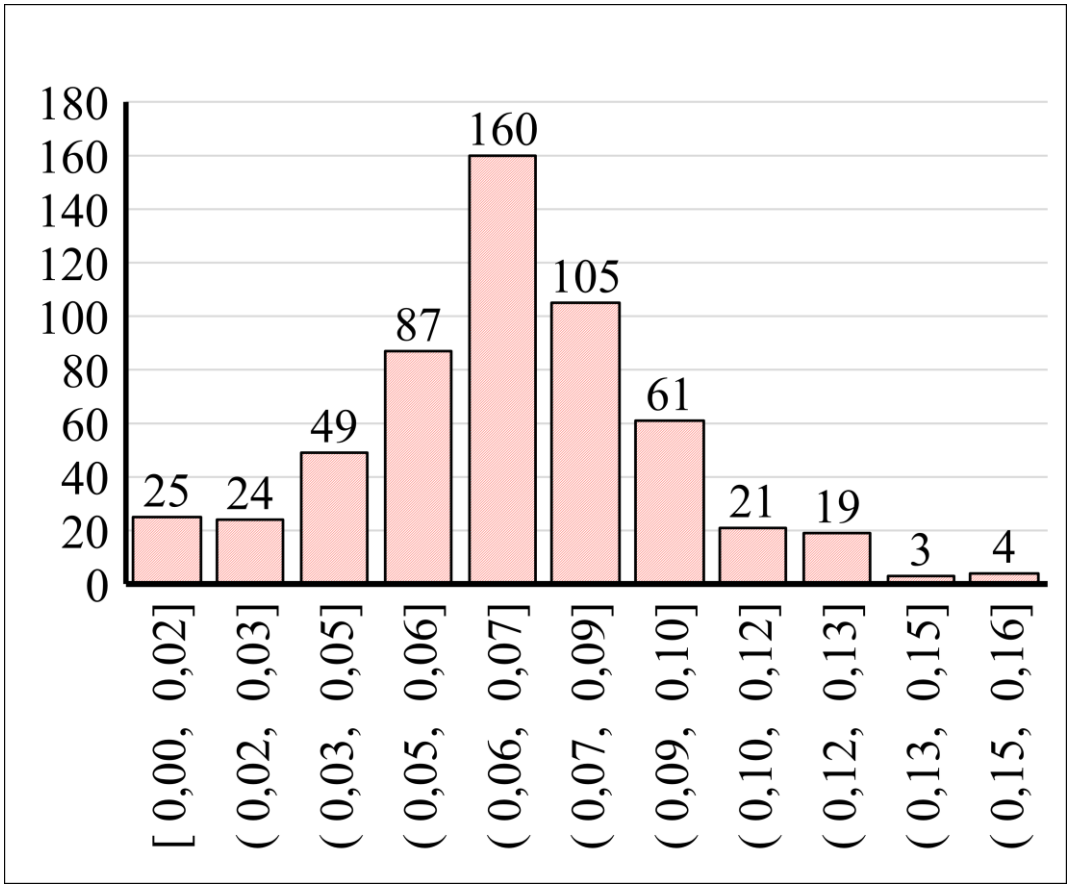


Рисунок 3.20 – Гістограма розподілу пор за діаметром, зразок por-InP

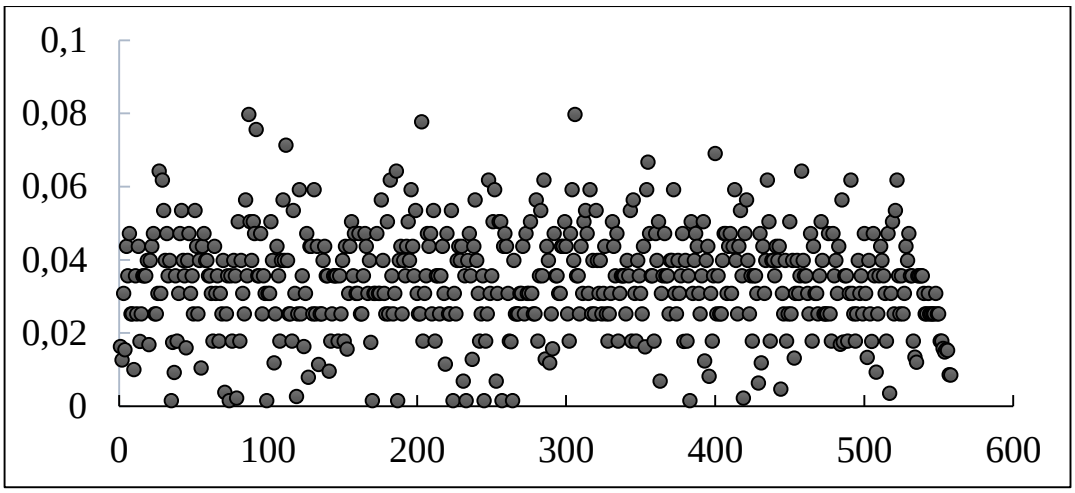


Рисунок 3.21 – Діаграма розподілу пор за діаметром

Для статистичної оцінки розподілу пор за діаметром необхідно провести ранжування та сортування значення показників ряду середнього діаметру за зростанням. Для оцінки ряду розподілу знайдемо наступні показники.

Показники центру розподілу. До цього класу показників відносять моду, медіану та просту середню арифметичну (табл. 3.8).

Таблиця 3.8 – Показники центру розподілу ряду діаметрів пор

Показник	Визначення	Значення, мкм
Середня арифметична	$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^{n} d_i}{n}$	0,0683
Мода	значення діаметру, яке найбільш часто зустрічається	0,07136
Медіана	значення діаметру пор, яке розділяє одиниці ряду розподілу пор за діаметром, на дві частини	0,07136 м

Таким чином, можна бачити, що мода і медіана ряду співпадають, однак перевищують середнє значення. Такий ряд можна вважати умовно симетричним.

Показники варіації. Дослідження варіації має велике практичне значення та є необхідною ланкою у варіативному аналізі. Необхідність вивчення варіації пов'язана з тим, що середня, будучи рівнодіючою, виконує свою основну задачу з різним ступенем точності: чим менше відмінності

індивідуальних значень ознаки, що підлягають усередненню, тим однорідніше сукупність, а, отже, точніше й надійніше середня, і навпаки [266]. Отже за ступенем варіації можна судити про межі варіації діаметру пор, однорідності сукупності значень діаметру. Зміна варіації розподілу ряду за діаметром у сукупності здійснюється за допомогою абсолютних і відносних показників (табл. 3.9).

Таблиця 3.9 – Показники варіації ряду розподілу пор за діаметром

Показник	Визначення, пояснення	Формула	Значення
Абсолютні показники варіації			
Розмах варіації	Різниця між максимальними і мінімальними значеннями діаметру пор	$R = d_{max}-d_{min}$	0.1564074
Середнє лінійне відхилення	Середня арифметична з абсолютних відхилень окремих значень діаметру пор від загальної середньої	$\overline{D} = \frac{\sum\lvert d - \bar{d}\rvert f}{\sum f}$	0,0222
Дисперсія	Середня арифметична квадратів відхилень кожного значення діаметру пор від середньої арифметичної	$\sigma^2 = \frac{\sum(d-\bar{d})^2 \cdot f}{\sum f}$	0,000821
Середньоквадратичне відхилення	Квадратний корінь з дісперсії	$\sigma = \sqrt{\sigma^2}$	0,0286
Виправлена дисперсія	Спроможна оцінка дисперсії	$S^2 = \frac{\sum(d_i-\bar{d})^2}{n-1}$	0,00552
Оцінка середньоквадратичного відхилення	Квадратний корінь з виправленої дисперсії	$s = \sqrt{S^2}$	0,0743
Відносні показники варіації			
Коефіцієнт варіації	Міра відносного розкиду значень сукупності: показує, яку частку середнього значення цієї величини складає її середній розкид	$v = \frac{\sigma}{\bar{d}}$	41,92%
Відносне лінійне відхилення	Характеризує частку усередненого значення ознаки абсолютних відхилень від середньої величини	$Kd = \frac{D}{\bar{d}}$	32,48%

У таблиці: d_{max} – максимальний діаметр пор, нм; d_{min} – мінімальний діаметр пор, нм; $\overline{d}$ – середній діаметр пор, нм; f - сума частот варіації ряду.

Таким чином, оскільки коефіцієнт варіації більший 30%, але менший за 70%, то варіація помірна. Абсолютні відхилення від середньої величини знаходяться у межах 30 %.

Показники форми розподілу. Симетричним є розподіл, в якому частоти будь-яких двох варіантів, рівновіддалених у обидві сторони від центру розподілу, рівні між собою. Для того, щоб визначити ступінь симетричності розподілу визначимо коефіцієнт асиметрії [265]:

$$A_{s=}\frac{M_3}{s^3}, \tag{3.1}$$

де M_3 – центральний момент третього порядку ряду розподілу пор за діаметром,

s – середньоквадратичне відхилення.

A_s = 4,254.

Додатне значення цього показника свідчить про те, що в даному розподілі має місце правостороння асиметрія. Суттєвість показника асиметрії визначається за допомогою середньої квадратичної помилки коефіцієнта асиметрії [265]:

$$s_{As} = \sqrt{\frac{6(n-2)}{(n+1)(n+3)}}\ . \tag{3.2}$$

Якщо $|As|/s_{As} < 3$, то асиметрія несуттєва, її наявність пояснюється випадковими обставинами. Якщо $|As|/s_{As} > 3$, то асиметрія суттєва і розподіл ознаки у генеральній сукупності не являється симетричним. Центральні моменти ряду розподілу пор за діаметром розраховуємо в аналітичній таблиці (табл. 3.10).

s_{As} = 0,171, тобто спостерігається суттєва асиметрія розподілу:

$$4{,}254 : 0{,}171 = 24{,}93 > 3.$$

Таблиця 3.10 – Розрахунок центральних моментів для визначення суттєвості асиметрії ряду розподілу пор за діаметром (фрагмент)

d	d^2	$(d-d_{ср})^3$	$(d-d_{ср})^4$
0,00317	1,05	-1,06	1,85
0,00317	1,05	-1,06	1,85
0,00317	1,05	-1,06	1,85
0,00317	1,05	-1,06	1,85
0,00317	1,05	-1,06	1,85
0,00448	2,05	-1,06	1,75
0,00549	3,05	-2,06	1,65
0,00776	6,05	-4,06	1,35
0,015849617	0,000251	-1,35	8,06
0,018482707	0,000342	-1,75	6,06
0,019278458	0,000372	-1,85	6,06
0,020045816	0,000402	-1,95	5,06
0,02102544	0,000442	-2,15	5,06
0,022856304	0,000522	-2,45	4,06
0,02372014	0,000563	-2,55	4,06
……,	……,	…….,	…….,
Всього	1,09843341	0,02261625	0,000456

Це означає, що у даному фрагменті поруватої поверхні переважають більш масивні пори, пор з меншим за середній діаметр значно менше. Таким чином, можна зробити припущення, що кількість пор та розподіл їх за розміром залежить від часу травлення кристалу – чим довше відбувається обробка кристалу, тим більша кількість зародкових пор з’явиться на поверхні.

Структурні показники асиметрії дозволяють оцінити асиметрію тільки в центральній частині розподілу, тобто в основній масі одиниць, вони не залежать від крайових значень. Такі характеристики є важливим елементом аналізу розподілу пор за розмірами, так як вони допомагають провести аналіз основної маси пор, і не враховувати ті пори, які є непоказовими:

– зародкові пори, які ще мають дуже малий розмір;

– масивні пори, які класифікуються як ямки травлення, що виникли в результаті розтравлювання поверхневих дефектів та дислокацій.

Розрахуємо структурний коефіцієнт Пірсона [263]:

$$A_{sp} = \frac{d - M_0}{\sigma} \quad , \tag{3.3}$$

A_{sp} = 0,11.

Для симетричних розподілів застосовується показник ексцесу (гостроверхість). Ексцес є випад вершини емпіричного розподілу вгору або вниз від верхівки кривої нормального розподілу. Проведемо розрахунок ексцесу за формулою [264]:

$$E_d = \frac{M_4}{s^4} - 3 \ . \tag{3.4}$$

Для витягнутих розподілів (з гострою верхівкою) показник ексцесу додатній: $E_d > 0$, для сплюснених – від'ємний: $E_d < 0$, так як для нормального розподілу:

$$\frac{M_4}{s^4} = 3 \ . \tag{3.5}$$

M_4 = 0.000456/200 = 2.06.

E_d = 0,38

Маємо гостроверхівний розподіл. Щоб оцінити суттєвість ексцесу необхідно розрахувати статистику E_d/s_{Ed}, де s_{Ed} середня квадратична помилка коефіцієнту ексцесу [265]:

$$s_{Ed} = \sqrt{\frac{24n(n-2)(n-3)}{(n+1)^2(n+3)(n+5)}} \quad , \tag{3.6}$$

якщо $E_x/s_{Ex} > 3$, то відхилення від нормального розподілу вважається суттєвим; якщо $s_{Ex} < 3$, то відхилення несуттєве.

Оскільки $s_{Ed} = 0{,}33$, тобто $s_{Ed} < 3$, то відхилення від нормального розподілу є несуттєвим. Розподіл пор за розміром можна вважати рівномірним.

Інтервальне оцінювання центру генеральної сукупності ряду розподілу пор за діаметром. Довірчий інтервал для генерального середнього розраховується за формулою [265]:

$$\left(\bar{x} - t_{кр} \frac{s}{\sqrt{n}}; \bar{x} + t_{кр} \frac{s}{\sqrt{n}} \right) . \qquad (3.7)$$

Значення t_{kp} визначаємо за таблицею розподілу Стьюдента:

$T_{табл}(n\text{-}1;\alpha/2) = T_{табл}(199;0.025) = 1{,}972$

Стандартна похибка вибірки для середнього [265]:

$$s_c = \frac{s}{\sqrt{n}} , \qquad (3.8)$$

$s_c = 0{,}00525$

Стандартна похибка середнього вказує, на скільки середнє вибірки 0,0683 відрізняється від середнього генеральної сукупності. Гранична помилка вибірки $\varepsilon = 0{,}0104$. Довірчий інтервал знаходиться в межах: (0,058 – 0,0787).

Тобто з імовірністю 0,95 можна стверджувати, що середнє значення при вибірці більшого об'єму не вийде за межі знайденого інтервалу.

Розрахуємо довірчий інтервал для дисперсії. Ймовірність виходу за нижню межу дорівнює:

$$P\left(\chi^2_{n-1} \prec h_H \right) = \frac{(1-\gamma)}{2} = 0{,}023.$$

Для кількості ступенів свободи k = 199 знаходимо:

$\chi^2(199; 0{,}023) = 241{,}0579$.

Випадкову похибку дисперсії нижньої межі розрахуємо за формулою [265]:

$$t_n = \frac{(n-1)s^2}{h_H} \ , \qquad (3.9)$$

$t_H = 0{,}00456$.

Імовірність виходу за верхню межу дорівнює:

$P\left(\chi^2_{n-1} \geq h_B\right) = 1 - P\left(\chi^2_{n-1} \prec h_H\right) = 0{,}977$.

$\chi^2(199; 0{,}977) = 241{,}0579$.

Випадкова похибка дисперсії верхньої межі:

$$t_в = \frac{(n-1)s^2}{h_H} \ , \qquad (3.10)$$

$t_в = 0{,}00456$.

Таким чином, інтервал (0,00456; 0,00456) покриває параметр S^2 з надійністю $\gamma = 0{,}954$.

Довірчий інтервал для середньоквадратичного відхилення розраховується за формулою [265]:

$$S(1-q) \prec \sigma \prec S(1+q) \ . \qquad (3.11)$$

Знайдемо довірчий інтервал для середньоквадратичного відхилення з надійністю $\gamma = 0{,}954$ і обсягом вибірки $n = 200$. За таблицею $q = q\ (\gamma\ ;\ n)$ визначимо параметр $q\ (0{,}954; 200) = 0$.

$$0{,}0743 < \sigma < 0{,}0743.$$

Таким чином, інтервал (0,0743; 0,07435) 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. Значення A_s і E_d мало відрізняються від нуля. Тому можна припустити близькість даної вибірки до нормального розподілу.

Визначення основних характеристик форми пор. Для опису однієї з основних характеристик форми пор у програмі ImageJ використовують поняття округлості, яке може бути реалізовано кількома методами.

Перший метод оцінки фактору форми пор – округлості (Circularity) передбачає розрахунок за формулою [266]:

$$F_{ф}\frac{4\pi S}{p^2}\ , \tag{3.12}$$

де S – площа пори, p – периметр пори.

Значення фактору форми $F_{ф} = 1$ вказує на те, переріз пори є ідеальне коло. Чим ближче значення округлості до 0, тим більш витягнутим або деформованим буде переріз пори.

Другий метод оцінки округлості (Round) заснований на виразі [266]:

$$F_R = \frac{4S}{\pi l_{\max}^2}\ , \tag{3.13}$$

де l_{max} – більша вісь пори.

Обидва методи забезпечують ідентичні результати для пор, що мають у перерізі форму правильного кола. Для пор та ямок травлення, форма яких істотно відхиляється від кола, використовується характеристика співвідношення сторін (AR), яка показує величину відношення основної осі до меншої.

У якості прикладу в табл. 3.11 наведені результати визначення основних кількісних характеристик досліджуваного зразка, отримані на підставі аналізу мікроструктури *por-InP* (100).

Таблиця 3.11 – Кількісні характеристики морфологічних показників поверхні *por-InP* (100) (фрагмент)

№	Площа, мкм^2	Периметр, мкм	Фактор форми	Округлість	Співвідношення сторін	Цільність, твердість
1	0,005	0,293	0,690	0,522	1,917	0,954
2	0,006	0,327	0,708	0,629	1,591	0,887
3	0,007	0,331	0,793	0,673	1,485	0,918
4	0,002	0,161	0,848	0,603	1,659	0,921
5	0,002	0,177	0,868	0,804	1,243	0,935
6	0,003	0,220	0,767	0,687	1,455	0,929
7	0,013	0,567	0,501	0,443	2,257	0,790
8	0,003	0,197	0,850	0,840	1,191	0,936
9	0,012	0,530	0,558	0,710	1,408	0,860
10	0,009	0,387	0,745	0,675	1,481	0,931
11	0,005	0,299	0,724	0,516	1,938	0,915
12	0,007	0,363	0,683	0,707	1,414	0,908
13	0,004	0,278	0,681	0,399	2,503	0,928
14	0,005	0,323	0,567	0,456	2,193	0,902
…	…,	…,	…	…	…	…,
Середнє	0,0516	0,294	0,723	0,671	1,604	0,894
Середнє квадратичне відхилення	0,0063	0,104	0,114	0,175	0,451	0,0567
Стандартна похибка	0,00114	0,0189	0,0208	0,0319	0,0824	0,0103
Гранична похибка	0,00233	0,0387	0,0424	0,0651	0,168	0,0211

Результати узагальненого аналізу цих характеристик для перерізу поруватої поверхні 20 досліджених зразків, синтезованих при аналогічних умовах також показують практично повний збіг цих характеристик (табл. 3.12).

Таблиця 3.12 – Усередненні значення для 20 зразків *por-InP*

Параметр	Площа, мкм^2	Периметр, мкм	Фактор форми	Округлість	Співвідношення сторін	Щільність
Середнє значення	0,0532	0,324	0,652	0,587	1,511	0,953
Середнє квадратичне відхилення	0,0071	0,111	0,098	0,165	0,402	0,0687

3.3.2 Перевірка відповідності морфологічних характеристик наноструктур заданим критеріям на прикладі por-GaP

Мікроморфологія поверхні синтезованих наноструктур корелює з технологічними чинниками процесу синтезу наноструктур. Встановлення цих залежностей є важливою ланкою у забезпечені якості наноструктур та створенні стандартних зразків, що можуть слугувати еталонами для партій зразків із встановленими морфологічними характеристиками. Для прикладу розглянемо основні морфологічні характеристики поруватих зразків фосфіду галію та шляхи забезпечення відповідності встановленим критеріям якості. Представлена нижче процедура оцінки якості зразків може бути поширена й на інші наноструктури, синтезовані на поверхні напівпровідників за технологією електрохімічного травлення.

Для експерименту було обрано зразки монокристалічного фосфіду галію *n*-типу з орієнтацією поверхні (100), вирощеного за методом Чохральського. Пластини було відполіровано з обох боків. Перед експериментом зразки проходили очищення з метою видалення хімічних й фізичних забруднювачів.

Для формування поруватого шару на поверхні *mono-GaP* було обрано метод електрохімічного травлення в розчині плавикової кислоти. Умови експерименту наведено у табл. 3.13.

Морфологію поверхні досліджували із використанням растрового електронного мікроскопу. Для аналізу морфологічних властивостей синтезованих наноструктур було застосовано програмне забезпечення ImageJ й Origin.

За результатами растрової електронної мікроскопії встановлено, що активне пороутворення починається, якщо тривалість травлення не нижче 10 хв. Для обраного типу кристалів (з орієнтацією поверхні (100)) спостерігається формування пор з круглим поперечним діаметром. Майже всі одержані зразки демонструють рівномірний розподіл пор по поверхні, окрім зразків № 7, № 11, № 19, № 20, які виявилися дефектними. Зразок № 7 мав

механічне ушкодження (подряпину), вздовж якої зосередилася значна кількість дрібних пор. Зразок № 11 мав на поверхні протяжну дислокацію, яка зумовила формування масивних ямок травлення. Зразки № 19 та № 20 травилися без активного пороутворення, спостерігалося електрохімічне полірування поверхні.

Таблиця 3.13 – Умови експерименту з утворення поруватих шарів

№ зразка	Час травлення t, хв.	Щільність струму j, мА/см^2	Електроліт
1	5	75	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$
2	10	75	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$
3	15	75	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$
4	20	75	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$
5	25	75	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$
6	5	100	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$
7	10	100	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$
8	15	100	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$
9	20	100	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$
10	25	100	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$
11	5	125	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$
12	10	125	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$
13	15	125	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$
14	20	125	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$
15	25	125	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$
16	5	150	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$
17	10	150	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$
18	15	150	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$
19	20	150	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$
20	25	150	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1$

Таким чином, при візуальному аналізі мікрофотографій зразків відразу були відбраковані:

– зразки № 1, № 6, № 12, № 16 через низьку щільність пор;

– зразки № 3 та № 12 через наявність дефектів;

– зразки № 19 та № 20 через електрохімічне полірування їхньої поверхні.

Всі інші зразки визначаємо як умовно якісні.

З метою детального дослідження морфології поверхні одержаного поруватого шару умовно якісних зразків на рис. 3.22 продемонстрована мікрофотографія одного з них – зразка № 9.

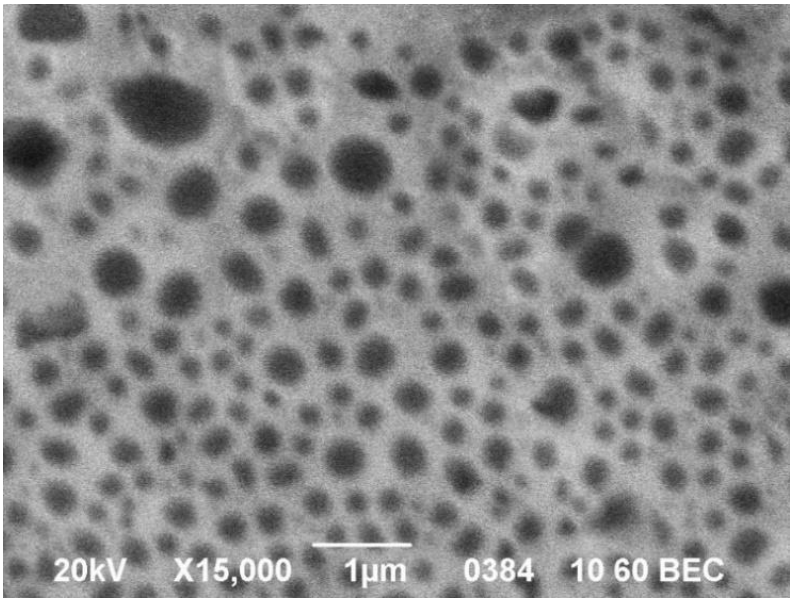
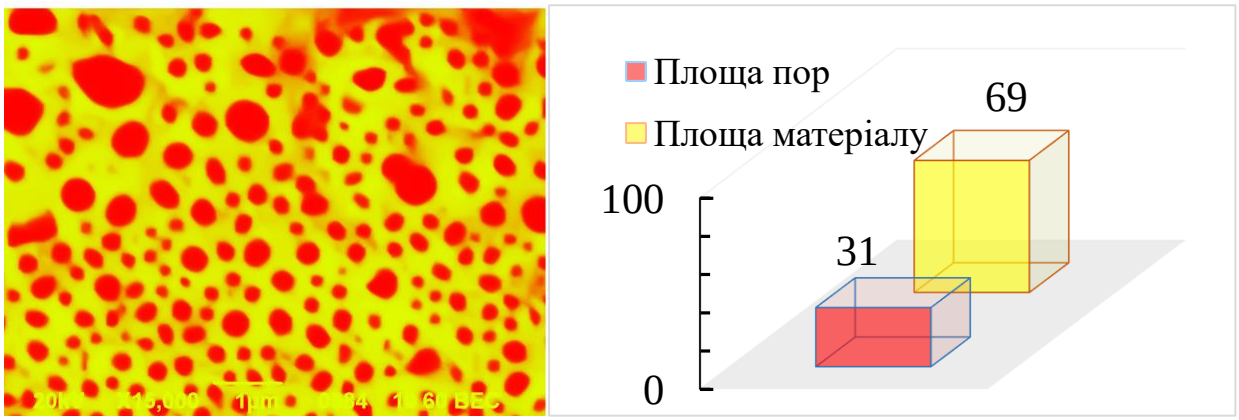


Рисунок 3.22 – Мікрофотографія *por-GaP*, одержаного за умов синтезу: тривалість тралення t = 20 хв, щільність струму j = 100 мА/см^2, електроліт $HF:H_2O:C_2H_5OH$=2:1:1

На мікрофоторафії зразка № 9 (рис. 3.22) бачимо сформований рівномірний поруватий шар на поверхні фосфіду галію. Майже на всіх ділянках пори рівновіддалені одна від одної, демонструють круглий переріз. Іноді спостерігається утворення масивних пор – розміром більш ніж 300 мкм, однак їхня кількість незначна. Оцінку поверхневої поруватості проводили безпосередньо із використанням растрового електронного мікроскопу. Для цього поверхня дослідного зразка була розфарбована в контрастні кольори (рис. 3.23, а), що дозволило встановити відношення сумарної площі темних ділянок до всієї площі поверхні зразка (рис. 3.23, б)



а) б)

Рисунок 3.23 – Оцінка поверхневої поруватості: а – мікрофотографія зразка № 9, оброблена контрастними кольорами; б – відношення сумарної площі темних ділянок до всієї площі поверхні зразка.

За результатами оцінки поверхневої поруватості встановлено, що поруватість зразка № 9 складає 31 %. Аналогічно були досліджені всі зразки, які візуально визнані умовно якісними.

Із використанням скануючої електронної мікроскопії встановлено, що поверхнева поруватість корелює з тривалістю травлення (рис. 3.24).

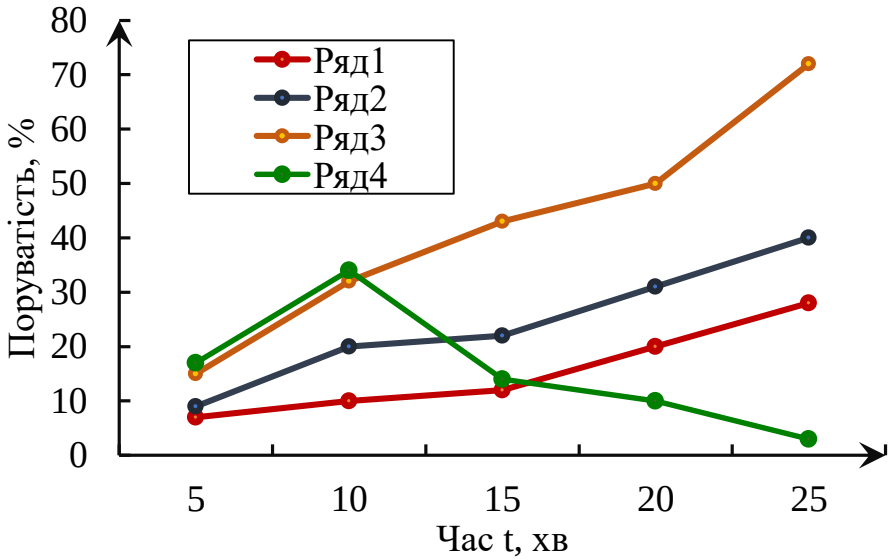


Рисунок 3.24 – Залежність поверхневої поруватості фосфіду галію від тривалості травлення для різних значень щільності струму: ряд 1 – j = 75мА/см^2, ряд 2 – j = 75мА/см^2, ряд 3 – j = 75мА/см^2, ряд 4 – j = 75мА/см^2

Аналіз рис. 3.24 вказує на те, що поруватість фосфіду галію майже лінійно залежить від тривалості травлення. Також кореляція спостерігається із щільністю струму, при якій проводиться анодування. Однак, можна побачити, що для зразків № 18, № 19, № 20 ця залежність порушується. А отже, при занадто високій щільності струму пороутворення майже не відбувається. Натомість, має місце електрохімічне полірування поверхні зразків.

Рис. 3.25 демонструє змодельований об’єм зразка № 9 у програмі ImageJ. Моделювання дає змогу побачити, що пори проростають у товщу кристалу вздовж ліній струму взаємопаралельними каналами.

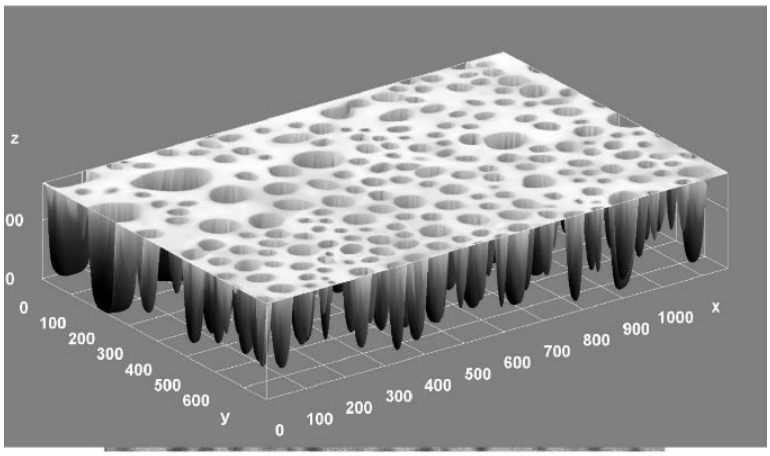
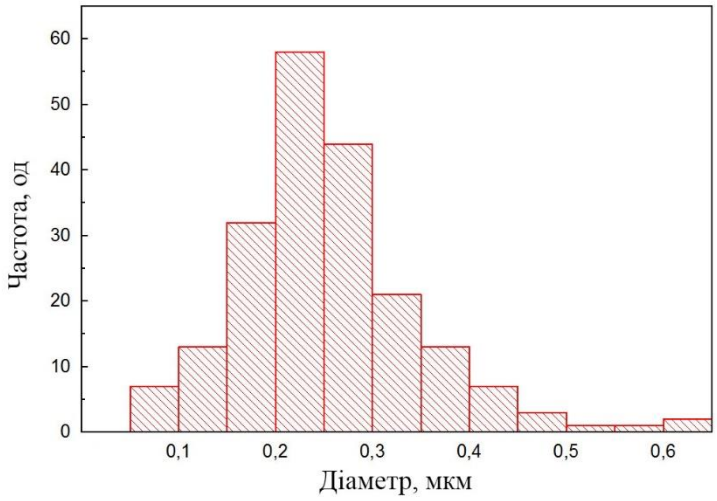


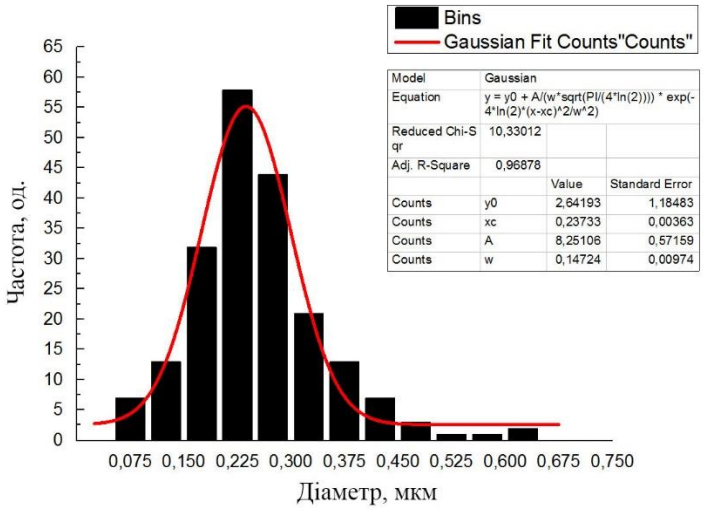
Рисунок 3.25 – Модель об’єму зразка № 9, що демонструє проростання пор у глибину кристалу

Проведене моделювання об’єму поруватого зразка дає змогу зрозуміти, що чим масивніша пора на поверхні, тим більш імовірним є те, що вона найглибше проросте у товщу кристалу. Це відбувається тому, що іонам електроліту набагато легше проникнути в масивні отвори й просувати фронт травлення в товщу кристалу, ніж у тонкі циліндричні канали пор. Довжина пор корелює з тривалістю травлення та концентрацією електроліту.

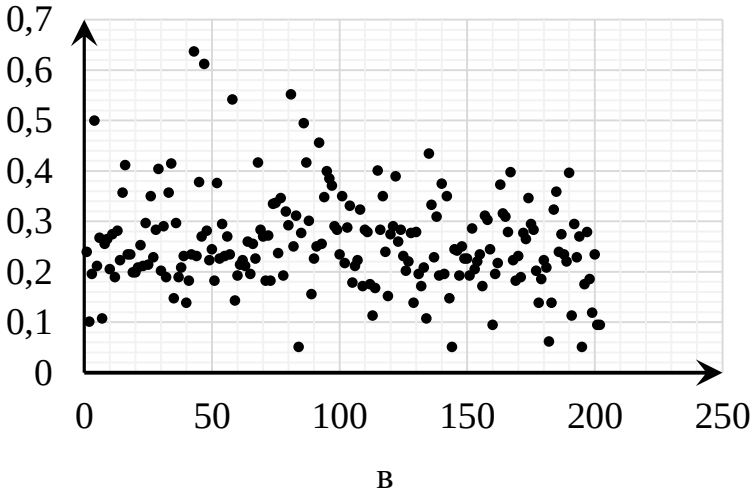
Розподіл пор за діаметром проаналізовано із використанням програмного забезпечення ImageJ та Origin. Рис. 3.26 демонструє розподіл пор на поверхні зразка № 9 за діаметром.



а



б



в

Рис. 3.26 – Розподіл пор на поверхні, на прикладі зразка № 9: а – за діаметром; б – гаусівське наближення розподілу пор за діаметром; в – гістограма розкиду пор за діаметром

З рис. 3.26 бачимо, що значення діаметрів пор знаходяться в доволі вузькому діапазоні (табл. 3.14).

Аналогічні дослідження з оцінки розміру пор й розподілу пор за значенням діаметру були проведені для всіх зразків, які візуально визнані умовно якісними.

Таким чином, оскільки встановлено кореляцію технологічних факторів синтезу поруватого фосфіду галію та його набутих властивостей, то має бути критерій якості, відповідність якому дозволить умовно якісні зразки перевести до групи якісних.

Таблиця 3.14 – Розподіл пор за величиною діаметру

Характеристика, що аналізується	Визначення одиниці фізичної величини	Інтервал допустимих значень	Відносна похибка (P = 0,95),%
D10	нм	[65 – 100]	±7
D50	нм	[200 – 250]	±5
D90	нм	[80 – 420]	±7

При розробці критерію слід враховувати результати чисельних попередніх досліджень, оскільки якість нанотехнологічної продукції можна оцінювати за кількома критеріями. Важливим є те, що якість зразка за цими властивостями визначається залежно від його призначення, тобто подальшою експлуатацією. Адже вирішення певних завдань у одних випадках потребує синтез наноструктур із мікропоруватою поверхнею, у інших – із макропоруватою. Аналогічно, існує потреба у створенні наноструктур з низьким рівнем поруватості, середнім та високим. До якісних властивостей слід віднести рівномірність розташування пор по поверхні та форму. Під середнім діаметром пор слід розуміти діаметр, який визначає межу, нижче якої знаходиться 50% пор.

Для прикладу встановимо показники якості, наведені в табл. 3.15. У табл. 3.15: D10 – діаметр, що визначає межу, нижче якої знаходиться 10% пор; D50 – діаметр, що визначає межу, нижче якої знаходиться 50% пор; D90 – діаметр,

що визначає межу, нижче якої знаходиться 90% пор. Якісним можуть вважатися ті зразки, які задовольняють пропонованим показникам.

Таблиця 3.15 – Показники якості поруватих шарів фосфіду галію

Назва показника	Значення		
Поруватість (щільність)	(30 ±7)%		
Середній розмір пор	макропори, (200 – 250) нм		
Форма пор	кругла		
Рівномірність розташування по поверхні	пори розташовані рівномірно по всій поверхні зразка		
Розподіл пор за розміром	Характеристика, що атестується	Інтервал допустимих атестованих значень	Відносна похибка атестованого значення (P=0,95)%
	D10	[75 – 100]	±7
	D50	[200 – 300]	±5
	D90	[75 – 400]	±7
Товщина поруватого шару	не менш ніж 10 мкм		
Орієнтація пор	за струмом (перпендикулярно поверхні зразка)		

За результатами проведеного експерименту й аналізу даних подана таблиця відповідності показників дослідних синтезованих структур пропонованому критерію якості морфологічного складу (табл. 3.16).

Таблиця 3.16 – Морфологічні параметри синтезованих структур на поверхні фосфіду галію та відповідність пропонованому критерію якості

№ зразка	Поруватість, %	Рівномірність розташування по поверхні	Орієнтація пор	Форма пор	Товщина поруватого шару, мкм	Середній розмір пор та розподіл пор за розміром, нм	Відповідність заявленому рівню якості
1	7	Має місце утворення поодиноких ямок травлення					–
2	10	Має місце утворення поодиноких ямок травлення					–
3	12	Має місце утворення поодиноких ямок травлення					–
4	20	+	За струмом	кругла	8,5	140…165	–

Продовження таблиці 3.16

№ зразка	Поруватість, %	Рівномірність розташування по поверхні	Орієнтація пор	Форма пор	Товщина поруватого шару, мкм	Середній розмір пор та розподіл пор за розміром, нм	Відповідність заявленому рівню якості
5	28	+	За струмом	кругла	15	190…245	+
6	9	Має місце утворення поодиноких ямок травлення					–
7	20	–	За струмом	кругла	16,5	140…200	–
8	22	+	За струмом	кругла	24,3	160…220	–
9	31	+	За струмом	кругла	27,2	200…250	+
10	40	+	За струмом	кругла	28,4	200…260	–
11	15	–	За струмом	кругла	7,3	210…270	–
12	32	+	За струмом	кругла	20,6	195…250	+
13	43	+	За струмом	кругла	30,1	150…280	–
14	50	+	За струмом	кругла	32,7	175…330	–
15	72	+	За струмом	кругла	33,2	125…185	–
16	17	+	За струмом	кругла	9,1	140…185	–
17	34	+	За струмом	кругла	25,1	200…330	–
18	14	+	За струмом	кругла	7,1	70…180	–
19	10	Має місце утворення поодиноких ямок травлення та електрохімічне полірування поверхні					–
20	3	Має місце утворення поодиноких ямок травлення та електрохімічне полірування поверхні					–

Таким чином, встановленим вимогам якості відповідають три зразки: № 5, № 9, № 12. Тобто для синтезу на поверхні *n-GaP* (100) поруватого простору

з поруватістю 30% та середнім розміром пор необхідним є застосування таких рецептурних і технологічних умов травлення, які подано в табл. 3.17.

Таблиця 3.17 – Зразки, які відповідають встановленим вимогам якості та ресурсні й технологічні умови синтезу

№ зразка	Тривалість травлення t, хв	Щільність струму j, мА/см^2	Електроліт
5	25 ± 7 %	75 ± 5 %	*HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1*
9	20 ± 7 %	100 ± 5 %	*HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1*
12	10 ± 7 %	125 ± 5 %	*HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1*

Однак на практиці якісного аналізу часто недостатньо, тому постає необхідність у розробці критеріїв якості та встановленні закономірностей, які обумовлюють попадання певної кількості зразків у межі, які характеризують рівень якості наноструктур.

Встановлена кореляція між технологічними факторами синтезу поруватого фосфіду галію та його набутими властивостями дає змогу керувати технологічним процесом створення наноструктур певної морфології.

3.4 Дослідження хімічних характеристик наноструктурованих шарів на поверхні напівпровідників

Короткочасне травлення кристалу викликає утворення фігур травлення (найчастіше ямок) і шарів розчинення на його поверхнях без втрати макроскопічних особливостей (макроморфології) [267], у той час як тривале травлення сприяє виникненню макроскопічної форми, відмінної від початкової [268]. Як мікро-, так і макроморфологія кристалів залежать від параметрів травлення. Крім того, травлення напівпровідника значно впливає на хімічний склад його поверхні [269]. Оскільки поверхня більшості напівпровідників групи A3B5 характеризується високою щільністю поверхневих станів у забороненій зоні [267], то відбувається закріплення рівня Фермі. Його положення на поверхні практично не залежить від природи

адсорбованих атомів [268, 269]. Ця обставина негативно впливає на роботу багатьох мікро- та оптоелектроних приладів, заважаючи в повній мірі розкрити високі потенціальні можливості напівпровідників [267].

Для стабілізації хімічних та електрохімічних властивостей наразі активно запроваджується метод хімічної пасивації. Технологія пасивації поверхні напівпровідника вирішує три важливі технологічні задачі. По-перше, запобігає реакції напівпровідника з атмосферою протягом всього часу життя напівпровідникового приладу (хімічна пасивація) [270]. По-друге, усуває інтерфейсні стани із забороненої зони, а також попереджує їх подальше утворення (електрична пасивація) [271]. По-третє, забезпечує достатній бар'єр, щоб електрони напівпровідника не «загубилися» у пасивуючому шарі [272]. Так, у роботі [273] було проаналізовано вплив сульфідної пасивації на електронні властивості контакту Шотткі *Au/n-$Hg_3In_2Te_6$*. Показано, що концентрація елемента *Te* зменшилася, а на поверхні після пасивації з'явилися зв'язки *In-S* та *Hg-S*. Тим часом рівень Фермі був знищений через пасивацію сульфідом, що підтверджується зростанням робочої функції. Крім того, струм витоку контакту *Au/n-$Hg_3In_2Te_6$* Шоттки зменшувався через зменшення щільності поверхневих станів. Таким чином, цей метод має ефективну здатність зменшувати струм витоку та змінювати випрямляючу поведінку. У роботі [274] сульфідну пасивацію використовували для зменшення «старіння» шарів поруватого фосфіду індію. При хімічній пасивації з поверхні напівпровідника видаляється шар окислу, замість якого формується тонка кристалічна плівка хімічно інертного матеріалу. Така плівка може виконувати властивості надтонкого буферного шару та захищати поверхню напівпровідника від контакту з агресивними компонентами навколишнього середовища.

Однак важливим є не тільки стабілізація властивостей вже отриманих сполук, а контроль їхніх хімічних властивостей ще на етапі створення. Основною проблемою при цьому є забезпечення відтворюваності експерименту для можливості подальшого серійного виробництва

синтезованих структур. Для цього слід застосовувати показники, що базуються на статистичних методах.

Тому дослідження хімічних характеристик наноструктурованих поверхонь повинно включати в себе аналіз рівномірності розподілу елементів по поверхні; збереження їх процентного співвідношення; наявність на поверхні домішкових атомів, плівок; ступінь окислення поверхні; хімічна інертність поверхні та стабільність у часі.

Для визначення однорідності досліджуваного зразка має бути використана методика, яка забезпечує отримання відтворюваності й збіжності результатів експерименту. Під збіжністю аналізу слід розуміти якість вимірів, яка демонструє близькість один до одного результатів вимірювань, виконаних при однакових умовах (в короткий час). Збіжність аналізу характеризується величиною середньої квадратичної похибки одиничного вимірювання й позначається $S_{гм}$. Під відтворюваністю аналізу розуміється якість вимірів, що відображають близькість один до одного результатів вимірювань, виконаних при різних умовах. Відтворюваність аналізу характеризується величиною відносного стандартного відхилення одиничного визначення й позначається $S_{ам}$.

Дослідження з розробки стандартного зразка проводилося із використанням методу EDAX – аналітичного методу елементного аналізу твердої речовини, що базується на аналізі енергії емісії його рентгенівського спектру. Для визначення концентрації елементів на поверхні зразка застосовували програмне забезпечення INCA Energy компанії Oxford Instruments [275], яке є платформою електронно-зондового мікроаналізу для растрових і електронних мікроскопів.

Програмне забезпечення INCA Energy побудовано на основі навігаторів, які проводять оператора через послідовність необхідних кроків (рис. 3.27, 3.28) [275, 276].

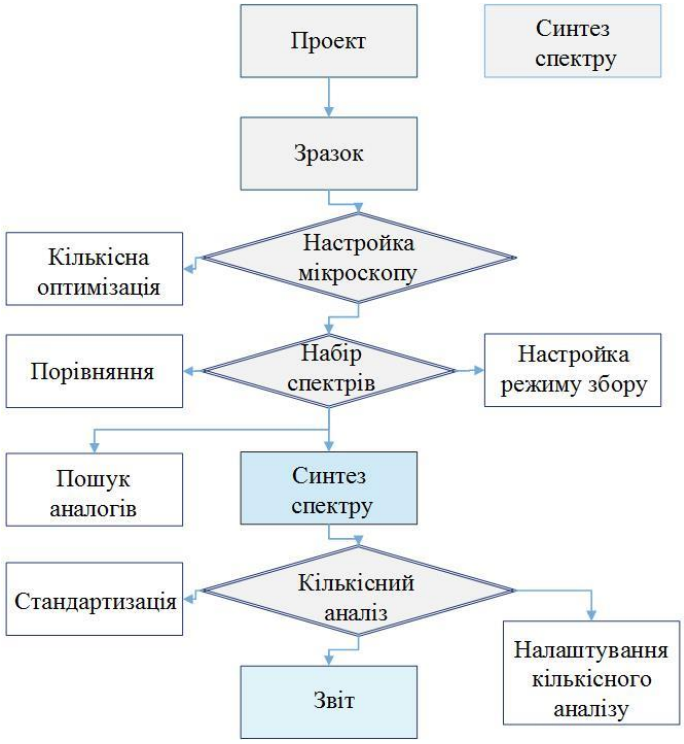


Рисунок 3.27 – Алгоритм збору повної спектральної інформації про зразок за допомогою INCA Energy

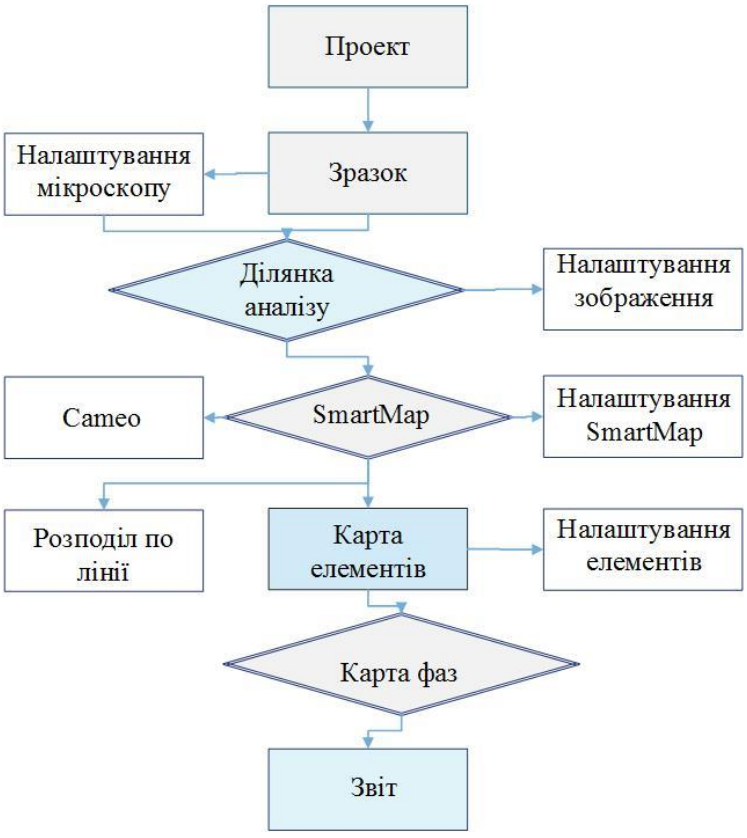


Рисунок 3.28 – Алгоритм деконволюції піків для правильної ідентифікації та розрахунку концентрації елементів в кожній точці картки

У алгоритмі (рис. 3.31) кроки виконують певні функції [277] (табл. 3.18). Вимірювання концентрації елементів відбувалося зі сторони зразка, яка вкрита порами. Індикатором однорідності, як правило, є один або декілька елементів, що характеризуються змінністю концентрації на поверхні або в об'ємі матеріалу стандартного зразка. У нашому випадку було обрано концентрацію фосфору. Тобто вважаємо, що концентрація галію буде тим більшою, чим меншою є концентрація фосфору.

Таблиця 3.18 – Функції кроків декомпозиції картування знімків зразків для проведення спектрального аналізу

Крок	Функція
«Ділянка аналізу»	отримання знімку ділянки у вторинних або відображених електронах
«SmartMap»	вибір ділянки для рентгенівського картування або профілю для вивчення розподілу інтенсивності
«Карти елементів»	довільний вибір елемента, аналітичної лінії, ширини вікна. Можливість математичних операцій між картами, наприклад віднімання фону
«Розподіл по лінії»	означає теж саме, що й розподіл за інтенсивностю
«Cameo»	кольорокодування для візуалізації рентгенівського спектра
«Карта фаз»	набір інструментів для аналізу розподілу фаз
«Звіт»	складання «Звіту» про природу кожного зразка

Дослідження збіжності методики будемо визначати серією паралельних вимірювань концентрації елементів у поруватих зразках. Спочатку знаходимо стандартне відхилення за формулою:

$$S'_{\text{гм}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (c_i - \bar{c}_n)^2}{n-1}}, \qquad (3.14)$$

де n – число вимірювань одного зразка (у нашому випадку 10 вимірювань);

$\bar{c}_n$ – середня концентрація елементу, що піддається аналізу, яку вираховували по n вимірюванням;

c_i – концентрація фосфору.

Відносне стандартне вимірювання, яке характеризує збіжність вимірювань визначається формулою:

$$S_{гм} = \frac{S'_{гм}}{\bar{c}_n}. \qquad (3.15)$$

Визначення відтворюваності методики доцільно проводити серіями (одна серія на добу) для двох зразків протягом 2 діб. Відносне стандартне відхилення обчислюється за формулою:

$$S_{ам} = \frac{S'_{ам}}{\bar{c}}, \qquad (3.16)$$

де $\bar{c}$ – середня концентрація елементу, яка розрахована по п’яти значеннях вимірювання у двох зразках.

Далі для кожного зразка необхідно визначити стандартне відхилення за формулою:

$$S'_{ам} = \sqrt{\frac{S_1^2 + S_2^2}{n}}, \qquad (3.17)$$

де n – кількість зразків;

S_1^2, S_2^2 – стандартне відхилення, підпорядковане відповідно першому й другому зразкам.

Для кожного зразка обчислюємо стандартне відхилення за формулою:

$$S_i = \sqrt{\frac{\left(c_i + c_{i_s}\right)^2}{n-1}}, \qquad (3.18)$$

де n – кількість вимірювань;

c_i – середня концентрація елементу, яка визначена за п'ятьма вимірюваннями.

c_{1s} – концентрація елементу, яка визначена за двома вимірюваннями.

Дослідження однорідності розподілу елементів по поруватій поверхні доцільно проводити на 10 зразках і для кожної з них проводити одне вимірювання. Стандартне відхилення, яке характеризує розсіювання результатів відносно їх загального середнього розраховується за формулою:

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m}\left(\bar{c}_{mj} - \bar{c}_j\right)^2}{m-1}}, \qquad (3.19)$$

де m – кількість вимірювань в серії;

$\overline{c}_{mj}$ – середня концентрація елементу, яка визначена за m вимірюваннями.

$\overline{c}_j$ – концентрація елементу в зразку, яка визначена за j вимірюваннями.

Порівняємо значення вибіркових дисперсій двох рядів експериментів за критерієм Фішера *F* із застосуванням формули:

$$F = \frac{S_x^2}{S_y^2}, \qquad (3.20)$$

де S_x^2 – більша за величиною дисперсія;

S_y^2 – менша за величиною дисперсія.

Для розрахунку однорідності елементів по поверхні та відтворюваності й збіжності методики для прикладу розглянемо поруваті шари, які були

синтезовані на фосфіді індію та фосфіді галію методом електрохімічного травлення.

Габаритні розміри зразків 5х5х1 мм. Перед експериментом зразки проходили очищення з метою знежирення й видалення пилу. Експеримент проводили двома етапами. Метою першого етапу було отримання поруватих шарів на поверхні фосфіду галію та фосфіду індію Для цього було відібрано 20 зразків з однаковими вихідними властивостями.

Травлення фосфіду галію проводили у водно-спиртовому розчині плавикової кислоти у співвідношенні $HF:H_2O:C_2H_5OH$=2:1:1, час травлення t = 20 хв, щільність струму j = 100 мА/см^2. Зразки фосфіду індію піддавалися електрохімічній обробці в розчинах електроліту, виготовленого за такою рецептурою: $10H_2O+1HCl$; щільність струму 150 мА/см^2, час травлення 20 хв. На другому етапі визначали хімічні властивості поруватих зразків з метою можливості віднесення їх до групи стандартних та якість випробувань за збіжністю, відтворюваністю й однорідністю.

Монокристалічні пластини фосфіду індію та фосфіду галію демонструють стехіометричний склад елементів, тобто елементи присутні в однакових долях. Однак під час травлення кристалів може відбуватися порушення цієї рівності в бік надлишку атомів індію та галію. Це відбувається через більш швидке витравлювання підгратки фосфору й може суттєво впливати на стехіометричні показники анодованих зразків. Тому рівень якості хімічного складу поруватих зразків доцільно встановити за характеризацією одного з елементів, враховуючи нестехіометричність поруватих шарів. Для цього необхідно провести аналіз вмісту елементів на поверхні вибраного зразка.

Хімічний склад має встановлюватися, виходячи з умов можливості визначення складу всіх елементів, які контролюються, у всьому діапазоні концентрацій для певної марки напівпровідника. Для наноструктурованих зразків доречним є встановлення терміну не більше трьох років, оскільки поверхня наноструктур є дуже крихкою і з часом може відбуватися відділення

частини поруватого шару від монокристалічної підкладки. Крім того, поверхня напівпровідників має здатність до окислення. З часом поруватий шар може заростати оксидною плівкою, що значною мірою вплине на хімічні властивості зразка.

Серед всіх зразків із сформованим поруватим шаром на поверхні виберемо по одному для *InP* та *GaP*, які будуть застосовані як еталонний для дослідження відтворюваності результатів експерименту. Візуально було відібрано зразки, порувата поверхня яких задовольняє вимогам, що пред'являються до зразків для використання їх як буферних шарів для формування нітридів [4, 5]. Такі структури повинні мати рівномірний мезопоруватий шар з поверхневою поруватістю від 30 до 70%.

Для дослідження однорідності концентрації елементів на поверхні *por-GaP* і *por-InP* проведено спектральний аналіз методом INCA Energy. Аналіз проводили по всім елементам. Для дослідження елементного складу на поверхні поруватих структур було застосовано метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (англ. Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX, EDRS або EDS) – аналітичний метод елементного аналізу твердої речовини, що базується на аналізі енергії емісії його рентгенівського спектра, варіант рентгеноспектрального аналізу [277]. Метою аналізу було встановлення:

– процентного співвідношення елементів;

– наявності на поверхні зразка оксидної плівки чи оксидних кристалітів;

– формування продуктів реакції електрохімічного розчинення кристалу.

Дослідження проводили по всій поверхні зразків з метою вирахування сумарного спектру елементного складу досліджуваного зразка.

Інтерфейс програми INCA Energy й результати розрахунків процентного складу елементів на поверхні поруватого фосфіду галію наведено на рис. 3.29 та у табл. 3.19. Таблиця 3.20 демонструє елементний склад на поверхні *por-InP*.

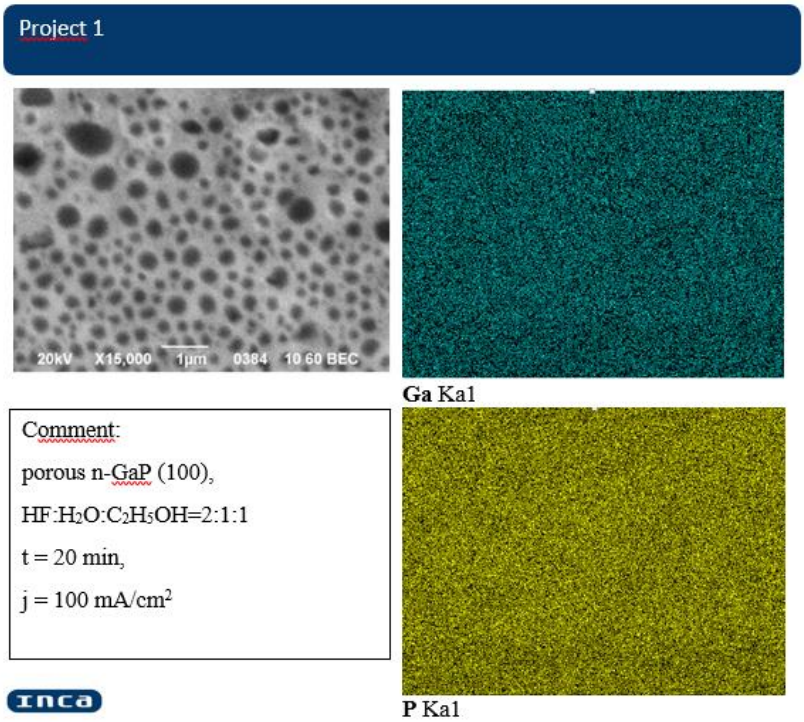


Рисунок 3.29 – Спектральний аналіз *por-GaP*, отриманий методом INCA Energy

Таблиця 3.19 – Сумарний спектр елементів на поверхні зразка *por-GaP* , отриманий методом INCA Energy

Спектр	O	F	P	Ga	Всього
Сумарний спектр	0,30	0,07	37,26	62,37	100,00
Середнє значення	0,30	0,07	37,26	62,37	100,00
Максимальне значення	0,30	0,07	30,26	62,37	
Мінімальне значення	0,30	0,07	30,26	62,37	

Таблиця 3.20 – Сумарний спектр елементів на поверхні зразка *por-InP*

Спектр	O	Cl	P	In	Всього
Сумарний спектр	0,29	0,08	39,26	60,37	100,00
Середнє значення	0,29	0,08	39,26	60,37	100,00
Максимальне значення	0,29	0,08	39,26	39,26	
Мінімальне значення	0,29	0,08	39,26	39,26	

Аналіз рис. 3.29, табл. 3.19 і табл. 3.20 свідчить, що під час анодування стехіометрія досліджуваних кристалів не суттєво зрушилася: для *GaP* – у бік надлишку атомів галію, для *InP* – у бік надлишку атомів індію. Кисень присутній у незначній концентрації – 0,3 %. У дуже малій концентрації

спостерігається наявність атомів фтору для *GaP* і хлору для *InP*, які з'явилися на поверхні в результаті реакції з електролітом під час травлення. За цими результатами можна зробити висновок, що зразок має очікувані хімічні характеристики.

Правдивість вимірювань залежить від ступеня довіри до результату й характеризується ймовірністю того, що істинне значення вимірюваної величини лежить у зазначених границях дійсного. Слід зазначити, що результати вимірювань, до яких ступінь впевненості в їх правдивості низька, не мають цінності. Поряд з такими показниками, як точність, правдивість і правильність, якість вимірювальних операцій характеризується також збіжністю й відтворюваністю результатів. Ці показники найбільш поширені при оцінці якості випробувань, оскільки характеризують точність випробувань.

За еталонні значення елементного складу на поверхні *GaP* приймемо співвідношення елементів монокристалічного стехіометричного фосфіду галію (*Ga:P* = 1:1). Для встановлення розподілу елементів по поверхні зразка проведемо хімічний аналіз поруватої поверхні методом EDAX у 10х точках поверхні (рис. 3.30).

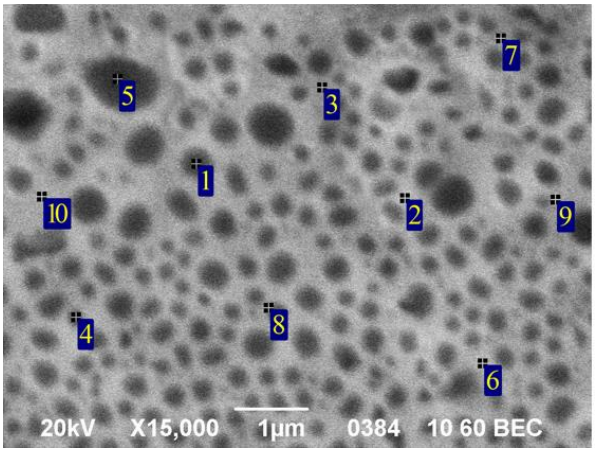


Рисунок 3.30 – Мікроморфологія *por-GaP* з вибраними точками для проведення хімічного аналізу методом EDAX (*HF:H_2O:C_2H_5OH*=2:1:1, час травлення t = 20 хв, щільність струму j = 100 мА/см^2)

За еталонні значення елементного складу на поверхні *InP* приймемо співвідношення елементів монокристалічного стехіометричного фосфіду індію (*In:P* = 1:1). Для встановлення розподілу елементів по поверхні зразка проведемо хімічний аналіз поруватої поверхні методом EDAX у 10х точках поверхні (рис. 3.31).

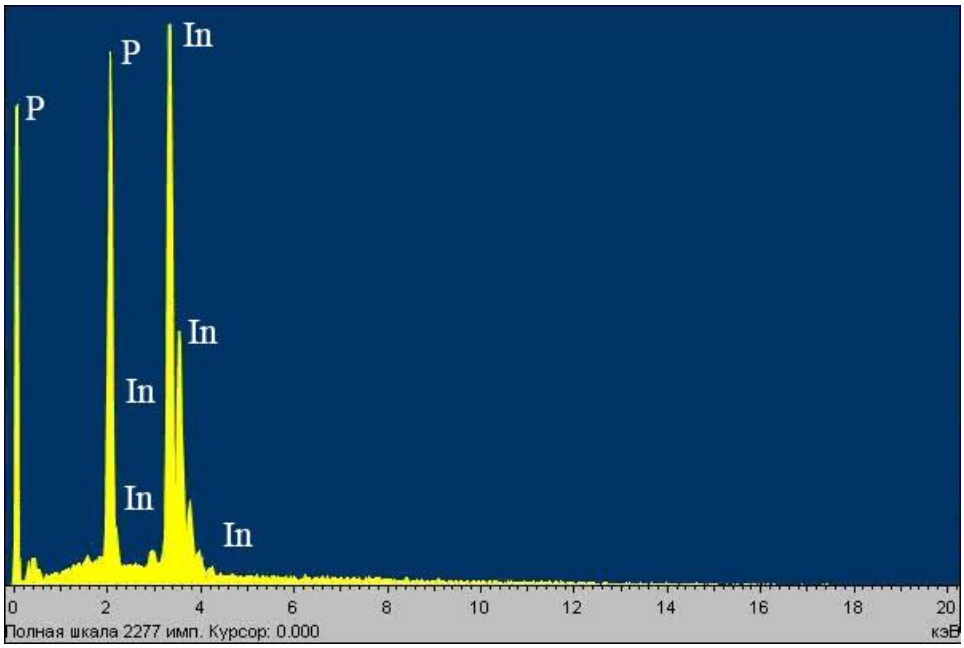


Рисунок 3.31 – Спектр EDAX зразка *por-InP: 10H_2O+1HCl*; щільність струму 150 мА/см2, час травлення 20 хв

Очевидно, що два і більше випробувань хімічного складу одного й того ж зразка одним методом не дають однакових результатів. Об'єктивною мірою можуть слугувати статистично обґрунтовані оцінки очікуваної близькості двох або більше результатів, отриманих при строгому дотриманні методики випробувань. Для визначення однорідності хімічного складу поверхні досліджуваного зразка має бути застосована методика, яка забезпечує можливість відтворюваності й збіжності значень.

Для дослідження збіжності визначимо стандартне відхилення концентрації фосфору за формулою (3.14). Результати розрахунків подано в табл. 3.21.

Таблиця 3.21 – Дані вимірювань визначення збіжності методики аналізу на прикладі одного зразка

n	c_i	$(c_i - \overline{c}_n)^2$
por-GaP		
1	0,37	0,000016
2	0,30	0,004356
3	0,40	0,001156
4	0,48	0,012996
5	0,28	0,007396
6	0,45	0,007056
7	0,43	0,004096
8	0,36	0,000036
9	0,29	0,005776
10	0,30	0,004356
$\overline{c}_n = 0,37$		$\sum(c_i - \overline{c}_n)^2 = 0,0472$
por-InP		
1	0.,39	0.000256
2	0.37	0.001296
3	0.41	0.000016
4	0.48	0.005476
5	0.45	0.001936
6	0.45	0.001936
7	0.41	0.000016
8	0.39	0.000256
9	0.33	0.005776
10	0.38	0.00676
$\overline{c}_n = 0.41$		$\sum(c_i - \overline{c}_n)^2 = 0.0176$

Підставивши одержані результати розрахунку в формули (3.13) і (3.14), матимемо стандартне відхилення $-S'_{гм}$ та відносне стандартне відхилення $S_{гм}$, перевірку придатності результатів паралельних вимірювань проведемо за трисигмовим критерієм (табл. 3.22).

Таблиця 3.22 – Розрахунок стандартного відхилення концентрації фосфору на поверхні *por-GaP* і *por-InP* та відносного стандартного відхилення для перевірки збіжності методики

Досліджувана характеристика	*для por-GaP*	*для por-InP*
$S'_{гм}$	0,072449	0,072449
$S_{гм}$	0,197948	0,197948
$[\bar{c}_n - c_{i_p}] > 3S'_{гм}\bar{c}_n$	0,37 > 0,079549	0,37 > 0,079549

Отже, розрахунок збіжності дає позитивний результат. Визначення відтворюваності методики проводили серіями (одна серія на добу) для двох зразків протягом 2х діб. Результати визначення відтворюваності методики наведено в табл. 3.23.

Таблиця 3.23 – Дані визначення відтворюваності методики аналізу (концентрація фосфору у поруватих зразках фосфіду індію та фосфіду галію)

Номер виміру	1	2	3	4	5	c_i	S_1
por-GaP							
Зразок 1	0,39	0,33	0,35	0,41	0,29	0,078	0,2165
Зразок 2	0,32	0,36	0,37	0,48	0,33	0,064	0,1756
Стандартне відхилення $S'_{ам}$				0,2130			
Відносне стандартне відхилення $S_{ам}$				0,5868			
por-InP							
Зразок 1	0.47	0.48	0.45	0.39	0.40	0.094	0.272
Зразок 2	0.43	0.46	0.37	0.44	0.38	0.086	0.268
Стандартне відхилення $S'_{ам}$				0.2700			
Відносне стандартне відхилення $S_{ам}$				0.5870			

Таким чином, можна зробити висновок, що представлена методика проведення випробувань є відтворюваною. Для дослідження однорідності розподілу фосфору на поруватій поверхні *InP* і *GaP* проводили на 10 зразках

для кожного напівпровідника й для кожної з них проводили одне вимірювання. Результати визначення наведено в табл. 3.24.

Таблиця 3.24 – Дані визначення однорідності поруватої поверхні *por-GaP* і *por-InP*

m	$\overline{c}_j$	$(\overline{c}_j - \overline{c}_{mj})^2$
por-GaP		
1	0,35	0,001521
2	0,29	0,004761
3	0,37	0,000361
4	0,40	0,001681
5	0,33	0,000841
6	0,45	0,008281
7	0,41	0,002601
8	0,39	0,000961
9	0,32	0,001521
10	0,34	0,000361
$\overline{c}_{mj} = 0,36$		$\sum(\overline{c}_j - \overline{c}_{mj})^2 = 0,0229$
S_i		0,0504
Sод		0,14
F		2
por-InP		
m	$\overline{c}j$	$(\overline{c}j - \overline{c}mj)2$
1	0.39	0.001849
2	0.45	0.000289
3	0.47	0.001369
4	0.40	0.001089
5	0.48	0.002209
6	0.46	0.000729
7	0.43	0.000009
8	0.38	0.002809
9	0.44	0.000005
10	0.43	0.000009
$\overline{c}_{mj} = 0.43$		$\sum(\overline{c}_j - \overline{c}_{mj})^2 = 0.01041$
S_i		0.0340
Sод		0.0785
F		1.93

Для рівня значущості α = 0,05 та ймовірності p = 0,95 значення Fкрит = 3,18. Оскільки $F = 2 < F_{крит} = 3,18$, то порувата поверхня зразка

por- GaP є однорідною. Аналогічно для por-InP $F = 1.93 < F_{крит} = 3.18$, що також свідчить про однорідність зразка.

Наведені експериментальні дослідження показали, що обрані зразки за збіжністю, відтворюваністю, однорідністю можуть бути використаними як стандартні зразки підприємства при аналізі хімічного складу поверхні поруватого фосфіду галію та поруватого фосфіду індію. До того ж наведена методика визначення стандартного зразка може бути застосована й для інших поруватих напівпровідників. Проведення таких досліджень є важливою технологічною задачею, яка дозволить створити серію стандартних зразків поруватих напівпровідників.

3.5 Пасивація поверхні наноструктурованих напівпровідників для стабілізації їх властивостей

Різноманітні види обробок, в особливості фінішне травлення та обмивка, а також довготривалий контакт напівпровідника з повітрям сприяють утворенню гідроксидного шару товщиною від 0,5 до декількох десятків нанометрів [278]. Це призводить до хімічної неоднорідності поверхні й зумовлює подальші процеси взаємодії напівпровідника з оточуючим середовищем. Склад залишкового оксиду на поверхні пластин неоднорідний по глибині. Він залежить від природи та відношення компонентів травника. Окислення поверхні напівпровідника – наслідок дії повітря після травлення. Межа розділу кристал-оксид має значну дефектність. На межі розділу напівпровідника з оксидами завжди присутні дефекти стехіометричного складу, що беруть участь у формуванні поверхневих електронних станів [279]. Крім станів, що розташовані на поверхні напівпровідника, з’являються поверхневі стани і всередині, і на зовнішній поверхні оксидів.

Проблема пригнічення поверхневої рекомбінації носіїв заряду була і залишається однією з основних при поліпшенні властивостей транзисторів,

сонячних елементів, світлодіодів, для зменшення гранично малих розмірів елементів, для спостереження крайової фотолюмінесценції напівпровідників.

Дослідження впливу пасивації на стабільність характеристик напівпровідників розглянемо на прикладі обробки поверхні поруватого фосфіду індію в розчинах сульфідів. Зміну в стабільності поверхневих шарів будемо визначати за спектрами фотолюмінесценції.

Шари поруватого фосфіду індію виготовлювали електрохімічним травленням пластин сильнолегованих *n-InP* (100) у 5% розчині соляної кислоти при середній густині струму 50 мА/см^2 протягом 15 хв. Виготовлені структури промивалися дистильованою водою. Потім розколювалися так, щоб провести на одній структурі хімічну обробку. Це дозволило запобігти неоднаковість спектрів ФЛ, пов'язану з технікою виготовлення поруватих шарів та дослідити вплив на неї тільки обробок.

Перед проведенням хімічної обробки зразки витримували в робочому вакуумі при температурі 300^o протягом (10 – 20) хв для видалення з поверхні нанокристалітів адсорбованих у процесі вирощування поруватого шару елементів та сполук.

Для характеристики електронних властивостей поверхні поруватого фосфіду індію використовувався метод фотолюмінесценції. Цей самий метод використовувався для визначення оптимальної тривалості обробки поверхні кристалів сульфідним розчином. Очевидно, що час обробки повинен бути достатнім для формування на поверхні сульфідного моношару. З іншого боку, час не повинен бути надто тривалим, оскільки на поверхні може сформуватися товстий шар, що складається з елементарної сірки, яка з'являється в розчинах сульфідів при контакті з повітрям.

Поверхня поруватих шарів фосфіду індію при звичайних умовах зберігання вкривається шаром окислу. Хімічний аналіз поверхні поруватого *InP* (рис. 3.32) показав порушення стехіометрії вихідного кристалу. На поверхні зразка з'явилися атоми кисню й незначна частка атомів фтору (табл. 3.25). Це свідчить про створення так званих власних оксидів *InP*.

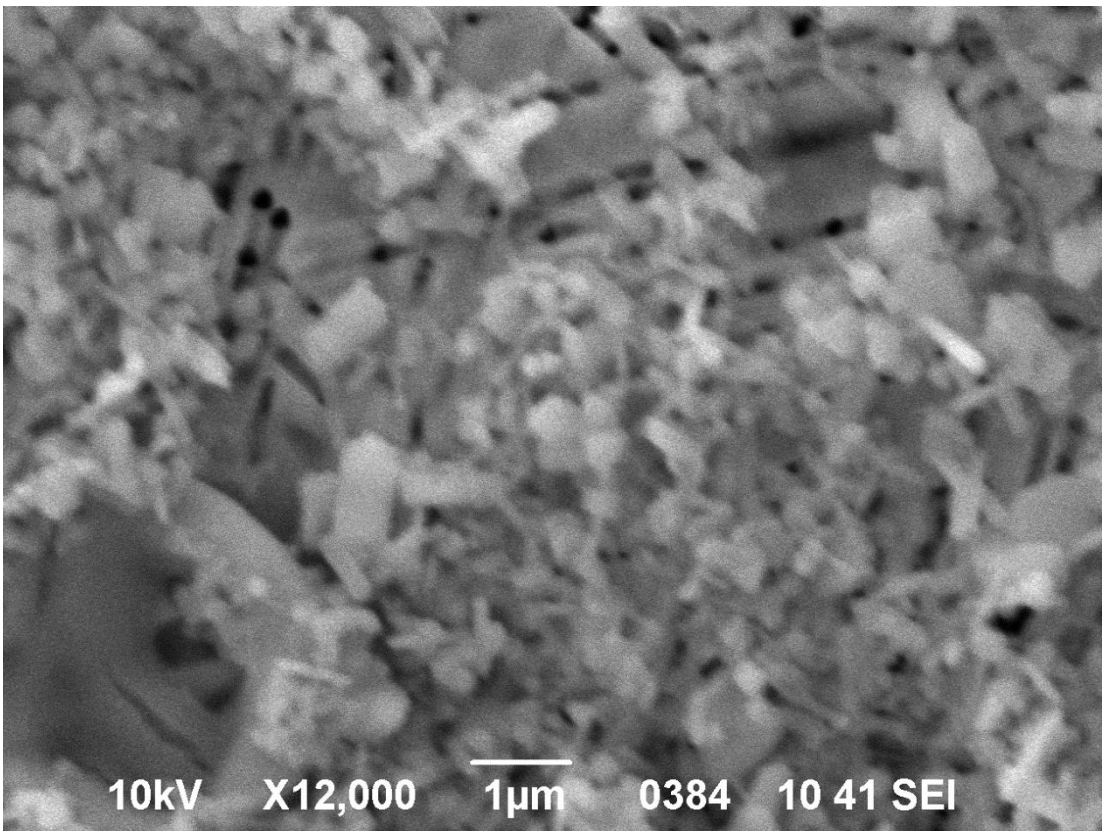


Рисунок 3.32 – Поверхня поруватого *InP*

Таблиця 3.25 – Процентний склад елементів на поверхні поруватого *n-InP*, отриманий за допомогою методу EDAX

Спектр	**Компонент**		
	O	P	In
Спектр 1	17,46	22,12	60,42
Спектр 2	2,76	22,36	74,88
Спектр 3	3,80	22,10	74,10
Спектр 4	3,80	22,10	74,10

При хімічній пасивації з поверхні напівпровідника видаляється шар окислу, замість якого формується тонка кристалічна плівка хімічно інертного матеріалу (рис. 3.33). Така плівка може виконувати властивості надтонкого буферного шару та захищати поверхню напівпровідника від контакту з агресивними компонентами навколишнього середовища [58].

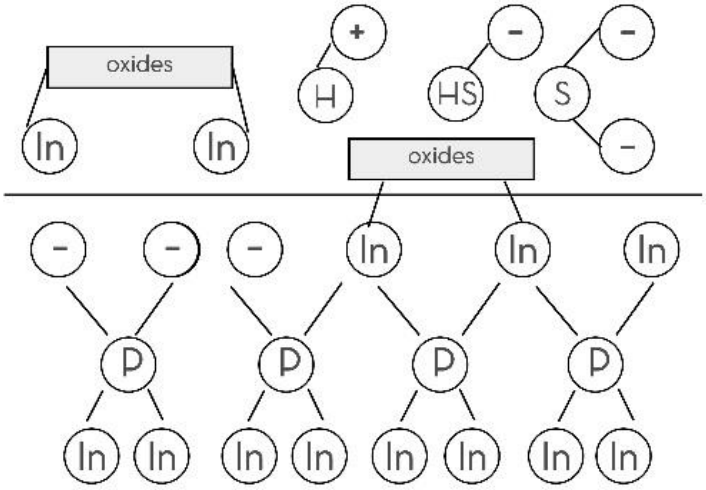


Рисунок 3.33 – Схематичне зображення формування сульфідного пасивуючого шару на поверхні поруватого фосфіду індію: розрив зав'язків між атомами індію і фосфору, видалення окисного шару й дисоціація іонів HS^-.

На рис. 3.34 зображено спектри ФЛ зразків поруватого фосфіду індію (1, 2 не оброблених сіркою та 3,4 – тих, що пройшли хакькогенідну пасивацію).

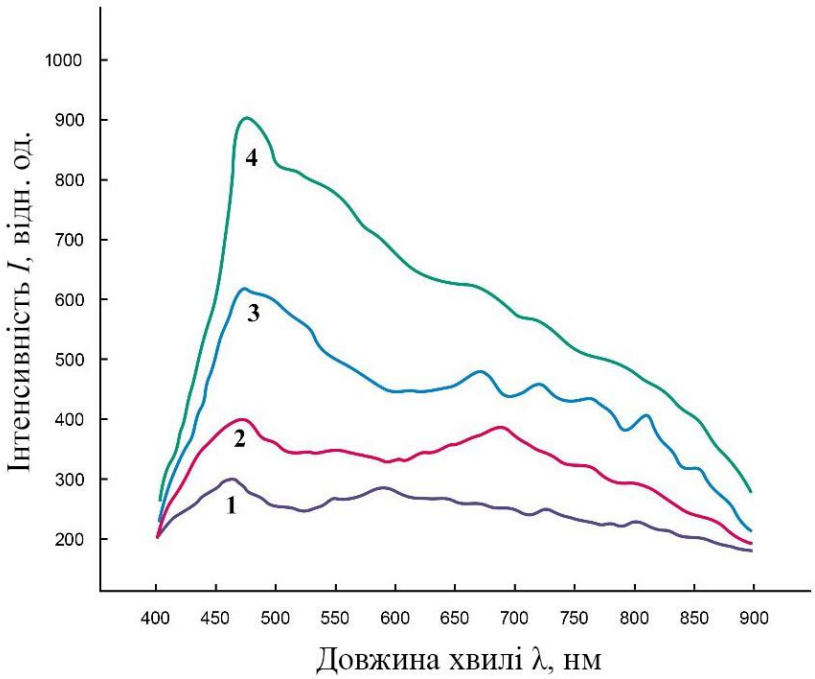


Рисунок 3.34 – Спектри ФЛ зразків поруватого фосфіду індію

Отримані результати дають уявлення про час формування на поверхні *por-InP* тонкого пасивуючого покриття. Так, час обробки менший, ніж 5 хв не являється достатнім для утворення такого покриття, а зростання інтенсивності ФЛ на цьому відрізку часу частково пов'язане з видаленням окислу в лужному середовищі. З іншого боку, при тривалості обробки в розчині більш ніж 15 хв, спостерігається зменшення інтенсивності ФЛ. Це зумовлено, скоріш за все, появою нових каналів поверхневої рекомбінації, пов'язаних зі станами в сформованому товстому шарі елементарної сірки [280]. Отримані результати дають уявлення про час формування на поверхні *por-InP* тонкого пасивуючого покриття. Так, час обробки менший, ніж 5 хв не являється достатнім для утворення такого покриття, а зростання інтенсивності ФЛ на цьому відрізку часу частково пов'язане з видаленням окислу в лужному середовищі. З іншого боку, при тривалості обробки в розчині більш ніж 15 хв, спостерігається зменшення інтенсивності ФЛ. Це зумовлено, скоріш за все, появою нових каналів поверхневої рекомбінації, пов'язаних зі станами в сформованому товстому шарі елементарної сірки.

Логічно припустити, що максимальне збільшення інтенсивності ФЛ досягається за час, протягом якого на поверхні формується суцільний пасивуючий моношар. Тому можна вважати час (10 – 15) хв оптимальним часом обробки поверхні поруватого *n-InP* (100) у розчині Na_2S.

Обробка зразків поруватого фосфіду індію в сульфідах призводила до росту інтенсивності ФЛ та зменшенню її деградації. Збільшення інтенсивності ФЛ після обробок поверхні поруватого напівпровідника, очевидно, зумовлено зменшенням поверхневої безвипромінюючої рекомбінації. Відомо, що поверхня *por-InP*, виготовленого електрохімічним методом, вкрита гідратованою оксидною плівкою. Координаційно зв'язані молекули води на повністю гідратованій поверхні оксидної плівки блокують координаційно-ненасичені центри та зменшують швидкість рекомбінації через швидкі стани. Суттєвим недоліком такої поверхні є її деградація, що пов'язана з неоднорідністю гідратного покриття оксиду та механічними напругами,

обумовленими сталими ґраток фосфіду індію та окислів. Обробка поверхні в сульфідах зменшує неоднорідності та напруги в оксидній плівці шляхом заміщення координаційно зв'язаних молекул води комплексами, що містять сірку. Це призводить до зменшення густини поверхневих станів та посиленню деградиційної стійкості фотолюмінесценції поруватого фосфіду індію.

Таким чином, халькогенідна пасивація (у даному випадку – модифікація атомами сірки) дозволяє здійснювати як хімічну, так і електричну пасивацію поверхні, тому являється багатообіцяючим методом у технології ситезу поруватих напівпровідників. Використання пасивації сіркою, з одного боку, дозволяє суттєво зменшити щільності поверхневих станів у забороненій зоні, знизити швидкість поверхневої рекомбінації і за рахунок цього вдосконалити характеристики приладів, з іншого – дозволяє суттєво загальмувати процеси окислення напівпровідникової поверхні в атмосфері [281]. Для того, щоб проводити оцінювання якості наноструктур ще під час проектування та синтезу, необхідним є:

– дослідження кореляції між умовами синтезу та характеристиками наноструктур;

– встановлення оптимальної технології синтезу, за допомогою якої можливо формувати наноструктури заданого рівня якості;

– розробити системно-структурну модель синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників для керування процесом забезпечення рівня якості.

3.6 Висновки до третього розділу

1. На прикладі електрохімічної та фотоелектрохімічної обробки монокристалічних пластин фосфіду індію, фосфіду галію, арсеніду галію та кремнію продемонстровано здатність напівпровідників до наноструктурування і можливість утворення на їх поверхнях різних типів наноструктур.

2. Встановлено, що використання методу фотоелектрохімічного травлення в підігрітому хлорно-бромистому електроліті призводить до формування блокових наноструктур на поверхні фосфіду індію. Утворення блоків на поверхні кристалу внаслідок анодної обробки можна пояснити кінетичним механізмом зародження кластерів, який враховує різну швидкість травлення кристалографічних напрямків *InP*.

3. Досліджено метод формування ниткоподібних структур на поверхні монокристалічного арсеніду галію, а саме надодротів. Нанодроти було сформовано методом електрохімічного травлення при додаткових режимах – підігріванні та перемішуванні електроліту. Представлений метод формування ниткоподібних кристалітів на поверхні арсеніду галію є простим за технічною реалізацією. Він дозволяє формувати нанодроти довжиною до 25 мкм.

4. Розглянуто умови, за яких на поверхні напівпровідника під час електрохімічної обробки формуються оксидні шари. Суцільні плівки оксиду утворюються на поверхні фосфіду індію *p*-типу провідності. Такі плівки щільно прилягають до поверхні кристалу. Видалення їх з поверхні можливе тільки за умови проведення ще одного етапу травлення в темряві. Поруваті плівки оксиду формуються під час двохступеневого травлення напівпровідника *n*-типу. Дослідження умов формування власних оксидів на поверхні напівпровідників групи *A3B5* є важливою технологічною задачею і мають широкі перспективи промислового застосування в якості пасивуючого шару, антивідбиваючого покриття тощо.

5. Досліджено умови формування поруватих шарів на поверхні напівпровідників на прикладі напівпровідників групи *A3B5* та кремнію. Представлено методику оцінювання морфологічних показників наноструктур. Морфологія поверхні досліджувалася за допомогою растрової електронної мікроскопії. Аналіз мікрофотографій здійснювався за допомогою програми ImageJ. На основі отриманих даних розраховано основні статистичні показники ряду розподілу пор за діаметром.

6. Для дослідження хімічного складу поверхні поруватих напівпровідників було застосовано метод спектрального аналізу INCA Energy та аналітичний метод елементного аналізу EDAX. Аналіз проведено для зразків *por-GaP* та *por-InP*. Встановлено, що поруваті шари мають рівномірний розподіл елементів по поверхні з порушенням стехіометрії в бік надлишку атомів галію та індію відповідно. Надлишок атомів галію та індію зумовлено більшою швидкістю витравлювання фосфору з поверхні зразка.

7. Для визначення хімічного критерію якості поруватих шарів на поверхні напівпровідників було проведено оцінку якості випробувань за показниками збіжності, відтворюваності й однорідності. Проведена оцінка підтвердила, що порувата поверхня досліджуваних зразків є однорідною, і зразок може бути використаний як стандартний зразок підприємства при аналізі хімічного складу поверхні поруватого фосфіду галію. До того ж наведена методика визначення стандартного зразка може бути застосована й для інших поруватих напівпровідників. Проведення таких досліджень є важливою технологічною задачею, яка дозволить створити серію стандартних зразків поруватих напівпровідників групи *A3B5*.

8. Представлено методику аналізу основних морфологічних показників якості поруватих структур, сформованих на поверхні напівпровідників групи *A3B5* та кремнію. На прикладі зразка поруватого фосфіду індію за допомогою програми ImageJ було проведено розрахунок кількості пор та розподіл їх за діаметром. Визначено статистичні показники ряду розподілу пор за діаметром. Було встановлено, що мода і медіана ряду (0,07136 мкм) співпадають і дещо перевищують середнє значення (0,0683 мкм). Це свідчить про те, що даний ряд є умовно симетричним. Коефіцієнт варіації складає 41,92%, тобто варіація ряду розподілу пор за діаметром є помірною. Розрахунок моментного коефіцієнту асиметрії показав, що у даному розподілі має місце правостороння асиметрія. Інтервал (0.0743;0.0743) мкм покриває параметр σ з надійністю $\gamma = 0.954$. Це свідчить про близькість даної вибірки до нормального розподілу.

9. Представлено методику халькогенідної пасивації поверхні наноструктур. На прикладі *por-InP* продемонстровано, що максимальне збільшення інтенсивності ФЛ досягається за час, протягом якого на поверхні формується суцільний пасивуючий моношар. Показано, що час (10 – 15) хв є оптимальним часом обробки поверхні поруватого *n-InP* (100) в розчині Na_2S. Халькогенідна пасивація (у даному випадку – модифікація атомами сірки) дозволяє здійснювати як хімічну, так і електричну пасивацію поверхні, тому являється багатообіцяючим методом в технології поруватих напівпровідників *A3B5*. Використання пасивації сіркою, з одного боку, дозволяє суттєво зменшити щільності поверхневих станів в забороненій зоні, знизити швидкість поверхневої рекомбінації і за рахунок цього вдосконалити характеристики приладів, з іншого – дозволяє суттєво загальмувати процеси окислення напівпровідникової поверхні в атмосфері.

10. Оскільки якість нанопродукту визначається залежно від його призначення, то пропонований критерій якості морфологічного складу, містить всі визначальні показники поруватої поверхні. Базуючись на проведених дослідженнях запропоновано показники поруватої поверхні, відповідність яким дозволить віднести одержані зразки до стандартних.

Основні наукові результати, які знайшли відображення в даному розділі, опубліковані автором в працях [247 – 249], [254], [255], [259], [264], [280], [281].

РОЗДІЛ 4
ТЕХНОЛОГІЧНІ КРИТЕРІЇ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЯКОСТІ НАНОСТРУКТУР

4.1 Вибір методів синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників

Методи синтезу (МС) наноструктур на поверхні напівпровідників зумовлюють рівень якості наноструктурованих поверхонь. Тому вкрай необхідним є встановлення найоптимальнішого методу, який дасть змогу забезпечити необхідний якість наноструктур. Вибір методів синтезу повинен ґрунтуватися на наступних показниках: економічність; екологічність; кількість ланок технологічного процесу; складність технологічних операцій; кількість витрачених ресурсів.

Метод синтезу зумовлює морфологічні та інші показники синтезованих наноструктур. Серед найпоширеніших методів формування поруватих шарів на поверхні напівпровідників слід виділити такі: хімічного травлення; електрохімічного травлення; методи літографії [286 – 291].

Інші методи в різній мірі слід розглядати як модифікації представлених вище. Так, фотоелектрохімічне травлення є варіантом електрохімічного методу з тією лише різницею, що травлення відбувається не в темряві, а зразки навмисно підсвічують лампами різної потужності [292]. Цей метод застосовується для прискорення травлення та при формування наноструктур на поверхні напівпровідників *p*-типу. Тож, маємо задачу вибору оптимального методу синтезу поруватих шарів на поверхні напівпровідників.

Варіант 1. Хімічне травлення – реалізується зануренням напівпровідника в селективний травник на тривалий час. Перевагами методу є [293]:

– низька вартість;

– мала кількість ланок технологічного процесу (по суті тільки одна – безпосереднє травлення);

– простота (не потребує спеціального обладнання та складних технологічних операцій);

– не потребує ніяких додаткових ресурсів (тільки напівпровідник та електроліт);

– економічність (низька вартість методу за рахунок легкості його реалізації та використання стандартних електролітів).

Недоліками хімічного травлення являються:

– значний час проведення операції (зразки необхідно витримувати в електроліті протягом декількох часів, а інколи навіть днів);

– дуже низька якість отримуваних поруватих шарів (дуже часто травлення відбувається без пороутворення, а з формуванням текстурованих шарів).

Варіант 2. Електрохімічне травлення – є різновидом хімічного травлення, але відрізняється тим, що під час травлення зразки піддаються дії електричного струму. У результаті цієї обробки на поверхні напівпровідників формується поруватий шар. У порівнянні з хімічним травленням недоліками електрохімічної обробки можна вважати [294 – 295]:

– більша складність технологічного процесу;

– необхідним є наявність обладнання для проведення технологічних операцій.

До основних переваг над хімічним травленням можна віднести:

– набагато менший час обробки (максимум 30 – 40 хв);

– значно кращі якісні характеристики синтезованих поруватих шарів (шари демонструють високу щільність пор, рівномірність розподілу за розмірами тощо).

Кількість ланок процесу, екологічність та ресурсовитратність знаходиться на рівні з хімічною технологією.

Варіант 3. Літографічний метод. За допомогою літографії та фотолітографії вдається отримувати найбільш якісні поруваті шари. Цей метод реалізується нанесенням на поверхню кристалу шаблону (маски). Далі проводиться звичайне електрохімічне травлення. Основною перевагою являється якість наноструктур – поруваті шари формуються із заздалегідь визначеними характеристиками. Однак метод має ряд недоліків, серед яких:

– висока вартість технології;

– складність технологічних процесів;

– велика кількість ланок технологічного процесу;

– необхідність витрачати додаткові ресурси (шаблони масок).

Для визначення оптимального методу формування нанопоруватих шарів на поверхні напівпровідників проведемо оцінку на прикладі формування наноструктури *por-Si/mono-Si*. Скористаємося методом аналізу ієрархій (MAI). Основу методу складає декомпозиція проблеми на більш прості складові частини й подальша обробка суджень на кожному ієрархічному рівні за допомогою парних порівнянь. У результаті може бути виражена відносна ступінь (інтенсивність) взаємодії елементами в аналізованому ієрархічному рівні або перевага одних елементів над іншими [296]. Цим судженням надається чисельна оцінка.

На першому етапі необхідним є аналіз цілей [297 – 300]. Другий етап полягає в побудові ієрархій. Вершиною буде виступати мета, у нашому випадку – *«Оптимальний метод синтезу наноструктур»*. Досягнення мети відбувається через проміжні рівні (критерії) до самого нижнього рівня, який є переліком альтернатив. Ієрархію будемо будувати починаючи з вершини (мети) через проміжні рівні (критерії) до самого нижнього рівня, на якому знаходяться методи синтезу поруватих шарів. Для зручності введемо позначення критеріїв та можливих альтернатив (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Позначення критеріїв та альтернатив при виборі оптимального методу синтезу поруватих шарів на поверхні напівпровідникових зразків

Критерії та альтернативи			
№	Позначення	Назва	Пояснення
1	$К_{екон}$	Критерій економічності	Оцінюються фінансові витрати, що включають: витрати на ресурси, на обладнання, на проведення технологічного процесу
2	$К_{екол}$	Критерій екологічності	Оцінюється екологічна безпека технології та шкідливі виробничі фактори
3	$К_{кіл\text{-}ть}$	Критерій кількості ланок технологічного процесу	Оцінюється кількість ланок суто технологічного процесу. Підготовка зразків до процесу та постобробка не враховується, так як вони є однаковими до всіх трьох вибраних технологій синтезу
4	$К_{склад}$	Критерій складності	Складність виконання технологічних процесів, складність застосованого обладнання та необхідна кваліфікація персоналу
5	$К_{рес}$	Критерій ресурсів	Кількість ресурсів, що необхідна для проведення технологічного процесу (зразки, електроліти, електроди, маски тощо)
6	$К_{час}$	Критерій часу	Час, витрачений на проведення технологічної операції синтезу поруватої структури
7	$К_{рез}$	Критерій результативності	Досягненим результатом буде вважатися формування рівномірного поруватого шару на поверхні напівпровідника. Під рівномірністю будемо розуміти рівномірність розташування по поверхні зразка та розподіл пор за розмірами
Методи синтезу			
№	Позначення	Назва	
1	*ХТ*	Хімічне травлення	
2	*ЕхТ*	Електрохімічне травлення	
3	*ЛТ*	Літографічне травлення	

Спираючись на наявний досвід та умови задачі, можна легко побачити, що критерій екологічності буде мати рівну значимість для всіх трьох наявних альтернатів. Тому для спрощення та зручності видалимо цей критерій з матриці парних порівнянь.

Будуємо просту ієрархічну структуру, що має один рівень критеріїв (містить сім показників) та перелік наявних альтернатив (рис. 4.1). Оцінювання будемо проводити за принципом мінімізації витрат часу, ресурсів, коштів, складності та ланок процесу при досягненні максимального результату, екологічності, економічності. Тобто фактично оцінюються показники:

– максимального результату;
– максимальної економічності;
– максимальної екологічності;
– мінімальних витрат ресурсів;
– мінімального часу обробки;
– мінімальної складності процесу;
– мінімальної кількості ланок технологічного процесу.

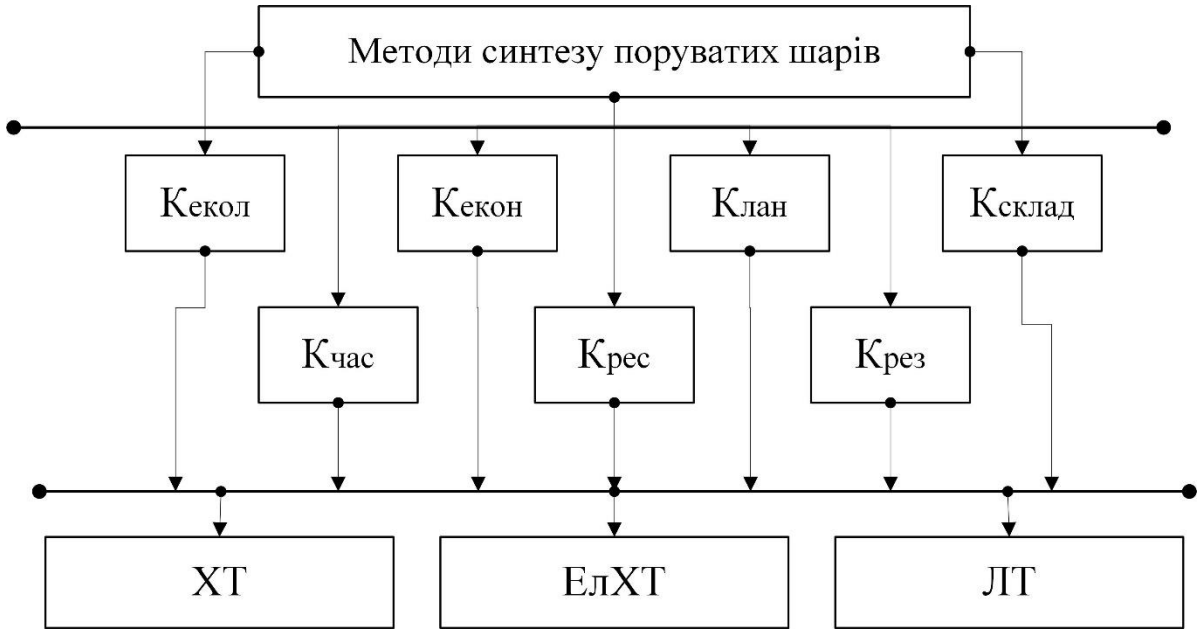


Рисунок 4.1 – Ієрархічна структура вибору оптимального методу синтезу поруватих шарів

За такого підходу при результативній оцінці оптимального методу синтезу нанопоруватих шарів найоптимальнішим результатом буде той, показники якого є найнижчими.

Для визначення проведення попарного порівняння критеріїв необхідно умовитися про шкалу оцінювання. Найзручнішою при цьому є шкала, запропонована Т. Сааті [296 – 299] (табл. 4.2). Сааті пропонував користуватися експертним методом, при якому назначаються компетентні експерти, які проводять оцінку за запропонованою шкалою [296 – 300]. У нашому випадку доречно покладатися на результати емпіричних даних і наявні дані у наукових публікаціях провідних учених та патентів.

Таблиця 4.2 – Шкала відносної вагомості [299]

Інтенсивність відносної вагомості у балах	Визначення	Пояснення
1	Рівна вагомість	Вагомість двох критеріїв, що порівнюються, рівна або її неможливо визначити / об’єктивно оцінити
3	Помірна перевага одного над іншим	Емпіричний досвід та судження дають легку перевагу
5	Суттєва або сильна перевага	Наявні дані свідчать про суттєву перевагу
7	Дуже сильна перевага	Перевага одного над іншим є очевидною
9	Абсолютна перевага	Очевидність переваг критерію по всім наявним ознакам
2, 4, 6, 8	Проміжні рішення між двома сусідніми судженнями	Застосовуються у компромісних судженнях

Надалі для зручності будемо оперувати нормованими величинами w_i ($i=1,\ldots,n$), які володіють тією властивістю, що [296]

$$w_1+w_2+\ldots+w_n=1. \qquad (4.1)$$

При використанні нормованих величин можна стверджувати: $w_i \cdot 100\%$ – вага критерію (фактору), яка виражена у відсотках. Алгоритм визначення вагомості критеріїв у відповідності до метода Т. Сааті наведено на рис. 4.2.



Рисунок 4.2 – Алгоритм визначення вагомості критеріїв у відповідності до методу Т. Сааті

Узгодженість судження оцінюється індексом однорідності (індексом узгодженості) або відношенням однорідності (відношенням узгодженості) за такими формулами [297]:

$$I_C = \frac{n_{max} - n}{n - 1} \tag{4.2}$$

$$V_C = \frac{I_C}{M_i} \tag{4.3}$$

M_i – середнє значення індексу однорідності випадковим чином складеної матриці парних порівнянь, яке засноване на експериментальних даних. Значення є таблична величина, вхідним параметром виступає розмірність матриці (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Середнє значення індексу однорідності для матриці з n критеріїв [298]

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
M_i	0	0	0.58	0.9	1.12	1.24	1.32	1.41	1.45	1.49	1.51

В якості допустимого використовується значення $I_c \leq 0{,}2$. Якщо для матриці парних порівнянь $I_c > 0.2$, то це свідчить про істотне порушення логіки суджень, допущене при заповненні матриці, тому необхідно переглянути дані, використані для побудови матриці, щоб поліпшити однорідність.

При парному порівнянні матриця заповнюється числами $a_{ij} = w_i/w_j$, що характеризують відносну перевагу критерію A_i над об'єктом A_j, у той час як власні ваги цих об'єктів w_i і w_j ще не визначені. Іншими словами, a_{ij} призначаються, а ваги w_i і w_j, які утворюють при розподілі один на одного величину a_{ij}, підлягають подальшому визначенню.

Таким чином, матрицю парних порівнянь можна представити у вигляді [297]:

$$A^* = (a_{ij}) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Матрицю парних порівнянь для рівня критеріїв представимо у вигляді таблиці, використовуючи шкалу критеріїв.

Таблиця 4.4 – Матриця парних порівнянь для рівня критеріїв

	$K_{рез}$	$K_{ск}$	$K_{лан}$	$K_{час}$	$K_{рес}$	$K_{екон}$
$K_{рез}$	1	9	7	5	5	7
$K_{ск}$	$^1/_9$	1	$^1/_3$	$^1/_3$	1	$^1/_3$
$K_{лан}$	$^1/_7$	3	1	1	1	1
$K_{час}$	$^1/_5$	3	1	1	$^1/_3$	3
$K_{рес}$	$^1/_5$	1	1	3	1	5
$K_{екон}$	$^1/_7$	3	1	$^1/_3$	$^1/_5$	1

При побудові цієї матриці ми спиралися не на експертний метод, а на систему пріоритетів – необхідність вибору оптимального варіанту. Тобто досягнення результату з мінімальними витратами.

Для того, щоб унормувати вектор знайдемо суму всіх його компонент, після чого компоненти нормованого вектору можна визначити таким чином [297]:

$$w = \begin{pmatrix} w_1^* \Big/ \sum_{i=1}^{n} w_i^* \\ w_2^* \Big/ \sum_{i=1}^{n} w_i^* \\ \vdots \\ w_n^* \Big/ \sum_{i=1}^{n} w_i^* \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Для того, щоб знайти суму всіх елементів матриці необхідно просумувати елементи кожної строки:

$$w = \begin{pmatrix} 34 \\ 3{,}111 \\ 7{,}143 \\ 8{,}533 \\ 11{,}2 \\ 5{,}676 \end{pmatrix}$$

$S_w = 85$

Проведемо ділення кожної координати на величину S на значення головного власного вектору:

$$w = \begin{pmatrix} 0{,}184 \\ 0{,}161 \\ 0{,}184 \\ 0{,}12 \\ 0{,}0965 \\ 0{,}224 \\ 0{,}0306 \end{pmatrix}$$

Вектор *W*s відповідає умові нормування [296]:

$$w_1^* + w_2^* + \cdots + w_n^* = 1.$$

Наближене значення максимального власного значення можна знайти за формулою [297]:

$$\lambda_{max} = E^T A W \qquad (4.6)$$

$$(111111)\begin{pmatrix} 1 & 9 & 7 & 5 & 5 & 7 \\ 1/9 & 1 & 1/3 & 1/3 & 1 & 1/3 \\ 1/7 & 3 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1/5 & 3 & 1 & 1 & 1/3 & 3 \\ 1/5 & 1 & 1 & 3 & 1 & 5 \\ 1/7 & 3 & 1 & 1/3 & 1/5 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0{,}488 \\ 0{,}0447 \\ 0{,}103 \\ 0{,}122 \\ 0{,}161 \\ 0{,}0815 \end{pmatrix} = 7{,}026$$

Таким чином:

λ_{max}=7,026

I_c = 0, 205

V_c = 0,165.

Індекс збіжності та однорідності відповідає встановленим умовам. Можна переходити до наступного кроку – визначення матриць парних порівнянь для наявних альтернатив по кожному з критеріїв.

Як вже було сказано вище, найрівномірніший поруватий шар отримується при застосуванні технології літографії. Тому в порівнянні з хімічним методом обробки цей метод буде мати абсолютну перевагу, з методом електрохімічної обробки – сильну перевагу. У свою чергу електрохімічне травлення має суттєву результативну перевагу над методом хімічного травлення.

Найбільш тривалим МС поруватих шарів на поверхні напівпровідників є хімічне травлення, завдяки тому, що швидкість травлення без дії електричного струму дуже низька. Електрохімічне та літографічне травлення потребують для травлення однакового часу, однак для літографії необхідним є проведення попередніх операцій, що займає додатковий тривалий час. Тому абсолютною перевагою володіє саме електрохімічне травлення по відношенню до обох методів. Літографічне травлення по відношенню до хімічного володіє сильною перевагою за критерієм часу.

Звісно, що літографія потребує значно більших ресурсів у порівнянні з двома іншими методами. У свою чергу, методи хімічної та електрохімічної обробки потребують майже однакової кількості ресурсів, тому їм буде надана рівна вагомість за критерієм ресурсів.

За складністю технологічних процесів вочевидь переважає літографія. Саме за цієї причини цей метод є мало застосовним. Найбільш простим є хімічне травлення, тому йому надано перевагу над іншими: абсолютну по відношенню до методу літографії та сильну по відношенню до електрохімічного травлення.

За кількістю ланок технологічного процесу хімічне та електрохімічне травлення мають рівну значимість. Літографічний метод потребує значно більшої кількості ланок технологічного процесу, що було показано вище.

Найбільш вартісним є літографічне травлення, тоді як хімічна та електрохімічна обробки майже рівні за економічністю. Тому вони будуть мати абсолютну перевагу над літографічним методом за критерієм економічності. На основі цих умовиводів складемо матрицю парних порівнянь для різних рівнів критеріїв у вигляді таблиці (табл. 4.5).

Таблиця 4.5 – Матриця парних порівнянь для рівнів критеріїв

	ХТ	***ЕлХТ***	***ЛТ***
Критерій результативності			
ХТ	1	7	9
ЕлХТ	1/7	1	3
ЛТ	1/9	1/3	1
Критерій часу			
ХТ	1	9	7
ЕлХТ	1/9	1	1/5
ЛТ	1/7	5	1
Критерій ресурсів			
ХТ	1	1	1/9
ЕлХТ	1	1	1/7
ЛТ	9	7	1
Критерій складності технологічних процесів			
ХТ	1	1	1/9
ЕлХТ	1	1	1/7
ЛТ	9	7	1
Критерій ланок технологічного процесу			
ХТ	1	1	1/9
ЕлХТ	1	1	1/5
ЛТ	9	5	1
Критерій економічності			
ХТ	1	1	$^1/_9$
ЕлХТ	1	1	$^1/_5$
ЛТ	9	5	1

Розрахункові значення наведено в табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Розрахункові значення для різних рівнів критеріїв

Показник	$K_{рез}$	$K_{ск}$	$K_{лан}$	$K_{час}$	$K_{рес}$	$K_{екон}$
Ws	$\begin{pmatrix}17\\4{,}143\\1{,}444\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}17\\1{,}311\\6{,}143\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}2{,}111\\2{,}143\\17\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}2{,}111\\2{,}143\\17\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}2{,}111\\2{,}2\\15\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}2{,}111\\2{,}2\\15\end{pmatrix}$
S	22,587	24,454	21,254	21,254	19,311	19,311
W	$\begin{pmatrix}0{,}753\\0{,}183\\0{,}0639\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0{,}695\\0{,}0536\\0{,}251\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0{,}0993\\0{,}101\\0{,}8\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0{,}0993\\0{,}101\\0{,}8\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0{,}109\\0{,}114\\0{,}777\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0{,}109\\0{,}114\\0{,}777\end{pmatrix}$
λmax	3,3	3,734	3,004	3,004	3,016	3,016
I_c	0,15	0,367	0,002	0,002	0,008	0,008
V_c	0,259	0,633	0,0034	0,0034	0,0038	0,0038

Здійснюємо ієрархічний синтез. Послідовно визначаємо вектори пріоритетів альтернатив щодо елементів, які знаходяться на всіх ієрархічних рівнях. Обчислення векторів пріоритетів проводиться в напрямку від нижніх рівнів до верхніх з урахуванням конкретних зв'язків між елементами, що належать різним рівням. Обчислення проводиться шляхом перемноження відповідних векторів і матриць:

$$\begin{pmatrix}0{,}753 & 0{,}0993 & 0{,}109 & 0{,}695 & 0{,}0993 & 0{,}109\\0{,}183 & 0{,}101 & 0{,}114 & 0{,}0536 & 0{,}101 & 0{,}114\\0{,}0639 & 0{,}8 & 0{,}777 & 0{,}251 & 0{,}8 & 0{,}777\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0{,}488\\0{,}0447\\0{,}103\\0{,}122\\0{,}161\\0{,}0815\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0{,}49279051\\0{,}1376519\\0{,}3697217\end{pmatrix}$$

Складемо таблицю відповідності пріоритетів (табл. 4.7) від меншого значення до більшого. Як вже було сказано вище, за переважне значення критерію ми приймали найменший показник, тому і таблиця векторів пріоритетів повинна аналізуватися таким самим чином. У нашому випадку найнижче значення вектору пріоритету має електрохімічне травлення, тому воно є найбільш важливою альтернативою, і перевагу при виборі методу

синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників слід віддавати саме цьому методу.

Таблиця 4.7 – Таблиця пріоритетів для наявних альтернатив

№	Значення вектору пріоритету	Метод
1	0,1376	Електрохімічне травлення
2	0,3697	Літографічне травлення
3	0,4928	Хімічне травлення

На другому місці знаходиться літографічний метод, що є логічним – при найкращому результаті необхідно витрачати найбільші ресурси. Тобто цей метод рекомендований тільки в тих випадках, коли найголовнішою метою є отримання максимального результату. Зовсім не рекомендовано використовувати хімічне травлення для синтезу рівномірного поруватого шару на поверхні напівпровідників.

Для забезпечення досягнення мети формування рівномірного поруватого шару необхідно проводити управління процесом електрохімічного травлення.

4.2 Методологічні засади управління якістю наноструктур

Управління якістю наноструктур у процесі їх синтезу розглянемо на конкретному прикладі – процесі формування поруватої структури із заданим рівнем якості на поверхні напівпровідників методом електрохімічного травлення. Кажучи про управління процесом якості поруватих структур на поверхні напівпровідників, розглянемо систему управління в цілому та її підсистему – «напівпровідник – електроліт». Оскільки на підсистему – «напівпровідник – електроліт» діє безліч зовнішніх факторів, то вона є відкритою. Суб’єктом системи управління виступатиме процес

електрохімічної обробки кристалів, а об’єктом управління, тобто керованою системою, вважатимемо підсистему «напівпровідник – електроліт». Стан керованої системи залежить від зовнішніх впливів, впливів з боку керуючого органу (управління) і дій самої керованої системи (рис. 4.3). Під діями керованої системи будемо розуміти процеси самоорганізації утворення наноструктур на поверхні напівпровідників.



Рисунок 4.3 – Загальна схема системи управління якістю наноструктур

Основне завдання управління якістю наноструктур (УЯН) полягає в здійснені таких управлінських дій, які дадуть змогу забезпечити необхідний стан керованої системи [301]. До того ж при цьому буде врахована інформація про зовнішні дії. Розгорнена схема з поясненням структурних компонентів та їх взаємодії представлена на рис. 4.4.

Зовнішнє середовище слід розуміти як сукупність всіх об'єктів/суб'єктів, що не входять у дану систему, і об'єктів/суб'єктів, чиї властивості змінюються в залежності від стану системи. Змінювання їх властивостей впливає на досліджувану систему. У нашому випадку до зовнішніх впливів відносимо:

– освітленість приміщення (оскільки під дією квантів світла швидкість пороутворення збільшується);

– температура розчину електроліту (залежно від типу аніону, який бере

участь у процесі розчинення кристалу, електроліт підігрівають або охолоджують);

– чистоту експерименту (поверхня кристалу, як правило, містить активні рекомбінаційні центри, які легко вступають у реакцію з іонами, що містяться в повітрі) тощо.

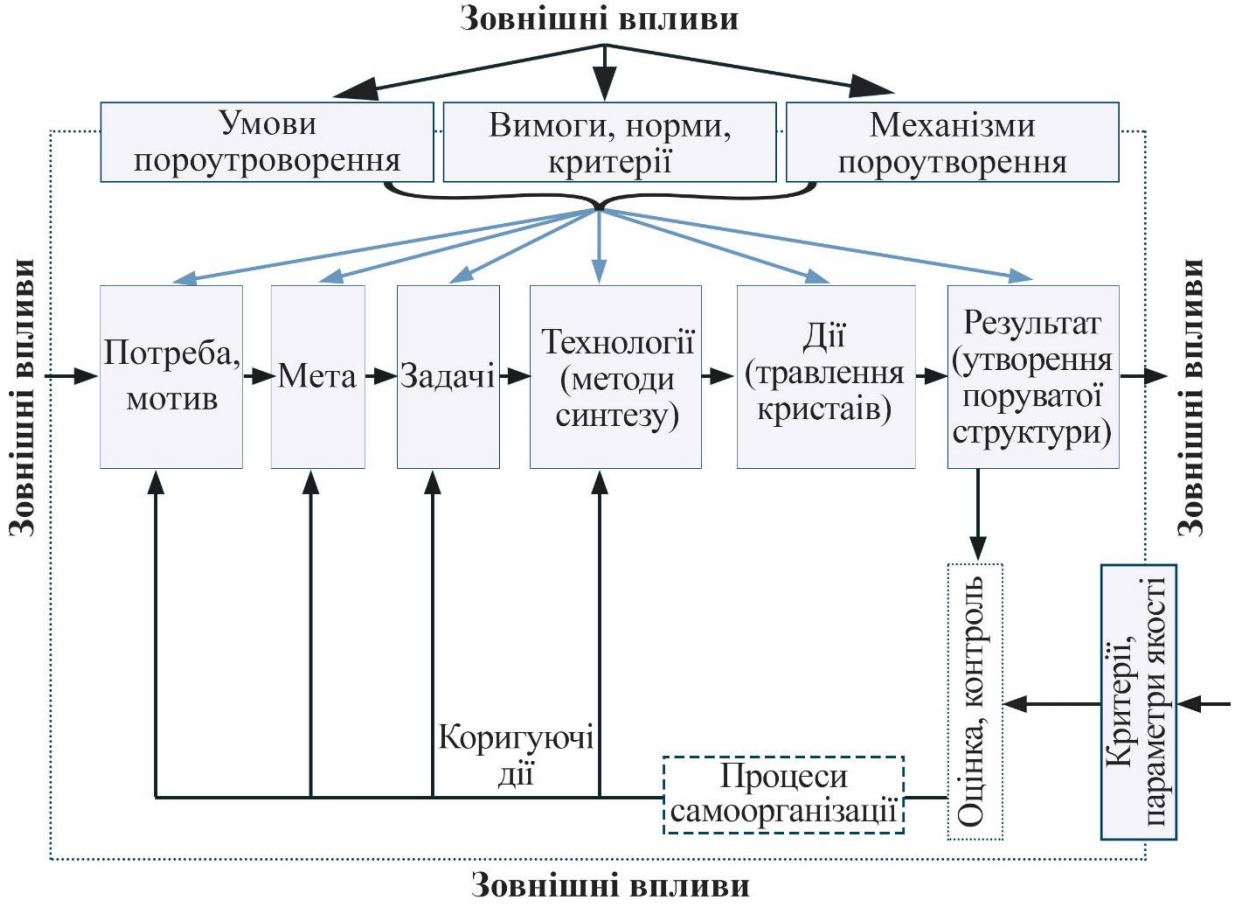


Рисунок 4.4 – Структурні компоненти розгорнутої схеми системи управління якістю наноструктур

Таким чином, при побудові системи управління якістю наноструктур необхідно враховувати: технологічні режими; вимоги, що висуваються до якості одержаних наноструктур; механізми, що лежать в основі синтезу наноструктур на поверхні напівповідників. При травленні кристалів починають проявлятися процеси самоорганізації росту пор, що відбуваються на межі розділу підсистеми «електроліт – напівпровідник». Крім того, згідно

дефектно-дислокаційного механізму пороутворення починається в тій точці поверхні, де наявні точкові або дислокаційні дефекти [293]. Управління якістю наноструктур кристалу починається з потреби, що зумовлена необхідністю створення наноматеріалів із заданими властивостями. Це стає можливим лише за умови контрольованості технологічного процесу та розуміння основних механізмів, що лежать у основі пороутворення. Для задоволення потреби необхідно сформулювати мету, яка в нашому випадку постає в формуванні на поверхні наноструктурованої напівпровідникової пластини. З урахуванням умов, вимог, норм і принципів діяльності мета конкретизується в набір задач. Задачами управління є встановлення таких технологічних режимів, при яких стає можливим отримання наноструктур із заданим рівнем якості.

Технологія – це система умов, критеріїв та засобів вирішення поставлених задач [286, 287]. У цьому контексті насамперед необхідно визначитися з методами синтезу наноструктур, що включають у себе урахування додаткових умов та впливів зовнішніх факторів. Далі обирається деяка дія (або набір дій), яка з урахуванням впливу навколишнього середовища призводить до певного результату діяльності. Вибір дій ґрунтується на визначенні етапів формування наноструктур і визначається безпосереднім виготовленням.

Для оцінки результату отриманні наноструктури порівнюють з еталонними за заздалегідь визначеними критеріями якості. При цьому вибір критеріїв зазвичай диктується цілями оцінки. Оцінка відбувається на основі аналізу дослідження поверхні кристалу. Бажаним є використання неруйнівних методів контролю, якими можуть виступати: скануюча електронна мікроскопія (SEM), метод хімічного аналізу поверхні кристалів (EDAX), рентгенівська спектроскопія, фотолюмінесценція (FL) тощо. До коригуючих дій можна віднести: підігрів/охолодження електроліту; перемішування електроліту; освітлення зразків під час травлення тощо.

Використання коригуючих дій повинно вирішувати завдання покращення показників і доведення результату до еталонного значення. Значення критерію ефективності функціонування керованої системи залежить від стану керованої

системи і керуючих впливів. Якщо відома залежність стану керованої системи від управління, то отримуємо залежність ефективності функціонування керованої системи тільки від дій, що управляють. Цей критерій називається критерієм ефективності управління [287, 288]. Таким чином, щоб досягти найбільшої ефективності управління, потрібно вирішити задачу оптимізації – здійснити вибір оптимального управління (оптимальних керуючих впливів).

Серед основних завдань, які стоять перед дослідниками можна виділити такі [285 – 288]:

– розробка технологічних основ синтезу поруватих наноматеріалів, які є складовою частиною системи управління якістю;

– досягнення відповідних значень фізико-технічних параметрів вироблених наноматеріалів у процесі виробництва;

– організація контролю якості параметрів вироблених матеріалів на неруйнівних методах з метою наближення системи управління якістю наноструктур до ідеалізованої схеми;

– забезпечення в системі управління якістю наноструктур виконання функції ланки зворотного зв'язку за допомогою метрологічного забезпечення.

Для успішного вирішення цих завдань необхідним є встановлення принципів і закономірностей, на яких ґрунтується система управління процесом формування пор на поверхні напівпровідників.

Якщо розглядати процес синтезу наноструктур заданого рівня якості як діяльність, що має проектно-технічний тип організації [301, 302], то завершеність кожного циклу такої діяльності визначається трьома фазами: проектування, технологічна фаза та фаза аналізу [303 – 306]. Кожну з фаз можна розбивати на довільне число стадій.

На рис. 4.5 представлено розбиття фаз процесу управління синтезом наноструктур, що складено на основі [307] з урахуванням специфіки управлінської діяльності синтезом наноструктур.

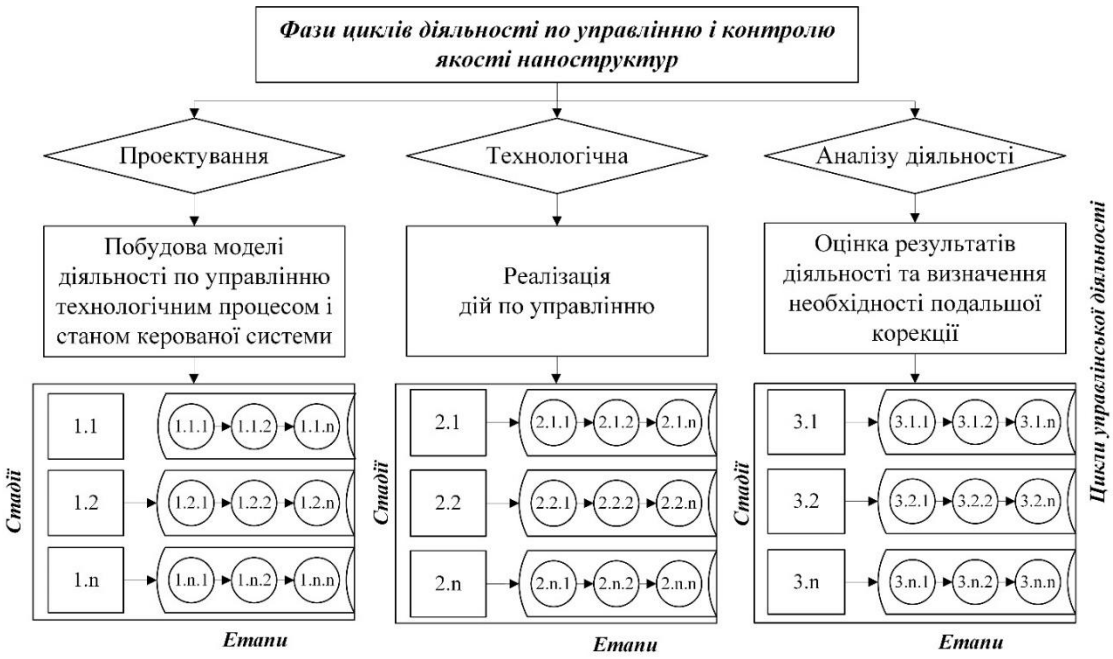


Рисунок 4.5 – Структура процесу управлінської діяльності забезпечення якості наноструктур

Кожну з фаз можна розглядати як послідовність стадій реалізації процесу. Стадії, в свою чергу можна розкладати на елементарні етапи. Організацію процесу управлінської діяльності синтезу наноструктур можна представити у вигляді часової структури на основі методології управління [303, 305, 307].

Розглянемо детально кожну стадію фаз управлінської діяльності забезпечення якості наноструктур. При розбитті стадій на етапи будемо намагатися застосовувати узагальнення для уніфікації системи управління синтезом наноструктур.

Перша фаза «Проектування» відповідає циклу «Планування» згідно з теорією менеджменту А. Файоля [307]. Ця фаза характеризується вирішенням завдань:

– моніторингу та аналізу наявного стану системи;

– прогнозування розвитку системи при управлінні якістю наноструктур;

– постановки цілей та підготовки до безпосереднього здійснення управлінської діяльності забезпечення якості наноструктур.

Етапи стадій фази «Проектування» представлено на рис. 4.6.

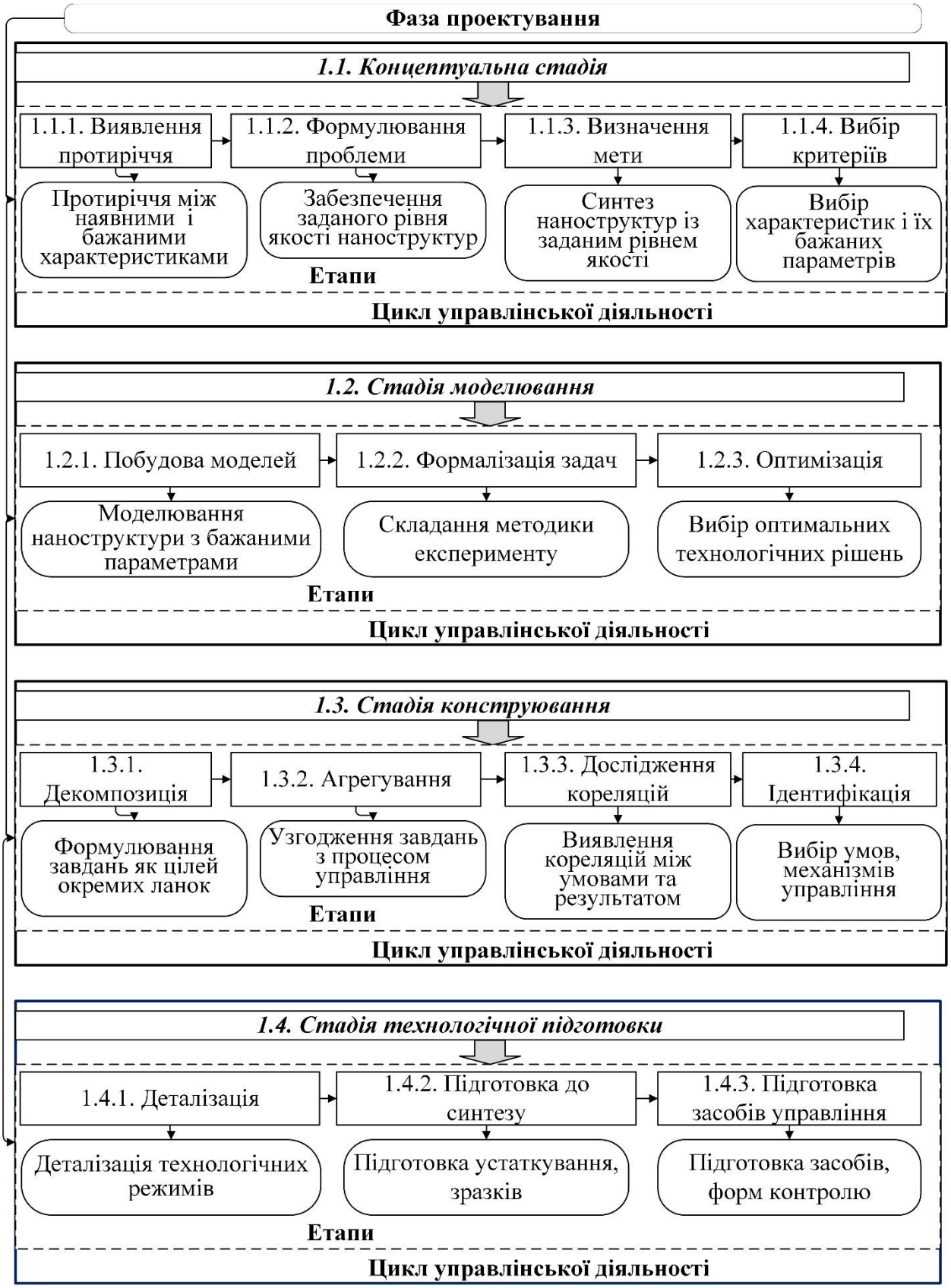


Рисунок 4.6 – Етапи стадій фази проектування процесу управлінської діяльності забезпечення якості наноструктур

Для прикладу покладемо в основу дослідження потребу у створені буферного шару на поверхні поруватого напівпровідника. Буферні шари у цьому сенсі необхідні для зменшення невідповідностей між ґратками підкладки й власно нітриду.

Тож, маємо *перший етап концептуальної стадії (1.1.1)* – виявлення протиріччя. У нашому випадку існує протиріччя між наявними характеристиками напівпровідникового кристалу і бажаними.

Другий етап концептуальної стадії (1.1.2.) – формулювання проблеми. Головною проблемою отримання плівок нітриду на чужорідних підкладках є невідповідність періодів ґраток плівки нітриду та використовуваної підкладки. Це призводить до появи значної кількості дефектів на межі плівки нітриду та підкладки й, як наслідок, поганої якості отримуваних плівок шарів. Рішення цієї задачі є застосування «м'яких» підкладок, а саме поруватих просторів, що здатні приймати на себе пружні деформації, що виникають у процесі її формування та послідующого охолодження, і забезпечувати відтік для дислокацій невідповідності.

Третій етап концептуальної стадії (1.1.3) – формулювання мети. Метою буде виступати синтез поруватого шару на поверхні напівпровідника, який послужить буфером для формування нітриду. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити завдання:

1) вибрати критерії, за якими будемо оцінювати сформовані наноструктури;

2) синтезувати наноструктури на поверхні монокристалічного напівпровідника;

3) перевірити відповідність характеристик одержаних наноструктур встановленим критеріям якості.

Четвертий етап концептуальної стадії (1.1.4) – вибір критеріїв. Відомо, що у якості буферних шарів найкраще застосовувати поруваті простори з невисоким ступенем поруватості (до 30%). Тож, основним критерієм, за яким будемо обирати поруваті зразки буде виступати поверхнева

поруватість структури. Додатковим критерієм якості виберемо середній розмір пор – він не повинен перевищувати 0,5 мкм та бажано не бути меншим за 0,1 мкм. Саме такий розмір пор здатен забезпечити відтік деформацій невідповідності і зняти пружні напруження, що наявні в об'ємі кристалу. Пори такого розміру являють собою ямки травлення, які формуються у місцях скупчення точкових дефектів і дислокацій.

Бачимо, що на першій стадії фази проектування ми визначилися з метою та обрали критерії, за якими будемо оцінювати ступінь вирішення поставлених завдань.

Перший етап стадії моделювання (1.2.3) – побудова моделі отриманої наноструктури. Як було сказано вище, основним критерієм буде слугувати поруватість, додатковим – розмір пор. Тобто спрощена модель наноструктури повинна відображати лише морфологічні поверхневі властивості поруватого шару. Ідеальна модель поруватого напівпровідника із заданими властивостями (p=30%, d=100 мкм) має вигляд, представлений на рис. 4.7.

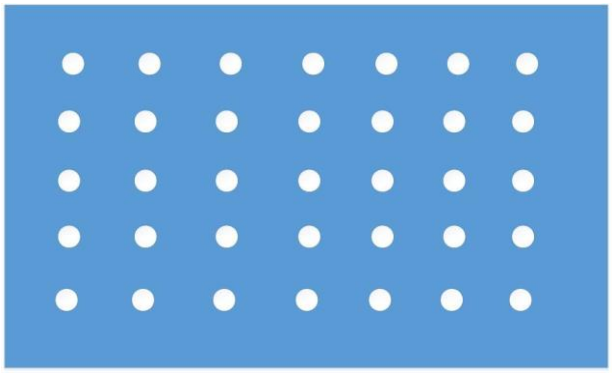


Рисунок 4.7 – Модель поруватого напівпровідника із заданими властивостями: (p = 30%, d = 100 мкм)

Другий етап стадії моделювання (1.2.2) – формалізація задач. Технологічна підготовка до реалізації процесів управління синтезом наноструктур на поверхні напівпровідників і процес безпосереднього формування поруватої структури, придатної для буферного шару, представляють собою єдину систему, яка направлена на створення системи управління морфологічними властивостями наноструктури [294, 295]. У

процесі технічної підготовки до реалізації процесів управління синтезом наноструктур необхідно, із наявної нормативної та технологічної документації, проведених експериментальних досліджень та виділених критеріїв якості, виконати просторово-часову структуризацію синтезу наноструктур [303, 304]. Так як підготовка до реалізації поставленої задачі формування наноструктури із заданими властивостями потребує значних затрат часу і ресурсів, то можливість експериментальної перевірки різноманітних варіантів для вирішення окремих задач розробки системи управління процесом синтезу наноструктур практично виключена. У цих умовах моделювання і визначення раціональності прийнятих рішень являється єдиним і доволі ефективним способом, що дозволяє вирішувати задачі з мінімальними витратами та достатньою точністю [305, 306].

Третій етап стадії моделювання (1.2.3) – оптимізація. На цьому етапі важливім є прийняття оптимальних технологічних та управлінських рішень для синтезу наноструктур із заданими властивостями. Вибраний нами тип наноструктур доцільно формувати методом електрохімічного травлення. Далі необхідним є оптимізація вибору зразків: тип провідності, орієнтація поверхні, габаритні розміри тощо.

Стадія конструювання являється важливою, так як саме на цій стадії визначається послідовність дій технологічного процесу. Ця стадія містить чотири етапи: декомпозиція (1.3.1); агрегування (1.3.2); дослідження умов (1.3.3); ідентифікація керованої системи (1.3.4).

Перший етап стадії конструювання (1.3.1) – декомпозиція. На цьому етапі відбувається формулювання завдань управління ПСН як цілей вирішення окремих ланок, що забезпечують досягнення певної спільної мети управління в рамках існуючих обмежень, зумовлених процесами самоорганізації. *Другий етап стадії конструювання (1.3.2)* – агрегування. На цьому етапі необхідно провести узгодження результатів вирішення окремих завдань управління процесом синтезу наноструктур на поверхні напівпровідника. Необхідно виділити можливість спільних механізмів ланок

процесу управління умовами синтезу. *Дослідження умов (1.3.3)* є третім етапом стадії конструювання. На цій стадії необхідним є виявлення не тільки керованих умов синтезу наноструктур, а й зовнішніх впливів, які можуть впливати на якість отримуваних наноструктур. До таких умов можна віднести: наявність пилу в приміщенні, мікрокліматичні умови виробничих приміщень, освітленість тощо.

Таким чином, розуміння всіх вихідних умов синтезу наноструктур заданого рівня якості дозволяє ідентифікувати досліджувану систему як відкриту систему «напівпровідник / електроліт / зовнішнє середовище». *Ідентифікація (1.3.4)* є останнім етапом стадії конструювання й дозволяє системно оцінити чинники, які впливатимуть на якість синтезованих наноструктур. Стадія технологічної підготовки є завершальною в фазі проектування. На цій стадії повинні бути завершені всі підготовчі роботи та встановлено всі ланки виробничого процесу. На етапі *деталізації (1.4.1)* проводять деталізацію всіх технологічних режимів, складають технологічні маршрути виробництва. Далі проводиться підготовка устаткування та зразків до експерименту. Ця діяльність складає другий етап стадії технологічної підготовки і має назву *«Підготовка необхідних умов» (1.4.2)*. Завершується стадія процесом підготовки засобів управління діяльності, засобів контролю та тестування *(1.4.3)*. Після цього можна переходити до безпосереднього здійснення діяльності.

Фаза «Реалізації» стосується здійснення безпосередньої діяльності й містить стадії організації, моніторингу та оперативного управління (рис. 4.8). Вона відповідає циклам А. Файоля організації та стимулювання. Ця фаза містить комплекс задач управління, а саме: планування діяльності (поетапно); розподіл функцій управління; забезпечення ресурсами для здійснення діяльності; стимулювання діяльності (стимулом може слугувати очікування результату управлінської діяльності).

Концептуальна стадія зумовлюється конкретною виробничою потребою. На цій стадії необхідно зрозуміти, для яких цілей буде формуватися наноструктура. Виходячи з цього можна формулювати мету.

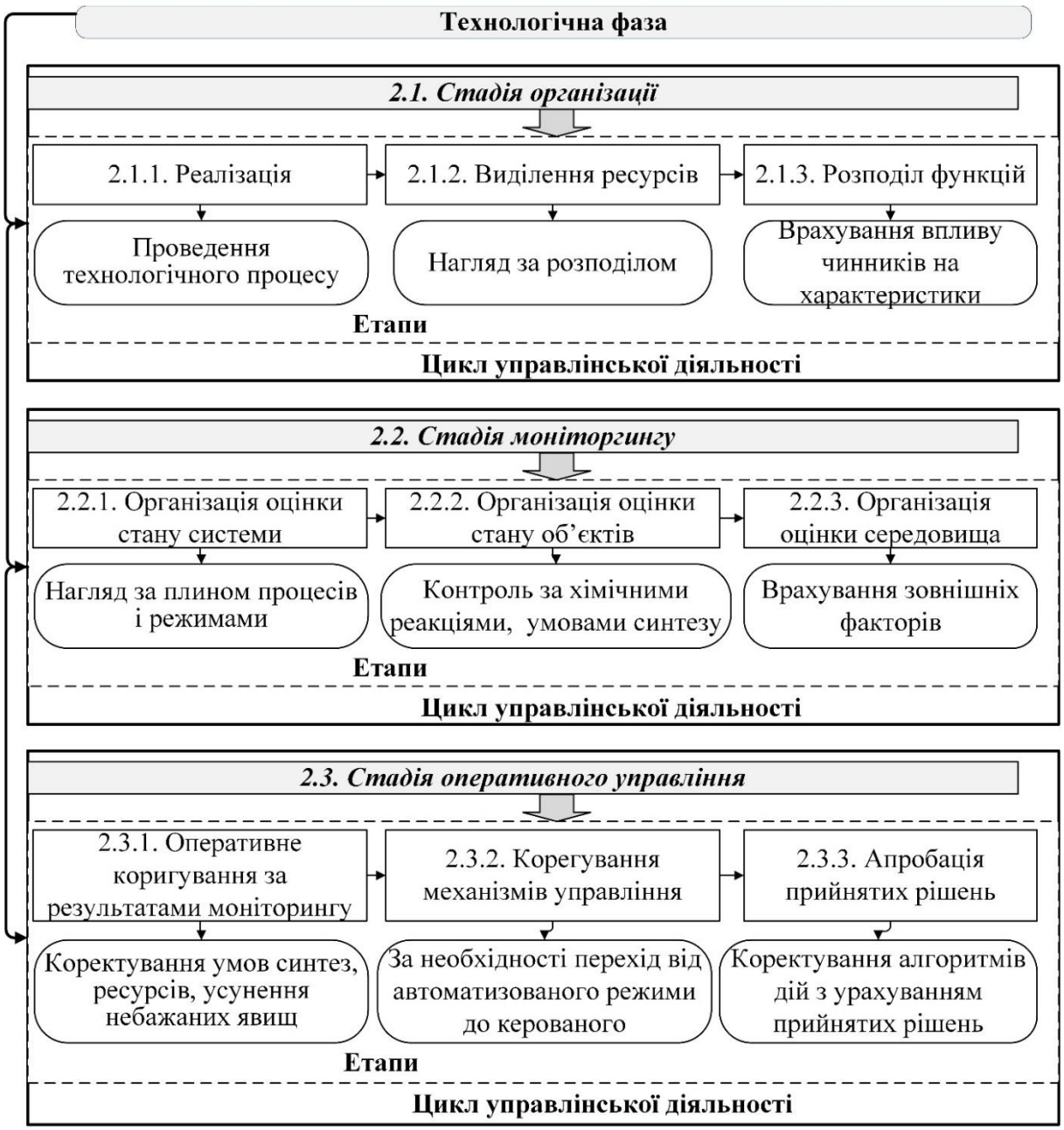


Рисунок 4.8 – Етапи стадій реалізації управління якістю наноструктур в процесі їх синтезу

Перший етап стадії організації містить такі складові [302, 305]:

(2.1.1) – реалізація умов, видів, засобів, форм і механізмів управління, що виражається в проведенні технологічного процесу синтезу наноструктур;

(2.1.2) – виділення ресурсів, нагляд за розподілом сировини, за необхідності

залучення додаткових порцій;

(2.1.3) – розподіл функцій і завдань між елементами керованої системи, тобто врахування впливу умов синтезу на конкретну властивість наноструктури, виявлення закономірностей синтезу.

Під час реалізації етапу моніторингу стадії реалізації проводиться діяльність, спрямована на організацію системи безперервної оцінки [303, 306]:

(2.2.1) – діяльності об'єкта управління, що містить нагляд за режимами обробки зразків та проведення оперативного контролю;

(2.2.2) – стану керованих суб'єктів, тобто проведення контролю за швидкістю протікання реакцій, за достатністю розхідної сировини, умовами синтезу;

(2.2.3) – зовнішнього середовища, тобто врахування зовнішніх чинників.

Якщо під час синтезу наноструктур виявлено чинники, які можуть заважати досягненню заданого рівня якості наноструктур, виникає потреба в проведенні стадії оперативного управління, завданнями якої є [303 – 305, 307]:

(2.3.1) – оперативне коректування за результатами моніторингу умов управління, тобто коректування умов синтезу, необхідних ресурсів, усунення небажаних явищ;

(2.3.2) – корегування механізмів управління, за необхідності перехід від автоматизованого режиму до керованого;

(2.3.3) – практична апробація прийнятих рішень корегування алгоритмів дій з урахуванням прийнятих управлінських рішень.

Фаза управління «Аналізу діяльності» є завершальною й відповідає циклу Файоля «Контроль». Дійсно, кожна діяльність повинна закінчуватися контролем досягнутих результатів і порівнянням з очікуваними. Тому ця фаза складається з таких стадій (рис. 4.9):

– стадія обліку і контролю (статистичний аналіз, збір інформації різними методами дослідження);

– стадія аналізу діяльності та її результатів (відповідь на питання «Чи продуктивною була діяльність?», «Чи правильно було обрано модель управління?» тощо)

– стадія корекції раніше прийнятих рішень;

– стадія поліпшення діяльності.

Тобто завданням цієї фази повинно стати аналіз і покращена результатів управління та діяльності.

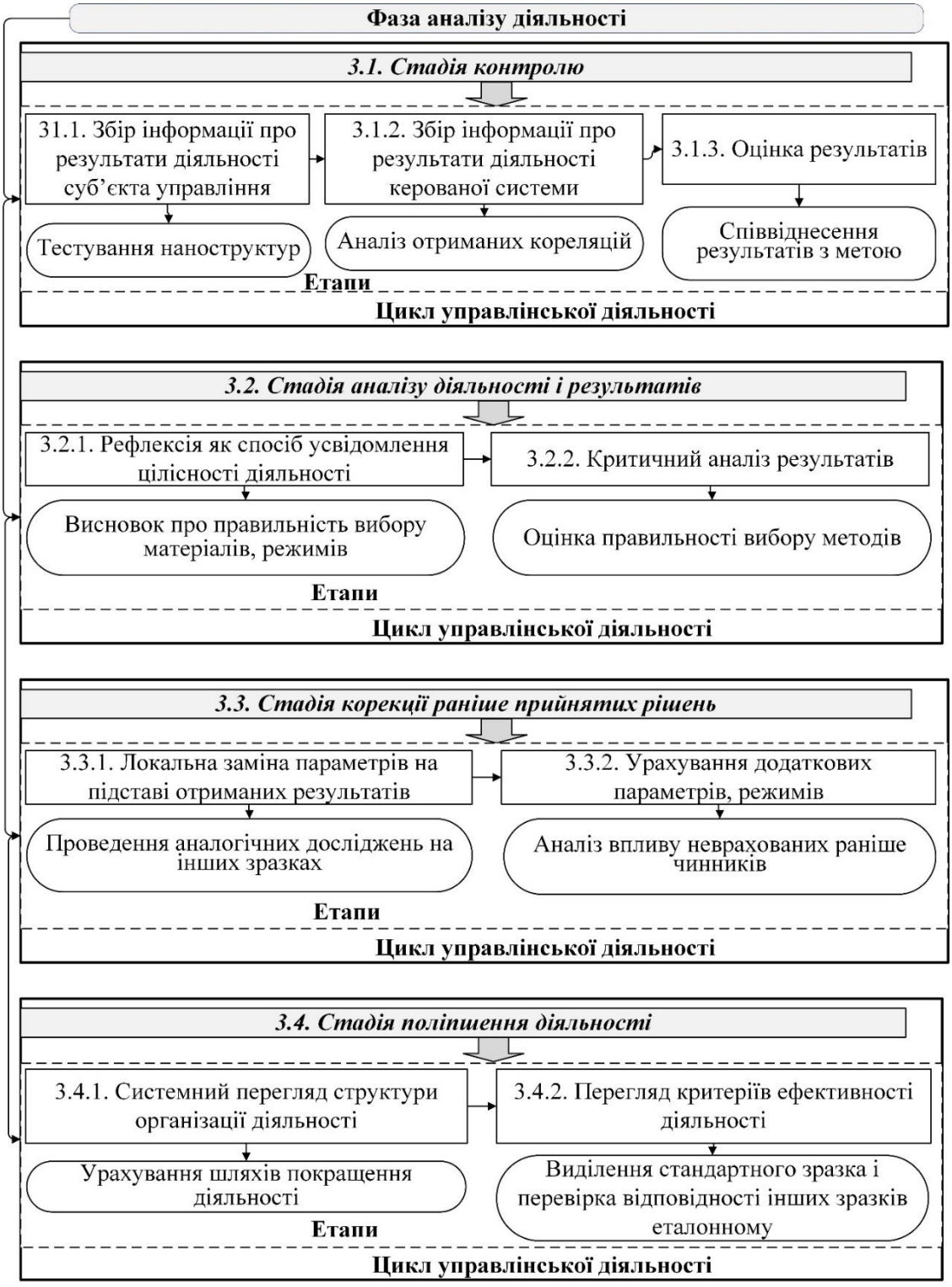


Рисунок 4.9 – Етапи стадій оцінки якості наноструктур у процесі їх синтезу

На стадії обліку і контролю відбувається [307]:

(3.1.1) – збір інформації про результати діяльності щодо забезпечення якості наноструктур під час синтезу, що виражається у візуальній оцінці отриманих наноструктур, тестування зразків;

(3.1.2) – збір інформації про результати діяльності, тобто перевірка відповідності характеристик отриманих структур встановленим критеріям якості, аналіз отриманих залежностей та кореляцій;

(3.1.3) – оцінка результатів діяльності та співвіднесення з поставленою метою, виявлення проценту виходу гідних структур, встановлення тих режимів, які виявилися найоптимальнішими для синтезу наноструктур заданого рівня якості.

Стадія аналізу діяльності забезпечення якості наноструктур включає два етапи [302, 305]:

(3.2.1) – рефлексія як спосіб усвідомлення цілісності діяльності, її цілей, змісту, форм, способів, засобів. Тобто робиться висновок про правильність вибору сировини, режимів обробки кристалу та рецептурних чинників;

(3.2.2) – критичний аналіз отриманих результатів, тобто проводиться оцінка доцільності вибору методів синтезу та сировини з урахуванням використаних ресурсів.

Якщо виявлено будь-які невідповідності поставленій меті, проводиться стадія корекції раніше прийнятих рішень, яка постає в реалізації етапів [295, 301, 303]:

(3.3.1) – локальна заміна параметрів на підставі отриманих результатів, тобто проведення додаткових дій, аналогічних технологічних процесів на інших зразках (з іншими параметрами) тощо;

(3.1.2) – урахування додаткових параметрів та режимів обробки кристалів, що невраховані на стадії планування діяльності по забезпеченню якості наноструктур.

Завершується процес управління якістю наноструктур стадією поліпшення діяльності, тобто здійснюється:

(3.4.1) – системний перегляд усієї структури організації управлінської діяльності;

(3.4.2) – перегляд критеріїв ефективності, виділення стандартного зразка та перевірка відповідності інших зразків еталонному.

Представлена система розбиття процесу управління якістю наноструктур дозволяє простежити кожну ланку технологічного процесу синтезу наноструктур заданого рівня якості. Для цього необхідно встановити, які технологічні чинники впливають на якісні показники синтезованих наноструктур та простежити кореляції між ними.

4.3 Визначення кореляцій між умовами синтезу наноструктур та їхніми набутими властивостями

4.3.1. Технологічні чинники, які впливають на якість наноструктур

Для оцінювання якості наноструктур необхідним є виділення основних чинників, що впливають на властивості та якість синтезованих наноструктур. Керуючі чинники мають домінуючий вплив на досліджувані властивості одержуваного матеріалу [288]. Дослідження впливу елементарних керуючих чинників на структуру й властивості матеріалів виражається у встановленні закономірностей зміни структури й характеристик матеріалу від інтенсивності впливу елементарних чинників [286 – 287]. Встановлення елементарних керуючих чинників проводиться на підставі знань про технологічні процеси синтезу наноматеріалу, явищ взаємодії на межі розділу фаз [204, 205]. Зазначені процеси й явища є взаємопов'язаними, тому доцільним є їх спільний розгляд.

Ресурсні й технологічні чинники, які впливають на процес управління синтезом наноструктур на поверхні напівпровідників розглянуто на прикладі технології електрохімічного травлення напівпровідників (рис 4.10).



Рисунок 4.10 – Чинники для управління технологією синтезу наноструктур із заданими властивостями методом електрохімічного травлення

Зокрема, до ресурсних чинників віднесено стан і параметри вихідного напівпровідника, концентрація і склад електроліту та додаткові ресурси, які були витрачені під час синтезу. До технологічних чинників належать умови та режими експерименту, застосоване обладнання. Також необхідним є врахування таких чинників, як кваліфікація персоналу та дотримання режимів обробки, встановлені робочою документацією (технічним завданням, технологічним маршрутом, процедурою тощо).

Поділ на зазначені групи властивостей дозволяє виділити чинники, які впливають на структуроутворення матеріалу. Врахування впливу цих чинників є важливим для вирішення інженерної задачі по встановленню діапазонів варіювання технологічних режимів для отримання наноматеріалів встановленого рівня якості [289 – 291].

4.3.2 Дослідження критичних точок напруги пороутворення

Умови пороутворення завжди обмежені більш-менш вузьким діапазоном напруг поляризації [269]. Найбільш різким, чітко визначеним кордоном такого діапазону виявляється мінімальна, порогова величина напруги, яка необхідна для початку зародження пор, так звана критична напруга пороутворення – *Un* (*КН*).

Критична напруга пороутворення являється кількісною характеристикою процесу пороутворення й відображає те значення напруги, а відповідно й щільності струму, при якому інтенсифікуються процеси утворення пор на поверхні напівпровідників. *КН* залежить від технологічних чинників і параметрів вихідного кристалу. Тому ця величина повинна визначатися для кожного окремого випадку індивідуально.

Визначення критичних значень напруги проведемо на прикладі структурування напівпровідників групи *A3B5*, зокрема *InP, GaAs, GaP* методом електрохімічного травлення. Травлення проводили у електролітичній

фторопластовій комірці з платиною на катоді (рис. 4.11).

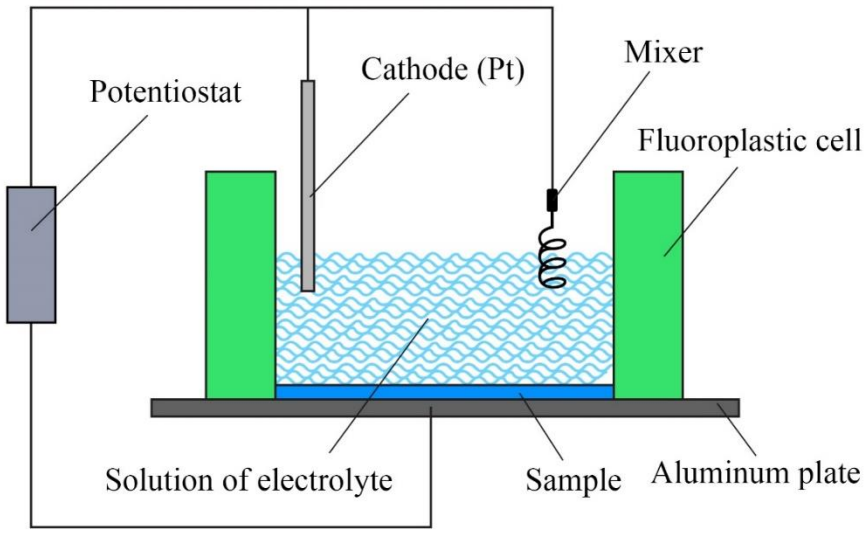


Рисунок 4.11 – Електролітична комірка для синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників

Експериментальний зразок притискається до дону електролітичної комірки. Дно комірки виготовлено з алюмінієвої пластини. В якості катоду використовується пластина платини. Під час травлення було застосовано режим перемішування травника. Така процедура забезпечує більш рівномірне надходження іонів електроліту до поверхні зразків та допомагає уникненню утворення бульбашок на напівпровідниковій пластині. Перемішування відбувалося завдяки використанню міксера, робоча частина якого виготовлена з тефлону.

Критична напруга визначалася наступним чином. Швидкість зміни напруги складала 1 В/хв. При цьому щільність струму (до критичного значення напруги початку пороутворення U_{k1}) залишалася в межах 20 мА/см^2. Починаючи з деякого значення напруги, щільність струму різко наростає. Саме ця точка вважається критичною напругою початку пороутворення. Далі зі збільшенням напруги до більш високих значень, виявляли ще одну точку екстремуму. Після досягнення цього значення струм переставав наростати. Це значення напруги будемо вважати другою критичною точкою – критична

напруга завершення процесу пороутворення U_{k2}. Вона характеризує зменшення швидкості росту пор.

Рис. 4.12 демонструє вольт-амперні характеристики для визначення критичної напруги пороутворення кристалів фосфіду індію, фосфіду галію та арсеніду галію.

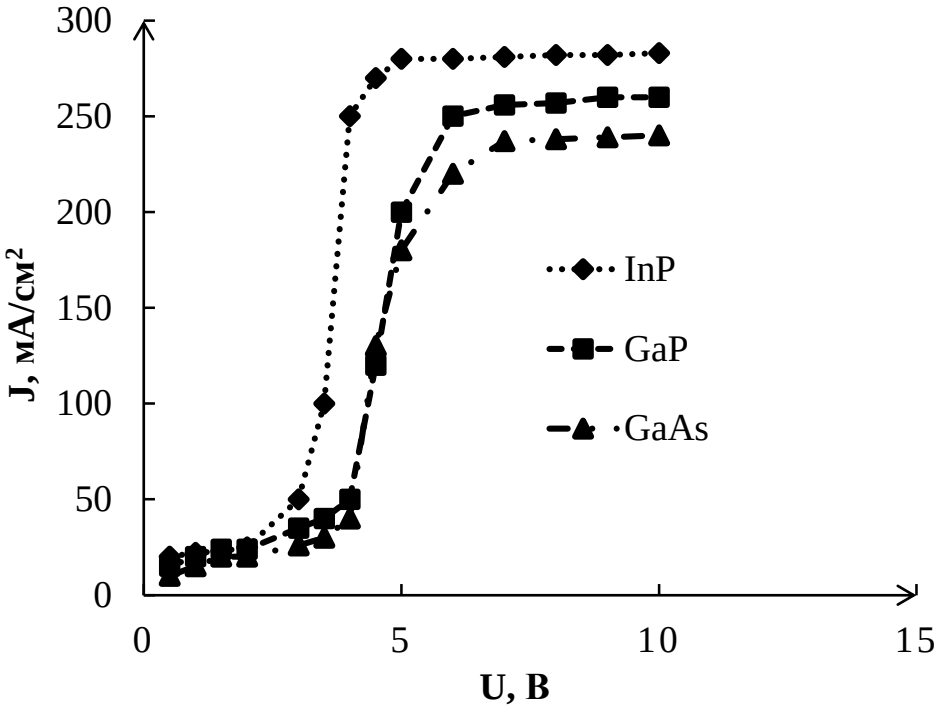


Рисунок 4.12 – Залежність щільності струму від значення прикладеної напруги під час електрохімічної обробки кристалів фосфіду індію, фосфіду галію та арсеніду галію (електроліт $HF:C_2H_5OH:H_2O$=1:2:1; час травлення 15 хв)

Для чистоти експерименту умови пороутворення у всіх трьох випадках були однаковими: електроліт $HF:C_2H_5OH:H_2O$=1:2:1; час травлення 15 хв. Значення КНП для обраних кристалів при однакових умовах представлено в табл. 4.8.

Аналіз таблиці показує, що фосфід індію проявляє більшу здатність до пороутворення, у порівнянні з фосфідом галію та арсенідом галію. Активація

процесу формування пор на поверхні починається з третьої хвилини, тобто при досягненні значень *КН* 3В. Найменш активними являється арсенід галію. Для формування на його поверхні пор необхідно прикладати високу напругу, при заданих умовах травлення $U_{k1} = 4, 5$ В.

Таблиця 4.8 – Значення критичних точок напруги пороутворення *Up* для напівпровідників групи *A3B5* при електрохімічній обробці в спиртовому розчині плавикової кислоти

Напівпровідник	U_{k1}, В	U_{k2}, В
InP	3	4
GaP	4,5	6
GaAs	3,5	6,5

Значення другої критичної точки U_{k2} характеризує процеси, при яких процес зародження нових пор уповільнюється. На цьому етапі збільшуються поперечні розміри пор. Фронт травлення починає просуватися в глибину кристалу. Пори вирівнюються й ростуть довгими паралельними каналами. Цей процес відбувається до того моменту, поки аніони електроліту можуть проникати до дону пори. Якщо продовжувати збільшувати напругу, поруватий шар почне руйнуватися й осипатися в електроліт [294].

Для того, щоб зрозуміти кінетику процесу пороутворення в режимі збільшення напруги, розрахуємо показники динаміки ряду зміни щільності струму фосфіду індію. Для цього доречно вибрати залежність щільності струму від напруги пороутворення в інтервалі напруг (0 – 5) В.

Для розрахунку показників динаміки на постійній базі кожен рівень ряду порівнюється з одним і тим же базисним рівнем. Для розрахунку показників динаміки на змінній базі кожний наступний рівень ряду порівнюється з попереднім. Визначення таких показників є важливим інструментом для розуміння динаміки нарощування щільності струму зі збільшенням напруги анодування. Основні формули для обчислення наведено в табл. 4.9.

Таблиця 4.9 – Формули для розрахунку ланцюгових та базисних показників динаміки

Показник динаміки	Формула	Пояснення
Абсолютний приріст швидкості струму	Ланцюговий: $\Delta j_л = j_i - j_{i-1}$; Базисний: $\Delta j_б = j_i - j_1$	Найважливіший статистичний показник динаміки. Визначається як різницеве зіставлення двох рівнів ряду.
Темп приросту швидкості струму	Ланцюговий: $T_{прлі} = \Delta j_i / j_{i-1}$ Базисний: $T_{прбі} = \Delta j_{бі} / j_1$	Характеризує абсолютний приріст у відносних величинах. Показує, на скільки відсотків змінився порівнюваний рівень з рівнем, прийнятим за базу порівняння.
Темп зростання швидкості струму	Ланцюговий: $T_{рлі} = j_i / j_{i-1}$; Базисний: $T_{рб} = j_{бі} / j_1$	Характеризує відношення двох рівнів ряду і виражається у відсотках
Абсолютне значення 1% приросту швидкості струму	Ланцюговий: $1\%_{лі} = j_{i-1} / 100\%$; Базисний: $1\%_б = j_б /100\%$	Показує за яких величин відбувається нарощування 1% щільності струму
Темп нарощення	$T_н = \Delta j_{лі} / j_1$	Вимірює нарощування щільності струму в динаміці

У таблиці: j_i – i-те значення щільності струму; Δj_i – приріст i-го значення щільності струму; $\Delta j_л$ та $\Delta j_б$ – ланцюговий та базисний абсолютний приріст швидкості струму; $T_{прлі}$ та $T_{прбі}$ – ланцюговий та базисний темпи приросту швидкості струму; $T_{рлі}$ та $T_{рб}$ – ланцюговий та базисний темпи зростання швидкості струму; $1\%_{лі}$ та $1\%_б$ – ланцюгове та базисне абсолютне значення 1% приросту швидкості струму; $T_н$ – темп нарощення швидкості струму.

Ланцюгові та базисні показники ряду динаміки швидкості росту щільності струму при постійному підвищенні напруги травлення фосфіду індію наведено в табл. 4.10..

Таблиця 4.10 – Ланцюгові та базисні показники ряду динаміки швидкості росту струму травлення фосфіду індію

Розрахункові дані		Ланцюгові показники ряду				Базисні показники ряду			
U_n, В	j, мА/см^2	Δj	$T_{пр}$, %	$T_р$, %	1% приросту	$T_н$, %	Δj	$T_{пр}$, %	$T_р$, %
0,5	20	-	-	100	-	0	-	-	100
1	22	2	10	110	0,2	10	2	10	110
1,5	23	1	4,55	104,55	0,22	5	3	15	115
2	25	2	8,7	108,7	0,23	10	5	25	125
3	50	25	100	200	0,25	125	30	150	250
3,5	100	50	100	200	0,5	250	80	400	500
4	250	150	150	250	1	750	230	1150	1250
4,5	270	20	8	108	2,5	100	250	1250	1350
5	280	10	3,7	103,7	2,7	50	260	1300	1400

Аналіз таблиці 4.10 дозволяє побачити, що найбільший приріст щільності струму спостерігається при $U_n = 4$ В, мінімальний приріст при $U_n =$ 1,5 В. Враховуючи визначену критичну напругу, можна зробити висновок про час активного пороутворення на поверхні фосфіду індію при заданих умовах. У нашому випадку поява найбільшої кількості пор спостерігається в діапазоні (3 – 5) хв. Темп приросту показує, що тенденція ряду зростаюча. Це свідчить про прискорення темпу пороутворення з часом.

Середній рівень ряду динаміки характеризує типову величину абсолютних рівнів. Для знаходження середнього рівня скористаємося формулою:

$$\bar{j} = \frac{0,5\,j_1 + j_2 + \ldots + j_{n-1} + jn}{n-1}. \qquad (4.7)$$

Тож, середнє значення щільності струму дорівнює $\bar{j}$ = 111,25 мА/см^2. Середній темп приросту обчислимо за формулою:

$$\overline{T_p} = \sqrt[n-1]{\frac{j_n}{j_1}}. \quad (4.8)$$

У середньому за весь період травлення приріст щільності струму складає $\overline{T_p}$ = 1,3908. Середній темп приросту обчислюється за формулою:

$$\overline{T_{np}} = \overline{T_p} - 1. \quad (4.9)$$

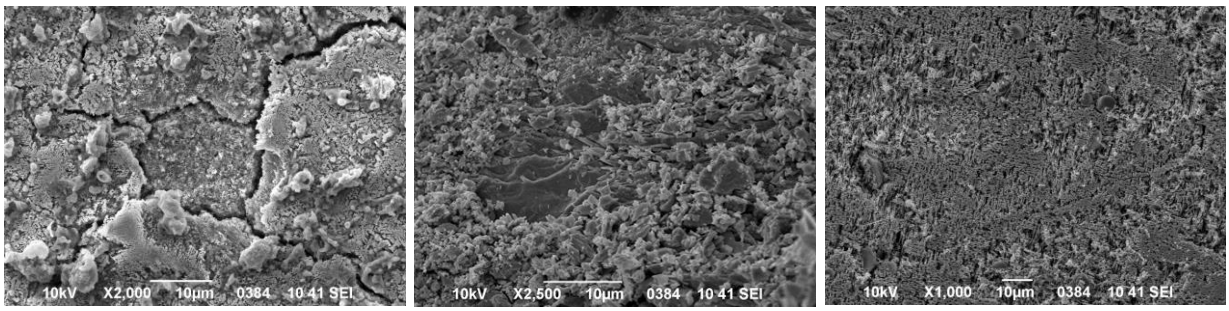
Середній абсолютний приріст представляє собою узагальнену характеристику індивідуальних абсолютних приростів ряду динаміки зростання щільності струму й обчислюється за формулою:

$$\overline{d_y} = \frac{y_n - y_1}{n-1} \quad . \quad (4.10)$$

Таким чином, середній темп приросту складає $\overline{d_y}$ = 39%. У середньому з кожним періодом щільність струму збільшувалася на 32,5 мА/см^2.

Результати досліджень напруги пороутворення при електрохімічному травленні напівпровідників демонструють, що напівпровідники володіють різною здатністю до пороутворення. Встановлено, що при травленні напівпровідників у режимі поступового збільшення напруги, існують дві критичні точки – напруга початку пороутворення U_{k1} та напруга закінчення активного пороутворення U_{k2}. Визначення цих точок дає змогу зрозуміти кінетику процесу утворення пор на поверхні напівпровідників.

На рис. 4.13 (а–в) представлено мікрофотографії морфології поверхні оброблюваних при однакових умовах у розчині плавикової кислоти кристалів групи *A3B5*. Основні характеристики поруватих шарів наведено в табл. 4.11.



а) б) в)

Рисунок 4.13 – Морфологія поруватих поверхонь напівпровідників групи A3B5, отриманих методом електрохімічного травлення у розчині плавикової кислоти протягом 15 хв: а) *InP*; б) *GaP*; в) *GaAs*

Таблиця 4.11 – Характеристики поруватих шарів, отриманих на поверхні напівпровідників групи A3B5 методом електрохімічного травлення в розчині плавикової кислоти

Напівпровідник	Середній діаметр пор, нм	Середня довжина пори, мкм	Поруватість, %
InP	80 нм	35	55
GaP	260 нм	15	40
GaAs	140 нм	25	60

Отримані результати демонструють, що при однакових умовах травлення напівпровідники володіють різною здатністю до пороутворення. Представлені вище залежності властивостей наноструктур від технологічних чинників потребують узагальнення. Така необхідність зумовлена перш за все потребою в синтезі наноструктур із встановленими критеріями якості.

Як було показано вище, морфологічні властивості наноструктур залежать від багатьох чинників, кожен з яких робить свій внесок у мікроморфологію поруватих шарів. Тому узагальнення можливо проводити лише за вибраною характеристикою, вважаючи інші стабільними.

Розглянемо вплив основних технологічних чинників на формування нанорельєфу наноструктур на поверхні напівпровідників для забезпечення формування шарів заданогго рівня якості. Для експерименту було відібрано

набори пластин арсеніду галію, фосфіду галію, фосфіду індію та кремнію з орієнтацією поверхні (111) та (100).

В якості електролітів використовували розчини соляної та плавикової кислот. Час травлення обирався у діапазоні від 2 до 30 хв, щільність струму (25 – 350) мА/см^2. Характеристики поруватих структур, для яких встановлювалися кореляції наступні: щільність пор (поверхнева поруватість); товщина поруватого шару; розмір пор (поперечний діаметр).

4.3.3 Визначення кореляцій між часом травлення та морфологічними показниками якості наноструктур

Якість наноструктур зумовлюється чітким дотриманням технологічних режимів синтезу. Для цього необхідно встановити кореляції між чинниками синтезу та якісними показниками наноструктурованих поверхонь. Для визначення типу залежності розміру пор від часу травлення зразки напівпровідників піддавалися електрохімічній обробці в розчині плавикової кислоти ($HF:H_2O:C_2H_5OH$ = 1:1:2) при щільності струму 100 мА/см^2. Графіки залежності розміру пор від часу травлення представлено на рис. 4.14.

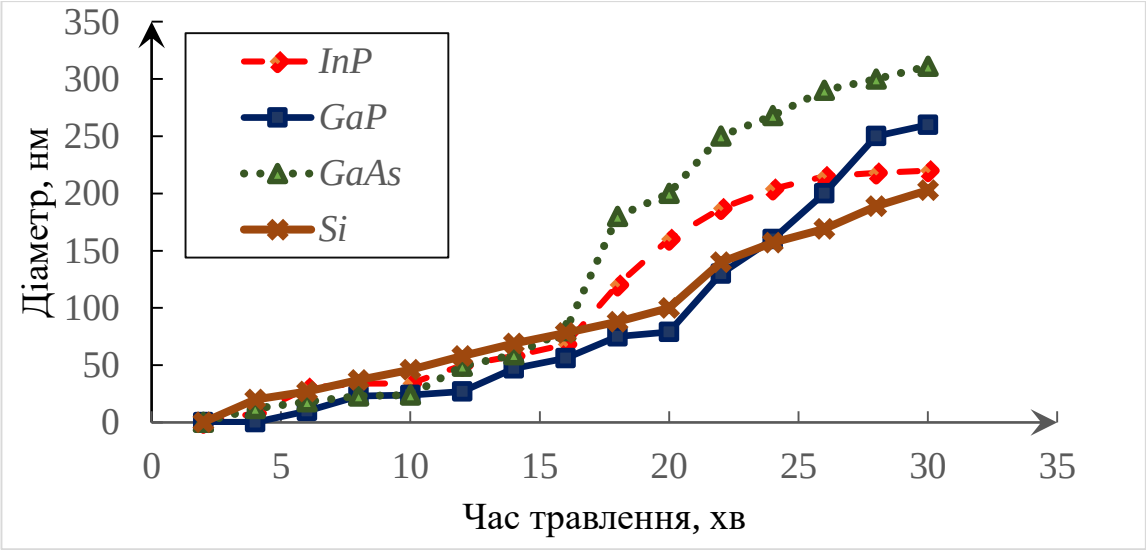


Рисунок 4.14 – Кореляція між діаметром пор та часом травлення напівпровідників групи *A3B5* та кремнію

Аналіз рис. 4.14 дозволяє бачити, що розмір пор значною мірою залежить від часу травлення – при збільшенні термінів анодування пори збільшуються в розмірах. З рисунку можна бачити, що перші хвилини анодування зразків проходять без пороутворення. На цьому етапі відбувається розчинення поверхневого нерівномірного шару. Ріст пор розпочинається з першої критичної точки травлення $t_{кр1роз}$. Наступні (10 – 15) хв залежність носить майже лінійний характер. Починаючи з визначеною для кожного напівпровідника критичної точки, розмір пор різко збільшується за короткий проміжок часу, тобто швидкість травлення на цьому відрізку росте. Далі ріст пор трохи уповільнюється. Різке збільшення розміру пор після досягнення $t_{кр2роз}$ можна пояснити витравлюванням масивних дефектів та дислокацій, а також злиттям пор у агломерати та утворення в результаті цього масивних ямок травлення.

Звісно, таку залежність важко описати лінійним чи гіперболічним законом. Однак, враховуючи позитивну динаміку всього ряду даних, можна скласти рівняння тренду. Для цього проаналізуємо лише один напівпровідник – поведінка інших при визначених умовах є аналогічною.

Для прикладу побудуємо рівняння тренду для збільшення діаметру пор у часі. При цьому скористаємося методом кінцевих різниць. Кінцевими різницями першого порядку є різниці між послідовними рівнями ряду:

$$\Delta_t^1 = d_1 - d_{t-1}\ , \qquad (4.11)$$

де d – середній діаметр пор.

Кінцевими різницями другого порядку є різниці між послідовними кінцевими різницями 1-го порядку:

$$\Delta_d^2 = \Delta_d^1 - \Delta_{d-1}^1 \quad . \qquad (4.12)$$

Кінцевими різницями j-го порядку є різниці між послідовними кінцевими різницями (j-1) -го порядку:

$$\Delta_d^j = \Delta_d^{j-1} - \Delta_{d-1}^{j-1} \quad . \tag{4.13}$$

Вибір форми кривої може здійснюватися на основі прийнятого критерію якості рівняння регресії, в якості якого може служити сума квадратів відхилень фактичних значень рівня ряду зміни значення діаметру пор у часі від значень рівнів, розрахованих за рівнянням тренду. Із сукупності кривих вибирається та, якій відповідає мінімальне значення критерію. У табл. 4.12 представлено різниці першого та другого порядку та темпи росту ряду.

Таблиця 4.12 – Розрахунок різниць першого та другого порядку та темпи росту ряду зміни діаметру пор у часі для побудови рівняння тренду залежності діаметру пор від часу травлення при травленні фосфіду індію в розчині плавикової кислоти

d_i	Δ^1_t	Δ^2_t	*Темп росту*
0	-	-	-
8		-	
30	22	22	3,75
34	4	-18	1,133
34	0	-4	1
50	16	16	1,471
58	8	-8	1,16
68	10	2	1,172
120	52	42	1,765
160	40	-12	1,333
187	27	-13	1,169
204	17	-10	1,091
215	11	-6	1,054
218	3	-8	1,014
220	2	-1	1,009

Знайдемо параметри рівняння методом найменших квадратів (МНК). Система рівнянь МНК має вигляд:

$$\begin{cases} a+b\sum t+c\sum t^2=\ \sum d \\ a\sum t+b\sum t^2+c\sum t^3=\ \sum dt \\ a\sum t^2+b\sum t^3+c\sum t^4=\ \sum dt^2 \end{cases} . \qquad (4.14)$$

Для наших даних систему рівнянь можна записати у вигляді:

$$\begin{cases} 16a\ +\ 240b\ +\ 4960c\ =1606 \\ 240a\ +\ 4960b\ +\ 115200c\ =\ 35988 \\ 4960a\ +\ 115200b\ +\ 2852992c\ =\ 867904 \end{cases} .$$

Тоді: a = -10,779; b = 4,447; c = 0,143.

Рівняння тренду буде мати вигляд:

$$d = 0{,}143t^2 + 4{,}447t - 10{,}779 . \qquad (4.15)$$

Для визначення розмірів похибки або точності прогнозу проведемо коефіцієнт невідповідності Тейла:

$$K_T = \frac{\sqrt{\sum (d_i - d)^2}}{\sqrt{\sum y_i^2}} . \qquad (4.16)$$

Коефіцієнт Тейла змінюється від 0 до 1. Чим ближчий він до нуля, тим точнішими є результати прогнозу.

Для наших значень K_T = 0,00195.

Статистичні розрахунки ряду залежності діаметру пор від часу травлення наведено в табл. 4.13.

Таблиця 4.13 – Визначення характеристик ряду залежності діаметру пор від часу

Характеристика	Формула для обчислень	Значення
Середні значення ряду	$\bar{t}=\frac{\sum t_i}{n}$	15
	$\overline{t^2}=\frac{\sum t_i^2}{n}$	310
	$\bar{d}=\frac{\sum d_i}{n}$	100,375
	$\overline{t\cdot d}=\frac{\sum t_i d_i}{n}$	2249,25
Дисперсія	$D(t)=\frac{\sum t_i^2}{n}-\overline{t^2}$	85
	$D(t)=\frac{\sum y_i^2}{n}-\overline{y^2}$	6955
Середньоквадратичне відхилення	$\sigma(t)=\sqrt{D(t)}$	9,2195
	$\sigma(d)=\sqrt{D(d)}$	83,4025
Індекс детермінації	$R^2=1-\frac{\sum_i (d_i-d_t)^2}{\sum_i (d_i-\bar{d})^2}$	0,952

Таким чином, досліджено часову залежність діаметру пор *d* від часу t. На етапі специфікації був обраний параболічний тренд. Оцінені його параметри методом найменших квадратів. Статистична значимість рівняння перевірена за допомогою коефіцієнта детермінації та критерію Фішера. Встановлено, що в досліджуваній ситуації 95,21 % загальної варіабельності *d* пояснюється зміною часового параметру. Встановлено також, що параметри

моделі статистично незначимі. Отримані оцінки рівняння регресії дозволяють використовувати його для прогнозу.

Важливою передумовою побудови якісної регресійній моделі по МНК є незалежність значень випадкових відхилень від значень відхилень у всіх інших спостереженнях. Це гарантує відсутність корельованості між будь-якими відхиленнями і, зокрема, між сусідніми відхиленнями.

Для перевірки гіпотези наявності автокореляції скористаємося критерієм Дарбіна-Уотсона [294]. У табл. 4.14 представлено розрахункові дані для аналізу корельованості відхилень.

Таблиця 4.14 – Розрахункові дані для аналізу корельованості відхилень

d	$d(t)$	$e_i = d-d(t)$	e^2	$(e_i - e_{i-1})^2$
0	-1,312	1,312	1,721	
8	9,303	-1,303	1,698	6,837
30	21,065	8,935	79,839	104,821
34	33,974	0,0265	0,000701	79,367
34	48,029	-14,029	196,824	197,568
50	63,232	-13,232	175,095	0,635
58	79,582	-21,582	465,798	69,722
68	97,079	-29,079	845,612	56,206
120	115,724	4,276	18,288	1112,615
160	135,515	24,485	599,53	408,397
187	156,453	30,547	933,123	36,745
204	178,538	25,462	648,302	25,86
215	201,771	13,229	175,017	149,63
218	226,15	-8,15	66,422	457,079
220	251,676	-31,676	1003,399	553,495

Для аналізу корельованості скористаємося статистикою Дарбіна-Уотсона [308]:

$$DW = \frac{\sum (e_i - e_{i-1})^2}{\sum e_i^2} \quad . \qquad (4.17)$$

DW = 0,95.

За таблицею Дарбіна-Уотсона для n = 16 і k = 1 (рівень значущості 5%) знаходимо: d_1 = 1,10; d_2 = 1,37. Оскільки 1,10 > 0.95 и 1,37 > 0,95 < 4 – 1,37, то автокореляція залишків присутня.

Наявність гетероскедантичності перевіримо за допомогою графічного аналізу залишків (рис. 4.15).

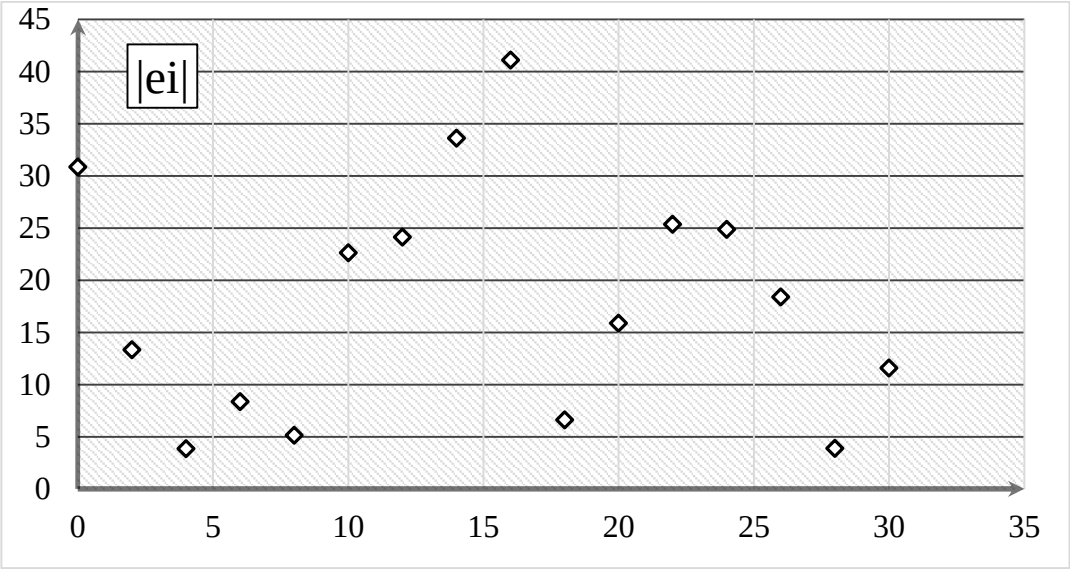


Рисунок 4.15 – Графічний аналіз залишків для перевірки гіпотези наявності гетероскедантичності

Аналіз рисунку 4.15 дає змогу побачити, що закономірності у розподілі залишків не спостерігається, гіпотеза про відсутність гетероскедантичності підтверджується, дисперсія відхилень є постійною. Тобто не зважаючи на те, що при кожному конкретному спостереженні випадкове відхилення може приймати будь-яке значення, не існує причини, яка зумовлювала би велику похибку при одних спостереженнях, і меншу – при інших.

Таким чином, поява автокореляції зумовлена рядом факторів. По-перше, автозалежністю змінних – чим більша пора, тим на більшу величину вона може збільшитися. По-друге, має місце фактор обмеження – самоорганізація росту пор може завадити їх появі в певних місцях, тоді як на інших ділянках пори будуть продовжувати збільшуватися в розмірах. По-третє, має місце ще

якась залежність – розмір пор зумовлюється не тільки часом травлення, а й іншими технологічними чинниками.

Не викликає сумніву залежність товщини поруватого шару від часу травлення. З часом фронт травлення просувається в глибину зразка, утворюючи довгі канали пор. Однак цей процес відбувається не по лінійному закону. На рис. 4.16 представлено графіки залежності товщини поруватого шару, сформованого на поверхні напівпровідників методом електрохімічного травлення в розчині плавикової кислоти.

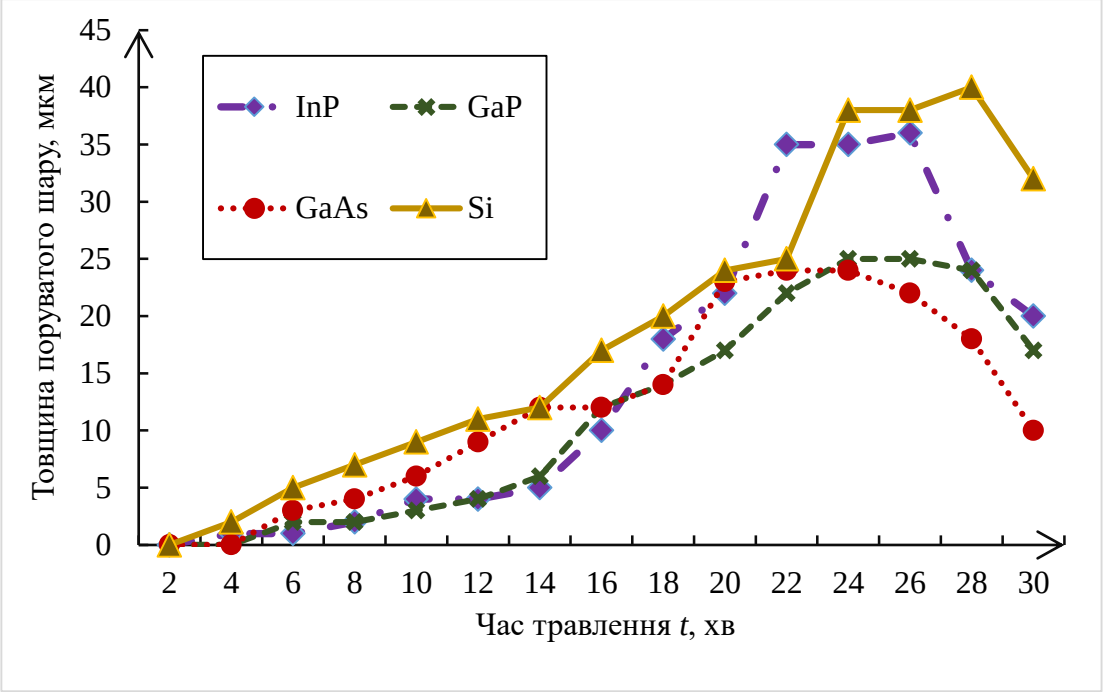


Рисунок 4.16 – Залежність товщини поруватого шару від часу травлення для кристалів групи *A3B5* та кремнію

Аналіз рис. 4.16 показує, що просування фронту травлення в глибину кристалу починається не відразу. До цього повинно відбутися розтравлювання поверхневого шару та утворення зародків ямок травлення. Значення часу, при якому спостерігається розтравлювання кристалу в глибину позначимо як першу критичну точку $t_{кр1гл}$. Далі йде поступовий ріст кривих залежностей, тобто фронт травлення направлений у глибину кристалу. При цьому можна

спостерігати збільшення швидкості травлення за рахунок вирівнювання пор, що забезпечує потрапляння електроліту до дону пору. Починаючи з деякого значення $t_{кр2гл}$ спостерігається плато – на цьому етапі пори перестають рости в глибину. Це зумовлено складністю проникнення іонів електроліту до дону пори. Крім того, електроліт із часом виснажується і його іонів недостатньо для забезпечення подальшого розтравлювання напівпровідника в глибину кристалу. Найбільш цікавою є наявність третьої критичної точки $t_{кр3гл}$ – починаючи з деякого значення ми можемо спостерігати негативну динаміку кривих. На цьому етапі відбувається стравлення верхнього поруватого шару, зразок тоншає, разом з тим зменшується товщина поруватого шару. Значення критичних точок наведено на рис. 4.17.

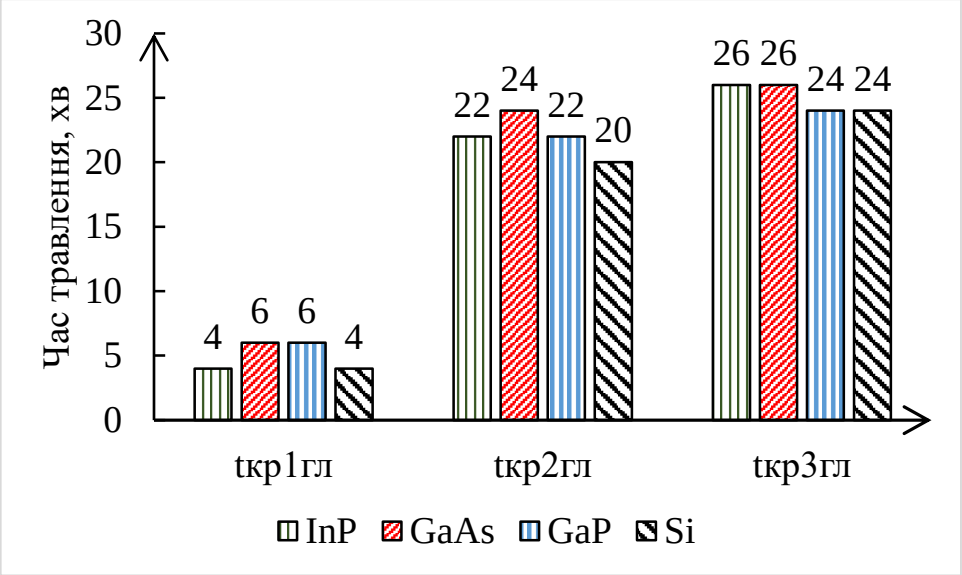


Рисунок 4.17 – Критичні точки часу травлення зразків у глибину

Аналіз гістограми, представленої на рис. 4.17 дозволяє зробити висновок про те, що фосфід індію та кремній при заданих умовах травлення проявляють більшу активність по пороутворенню, ніж арсенід галію та фосфід галію. Однак, незалежно від типу напівпровідника для всіх них характерна однакова поведінка під час травлення.

Під час електрохімічної обробки напівпровідників відбувається розтравлювання поверхні. Цей процес має декілька етапів і тому має

залежність від часу травлення. Пори на поверхні з'являються поступово. Перші пори – це ямки травлення, які утворилися під час розтравлювання дефектів поверхні. Через шорсткість дефектних ділянок у цих областях відбувається скупчення надлишкового потенціалу, що й слугує поштовхом для утворення пор. З часом кількість пор зростає, відбувається посівне пороутворення. Графік злежності щільності пор від часу травлення для напівпровідників групи *A3B5* наведено на рис. 4.18.

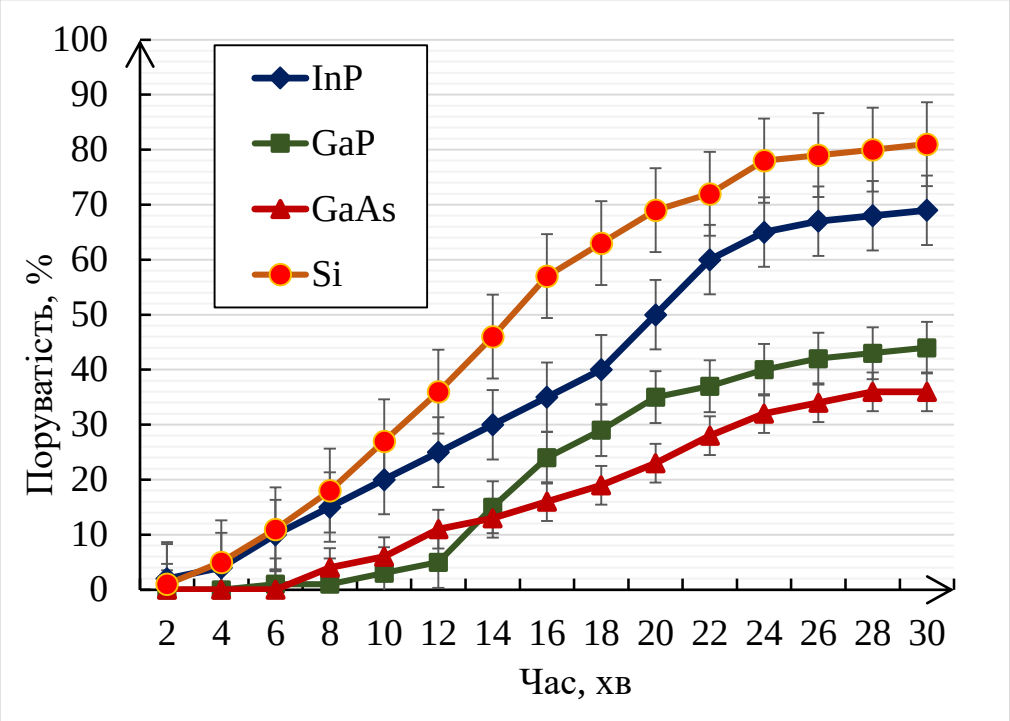


Рисунок 4.18 – Кореляція між часом травлення та щільністю утворених пор для напівпровідників групи *A3B5* та кремнію

Аналіз рис. 4.18 показує, що для обраних умов травлення поведінка напівпровідників має загальну тенденцію зростання кількості пор з часом. Можна виділити наявність двох критичних точок: $t_{кр1пор}$ – час початку пороутворення при якому спостерігається утворення первинних пор. Далі відбувається швидкий ріст кількості пор на поверхні зразка.

Починаючи з другої критичної точки $t_{кр2пор}$ показник швидкості росту щільності пор дещо зменшується. На цьому етапі майже вся поверхня

напівпровідника вкрита порами, поверхнева поруватість досягає високих значень, і нові пори вже майже не утворюються – фронт травлення спрямований у глибину кристалу. Значення критичних точок $t_{кр1пор}$ *та* $t_{кр2пор}$ для вибраних напівпровідників представлено у табл. 4.15.

Таблиця 4.15 – Значення критичних точок часу утворення нових пор на поверхні напівпровідників

Напівпровідник	$t_{кр1пор,}$ хв	$t_{кр2пор,}$ хв
InP	1	24
GaP	4	25
GaAs	6	27
Si	2	24

Найбільша щільність пор для обраних умов травлення спостерігається для кремнію – поверхнева поруватість сягає значення p = 81%. Найнижче значення p = 36% зафіксовано для арсеніду галію. Це свідчить про те, що за таких умов травлення формування поруватого шару з високою поруватістю на поверхні арсеніду галію неможливе.

4.3.4 Вплив щільності струму анодування на морфологічні показники наноструктур, синтезованих на поверхні напівпровідників

Вочевидь, товщина поруватого шару, синтезованого на поверхні напівпровідників певною мірою залежить від технологічних режимів обробки зразків. Хоча вирішальна роль у цьому належить параметрам самого напівпровідникового кристалу, які зумовлюють появу синергетичних явищ, врахування впливу режимів обробки є необхідним для розуміння можливості регулювання властивостей наноструктур у процесі синтезу. На рис. 4.19 наведено графіки залежності товщини поруватого шару від щільності струму анодування.

Аналіз рисунку дозволяє бачити, що для всіх кристалів характерна наявність двох критичних значень щільності струму (табл. 4.16).

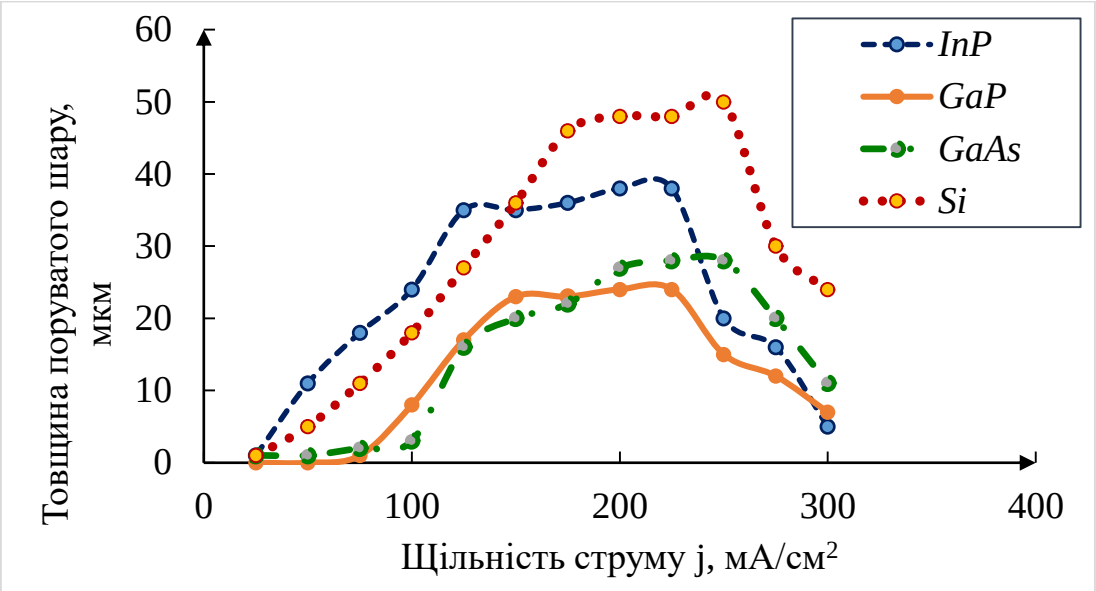


Рисунок 4.19 – Залежність товщини поруватого шару від щільності струму анодування для кристалів групи *A3B5* та кремнію

Таблиця 4.16 – Значення критичних точок часу утворення нових пор на поверхні напівпровідників

Напівпровідник	$j_{кр1пор}$, мА/см^2	$j_{кр2пор}$, мА/см^2
InP	125	225
GaP	150	225
GaAs	200	250
Si	175	250

У діапазонах щільності струму до (125 – 200) мА/см^2 спостерігається майже лінійна кореляція. Тобто, чим вищим є значення щільності струму, тим глибше пори просуваються в глибину кристалу. При досягненні цього значення щільність струму перестає зумовлювати ріст пор у глибину. На графіку спостерігається плато. Перша критична точка щільності струму $j_{кр1пор}$ може вважатися найоптимальнішою щільністю струму для отримання товстого поруватого шару на поверхні напівпровідників. За цих умов формується регулярний поруватий шар, який не руйнується. При досягненні

другого критичного значення щільності струму $j_{кр2пор}$ спостерігається зменшення товщини поруватого шару.

На рис. 4.20 та 4.21 представлено кореляційні залежності поверхневої та об'ємної поруватості від щільності струму анодування. Аналіз цих залежностей дозволяє бачити, що інтенсивне пороутворення починається з визначеного для кожного окремого випадку значення щільності струму.

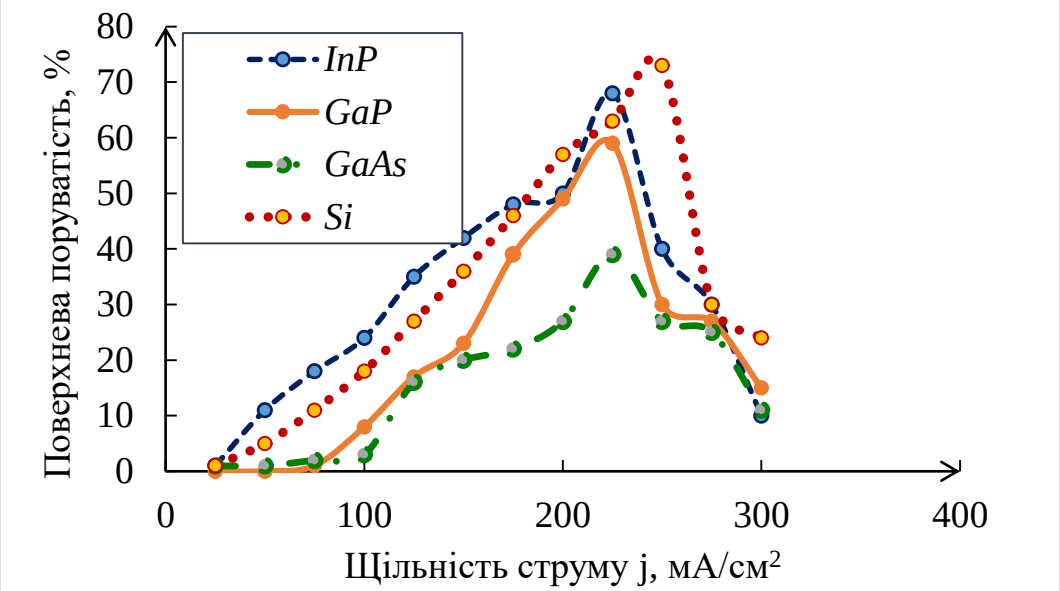


Рисунок 4.20 – Залежність поверхневої поруватості від щільності струму

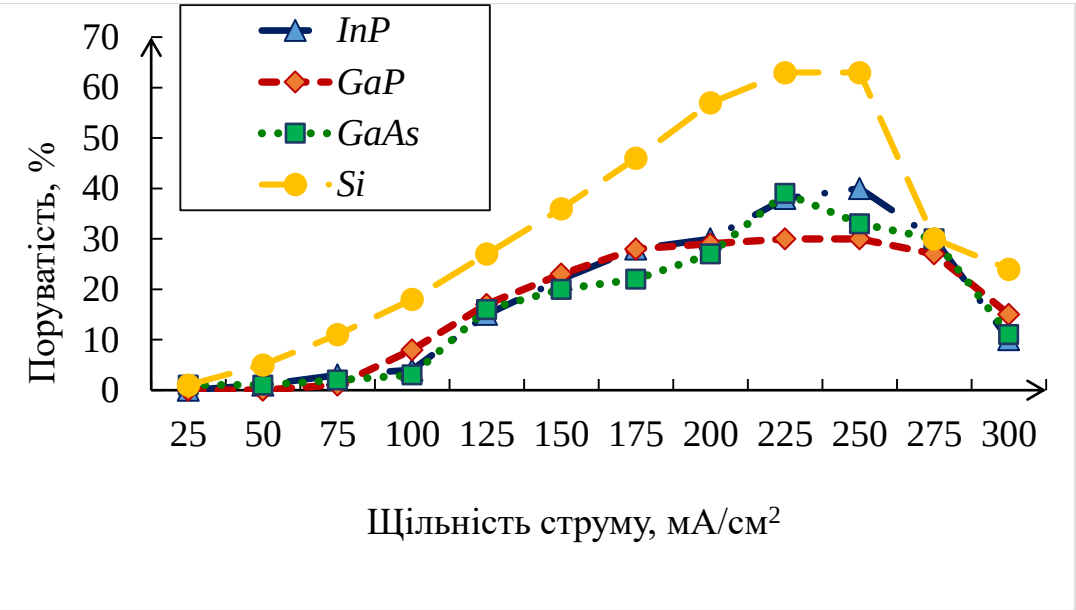


Рисунок 4.21 –Залежність об'ємної поруватості від щільності струму

Найбільш активним по здатності до пороутворення є кремній. Арсенід галію демонструє найнижчі показники поруватості. Кореляції мають степеневу залежність. Однак, починаючи з деякого значення струму анодизації, поруватість, як об'ємна, так і поверхнева демонструють різке зменшення свого значення. Ці результати добре корелюють з вище розглянутими залежностями товщини поруватого шару від щільності струму. Тобто гіпотезу про те, що надмірно високі значення щільності струму призводять до електрохімічного полірування поверхні кристалу, можна вважати підтвердженою.

4.3.5 Вплив складу та концентрації електроліту на морфологічні характеристики наноструктур

У попередніх розділах було показано, що при використанні різних рецептур електроліту при фіксованих технологічних умовах травлення формуються поруваті шари різної мікроморфології. Окрім складу електроліту, необхідно також враховувати кількість аніонів у розчині травника, тобто концентрацію електроліту. Рис. 4.22 демонструє залежність поверхневої поруватості наноструктур, сформованих на поверхні напівпровідників групи *A3B5* та кремнію, від концентрації соляної кислоти.

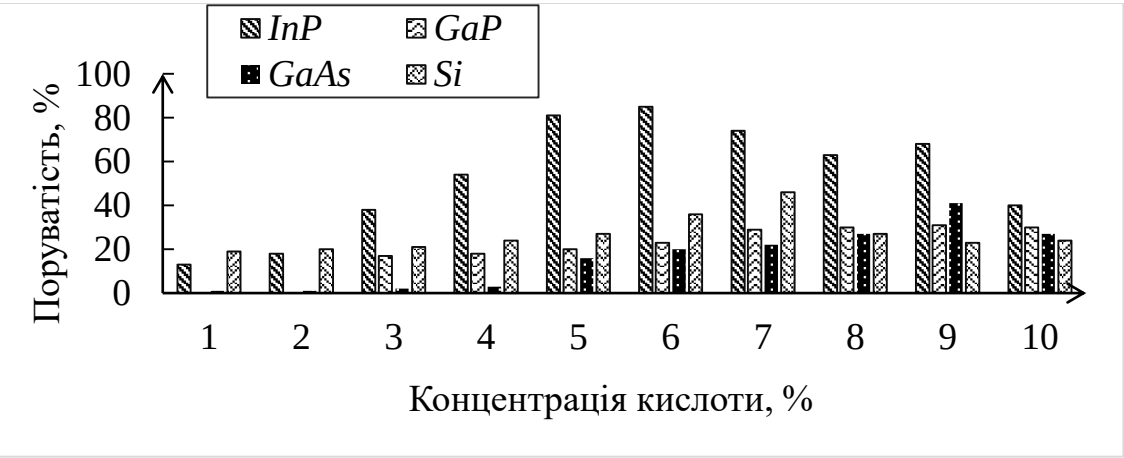


Рисунок 4.22 – Залежність поруватості від концентрації соляної кислоти в електроліті

З рисунку видно, що найбільш активне пороутворення в розчині соляної кислоти відбувається на поверхні фосфіду індію. Тоді як *GaAs* у низькоконцентрованих електролітах майже інертний до аніонів хлорного електроліту. Також можна бачити, що снує оптимальний склад електроліту, при якому процес пороутворення стає домінуючим. Так, для *InP* це електроліт з концентрацією соляної кислоти 6%, для *Si* – 7%, *GaP* – 9%, *GaAs* – 9%. Узагальнюючи вищенаведені кореляції можна зробити висновок про те, наскільки кожен з ресурсно-технологічних чинників впливає на морфологічні показники якості синтезованих наноструктур. Крім цього, необхідно також врахувати стан вихідного кристалу та його параметри. Результати узагальнення наведено в табл. 4.17.

Таблиця 4.17 – Вплив ресурсно-технологічних факторів та стану вихідного кристалу на морфологічні показники якості поруватих наноструктур*

	Час	Щільність струму	Концентрація електроліту	Склад електроліту	Перемішування	Орієнтація поверхні	Легування	Тип провідності	Кількість дислокацій
Розмір пор	+++	++	++	+++	+	+++	+	+++	++
Щільність пор	+++	+++	++	++	+	++	+++	+++	+++
Товщина поруватого шару	+++	++	+++	++	+++	++	++	++	+
Рівномірність розподілу по розміру	++	++	+++	++	+++	++	+	++	+++
Рівномірність розподілу по поверхні	+			+	+++	+++	+	++	+++
Форма пор				+		+++	+	+++	++
Об’ємна поруватість	+	+++	+++	++	+++	++	+	+++	++

* У таблиці: «+++» – сильний вплив; «++» – помірний вплив; «+» – слабкий вплив; пуста клітинка – не впливає або вплив не виявлено

Діаграма, представлена на рис. 4.23, дозволяє простежити внесок кожного ресурсно-технологічного чинника в процес формування мікроморфології на поверхні кристалу.

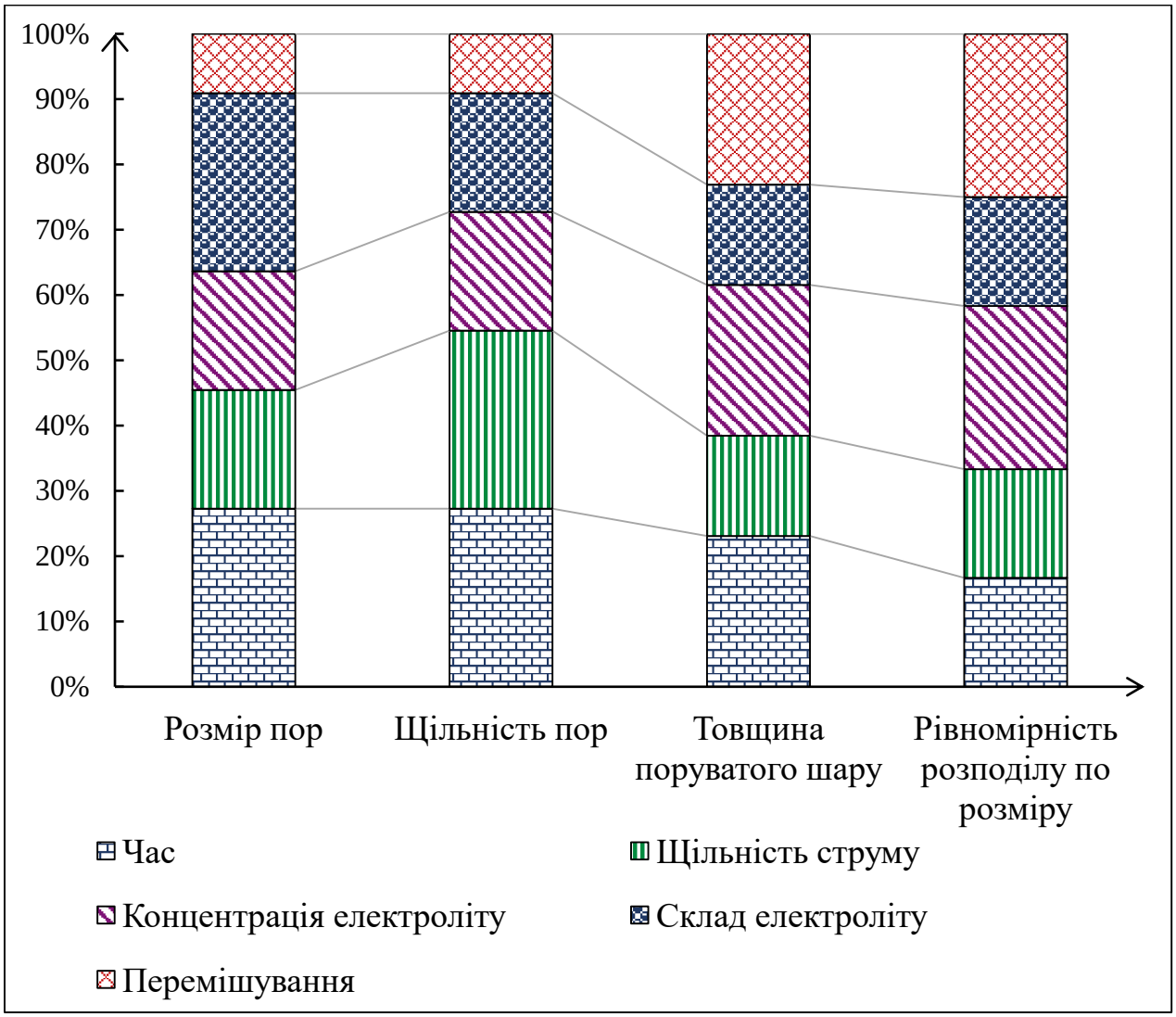


Рисунок 4.23 – Внесок ресурсно-технологічних чинників у процес формування мікроморфології на поверхні кристалу

Аналіз рис. 4.23 і табл. 4.17 дозволяють бачити, що вклад кожного з чинників є нерівномірним, кожен по-різному впливає на окрему характеристику (рис. 4.24).

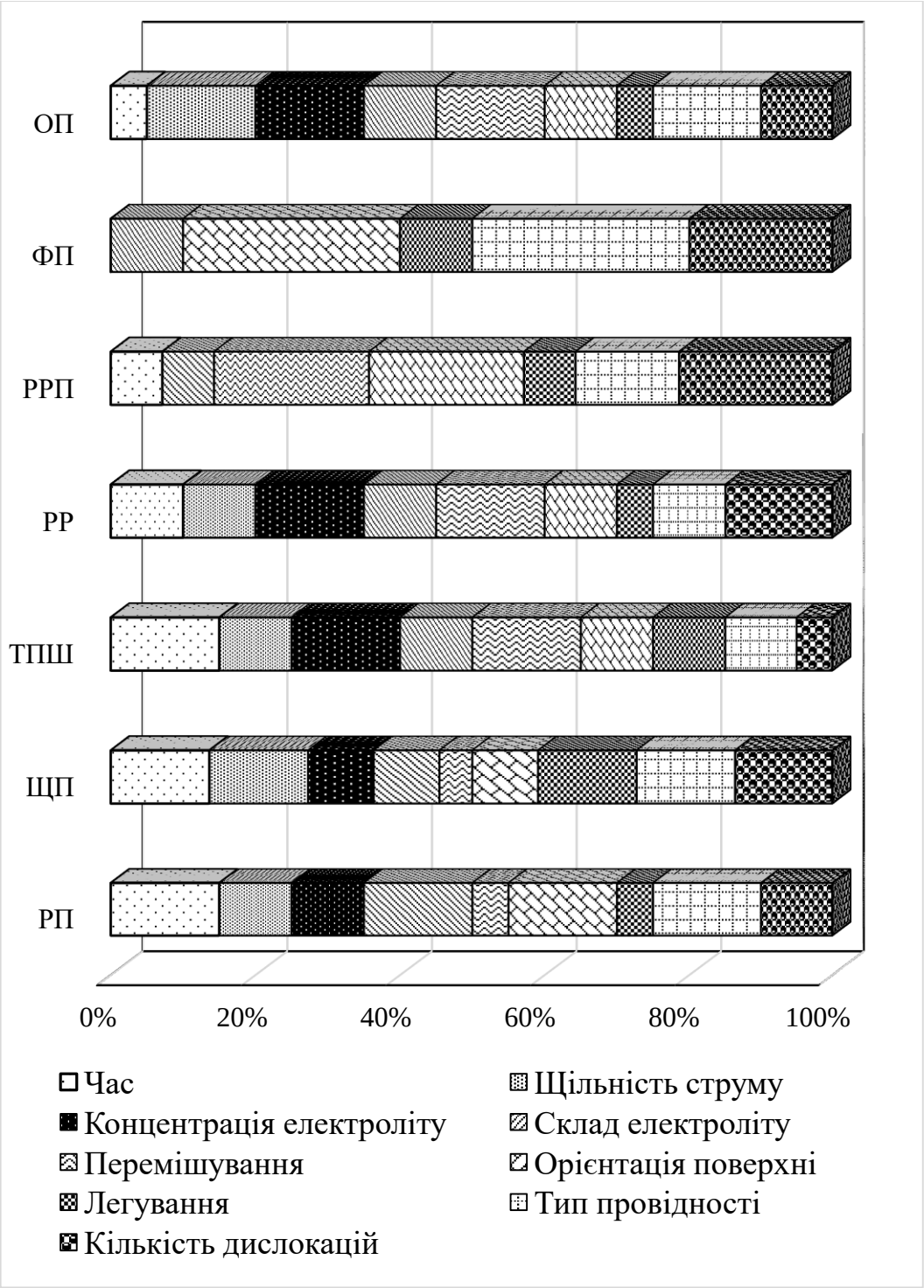


Рис. 4.24 – Узагальнена діаграма впливу ресурсно-технологічних чинників і параметрів вихідного кристалу на основні морфологічні характеристики наноструктур, сформованих на поверхні напівпровідників групи *A3B5* та кремнію: *РП* – розмір пор; *ЩП* – щільність пор; *ТПШ* – товщина поруватого шару; *РР* – рівномірність розподілу по розміру; *РРП* – рівномірність розподілу по поверхні; *ФП* – форма пор; *ОП* – об’ємна поруватість

Розуміння цих процесів дає змогу керувати процесом травлення й формувати наноструктури із заданим рівнем якості. З оглядом на це постає необхідність у розробці узагальненого критерію якості наноструктур, який дозволить однозначно встановити відповідність характеристик наноструктур еталонним значенням.

4.5 Висновки до четвертого розділу

1. Вибір оптимального методу синтезу наноструктур як забезпечення технологічного критерію якості проведено за допомогою методу аналізу ієрархій. Методи синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників, а саме хімічне, електрохімічне та літографічне травлення, оцінено за критеріями економічності, екологічності, кількості ланок технологічного процесу, складності, ресурсів, часу та результативності. Встановлено, що найоптимальнішим методом синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників є електрохімічне травлення.

2. Встановлено ресурсно-технологічні чинники, які необхідно враховувати для управління технологією синтезу наноструктур із заданим рівнем якості. До ресурсних чинників віднесено параметри та 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 із стабілізацією властивостей уже синтезованої наноструктури.

3. Розроблено системно-структурну методологію управління якості наноструктур під час синтезу. Синтез наноструктур представлено як процес здійснення діяльності, що реалізується в певному часовому проміжку та в певній послідовності відповідно до заданих стадій та етапів. Завершення етапу означає проходження одного циклу з можливістю переходу до іншого.

4. На основі системно-структурної методології управління синтезом наноструктур розроблено систему управління процесом якості наноструктур. Основне завдання керування процесом додавання бажаних якостей наноструктур полягає в здійснені таких дій, які дадуть змогу забезпечити необхідний стан керованої системи. При управлінні якістю наноструктур під час синтезу на поверхні кристалу необхідно враховувати умови пороутворення, вимоги, що висуваються до якості одержаних наноструктур і механізми, що лежать у основі процесу пороутворення.

5. Встановлено кореляцію між ресурсно-технологічними чинниками синтезу поруватого простору на поверхні напівпровідників та його набутими властивостями. Це дає змогу керувати технологічним процесом створення наноструктур із заданими характеристиками. Показано, що час травлення зумовлює розмір пор, поруватість та товщину поруватого шару. Щільність струму має вирішальне значення для кількості утворених пор (об'ємна і поверхнева поруватість). Концентрація електроліту впливає на рівномірність розподілу пор по поверхні та товщину поруватого шару, тоді як склад електроліту визначає форму і розмір пор. Встановлено, що не лише ресурсно-технологічні чинники впливають на мікроморфологію синтезованих наноструктур. Необхідним є також врахування параметрів вихідного кристалу. Поєднання різних умов травлення визначає морфологію поруватих зразків.

Основні наукові результати, які знайшли відображення в даному розділі, опубліковані автором у працях [282], [292 – 295].

РОЗДІЛ 5
МЕТОДИ ОЦІНЮВАННЯ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ НАІВПРОВІДНИКІВ

5.1 Визначення характеристик та показників якості наноструктур

Наноструктури можна охарактеризувати за сукупністю показників та властивостей. Серед загальних властивостей, притаманних будь-якому наноматеріалу можна виділити фізичні, хімічні, біологічні, морфологічні, екологічні та механічні. Крім того, синтезовані матеріали можна класифікувати за технологічними, патентно-правовими, економічними та функціональними показниками.

Узгодженість критеріїв наноматеріалу наведено у вигляді схеми залежностей на рис. 5.1.

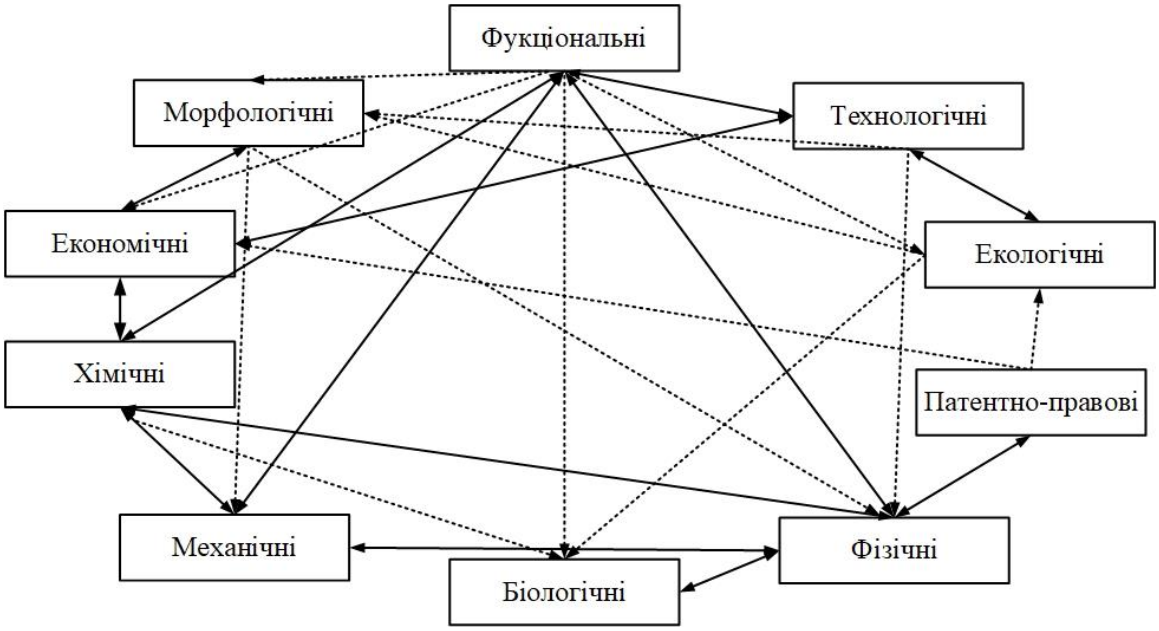


Рисунок 5.1 – Схема узгодженості властивостей і показників наноматеріалу

Кожна група властивостей може бути розбита на прості рівні. Так, наприклад, до *фізичних властивостей* належить множина властивостей речовини / матеріалу поза хімічної взаємодії (рис. 5.2).

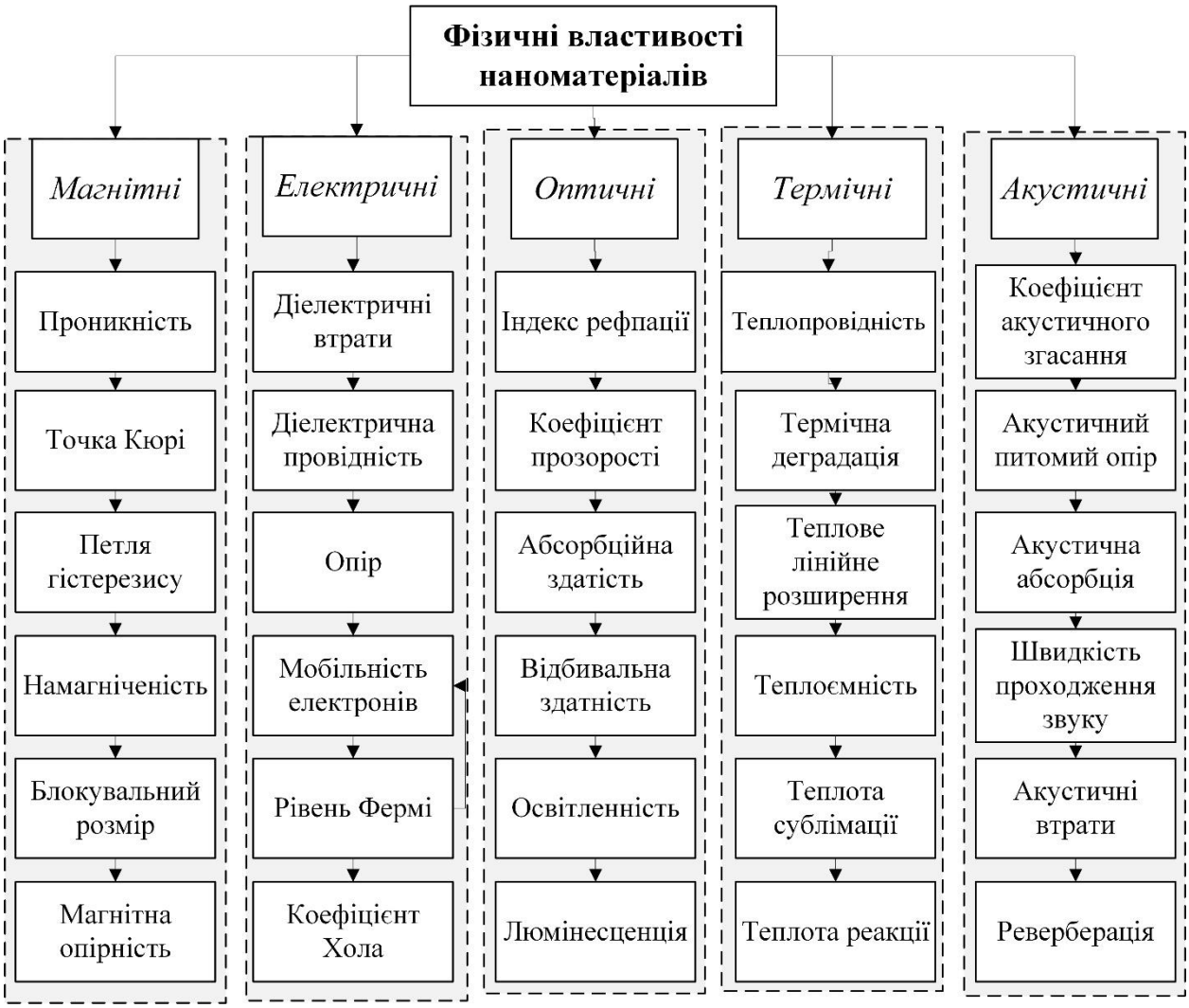


Рисунок 5.2 – Фізичні властивості наноматеріалів

Фізичні властивості наноматеріалу узгоджені з *механічними властивостями*, серед яких найважливішими є: міцність; пружність; пластичність; твердість.

Біологічні властивості наноматеріалів зумовлюються:

– здатністю матеріалу чинити опір руйнівній дії мікроорганізмів;

– взаємодією із середовищем, у якому вони знаходяться.

У цьому сенсі біологічні властивості узгоджуються з *екологічними показниками*, які слід розглядати протягом всього життєвого циклу

наноматеріалу. При оцінці екологічних показників наноматеріалів, як правило, застосовують поняття ризику – кількісного показника небезпеки. З іншого боку, необхідним є врахування того факту, що нанотехнології здатні покращити стан екологічної безпеки за рахунок використання їх у альтернативній енергетиці, сенсорній технології тощо. Створення нових матеріалів частково вирішує проблему раціонального використання природних ресурсів тощо.

Хімічні властивості наноматеріалів зумовлюються елементним складом поверхні й повинні містити оцінку щодо однорідності цього складу.

До *економічних показників* належать ті, що пов'язані з витратами ресурсів і окупністю від провадження діяльності. Економічні показники мають кореляцію з *технологічними показниками*, так як від складності технологічного процесу залежать витрати на виробництво. Крім того, показники витрат дуже часто є суперечливими до *морфологічних властивостей* поверхні, так як покращення морфологічних властивостей можливе лише за рахунок ускладнення технологічного процесу та використання більш вартісної сировини. Саме у цьому випадку необхідно йти на компроміс – або покращувати якість товару, або знижати витрати на виробництво. Для цього необхідно проводити детальний економічний аналіз і враховувати конкурентоздатність продукції, що виробляється.

Патентно-правовий рівень якості будь-якого продукту визначається показниками патентного захисту, патентної чистоти, територіальної розповсюдженості. Показники патентного захисту та патентної чистоти повинні використовуватися не тільки при оцінці якості продукції, але й при її сертифікації. Крім того, можна виділити ще *показники стандартизації та уніфікації*, до яких відносять показники застосовності, повторюваності, міжпроектної уніфікації тощо.

Функціональний показник наноматеріалу визначається як її функціональна придатність, тобто набір атрибутів, що зумовлює призначення,

основні необхідні й достатні функції, задані технічним завданням або вимогами споживача.

Фізичні, біологічні, механічні властивості, а також екологічні, економічні, патентні, функціональні показники є загальними для всього набору зразків, синтезованих за однакових умов. Вони характеризують характеристики матеріалу загалом. Специфічними для кожного окремого зразка є морфологічні та хімічні властивості, які можуть істотно різнитися для зразків однієї партії та характеризують якість наноматеріалу.

Узагальнений критерій якості наноматеріалу будемо розглядати як сукупність часткових показників, які відповідають еталонним, заздалегідь визначеним значенням. Якість наноматеріалу доцільно розглядати лише з оглядом на його функціональне призначення.

5.2 Визначення узагальненого критерію якості наноструктур

Для оцінювання якості наноматеріалу у кожному конкретному випадку необхідно вирішити наступні завдання:

– вибрати критерії, які відображають функціональне призначення наноматеріалу;

– вибрати показники якості, які забезпечуватимуть придатність наноматеріалу;

– оцінити рівень якості по узагальненому показнику;

– виявити взаємозв’язок між одиничними та узагальненим показником якості з метою розробки рекомендацій по забезпеченню якості.

Морфологічний та хімічний критерії якості наноструктурованого матеріалу характеризують якість дослідного зразка й забезпечуються через технологічний критерій. Технологічний критерій якості, 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. Забезпечення цього критерію через вибір оптимального методу синтезу наноструктур показано нами у [Розділ 4]. Таким чином, узагальнений критерій якості наноструктур містить два рівні: 1й – забезпечення якості технологічного процесу через вибір оптимальної технології синтезу; 2й – забезпечення критерію якості, що складається з морфологічного та хімічного критеріїв (рис. 5.3).

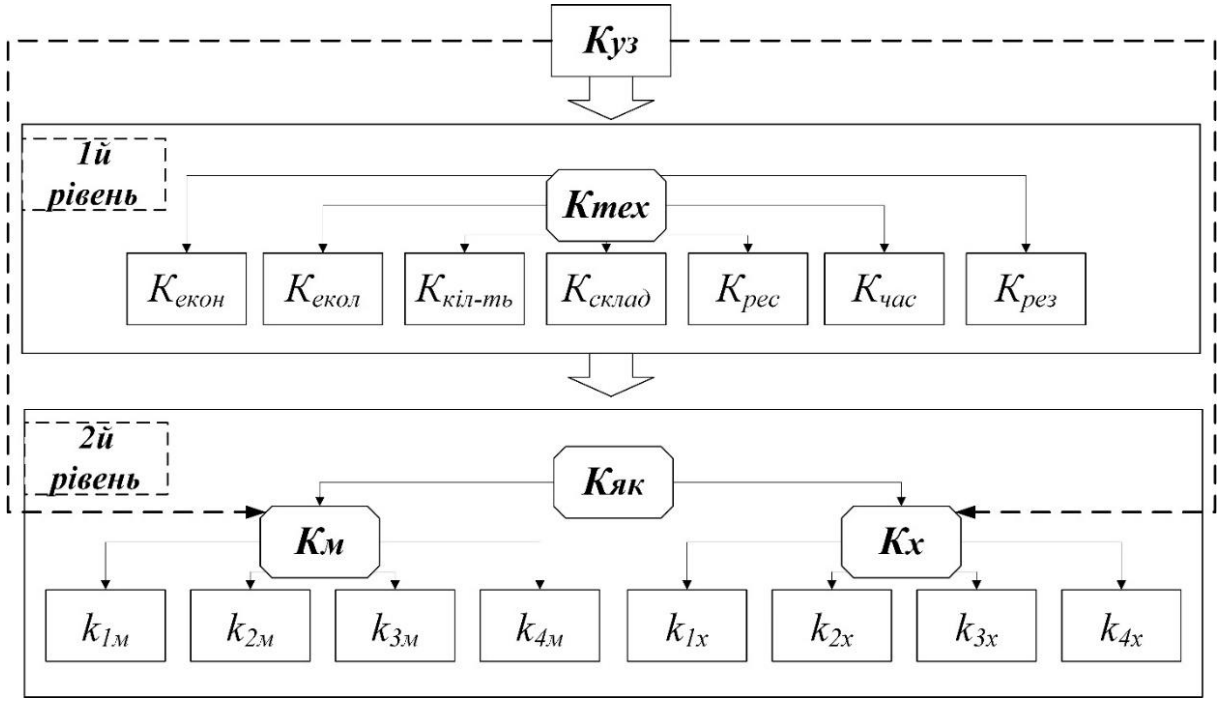


Рисунок 5.3 – Узагальнений критерій якості наноструктур: $К_{уз}$ – узагальнений критерій якості; $К_{як}$ – критерій якості; $К_{тех}$ – технологічний критерій якості; $К_{м}$ – морфологічний критерій якості; $К_{х}$ – хімічний критерій якості; $К_{екон}$ – критерій економічності; $К_{екол}$ – критерій екологічності; $К_{кіл\text{-}ть}$ – критерій кількості ланок технологічного процесу; $К_{склад}$ – критерій складності; $К_{рес}$ – критерій ресурсів; $К_{час}$ – критерій часу; $К_{рез}$ – критерій результативності; $k_{1м}$, $k_{2м}$, $k_{3м}$, $k_{4м}$ – часткові показники морфологічного критерію; $k_{1х}$, $k_{2х}$, $k_{3х}$, $k_{4х}$ – часткові показники хімічного критерію якості

У [Розділ 5] нами було проведено аналіз основних морфологічних характеристик наноструктур. Узагальнюючи, можна класифікувати ці характеристики за макро- та мікрорівнями (рис. 5.4).



Рисунок 5.4 – Макро- та мікро- морфологічні характеристики наноматеріалу (на прикладі поруватих структур)

Серед всіх макро- і мікроморфологічних характеристик виберемо ті, які зумовлюють функціональну придатність наноматеріалу, тобто можуть істотно впливати на його фізичні та хімічні властивості. До них доречно віднести:

– середній діаметр пор / нанокристалітів;

– фактор форми пори / нанокристаліту;

– поруватість / щільність нанокристалітів на одиницю площі поверхні;

– товщину поруватого шару / висоту нанокристалітів.

Кожен з цих показників характеризується набором значень (рис. 5.5).

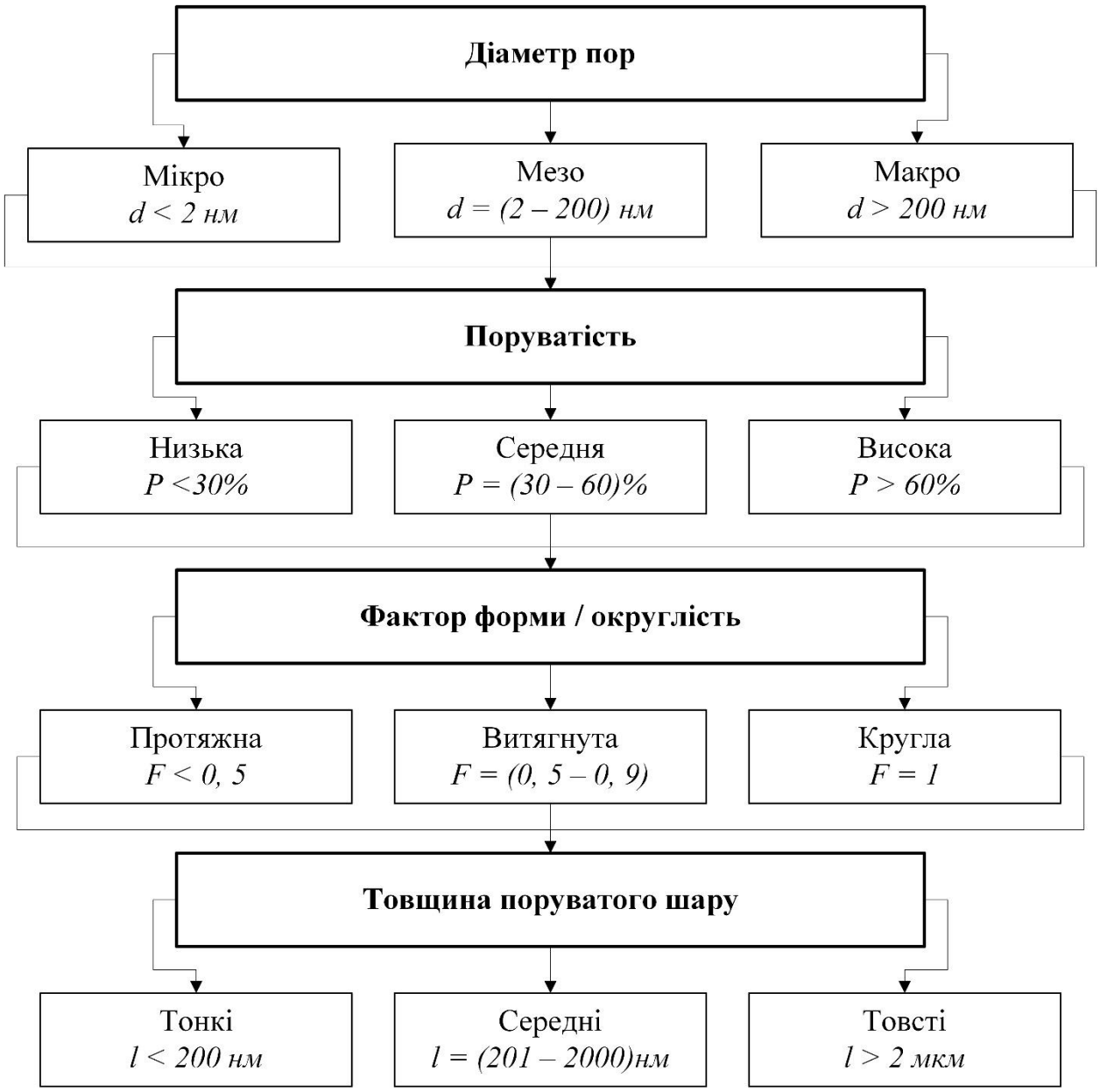


Рисунок 5.5 – Діапазони значень часткових показників морфологічного критерію якості поруватих наноструктур

Хімічний критерій якості будемо оцінювати за показниками стехіометрії, стабільності структур у часі, однорідності розподілу по поверхні та наявності оксидної фази (рис. 5.6).

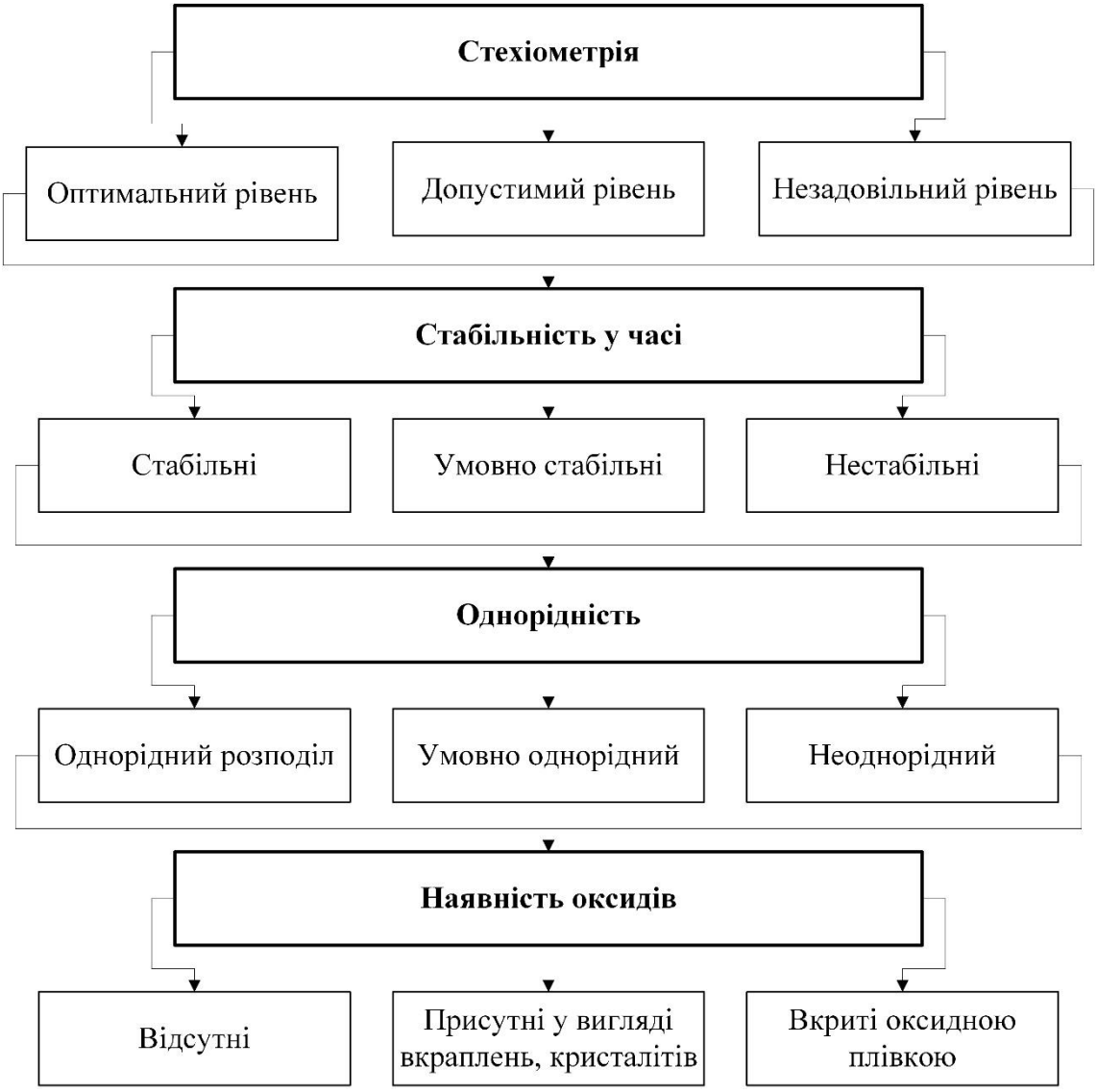


Рисунок 5.6 – Часткові показники хімічного критерію якості наноструктур.

Стехіометрія наноструктур, синтезованих на поверхні однокомпонентних напівпровідників приймається як оптимальне значення, тоді як для бінарних напівпровідників необхідно визначати діапазон масових часток одного з елементів. Стабільність у часі перевіряється за допомогою методу фотолюмінесценції, а саме визначається старіння спектрів з плином часу. Метод ФЛ потребує проведення додаткових досліджень і є не дуже простим для обробки даних, тому доцільно скористуватися опосередкованим методом – оцінювати за часом проведення пасивації поверхні. Чим оптимальнішим є час пасивації, тим стабільнішою буде структура. Перевірку

однорідності розподілу елементів по поверхні доцільно проводити за методом INCA, кількісне вираження будемо проводити за критерієм Фішера за методикою, наведеною у [Розділ 4]. Наявність оксидів підтверджується за допомогою методу EDAX.

Суттєвою перевагою запропонованого підходу є те, що для встановлення рівня якості наноструктур необхідним є застосування лише сканувального (SEM) електронного мікроскопу, методи EDAX та INCA є додатками до функціоналу SEM.

На основі виділених показників морфологічного і хімічного критеріїв з урахуванням прийнятого змішаного підходу побудуємо дерево критерію якості наноструктур на поверхні напівпровідників (рис. 5.7).

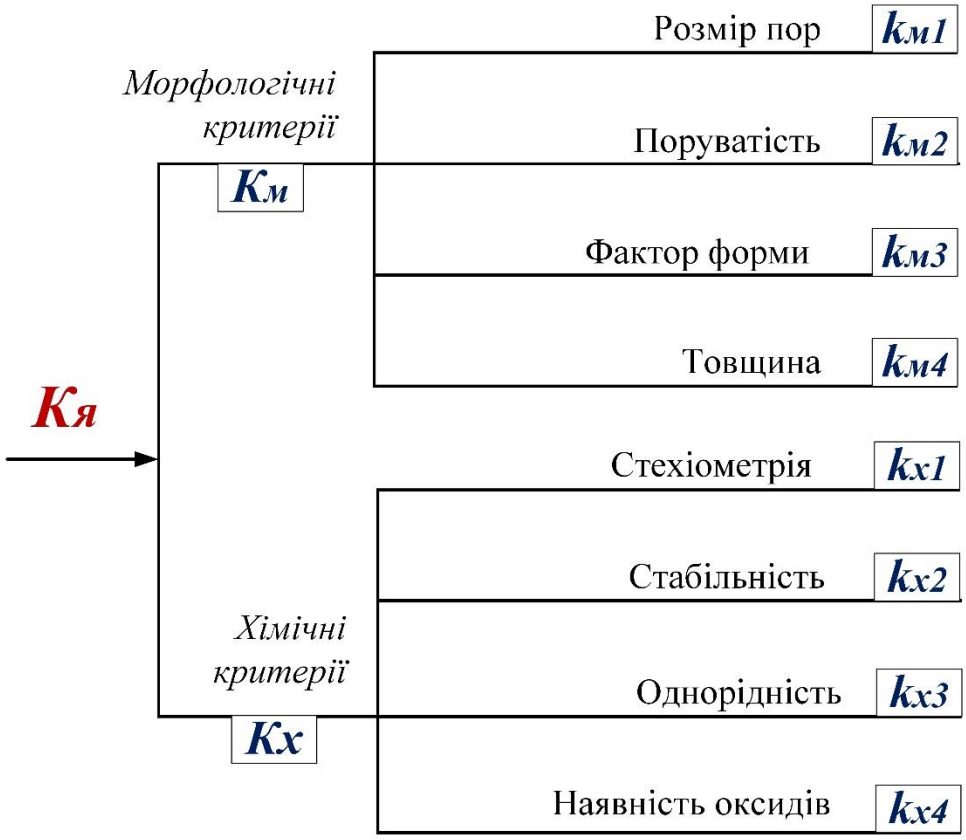


Рисунок 5.7 – Дерево критерію якості наноструктур на поверхні напівпровідників

Таким чином, критерій якості наноструктур є функцією морфологічного й хімічного критеріїв:

$$К_я = f\,(К_м;\, К_х). \tag{5.1}$$

Умовою якості будемо вважати досягнення максимального значення критеріїв:

$$\left.\begin{array}{l} K_м \to \max \\ K_х \to \max \end{array}\right\} \Rightarrow K_я \to \max . \tag{5.2}$$

Згортку критеріїв будемо проводити за мультиплікативним законом:

$$К_я = К_м \cdot К_х . \tag{5.3}$$

Морфологічний критерій якості наноструктур є функцією морфологічних показників:

$$Км = f\,(k_{м1},\, k_{м2},\, k_{м3},\, k_{м4}), \tag{5.4}$$

де $k_{1м}, k_{2м}, k_{3м}, k_{4м}$ – морфологічні показники якості, що характеризують розмір пор, поруватість, фактор форми пори, товщину поруватого шару відповідно.

Хімічний критерій якості наноструктур є функцією хімічних показників:

$$Кх = f\,(k_{х1},\, k_{х2},\, k_{х3},\, k_{х4}), \tag{5.5}$$

де $k_{1х}, k_{2х}, k_{3х}, k_{4х}$ – хімічні показники якості, що характеризують стехіометрію поверхневих шарів, стабільність поверхневих властивостей у часі, однорідність, наявність оксидів відповідно.

Тоді критерій якості визначається як добуток векторів морфологічного та хімічного критеріїв якості:

$$K = f_1\left(k_{м1}; k_{м2}; k_{м3}; k_{м4}\right) \cdot f_2\left(k_{x1}; k_{x2}; k_{x3}; k_{x4}\right). \quad (5.6)$$

Визначення морфологічного критерію якості

Згортку показників морфологічного критерію якості будемо проводити за лінійним законом:

$$K_м = a_1 k_{м1} + a_2 k_{м2} + a_3 k_{м3} + a_4 k_{м4}\ , \quad (5.7)$$

де a_1, a_2, a_3, a_4 – коефіцієнти вагомості;

$k_{м1}$, $k_{м2}$, $k_{м3}$, $k_{м4}$ – часткові показники морфологічного критерію якості.

Під поверхневою поруватістю (P) зразків будемо розуміти відношення площі, зайнятої порами, до загальної площі зразка:

$$P = \frac{S_p}{S}\ , \quad (5.8)$$

де S_p – сумарна площа поверхі, зайнята порами;

S – загальна площа зразка.

Під діаметром пор (d) будемо розуміти середнє арифметичне значення всіх пор, що знаходяться в полі зору мікроскопу.

Форму пор охарактеризуємо величиною, що носить назву фактор форми ($F_ф$), або округлість пори:

$$F_ф = \frac{4\pi s_p}{p^2}\ , \quad (5.9)$$

де s_p – площа пори,

p – периметр пори.

Значення фактору форми $F_ф = 1$ вказує на те, що переріз пори є ідеальне коло. Чим ближче значення округлості до 0, тим більш витягнутим або деформованим буде переріз пори.

Товщину поруватого шару (l) визначимо як усереднене значення висоти шару по всій площині зразка.

Показник, що характеризує розмір пор визначається за формулою:

$$k_{м}1 = \begin{cases} 1, якщо\ d \subset (d_{\min}; d_{\max}); \\ \dfrac{|d - d_{\min}|}{|d - d_{\max}|},\ якщо\ d \prec d_{\min};\ , \\ \dfrac{|d - d_{\max}|}{|d - d_{\min}|},\ якщо\ d \succ d_{\max} \end{cases} \qquad (5.10)$$

де d – середній діаметр пор, нм;

d_{min} – мінімально допустиме значення діаметру пор, нм;

d_{max} – максимально допустиме значення діаметру пор, нм.

Показник, що характеризує поруватість визначається за формулою:

$$k_{м2} = \begin{cases} \dfrac{P}{P_{st}}, якщо\ P \prec P_{st} \\ \dfrac{P_{st}}{P},\ якщо\ P \succ P_{st} \end{cases}, \qquad (5.11)$$

де P – поверхнева поруватість зразків, %;

P_{st} – еталонна (стандартна) поруватість, %.

Показник, що характеризує форму пор визначається за формулою:

$$k_{м3} = \frac{F_ф}{F_{st}}\ , \qquad (5.12)$$

де $F_ф$ – фактор форми пори;

F_{st} – еталонне значення фактору форми.

Показник, що характеризує товщину поруватого шару визначається за формулою:

$$k_{м4} = \begin{cases} 1, якщо\ l \subset (l_{\min}; l_{\max}); \\ \dfrac{|l - l_{\min}|}{|l - l_{\max}|},\ якщо\ l \prec l_{\min};, \\ \dfrac{|l - l_{\max}|}{|l - l_{\min}|},\ якщо\ l \succ l_{\max} \end{cases} \quad (5.13)$$

де l – усереднена товщина поруватого шару, мкм;

l_{min} – мінімально допустиме значення товщини поруватого шару, мкм;

l_{max} – максимально допустиме значення товщини поруватого шару, мкм.

Значення коефіцієнтів вагомості повинні задовольняти вимогі:

$$a_1 + a_2 + a_3 + a_4 = 1. \quad (5.14)$$

Визначення хімічного критерію якості

Згортку показників хімічного критерію якості будемо проводити за лінійним законом:

$$K_x = b_1 k_{x1} + b_2 k_{x2} + b_3 k_{x3} + b_4 k_{x4}, \quad (5.15)$$

де b_1, b_2, b_3, b_4 – коефіцієнти вагомості;

kx_1, kx_2, kx_3, kx_4 – часткові показники хімічного критерію якості.

Показник, що характеризує стехіометрію поверхневого поруватого шару для однокомпонентних напівпровідників (*Si*, *Ge*) завжди має значення $k_{x1} = 1$. Для бінарних напівпровідників (*InP*, *GaAs*, *GaP*, *ZnSe*, *SiC*, *CdTe*) визначається вмістом одного з елементів і може набувати значень:

$$k_{x1}=\begin{cases}1,\ якщо\ C\subset\left[C_{\min};C_{\max}\right];\\ 0.5,\ якщо\ C\subseteq\left[C_{\min}-10\%C_{\min};C_{\min}\right)\cup\left(C_{\max};C_{\max}+10\%C_{\max}\right];\\ 0,\ якщо\ C\subseteq\left[0\%;C_{\min}-10\%C_{\min}\right)\cup\left(C_{\max}+10\%C_{\max};100\%\right]\end{cases},\quad (5.16)$$

де C – масова частка елемента, %;

C_{min} – мінімально допустиме значення масової частки елементу, що досліджується, %;

C_{max} – максимально допустиме значення масової частки елементу, що досліджується, %.

Показник, що характеризує стабільність поверхневих властивостей у часі (хімічна та електрична інертність) будемо оцінювати за часом *(t)* проведеної халькогенідної пасивації. Цей показник може набувати значень:

$$k_{x2}=\begin{cases}1,\ якщо\ t\subset\left[t_{\min};t_{\max}\right];\\ 0{,}5,\ якщо\ t\subseteq\left[t_{\min}-10\%t_{\min};t_{\min}\right)\cup\left(t_{\max};t_{\max}+10\%t_{\max}\right];\\ 0,\ якщо\ t\subseteq\left[0;t_{\min}-10\%t_{\min}\right)\cup\left(t\succ t_{\max}+10\%t_{\max}\right)\end{cases},\quad (5.17)$$

де t – час проведення пасивації, хв;

t_{min} – мінімально допустиме значення часу пасивації для утворення рівномірного пасивуючого шару, хв;

t_{max} – максимально допустиме значення часу пасивації для утворення рівномірного пасивуючого шару, хв.

Показник, що характеризує однорідність розподілу елементу по поверхні для однокомпонентних напівпровідників (*Si, Ge*) завжди має значення k_{x3} = 1. Для бінарних напівпровідників (*InP, GaAs, GaP, ZnSe, SiC, CdTe*) визначається методом EDAX. Дослідження однорідності розподілу елементів по поруватій поверхні доцільно проводити не менш як на 10 точках.

Для визначення однорідності розподілу елементів по поверхні достатньо проводити розрахунки по одному з елементів. Коефіцієнт варіації – міра відносного розкиду значень сукупності: показує, яку частку середнього значення цієї величини складає її середній розкид. Коефіцієнт варіації будемо визначається за формулою:

$$\nu = \frac{\sigma}{\overline{C}}\ , \tag{5.16}$$

де $\overline{C}$ – середньоарифметичне значення концентрації елемента по поверхні;
σ – середньоквадратичне відхилення, дорівнює квадратному кореню з дисперсії [265]:

$$\sigma = \sqrt{D}\ , \tag{5.17}$$

$$D = \frac{\sum\left(C_i - \overline{C}\right)^2}{n}. \tag{5.18}$$

Тоді коефіцієнт варіації можна обчислити за формулою [265]:

$$\nu = \frac{\sqrt{\frac{\sum\left(C_i - \overline{C}\right)^2}{n}}}{\overline{C}}\ . \tag{5.19}$$

Чим більше значення коефіцієнта варіації, тим відносно більший розкид і менша вирівняність досліджуваних значень (табл. 5.1).

Таблиця 5.1 – Значення коефіцієнту варіації та характеристика однорідності варіаційного ряду

σ	Варіація	Характеристика однорідності ряду
$\nu \prec 30\%$	слабка	однорідний
$30 \le \nu \le 70\%$	помірна	недостатньо однорідний
$\nu \succ 70\%$	сильна	неоднорідний

Таким чином, показник k_{x3} може набувати значень:

$$k_{x3} = \begin{cases} 1, \textit{якщо } \nu \subset (0;\ 30)\%; \\ 0.5, \textit{якщо } \nu \subset [30;\ 70]\%;. \\ 0, \textit{якщо } \nu \subset (70;\ 100)\% \end{cases} \quad (5.20)$$

Показник, що характеризує наявність оксидів на поверхні може набувати значень:

k_{x4} = 1, якщо оксиди відсутні на поруватій поверхні;

k_{x4} = 0,5, якщо спостерігаються поодинокі вкраплення оксидів у вигляді нанокристалітів;

k_{x4} = 0, якщо порувата поверхня вкрита оксидною плівкою.

Після обчислення морфологічного і хімічного критеріїв якості, визначається значення узагальненого критерію якості. Далі за шкалою бажаності Харрінгтона (табл. 5.2, рис. 5.8) визначається рівень якості наноструктури.

Таблиця 5.2 – «Шкала бажаності» Харрінгтона [309]

Шкала «d»	Якісні характеристики шкали показника бажаності «d»
1,00	Відображає крайній рівень відмінної якості, покращення якого немає сенсу.
1,00 – 0,80	Прийнятний на рівні «відмінно». Відображає хорошу якість.
0,80 – 0,63	Прийнятний на рівні «добре». Відображає рівень, що перевищує найкращий рівень, якому відповідає значення d = 0,63.
0,63 – 0,40	Прийнятний на рівні «задовільно». Якість прийнятна до гранично допустимого рівня, але потребує вдосконалення.
0,40 – 0,30	Граничний рівень. Якщо існують стандартні вимоги до характеристик, окремі з продуктів будуть лежати за межами цих характеристик (якщо характеристика в точності відповідає встановленому мінімуму чи максимуму, то значення «d» має дорівнювати 0,36788=1/e).
0,30 – 0,00	Неприйнятний рівень.
0,00	Повністю неприйнятний рівень.

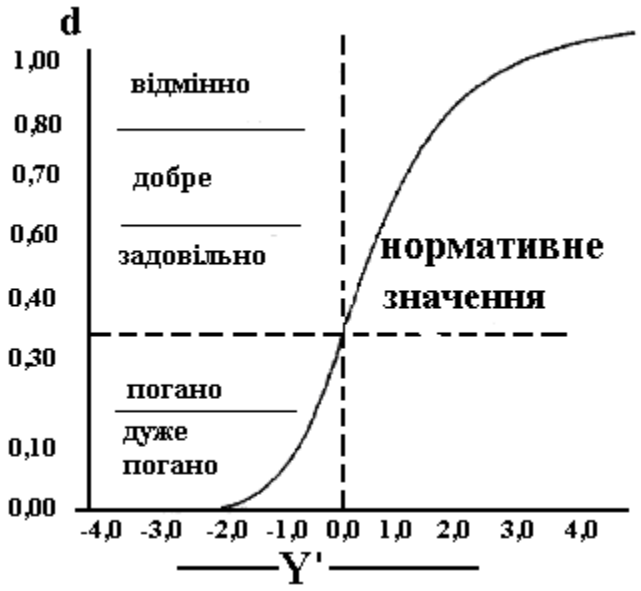


Рисунок 5.8 – Функція Харрінгтона для показників з одностороннім обмеженням [311, 312]

Якщо будь-який з морфологічних чи хімічних показників якості неможливо визначити, або не має потреби його визначати, його можна опустити. Якщо наноструктури представляють собою не поруваті шари, а інші геометричні форми, то тоді замість поруватості визначається щільність наноструктур на одиницю площі, замість товщини поруватого шару – усереднену висоту / глибину наноструктур. Якщо наноструктури мають пірамідальну форму, то за діаметр приймається значення ефективного діаметру дону піраміди.

5.3 Приклад оцінювання якості наноструктур, сформованих на поверхні напівпровідника

У якості прикладу розглянемо поруваті структури *por-InP*, які було сформовано за електрохімічним травленням монокристалічного фосфіду індію у водневому розчині соляної кислоти. Перед експериментом зразки проходили очистку з метою видалення механічних та хімічних забруднювачів.

Далі пластини занурювалися у електрохімічну комірку з платиною на катоді. Травлення відбувалося при постійній щільності струму 150 мА/см^2. Умови експерименту наведено у табл. 5.3.

Таблиця 5.3– Умови синтезу поруватих шарів на поверхні фосфіду індію

№ зразка	Час травлення	Електроліт
1	10	$10H_2O+1HCl$
2	15	$10H_2O+1HCl$
3	20	$10H_2O+1HCl$
4	10	$10H_2O+3HCl$
5	15	$10H_2O+3HCl$
6	20	$10H_2O+3HCl$
7	10	$10H_2O+5HCl$
8	15	$10H_2O+5HCl$
9	20	$10H_2O+5HCl$

Після експерименту зразки піддавалися відпалу в розчині аміаку з метою стабілізації властивостей. Морфологія отриманих структур досліджувалася на растровому електронному мікроскопі JEOL-6490, хімічний склад поверхневих шарів – методами EDAX та INCA. Аналіз основних морфологічних характеристик проводили за допомогою комп'ютерних програм ImageJ та Origin.

За еталонні значення морфологічних характеристик поруватого шару, сформованого на поверхні фосфіду індію (*por-InP*) приймемо значення, що відповідають структурам з низькою щільністю пор (поверхневою поруватістю) та 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 [313 – 315]. Стехіометрія зразків визначалася за концентрацією фосфору. У поруватих шарах фосфіду індію підгратка фосфору при травленні витравлюється швидше, ніж індію, тому стехіометрія зрушується в бік надлишку атомів індію. Поруваті зразки повинні бути стабільними в часі, не мати оксидних

плівок, елементи по поверхні розподілені рівномірно. Еталонні показники якості поруватих шарів на поверхні фосфіду індію й вагові коефіцієнти представлено в табл. 5.4.

Таблиця 5.4 – Еталонні показники якості наноструктур, сформованих на поверхні фосфіду індію та вагові коефіцієнти (приклад)

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

За результатами растрової електронної мікроскопії встановлено, що всі досліджувані зразки після електрохімічної обробки в розчині соляної кислоти мали на поверхні поруватий шар. Рис. 5.9 демонструє морфологію одного з досліджуваних зразків (зразок № 5).

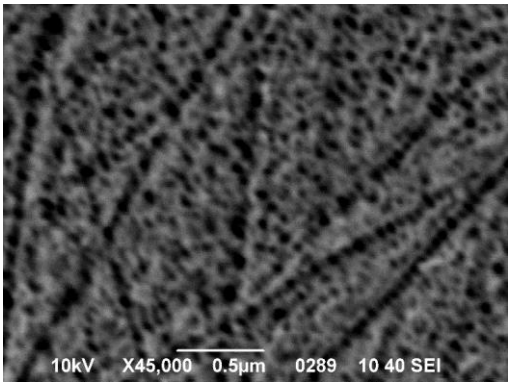


Рисунок 5.9 – РЕМ-зображення морфології *por-InP* (зразок №5)

Візуальний аналіз рис. 5.9 дозволяє бачити, що на поверхні монокристалічного фосфіду індію при заданих умовах травлення утворився впорядкований ансамбль пор. Протяжні ланцюги пор є наслідком наявності на

поверхні вихідного зразка дефектів, які стали зародками первинних ямок травлення. На цих ділянках пори більш масивні, ніж на бездефектних областях. Загалом, такий поруватий шар можна вважати умовно якісним. Для більш детального опису морфологічних характеристик необхідним є проведення аналізу в програмі ImageJ. Рис. 5.10 демонструє гістограму розподілу пор за діаметром. У табл. 5.5 представлено основні статистичні характеристики ряду розподілу пор за розміром.

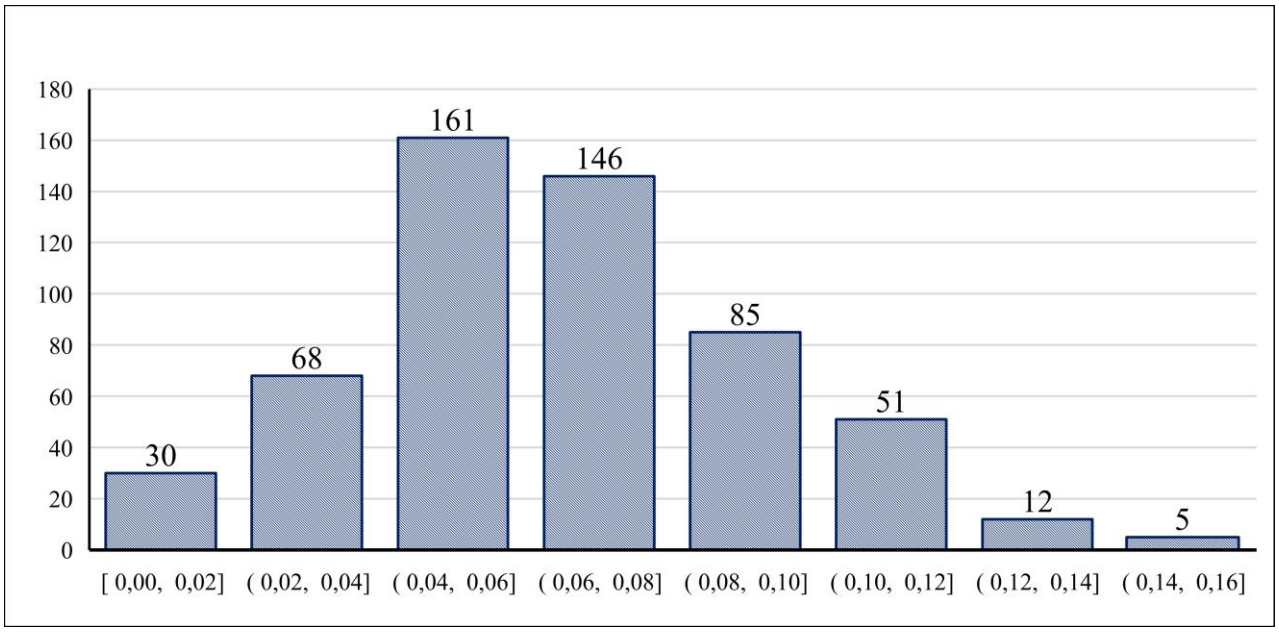


Рисунок 5.10 – Гістограма розподілу пор за розміром зразка №5, побудована в програмі Origin на основі даних, отриманих за допомогою ImageJ

Таблиця 5.5 – Основні статистичні дані ряду розподілу пор за розміром для зразка №5 (на основі мікрофотографії, представленої на рис. 5.10)

Параметр	Значення
Кількість пор	558
Середнє арифметичне значення	0,0683 нм
Мода	0,071364995 нм
Медіана	0,071364995 нм
Розмах варіації	0,156407458 нм
Дисперсія	0,000821
Середньоквадратичне відхилення	0,0286
Коефіцієнт варіації	41,92%
Коефіцієнт асиметрії	4,254

Дані, представлені на рис. 5.10 та в табл. 5.5 дозволяють бачити, що мода і медіана ряду розподілу пор за діаметром збігаються та перевищують середнє значення (середнє арифметичне). Це свідчить про правосторонню асиметрію ряду, Це означає, що пор з діаметром вищим за середній, більше ніж зі значенням нижчим за середнє значення. Такий результат показує, що процес травлення пор знаходиться не на початковому етапі, всі пори до цього моменту сформувалися, і зародкові пори досягли середніх значень. За таким самим принципом проводився аналіз всіх зразків.

Значення поруватості, середнього діаметру пор, фактору форми та товщини поруватого шару для всіх досліджуваних зразків при різному складі електроліту представлено на рис. 5.11 – 5.14.

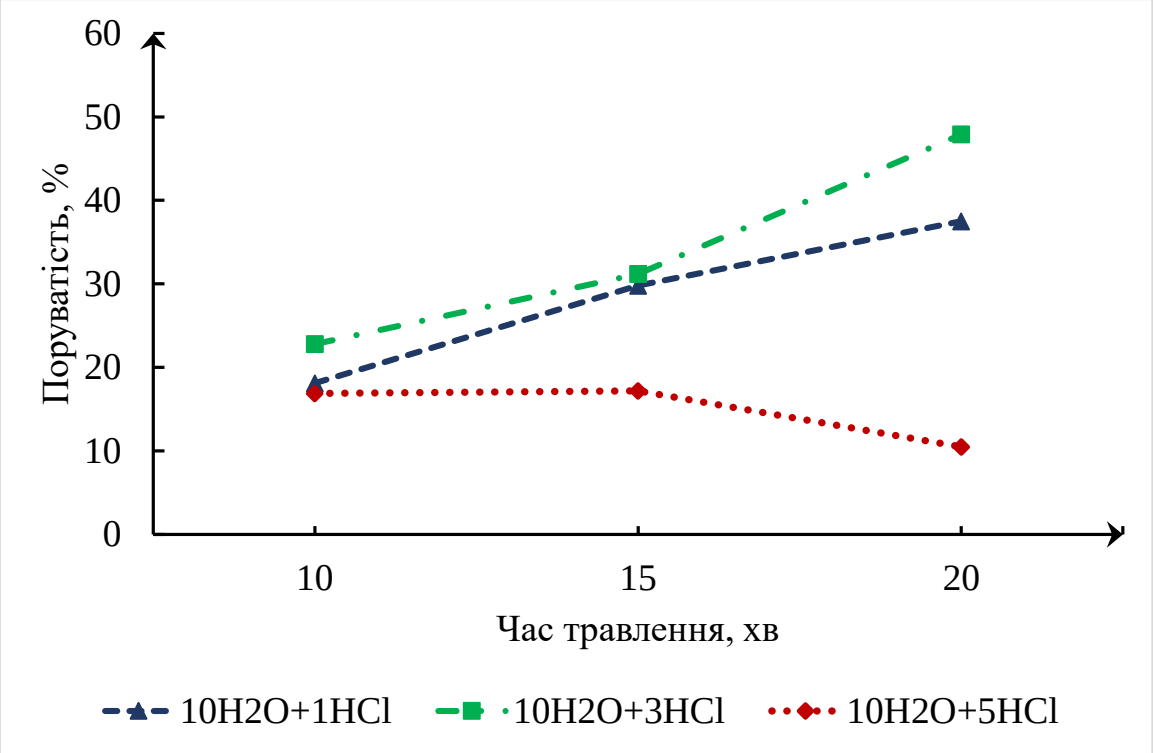


Рисунок 5.11 – Залежність поверхневої поруватості *por-InP* від часу травлення для різного складу електроліту

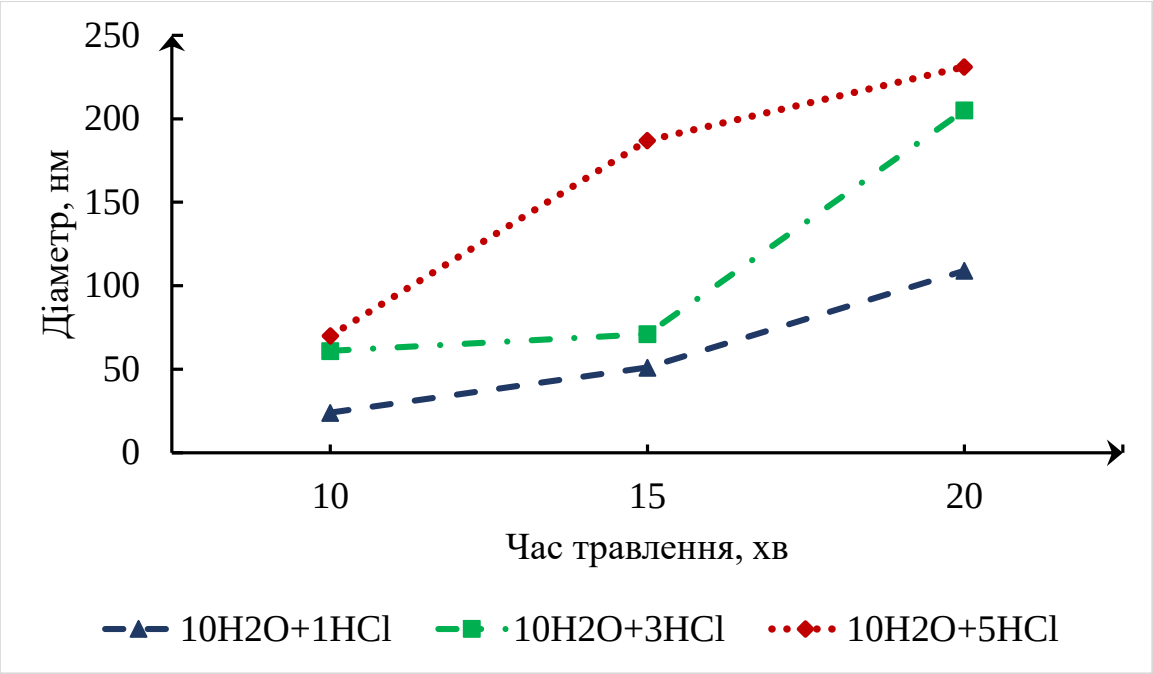


Рисунок 5.12 – Залежність середнього діаметру пор *por-InP* від часу травлення для різного складу електроліту

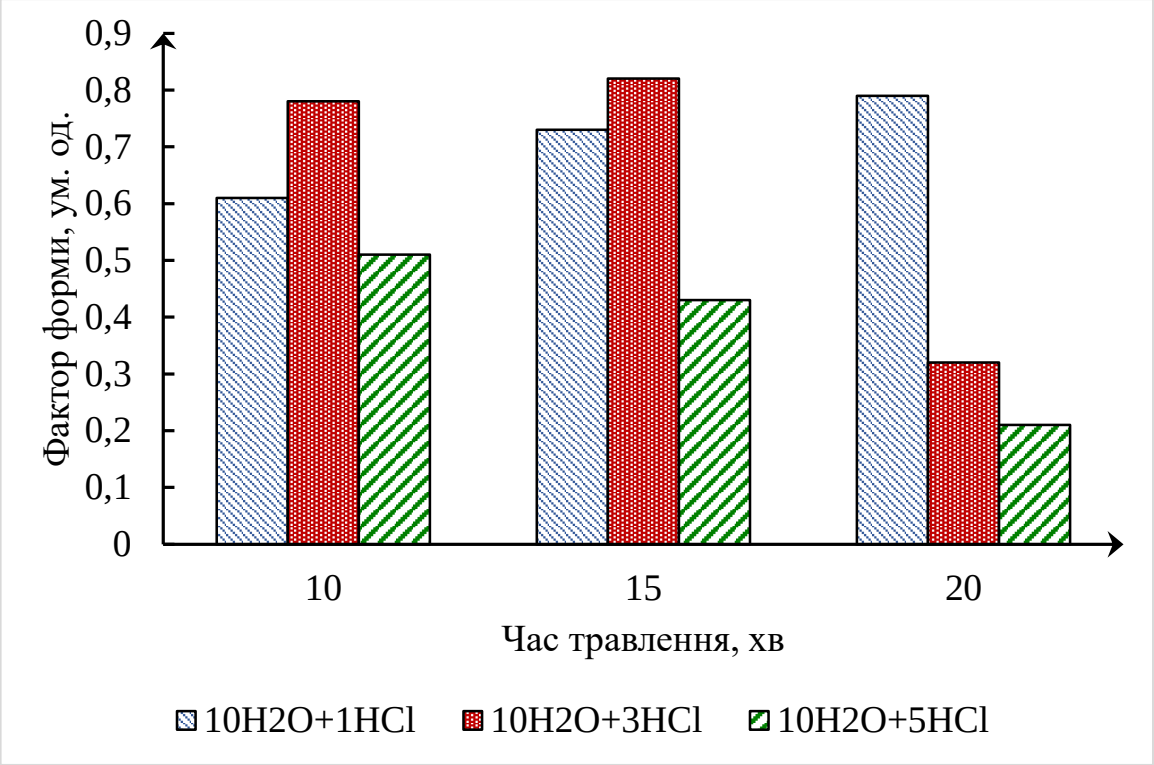


Рисунок 5.13 – Залежність значення фактору форми пор *por-InP* від часу травлення для різного складу електроліту

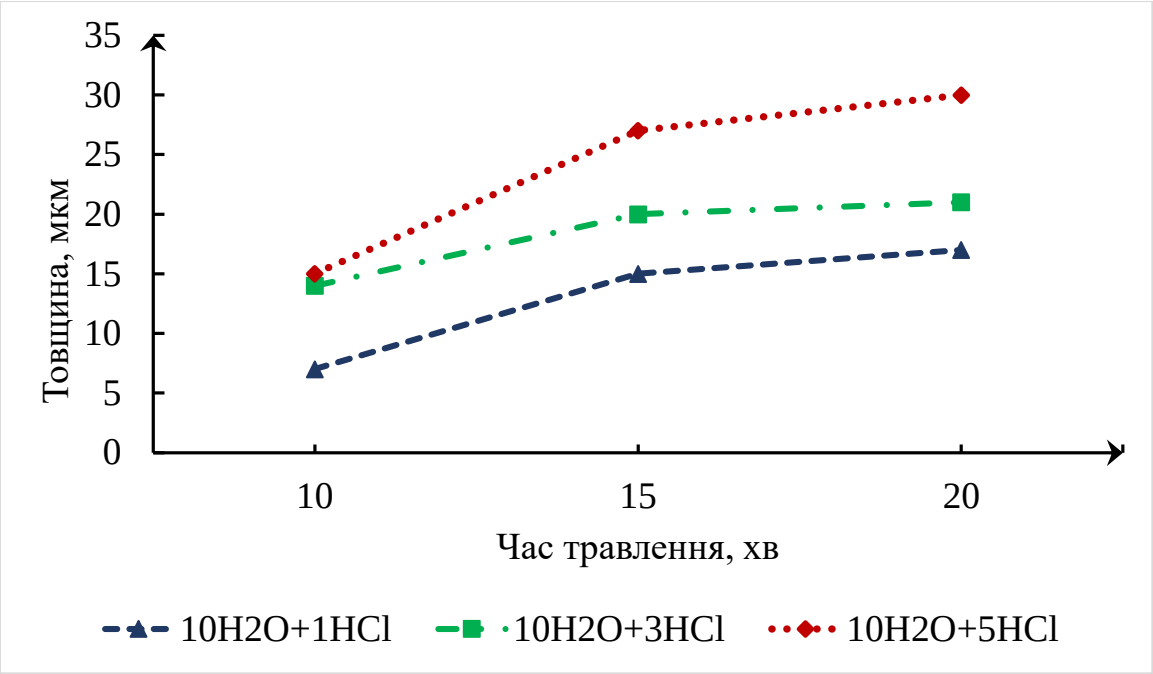


Рисунок 5.14 – Залежність товщини поруватого шару *por-InP* від часу травлення для різного складу електроліту

Аналіз рис. 5.11 – 5.12 дозволяє побачити, що при надто жорстких умовах (електроліт *$10H_2O$+5HCl*), починаючи з 15-ї хвилини травлення, поруватість не збільшується, а зменшується. Це можна пояснити ефектом відділення поруватого простору з поверхні підкладки та розсипання його в розчин електроліту. Таким чином, поверхня зразків полірується. У помірних розчинах електроліту (*$10H_2O$+1HCl* та *$10H_2O$+3HCl*) формуються поруваті шари з порами майже круглої форми. Тоді як збільшення вмісту соляної кислоти в розчині електроліту призводить до формування масивних пор неправильної форми. Це свідчить про розтравлювання дефектів поверхні та розростання їх по поверхні зразків.

На основі даних, представлених на рис. 5.12 – 5.12, розрахуємо значення часткових показників якості морфологічного критерію зразків фосфіду індію з поруватим шаром на поверхні (табл. 5.6). У табл. 5.7 представлено розрахунок морфологічного критерію якості.

Таблиця 5.6 – Часткові показники морфологічного критерію якості зразків *por-InP*

№ зразка	*d, нм*	*P, %*	*F*	*l, мкм*	$k_{м1}$	$k_{м2}$	$k_{м3}$	$k_{м4}$
1	24	18,1	0,61	7	0,34	0,60	0,61	0,44
2	51	29,8	0,73	15	1	0,99	0,73	1
3	109	37,5	0,79	17	0,15	0,80	0,79	1
4	61	22,8	0,78	14	1	0,76	0,78	1
5	71	31,2	0,82	20	1	0,96	0,82	1
6	205	47,9	0,32	21	0,67	0,62	0,32	1
7	70	16,9	0,51	15	1	0,56	0,51	1
8	187	17,2	0,43	27	0,63	0,57	0,43	0,50
9	231	10,5	0,21	30	0,72	0,35	0,21	0,33

Таблиця 5.7 – Розрахунок морфологічного критерію якості досліджуваних зразків

№ зразка	$a_1k_{м1}$	$a_2k_{м2}$	$a_3k_{м3}$	$a_4k_{м4}$	$K_м$
1	0,068	0,18	0,122	0,132	0,502
2	0,2	0,297	0,146	0,3	0,943
3	0,03	0,24	0,158	0,3	0,728
4	0,2	0,228	0,156	0,3	0,884
5	0,2	0,288	0,164	0,3	0,952
6	0,134	0,186	0,064	0,3	0,684
7	0,2	0,168	0,102	0,3	0,77
8	0,126	0,171	0,086	0,15	0,533
9	0,144	0,105	0,042	0,099	0,39

Аналіз значень морфологічного критерію якості дозволяє бачити, що зразки №1, №8, №9 характеризуються незадовільною якістю, інші зразки – мають високий або середній рівень якості.

Суцільних оксидних плівок на поверхні зразків не спостерігається, на деяких зразках є поодинокі оксидні вкраплення, вміст яких не впливає суттєво на рекомбінацію. Для дослідження стехіометрії для кожного зразка визначали усереднений вміст елементів на поверхні методом INCA Energy (табл. 5.8). Для дослідження однорідності розподілу елементів по поверхні методом EDAX визначали концентрацію елементів у 10 точках для кожного із зразків.

Результати вмісту фосфору в кожній досліджуваній точці зразків представлено в табл. 5.9.

Таблиця 5.8 – Спектральний аналіз елементів на поверхні зразків por-InP методом INCA Energy і значення показника хімічного критерію якості

№ зразка	Концентрація елементу, у %			k_{x1}
	In	*P*	*O*	
1	61,93	38,06	0,01	1
2	63,60	36,10	0,30	1
3	61,99	37,00	1,01	1
4	65,91	33,09	1,00	0,5
5	60,02	39,67	0,31	1
6	56,11	41,83	2,06	1
7	61,26	37,00	1,74	1
8	60,86	34,07	5,07	0,5
9	66,73	33,21	0,06	0,5

Таблиця 5.9 – Концентрація фосфору на поверхні зразків *por-InP*, спектри зняті в 10 точках кожного із зразків методом EDAX

№ зразка	№ точки поверхні / концентрація елементу у масових долях									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,43	0,28	0,37	0,41	0,30	0,54	0,39	0,28	0,45	0,38
2	0,36	0,30	0,30	0,28	0,40	0,6	0,32	0,30	0,43	0,45
3	0,29	0,29	0,40	0,30	0,48	0,43	0,30	0,40	0,36	0,43
4	0,18	0,23	0,48	0,51	0,28	0,36	0,40	0,35	0,29	0,31
5	0,37	0,54	0,28	0,45	0,30	0,34	0,38	0,37	0,45	0,22
6	0,46	0,43	0,45	0,43	0,40	0,6	0,28	0,29	0,41	0,34
7	0,50	0,31	0,43	0,37	0,34	0,31	0,26	0,45	0,34	0,38
8	0,20	0,19	0,36	0,38	0,30	0,51	0,35	0,25	0,38	0,54
9	0,24	0.34	0,29	0,35	0,22	0,41	0,17	0,36	0,29	0,62

Дані розрахунків, необхідні для дослідження однорідності розподілу фосфору по поверхні та значення показника, що характеризує однорідність розподілу фосфору по поверхні *por-InP* представлено у табл. 5.10

Таблиця 5.10 – Дані розрахунків і значення показника, що характеризує однорідність розподілу фосфору

№ зразка	$\overline{C}$	D	σ	ν ,%	k_{x3}
1	0,38	0,00604	0,0777	20,29	1
2	0,37	0,0089	0,0944	25,23	1
3	0,37	0,00438	0,0662	17,78	1
4	0,34	0,00973	0,0986	29,1	1
5	0,37	0,00782	0.08884	23,9	1
6	0,41	0,00773	0,0879	21,5	1
7	0,37	0,00481	0,0693	18,79	1
8	0,35	0,0124	0,111	32,19	0,5
9	0.33	0,0141	0,119	36,08	0,5

Розрахунки однорідності розподілу елементів по поверхні дозволяє бачити, що всі зразки, окрім зразків №8 і №9 мають абсолютно рівномірний розподіл елементів по поверхні. Неоднорідність зразків №8 і №9 може зумовлюватися низкою факторів: концентраційною нерівномірністю розподілу елементів по поверхні вихідного кристалу, що зумовлюється ростовими дефектами; наявністю масивних поверхневих дефектів, які спричиняють більш швидке витравлювання підгратки одного з елементів; флуктуаціями розподілу елементів тощо. Для обчислення хімічного критерію якості визначимо значення добутку часткових критеріїв на нормовані коефіцієнти та обрахуємо безпосередньо хімічний критерій якості (табл. 5.11)

Таблиця 5.11 – 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

Аналіз значень хімічного критерію якості дозволяє бачити, що 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. 5.12.

Таблиця 5.12 – Дані обчислення узагальненого критерію якості й ранжування їх за шкалою бажаності Харрінгтона

№ зразка	$K_{як} = K_м \cdot K_х$	*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

Отже, два зразки (№5 і №2) мають відмінний рівень якості, чотири зразки – добрий, і по одному зразку мають задовільний (зразок №1), граничний (зразок №8) і неприйнятний (зразок №9) рівні якості. Отримані результати дозволяють побачити, при яких умовах синтезу утворюються наноструктури із значеннями характеристик, близьких 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 – час травлення (t = 10 хв) і концентрація електроліту ($10H_2O+HCl$) мінімальні. Тобто для покращення якості необхідно проводити більш тривалу обробку. Зразки №8 і №9 проходили обробку в сильно концентрованому розчині електроліту ($10H_2O+5HCl$) протягом тривалого часу (15 і 20 хв відповідно). Розрахунок узагальненого критерію якості показав, що такі умови є неприйнятними, дуже жорсткими. Відмінний рівень якості мають зразки №2 (t = 15 хв, $10H_2O+1HCl$) і №5 (t = 15 хв,

$10H_2O+3HCl$). Тобто оптимальний час травлення для досягнення еталонних значень складає 15 хв, електроліт повинен містити від 10 до 33% соляної кислоти.

При розробці морфологічного критерію якості наноструктурованих поруватих шарів фосфіду індію ми спиралися, у першу чергу, на залежності функціонального призначення наноструктур від мікроморфологічних властивостей поверхні. Представлений критерій може бути застосованим для інших режимів обробки фосфіду індію, або для інших напівпровідників. Це дозволяє розглядати його як універсальний морфологічний критерій якості поруватих структур. Слід зауважити, що цей критерій містить тільки основні поверхневі характеристики і не враховує інші. Крім того, часто для промислового використання наноструктурованих напівпровідників необхідно враховувати не тільки морфологічні й хімічні показники якості, а й механічні, фізичні, радіаційні тощо.

Отримані дані щодо впливу часу електрохімічної обробки на форму пор дозволяють стверджувати наступне:

– форма пор наноструктурованих шарів на поверхні напівпровідників залежить не лише від параметрів кристалу, а й від умов травлення, зокрема від часу травлення та складу електроліту;

– застосування насичених електролітів призводить до формування масивних пор, які мають форму канавок – витягнуті еліпси.

Такі висновки можуть вважатися доцільними з практичної точки зору, тому що дозволяють обґрунтовано підходити до визначення режимів електрохімічної обробки напівпровідників. З теоретичної точки зору вони відкривають нові перспективи в побудові моделі самоорганізації поруватої структури на поверхні напівпровідників.

5.4 Забезпечення функціонального критерію якості наноструктур, сформованих на поверхні напівпровідників

5.4.1 Використання наноструктурованих напівпровідників з метою підвищення ефективності фотоелектричних перетворювачів енергії

Як було показано у [Розділ 1], наноструктури, сформовані на поверхні напівпровідників, широко застосовуються та мають перспективи подальшого застосування в різних галузях техніки, електроніки, фотоніки тощо.

Визначення узагальненого критерію якості нанотехнологічної продукції повинно ґрунтуватися на розумінні призначення синтезованих наноструктур. Це зумовлюється різноманіттям форм та видів наноструктур, що можуть бути синтезовані багатьма методами. Кожна з нових доданих властивостей такої структури може мати своє специфічне застосування. З іншого боку, та якість матеріалу, яка в одному випадку виявляється корисною або навіть необхідною, у іншому випадку застосування буде вважатися браком продукції.

На поверхні напівпровідників групи *A3B5* та кремнію методом селективного електрохімічного травлення можливим є формування різних типів наноструктур, як це було показано у [Розділ 4]. З оглядом на це, необхідним є визначення саме тих функціональних критеріїв, які здатні забезпечити застосування синтезованих наноструктур і дозволять створювати на їх основі прилади з покращеними техніко-економічними характеристиками в порівнянні з монокристалічними аналогами.

Електрохімічне травлення призводить, у першу чергу, до зміни морфології поверхневих шарів напівпровідника. Зміна морфології відбувається за рахунок витравлювання верхніх шарів та формування на поверхні нанорельєфу.

Нанорельєф, у свою чергу, має функціональне призначення в багатьох сферах, зокрема: створення чуттєвих сенсорів, лазерів, сонячних батарей, суперконденсаторів, буферних шарів, приладів функціональної електроніки

тощо [316, 317]. Кожна морфологічна властивість наноструктурованого матеріалу може розширювати цей перелік. Звісно, у рамках однієї роботи весь перелік не є можливим оцінити, тому в якості прикладу виберемо ті галузі застосування наноструктур, які, на нашу думку, є найбільш перспективними та для яких властивості наноструктур будуть відігравати вирішальну роль у застосуванні.

Сьогодні наноструктуровані напівпровідники широко застосовуються в якості матеріалу для виготовлення фотоелектричних перетворювачів енергії, сенсорів, суперконденсаторів, буферних шарів тощо. При оцінці доцільності використання наноструктурованих напівпровідників, будемо враховувати не лише функціональний критерій, а також еколого-економічний аспект запровадження нанотехнологій у галузі виробництва.

Традиційно сонячні елементи виготовлюються на основі монокристалічного кремнію [318]. Їхній ККД, як правило, не перевищує (15 – 20)% [318, 319]. До того ж такі елементи крихкі, потребують наявності антивідбиваючого покриття, вдосконалення технології тощо. Подолання ряду проблем стає можливим за умови наноструктурування напівпровідників, а саме формування поруватого шару на поверхні пластин [320]. Така технологія здатна значно поліпшити електрофізичні властивості сонячних елементів завдяки багаторазовому збільшенню робочої площі пластини (через присутність величезного числа пор на поверхні). Крім того, очікується значне збільшення ККД сонячних елементів, а також їх інтенсивності поглинання світла, можливість накопичення великих обсягів енергії, більш довгим терміном експлуатації (підвищення часу життя пристрою) тощо. Застосування наноструктур у якості матеріалів для ФЕП передбачає введення додаткових етапів у стандартну технологію створення фотоелектричних перетворювачів енергії. У цьому сенсі доречним буде визначення основних етапів технологічного процесу виготовлення сонячних елементів на основі наноструктурованих напівпровідників.

Етапи виготовлення ФЕП на основі наноструктурованих напівпровідників наведено на рис. 5.15.

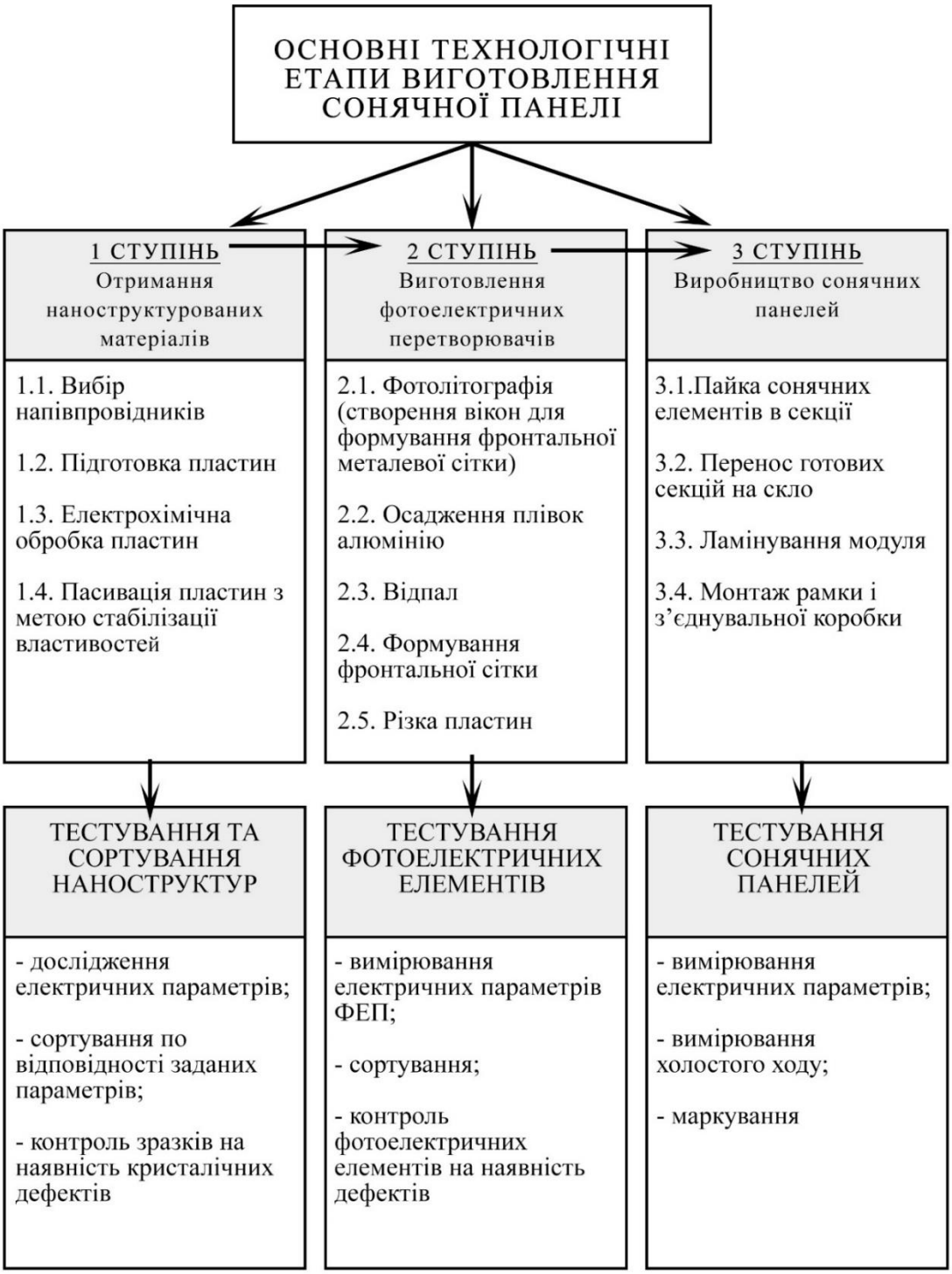


Рисунок 5.15 – Технологічні етапи виробництва сонячних панелей на основі наноструктурованих напівпровідників.

Виготовлення сонячних панелей на основі наноструктурованих напівпровідників складається з трьох основних блоків:

– наноструктурування напівпровідників;

– виготовлення сонячних панелей на основі наноструктурованих напівпровідників;

– виробництво сонячних панелей – монтування їх з фотоелектричних комірок.

Принциповим у всіх трьох ланках технологічного процесу є проведення контролю якості продукції на кожному з етапів. Контроль якості повинен включати контроль за технологічним процесом, контроль результатів діяльності та контроль виходу гідних деталей. Це забезпечується тестуванням зразків та відсортуванням неякісних.

Слід відмітити, що на практиці можливі різні варіанти послідовності виготовлення однієї й тієї ж конструкції. Ця багатоваріантність є результатом впливу великого числа факторів, що включають [321]:

– розмір серії;

– наявність технологічного обладнання;

– різноманітність інструменту;

– зручність улаштування;

– організаційні чинники та ін.

Згідно з ДСТУ 8328:2015 «Геліоенергетика. Модулі фотоелектричні. Загальні технічні вимоги» [322], IEC 60904-1:2006 «Фотоелектричні прилади. Частина 1. Фотоелектричні вольт-амперні характеристики. Методи вимірювання» [323], IEC 60904-2: 2009 «Фотоелектричні прилади. Частина 2. Еталонні сонячні елементи. Загальні технічні вимоги» [324], ефективність ФЕП визначається набором характеристик (табл. 5.13).

Тобто для збільшення КПД ФЕП необхідно покращувати саме ці характеристики. З іншого боку, на ефективність фотоелектричних перетворювачів значною мірою впливають оптичні й рекомбінаційні втрати (рис. 1.12). Це означає, що зусилля з підвищення КПД повинні бути спрямовані на мінімізацію втрат енергії під час експлуатації ФЕП.

Жорсткі напівпровідникові сонячні батареї виконують на основі кремнію, арсеніду галію та фосфіду індію. Кожен з цих напівпровідників має свої переваги й недоліки для використання у ФЕП (табл. 5.14).

Таблиця 5.13 – Характеристики ФЕП

Характеристика	Позначення
Точка максимальної потужності	*MPP*
Струм короткого замикання	$I_{кз}$
Робоча напруга (напруга в точці максимальної потужності)	U_{MPP}
Робочий струм (струм у точці максимальної потужності)	I_{MPP}
Напруга холостого ходу	$U_{хх}$
Температурний коефіцієнт зміни струму при струмі короткого замикання	α
Температурний коефіцієнт зміни напруги при напрузі холостого ходу	β
Температурний коефіцієнт зміни потужності у точці максимальної потужності	δ

Таблиця 5.14 – Параметри напівпровідників, що застосовуються для створення ФЕП на їх основі

Параметри	*Si*	*GaAs*	*InP*
Ширина забороненої зони *Eg, eB*	1,11	1,42	1,38
Зарядове число, *Z*	14	32	32
Радіаційна стійкість, доза *g*-опромінення, *Гр*	$(10^2 – 10^3)$	$(10^5 – 10^6)$	$(10^6 – 10^7)$
Приблизна вартість монокристалів, *$/кг*	50	1500	3000
Максимальна робоча температура ФЕП, *T, C°*	70	150	200

Аналіз таблиці 5.14 дозволяє бачити, що бінарні напівпровідники групи *A3B5* мають покращені показники у порівнянні з *Si*. Однак основний їх недолік – висока вартість. Тому такі напівпровідники, як *InP, GaAs* та сполуки на їх основі застосовуються, як правило для виготовлення космічних ФЕП, тоді як *Si* – наземних. Збільшення енергоспоживання й ресурсу космічних апаратів пред'являє до сонячних батарей жорсткі вимоги на стійкість їх до дії

середовища на орбіті. Вплив на СБ комплексу чинників середовища біля супутника виражається у [327 – 331]:

– деградаційних процесах в матеріалах і елементах конструкцій фотоелектричних перетворювачів;

– погіршенні їхніх експлуатаційні характеристик;

– скорочення ресурсу;

– втрати електричної потужності;

– зменшення терміну активного існування космічних апаратів.

Основними складовими космічного середовища, що впливає на сонячні батареї в іоносфері й магнітосфері Землі, є потоки газу, плазми й електромагнітного випромінювання. Джерелом радіаційного впливу на СБ може бути сонячне космічне випромінювання, що виникає в результаті спалахів на сонці. Це явище супроводжується викидом великої кількості протонів.

Для подолання цих проблем доцільно проводити наноструктурування напівпровідників у двох напрямках:

– синтез пірамід (текстурування поверхні);

– утворення пор.

Рис. 5.16 демонструє текстуровану поверхню фосфіду.

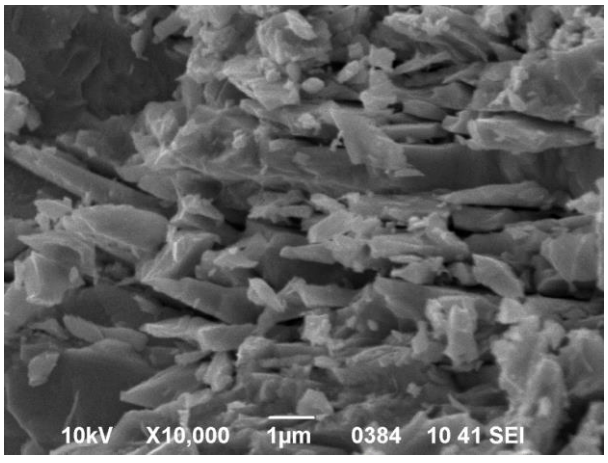


Рисунок 5.16 – SEM-зображення текстурованої поверхні фосфіду індію; умови травлення t = 15 хв, j = 150 mA/cm^2, $HBr:2H_2O$ = 1:1

З рисунку 5.16 видно, що на поверхні монокристалу утворюється щільна картина пірамідальних наростів. Нахил пірамід пов'язаний з анізотропією кристалу, а також напрямом струму анодування. Висота пірамід варіюється від 0,7 до 2 мкм.

Утворені структури з текстурованим шаром на поверхні можуть розглядатися в якості матеріалу для космічних сонячних елементів завдяки наявним специфічним властивостям. Зокрема, світло, яке попадає на текстуровану поверхню (рис. 5.17 а) падає 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. 5.17 б). Таким чином, нахил ребер пірамід забезпечує отримання досить низького коефіцієнта відбиття. Крім того, текстурування пластини напівпровідника зумовлює збільшення робочої площі пластини в десятки разів у порівнянні з монокристалічним аналогом.

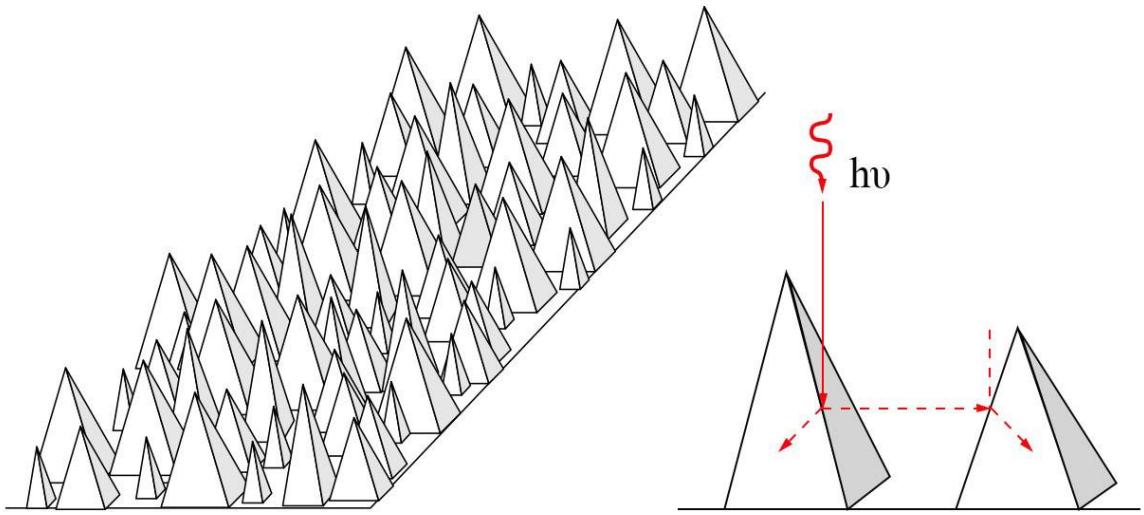


Рисунок 5.17 – Поверхня текстурованого ФЕП (а), оптичний шлях променю, що падає на неї (б)

Такий характер оптичного поглинання порівняно з поглинанням ФЕП з планарною поверхнею дозволяє досягнути певних переваг. Коефіцієнт

оптичного відбиття від поверхні ФЕП зменшується на 35% для плоскої поверхні та до 20% для текстурованої, що сприяє зростанню J_{sc}. Неперпендикулярне входження світлового променю у ФЕП дозволяє йому поглинатись ближче до області просторового заряду (ОПЗ). Це сприяє оптимальному застосуванню текстурованої поверхні для «синіх» ФЕП.

На рис. 5.18 представлено структуру ФЕП, в якій реалізовані описані вище особливості застосування текстурованих шарів фосфіду індію.

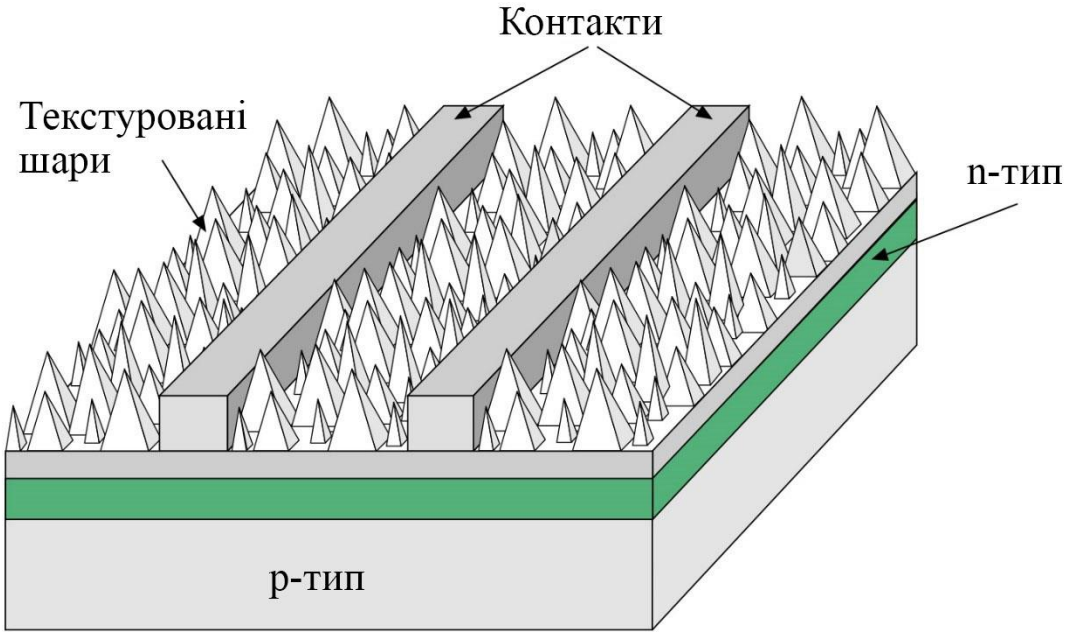


Рисунок 5.18 – Структура текстурованого ФЕП

Реалізація такої структури дозволить збільшити ефективність ФЕП до 21%. Подальше підвищення вихідних характеристик ФЕП можна досягти, у першу чергу, за рахунок збільшення напруги холостого ходу. Це стає можливим завдяки поліпшеній пасивації вільної від контактної гребінки частини фронтальної поверхні й зменшення активності поверхневих станів на межі поділу напівпровідник / метал контактної гребінки [332].

Пасивуючим покриттям для фронтальної поверхні служить шар оксиду, що утворився під час витримування текстурованих пластин на повітрі.

Набуті властивості напівпровідників з наноструктурованим шаром на поверхні виражаються у встановленні користі, що зумовлюється параметрами сформованих наноструктр. Фотолюмінесценція текстурованих структур демонструє зсув у видиму частину світла (рис. 5.19). За рахунок цього цільовий діапазон електромагнітного випромінювання розширюється на всю видиму область, включаючи її довгохвильову частину.

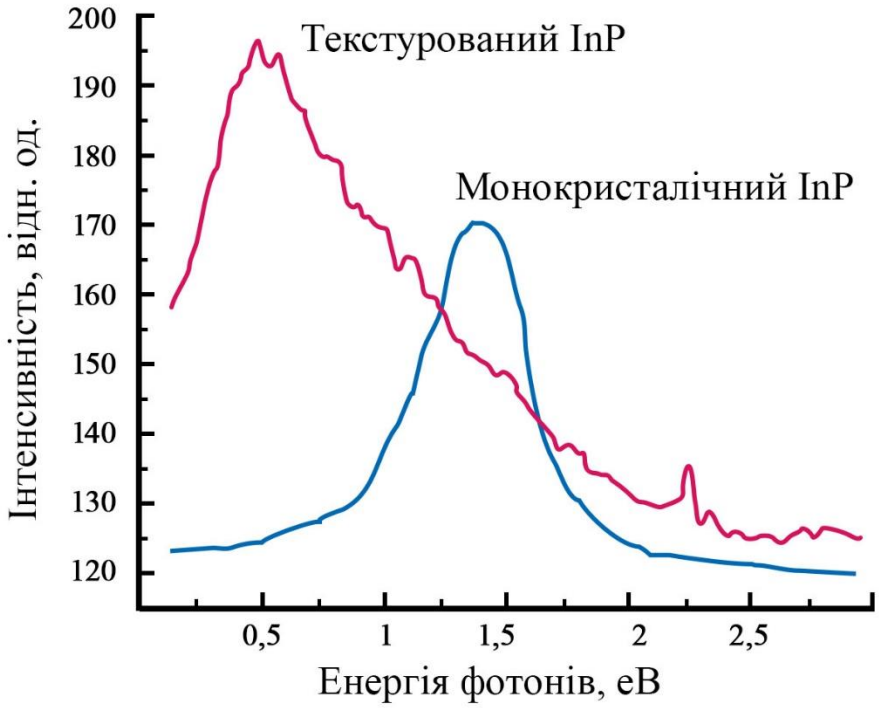


Рисунок 5.19 – ФЛ текстурованого (а) та монокристалічного (б) фосфіду індію

Високий ступінь шорсткості поверхні текстурованого шару передбачає можливість його застосування в якості просвітлюючого покриття, так як текстурована поверхня зменшує відбиття світла. Крім того, розсіювання можливе за рахунок шорсткості по відношенню до товщини текстурованого шару.

Ще більш перспективним вважається використання поруватих напівпровідників для ФЕП. Порувату поверхню напівпровідника у деякому наближенні можна вважати абсолютно чорним тілом, так як промені світла застряють у поруватому просторі (рис. 5.20).

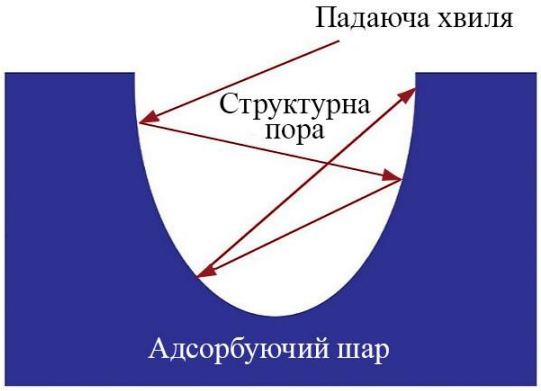


Рисунок 5.20 – Модель поглинання світла порою

Еталонні значення показників критерію якості наноструктурованої поверхні напівпровідника визначаються виходячи з функціонального призначення матеріалу. З оглядом на це, доречним є вибір розміру пор таким чином, щоб радіус пори був не менший за довжину хвилі видимого діапазону, тобто повинна виконуватися умова:

$$\frac{d_p}{2} \geq \lambda,\ \lambda \subseteq [380,\ 790],$$

де d_p – діаметр пори, нм;

λ – довжина світла видимого діапазону, нм.

З іншого боку, розширити діапазон поглинання світла можливим стає при застосуванні структур, у яких проявляються ефекти розмірного квантування, тобто зміна термодинамічних, кінетичних, оптичних та інших властивостей матеріалу, коли хоч би один з його геометричних розмірів співрозмірний з довжиною хвилі де Бройля електронів. Квантоворозмірний ефект пов’язано з кванттуванням енергії носіїв заряду, рух яких є обмеженим у одному, двох, або трьох напрямках. Довжина хвилі де Бройля визначається із співвідношення [331]:

$$\lambda_b = \frac{h}{p},$$

де p – імпульс фотону.

Так як ми обрали масивні пори, то вони 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:

$$h_p \subseteq [2,\ 15] \text{ нм.}$$

Визначення значень величини h_p у заданому діапазоні ускладняється через дуже малі значення. Тому розрахунок середнього перерізу міжпорового простору доцільно проводити опоседкованими методами, наприклад, визначенням щільності пор або поруватості. Чим щільніше пори притискаються одна до одної (більша поруватість), тим менше значення приймає переріз міжпорового простору. Тому поруватість повинна знаходитися в межах:

$$P \subseteq [75,\ 90]\%.$$

Значення P = 90% є критичним, тому що 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:

$$F_\phi \to 1.$$

Товщина поруватого шару (глибина пори l) повинна визначатися з наступних міркувань. Глибина пор повинна бути такою, щоб відстань від дону пори до p^+-шару (L) була приблизно рівною дифузійній довжині носіїв заряду:

$$L \sim L_Д .$$

Дифузійна довжина є фізичним параметром, який описується формулою [332]:

$$L_Д = \sqrt{Dt} ,$$

де D – коефіцієнт дифузії носія заряду в конкретному напівпровіднику, t – його час життя.

Дифузійна довжина складає приблизно 1 мкм, являється вимірюваною величиною. Тому оптимальна глибина пори буде визначатися товщиною n^- шару. При умові виконання цієї вимоги рекомбінаційні втрати можуть бути мінімізовані.

Еталонні значення поруватої структури напівпровідника для ФЕП представлено в табл. 5.15

Таблиця 5.15 – 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]

Структури з такими діапазонами значень показників критерію якості формуються на поверхні монокристалічних фосфіду індію та кремнію з орієнтацією поверхні (111) методом електрохімічного травлення у розчині плавикової кислоти. На поверхні арсеніду галію такі структури сформувати

набагато важче, однак можливим є формування пірамідальних кластерів та нанониток з нахилом ребер.

Формування поруватих шарів на поверхні напівпровідників призводить, у першу чергу, до збільшення ефективної площі у тисячі та десятки тисяч разів (в залежності від ступеня поруватості). Вочевидь, цей факт призводить до збільшення ККД (від 20% і вище) сонячних модулів за умови використання наноструктур (табл. 5.16).

Таблиця 5.16 – 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
	Квантове утримання зарядів в мікрокристалітах	Збільшення ширини забороненої зони	Застосування в якості широкосмугового світлочутливого шару
Розмір пор	Зсув піків ФЛ у видиму частину спектру	Цільовий діапазон електромагнітного випромінювання розширюється	Можливість поглинання світла широкого діапазону
	Вилов світла в порах	Мінімізація відбивної здатності	Можливість застосування в якості антивідбиваючого покриття
Поруватість + розмір пор	Висока шорсткість поверхні	Зменшення відбиття світла	Можливість застосування в якості просвітлюючого покриття
Окислення поверхневих шарів	Утворення пасивуючого шару	Хімічна та фізична інертність	Знижується чутливість сонячних батарей до забруднення поверхні

За рахунок зсуву піків ФЛ у видиму частину світла цільовий діапазон електромагнітного випромінювання розширюється на всю видиму область, включаючи її довгохвильову частину. Високий ступінь шорсткості поверхні

поруватого шару передбачає можливість його застосування в якості просвітлюючого покриття, так як текстурована поверхня зменшує відбиття світла. Крім того, розсіювання можливе за рахунок шорсткості по відношенню до товщини поруватого шару.

Можливості мінімізації відбивної здатності (за рахунок вилову світла в порах), збільшення ширини забороненої зони поруватого шару (через квантове утримання зарядів у мікрокристалітах) шляхом зміни поруватості дозволяють використовувати шари поруватого напівпровідника й як антивідбиваюче покриття, й як широкосмуговий світлочутливий шар.

За умови використання наноструктурованих напівпровідників, значно знижується чутливість сонячних батарей до забруднення поверхні [325]. Це відбувається завдяки тонкому пасивуючому шару, що утворюється під час травлення напівпровідника та подальшої обробки зразків аміаком.

Наведені вище переваги використання наноструктурованих напівпровідників над монокристалічними роблять їх безсуперечними кандидатами в якості основного матеріалу для ФЕП.

5.4.2 Удосконалення електрохімічних суперконденсаторів шляхом використання наноструктурованих напівпровідників

Суперконденсатори представляють інтерес для зберігання енергії у зв'язку з:

– високою питомою потужністю;

– відмінною оборотністю;

– великим циклічним життям в порівнянні з батареями.

Дослідження в цій галузі спрямовані на розвиток матеріалів електродів, морфології поруватої поверхні й оптимізації деяких параметрів.

Суперконденсатори по своїм основним параметрам займають проміжне місце між традиційними конденсаторами та акумуляторами (табл. 5.17) [333].

Таблиця 5.17 – Порівняльна характеристика параметрів конденсаторів, суперконденсаторів і акумуляторів

Параметр	Конденсатори	Суперконденсатори	Акумулятори
Час розряду/заряду	$(10^{-6} – 10^{-3})$ с	(1 – 30) с	(0,2 – 6) год
Питома енергія, Вт·ч/кг	<0,1	1 – 12	20 – 180
Питома потужність, Вт/кг	>10000	1000 – 4000	100 – 600
Віддача по енергії	100%	95%	(60 – 90)%
Цикли	нескінчений	$> 5 \cdot 10^5$	500 – 1500

У пласкому конденсаторі заряд концентрується на обернених одна до одної поверхнях електродів, а енергія електричного поля сконцентрована в об’ємі міжелектродного проміжку. У суперконденсатора з двома однаковими електродами, розділеними рідким електролітом, при заряді на гетеропереходах електроліт/електрод формуються подвійні електричні шари (ПЕШ), тобто шари просторово розділених зарядів різного знаку [335]. На одному електроді ПЕШ формуються надлишкові електрони та притягнуті до електроду катіони електроліту, а на іншому – позитивно заряджена поверхня електрода й притягнуті до цієї поверхні аніони. Обидва ПЕШ з’єднані послідовно через електроліт, який розділений сепаратором, та концентрують заряд, напругу й енергію.

При контакті поруватого електрода з електролітом заряди з однієї фази будуть переходити в іншу до тих пір, поки електрохімічні потенціали електронів у електроді (рівень Ферми) та в електроліті (рівень окислювально-відновного потенціалу) не будуть рівними [336]. У поруватому електроді в цьому випадку виникне велика область просторового заряду.

Стрибок Гальвані-потенціалу на межі фаз розподіляється між областями просторового заряду в електроді та розчині й розділяє їх щільною частиною подвійного шару (областю Гельмгольца), товщина якої дорівнює радіусу іонів. Частка кожної з цих трьох областей у загальному стрибку потенціалу

пропорційна її товщині [337]. Падіння потенціалу на кордоні в цьому випадку зосереджено практично цілком у області просторового заряду.

Симетричний суперконденсатор складається з поруватих електродів, між якими розташовано сепаратор, що є проникним для іонів рідкого електроліту. При подачі різності потенціалів на електродах формуються подвійні електричні шари. ПЕШ утворюється надлишковими носіями протилежної полярності.

Ємність суперконденсатора можна описати класичною формулою для плаского конденсатора [338]:

$$C \sim \frac{\varepsilon S}{d},$$

ε – діелектрична проникність ізолюючого шару (електроліту); S – площа електроду; d – відстань між електродами.

Ємності ПЕШ електродів C_1 та C_2 з'єднані послідовно через електроліт, тому загальну ємність можна визначити за формулою [335]:

$$C = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2}$$

У випадку симетричного суперконденсатора:

$$C_1 = C_2.$$

Тому:

$$C = \frac{C_1}{2}.$$

Тобто збільшення питомої площі електродів приводить до збільшення питомої ємності. Тому покращення характеристик суперконденсаторів можливе шляхом підбору матеріалів електроліту. Критерії, що визначають

придатність матеріалу в якості підкладки матеріалу повинні грунтуватися на таких вимогах:

– велика питома внутрішня поверхня;

– матеріал повинен мати високу ступінь поруватості;

– висока електропровідність;

– інертність по відношенню до розчину електроліту.

– пори повинні бути такого розміру, щоб іони електроліту легко могли проникати вглиб матеріалу;

– пори повинні бути відкритими, щоб електроліт міг легко надходити до дону пори.

З оглядом на це значення показників критерію якості поруватого матеріалу для суперконденсаторів можна визначити у діапазонах (табл. 5.18)

Таблиця 5.18 – 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 агресивного електроліту. Більшість електролітів на основі кислот та лугів володіють селективністю по відношенню до напівпровідників. Цей фактор ускладнює використання поруватих напівпровідників у якості електродів суперконденсаторів. Подолання цього бар'єру стає можливим за умови нанесення тонкого графітового шару на порувату поверхню напівпровідника.

Графітовий шар доцільно наносити на поруватий простір напівпровідника шляхом відпалу у потоці мілкодисперсного графітового порошку при температурі 350 ^{0}C. Час відпалу потрібно обирати у діапазоні

(5 – 25) хв.

При нанесенні на поруваті зразки графітового шару методом відпалу на поверхні напівпровідника формується тонка плівка графіту.

Метод відпалу володіє рядом переваг, серед яких [339, 340]:

– завдяки використанню мілкодисперсного порошку графіту не відбувається заростання пор підкладки;

– метод дає можливість використовувати в якості підкладки будь-який матеріал, у тому числі й поруваті шари;

– у цього методу не має небажаних продуктів реакції, що можуть осідати на поверхні отримуваних структур;

– метод дозволяє отримувати багатокомпонентні тонкі композитні шари;

– управління здійснюється за рахунок зміни складу речовини, що напилюється й підбору оптимальних режимів напилення;

– отримувані шари володіють високою ступеню поруватості, що забезпечує доступ реагентів до ефективної поверхні електродів;

– висока рівномірність складу, структури, товщини та інших властивостей шарів по площі;

– за рахунок високого коефіцієнту використання матеріалу, високій продуктивності, легкої керованості очікується низька собівартість продукту.

Однак при цьому слід враховувати таку особливість – пори не повинні бути надто дрібними, інакше існує імовірність заростання поверхні поруватого шару суцільною плівкою (рис. 5.21). Найоптимальнішим варіантом є використання мезо- та макропоруватих шарів з розміром пор від 50 до 200 нм. У цьому випадку графітовий шар вкриває як виступи нанокристалітів, так і мезопорувату структуру.

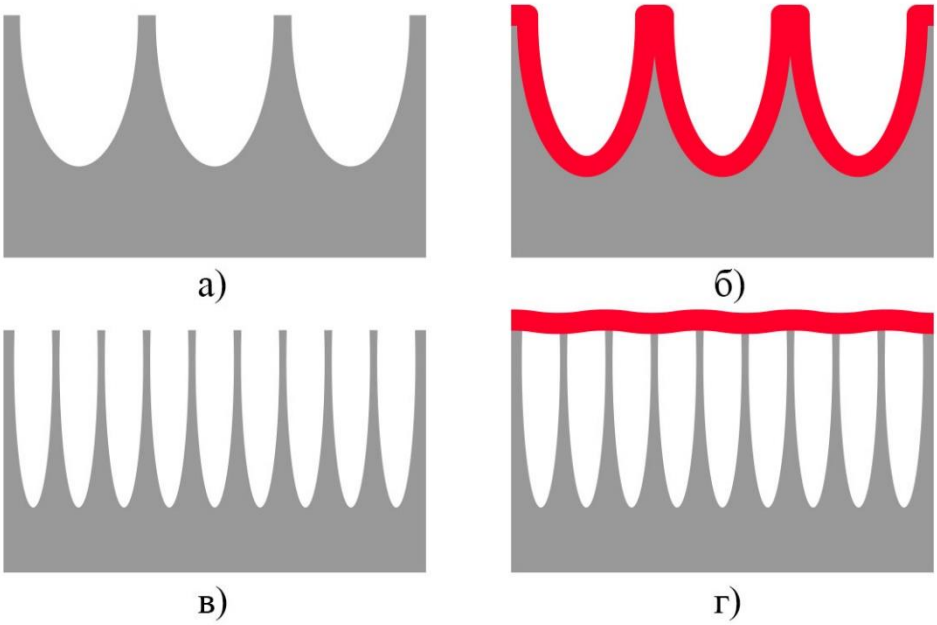


Рисунок 5.21 – Схематичне зображення формування графітової плівки на поруватому шарі напівпровідника: а) макропорувата структура; б) мікропорувата структура

На рис. 5.22 представлено SEM-мікрофотографію поверхні *por-InP* з плівкою графіту. Можна бачити, що мікрорельєф поверхні зберігає порувату структуру. Шари графіту заповнюють пори й утворюють суцільну плівку.

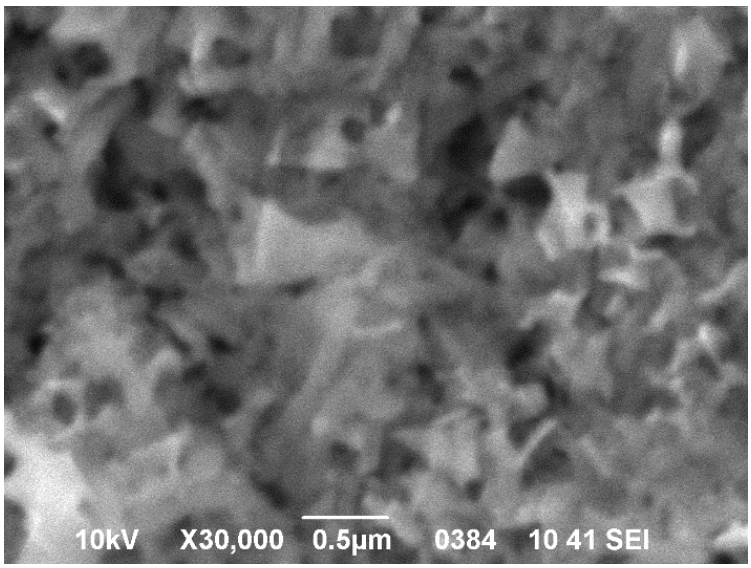


Рисунок 5.22 – Порувата поверхня фосфіду індію, вкрита плівкою графіту

Товщина плівки корелює з часом відпалу. При коротких термінах процесу (10 хв) плівка має несуцільний характер, порувата поверхня вкрита острівками графіту.

Відомо, що фосфід індію володіє селективністю по відношенню до розчинів кислот і лугів. Для дослідження хімічної стійкості отриманого матеріалу проводили витримку його у розчинах плавикової та соляної кислот протягом 2х годин. У результаті експерименту було встановлено, що шари поруватого фосфіду індію, які проходили відпал протягом 5, 10 та 15 хвилин, селективно протравлювалися кислотами – на поверхні формувалися додаткові пори, ямки травлення тощо. Структури, що створювалися відпалом протягом 20 та 25 хвилин не показали такого результату, за винятком поодиноких місць розтравлювання. Це свідчить про те, що графіт утворює на поверхні *por-InP* суцільну плівку, яка є хімічно неактивною до розчинів кислот. Наявність розтравлених ділянок свідчить про недосконаліть технологічного процесу та потребує подальшого дослідження й оптимізації умов формування плівки.

Щоб краще зрозуміти ці спостереження, 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 з нержавіючої сталі. Опір є відносною мірою електропровідності через шар *por-InP* в обох випадках, оскільки легований фосфід індію є високопровідним матеріалом. Отримані вольт-амперні криві (рис. 5.23) показують, що *por-InP*, покритий графітом, має опір менший, ніж чистий *por-InP*, що пояснюється наявністю поверхневих пасток в чистому поруватому фосфіді індію. Цей факт дозволяє розглядати отриману графітову порувату структуру на основі фосфіду індію в якості електрода суперконденсатора. До речі, аналогічні результати було отримано авторами роботи [340]. У роботі розглядалася структура на основі поруватого кремнію, вкритого шаром графену. Автори змоделювали еквівалентну схему електрохімічного суперконденсатора на основі отриманої структури, ця схема показала покращення характеристик електрохімічного опору на 50%.

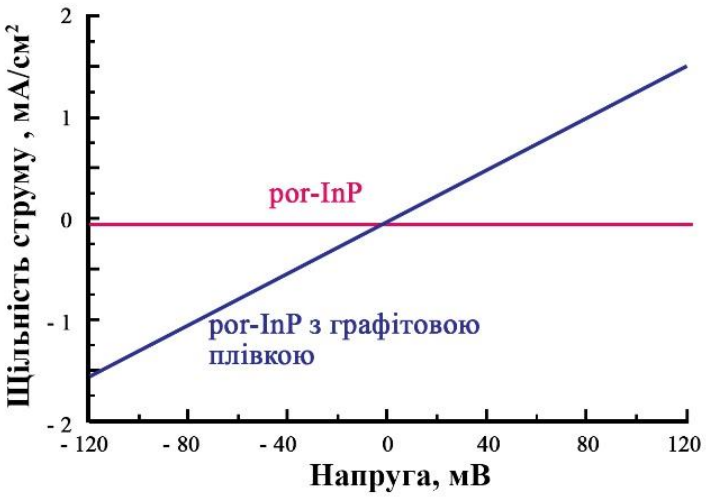


Рисунок 5.23 – Вольт-амперна характеристика зразків *por-InP* з шаром графіту та без нього, що підтверджують різке зниження опору зразка через наявність графіту

Таким чином, можна стверджувати, що графіт у розглянутому випадку представляє собою пасивуючий шар для поверхі поруватого фосфіду індію. Існують інші пасивуючі покриття для напівпровідників групи *A3B5*. Насамперед, до них відносяться халькогеніди.

5.5 Висновки до п’ятого розділу

1. Розроблено узагальнений критерій якості наноструктур, синтезованих на поверхні напівпровідників. Показано, що контроль якості наноструктур необхідно проводити за частковими критеріями, що включають морфологічні, хімічні та технологічні показники якості. При оцінці цих показників необхідно враховувати екологічні, економічні та функціональні критерії якості наноструктур під час усього життєвого циклу наноматеріалу.

2. Представлено узагальнену схему технологічного процесу виготовлення сонячних елементів на основі наноструктурованих напівпровідників. Схема представляє собою трьохступеневу технологію, що

містить отримання наноструктур, виготовлення фотоелектричних перетворювачів та безпосереднє виробництво сонячних елементів.

3. Показано, що використання наноструктур для сонячних елементів здатно підвищити їх ККД (від 20 % і вище) за рахунок збільшення ефективної площі приймаючої поверхні. Пасивуючий шар, що утворюється під час травлення напівпровідника забезпечує стабілізацію властивостей та зменшує чутливість до забруднення поверхні.

4. Проведено оцінку відповідності синтезованих поруватих шарів функціональному призначенню для застосувань у якості матеріалу ФЕП. Для цього розроблено морфологічний критерій якості поруватих шарів на поверхні напівпровідників. Показано, що цей показник має містити оцінку кількості, розміру, форми пор та товщини поруватого шару. Такий підхід дозволяє вибрати з партії зразків ті, які задовольняють встановленому рівню якості. У якості прикладу встановлено еталонні показники якості мезопоруватого фосфіду індію й проведено оцінку відповідності синтезованих шарів еталонним значенням.

5. На прикладі фосфіду індію показано, що текстуровані наноструктури на монокристалічній підкладці напіпровідника доцільно розглядати у якості матеріалу, придатного до використання у космічних ФЕП. Текстурування поверхні 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.

6. Розглянуто шляхи вдосконалення структурного контролю поруватих матеріалів для використання їх у якості шаблонів, життєздатних для зберігання електрохімічної енергії. У якості пасивуючого покриття було застосовано плівку графіту, яку наносили методом відпалу при температурі 350 ^{0}C. Встановлено, що для заповнення пор графітовим шаром необхідно

застосовувати в якості підкладки 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. Такі структури можуть служити електродами для електрохімічних суперконденсаторів та значно підвищувати їх ефективність.

Основні наукові результати, які знайшли відображення в даному розділі, опубліковані автором у працях [313 – 315], [317], [319], [320], [333], [334].

РОЗДІЛ 6
РОЗРОБКА НОРМАТИВНИХ ДОКУМЕНТІВ З ОЦІНЮВАННЯ ЯКОСТІ НАНОСТРУКТУР

6.1 Методика визначення якісних показників наноструктур, синтезованих на поверхні напівпровідників

Метою контролю якості наноструктур, синтезованих на поверхні напівпровідників є експериментальне визначення фактичних (досягнутих) характеристик властивостей, на основі яких можна зробити висновок про придатність синтезованої наноструктури для використання за його функціональним призначенням.

Для визначення та оцінки якісних показників наноструктур використовуються різні методи. Вимірювальний метод базується на отримуванні інформації про властивості та характеристики наноструктур з використанням технічного обладнання засобів вимірювань (сканувальна мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз, фотолюмінесценція тощо).

Розрахунковий метод базується на використанні теоретичних і емпіричних залежностей статистичних даних, які накопичуються під час вимірювань параметрів і властивостей.

Оцінка якості наноструктур включає вибір номенклатури показників, їхню оцінку й зіставлення значень показників, отриманих у результаті порівняння із еталонними значеннями або еталонними діапазонами значень.

Оцінювання якості синтезованих наноструктур можна проводити як під час синтезу, так і після – при прийнятті партії. Оцінювання під час синтезу проводять з метою управління забезпечення необхідної якості, при прийнятті партії – проводять тоді, коли всі кроки по управлінню забезпечення необхідного рівня якості виконано. Необхідно визначитися – перевіряти якість усіх зразків партії, чи проводити вибірковий контроль. Всю партію доцільно перевіряти, коли кількість виробів у партії невелика – оптимально 10 зразків /

виробів. Коли партія складається з великої кількості виробів, проводять вибірковий контроль. Згідно з ISO/TR 8550-1:2007 [341], коли прийняття роблять партіями, між постачальником і споживачем потрібно встановити домовленності щодо:

– критерію відповідності;

– критерію прийнятності партії;

– критерію неприйнятності партії;

– системи, схеми або плану приймального вибіркового контролю, що буде застосовано.

У цьому ж стандарті [341] визначено поняття приймального вибіркового плану – це набір правил, за допомогою яких партію перевіряють і визначають її придатність. План обумовлює кількість зразків / виробів / предметів у вибірці, які вибирають з партії для перевірки випадково з урахуванням технічних характеристик виробу.

Межа прийняття якості (МПЯ) встановлює рівень якості, який вимагаються у виробництві. Часто достатньо виробляти партії достатньої якості, кращої ніж МПЯ. Тобто якість повинна бути реально досяжною, однак прийнятною з точки зору споживача. Зазвичай це компроміс між еталонною якістю (максимально досяжною) та прийнятним рівнем якості, реально досяжним.

При оцінці якості наноструктур, як правило, маємо справу з невеликою вибіркою, зважаючі на складність технологій синтезу, високу технологічність методів оцінювання й вартість матеріалів (напівпровідників). Крім того, зазвичай контроль якості зводиться не до перевірки кількостіі дефектних зразків, а до встановлення умов синтезу, при яких синтезовані наноструктури набувають характеристик, значення яких відповідає встановленим вимогам.

У [Розділ 5] нами було показано. що узагальнений критерій якості наноструктур містить хімічні та морфологічні критерії. За необхідності, ці критерії можна розширити, додавши фізичні, біологічні, механічні тощо. Визначення узагальненого критерію якості знайшло своє відображення в

розробці стандарту підприємства «Поруваті наноструктури на основі напівпровідників: методика визначення показників якості» (Додаток Б). Пропоований стандарт розповсюджується на поруваті наноструктури, синтезовані на поверхні напівпровідників і встановлює метод визначення показників якості поруватих шарів на поверхні напівпровідників.

У стандарті зазначається, що відбір та підготовку лабораторних зразків до випробування проводять відповідно до нормативної документації на даний вид продукції. Відібрані зразки аналізують за допомогою пропонованої в цьому стандарті методики. Контрольовані характеристики порівнюють з еталонними значеннями. На основі проведеного порівняння робиться висновок щодо відповідності зразків заданому рівню якості.

Для дослідження морфологічних характеристик поруватих шарів, синтезованих на поверхні напівпровідників рекомендовано використовувати растрову електронну мікроскопію (наприклад, JEOL-6490). Для дослідження хімічних характеристик поруватих шарів, синтезованих на поверхні напівпровідників використовують рентгенівську спектроскопію EDAX та INCA. Аналіз основних морфологічних та хімічних характеристик проводять за допомогою комп'ютерних програм ImageJ та Origin. Допускається застосування іншого обладнання та програмного забезпечення з технічними та метрологічними характеристиками не гірше зазначених.

Узагальнений критерій якості можемо представити як функцію часткових критеріїв:

$$K_я = f\,(K_1;\ K_2,\ \ldots,\ K_j) \qquad (6.1)$$

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

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 приладу, для якого синтезується наноструктура. Для цього слід відразу визначитися: який саме показник необхідно покращувати й для чого.

Далі необхідно встановити 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 можна проводити за допомогою адитивних, мультиплікативних, агрегованих функцій. При використанні мультиплікативної згортки не потрібно проводити нормування часткових критеріїв, що є перевагою такої згортки:

$$K_я = K_1 \cdot K_2, \cdot \ldots \cdot K_j. \tag{6.2}$$

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 перевищувало одиниці:

$$\begin{cases} K_1 \subseteq [0,\ 1] \\ K_2 \subseteq [0,\ 1] \\ \ldots \\ K_j \subseteq [0,\ 1] \end{cases}. \tag{6.3}$$

Тоді значення узагальненого критерію теж не перевищить 1:

$$K_я \subseteq [0,\ 1]. \tag{6.4}$$

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

$$\begin{cases} K_1 \to \max \\ K_2 \to \max \\ \dots \\ K_j \to \max \end{cases} \Rightarrow K_я \to \max . \qquad (6.5)$$

Для визначення часткових критеріїв якості доцільно застосовувати адитивну згортку:

$$\begin{cases} K_1 = a_1 k_{11} + a_2 k_{12} + \dots + a_m k_{1m} \\ K_2 = b_1 k_{21} + b_2 k_{22} + \dots + b_l k_{2l} \\ \dots \\ K_j = z_1 k_{j1} + z_2 k_{j2} + \dots + z_p k_{jp} \end{cases}, \qquad (6.6)$$

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, a_m – вагові коефіцієнти показників якості часткового критерію K_1;

b_1, b_2, b_l – вагові коефіцієнти показників якості часткового критерію K_2;

z_1, z_2, z_p – вагові коефіцієнти показників якості часткового критерію K_j.

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

$$\begin{cases} a_1 + a_2 + \dots + a_m = 1 \\ b_1 + b_2 + \dots + b_l = 1 \\ \dots \\ z_1 + z_2 + \dots + z_p = 1 \end{cases}. \qquad (6.7)$$

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

$$k_i = \begin{cases} \dfrac{\varphi}{\varphi_{st}}, якщо\ \varphi \prec \varphi_{st} \\ \dfrac{\varphi_{st}}{\varphi}, якщо\ \varphi \succ \varphi_{st} \end{cases}, \qquad (6.8)$$

де φ – значення параметра, що оцінюється;

φ_{st} – еталонне значення параметра, що оцінюється.

Якщо еталонні значення задані якісно, то розрахунок проводиться таким чином:

$$k_i = \begin{cases} 1,\ якщо\ \phi \text{ повністю задовільняє вимоги;} \\ 0.5, якщо\ \phi \text{ частково задовільняє вимоги,} \\ \text{або неможливо визначити,} \\ \text{або не має достовірних даних;} \\ 0, якщо\ \phi \text{ не задовільняє вимоги} \end{cases}, \qquad (6.9)$$

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

Якщо еталонні значення задані у діапазоні даних, то показник якості визначаємо:

$$k_i = \begin{cases} 1, якщо\ \psi \subset (\psi_{\min}; \psi_{\max}); \\ \dfrac{|\psi - \psi_{\min}|}{|\psi - \psi_{\max}|}, якщо\ \psi \prec \psi_{\min};, \\ \dfrac{|\psi - \psi_{\max}|}{|\psi - \psi_{\min}|}, якщо\ \psi \succ \psi_{\max} \end{cases} \qquad (6.10)$$

де ψ – значення параметру, що оцінюється;

ψ_{max} – значення, що відповідає верхній межі еталонного діапазону;

ψ_{min} – значення, що відповідає нижній межі еталонного діапазону.

Далі значення часткових критеріїв заносяться в таблиці й обраховується значення узагальненого критерію якості. Відповідність встановленим вимогам якості зразків визначається згідно з обраною шкалою. Для цього можна наступні шкали:

– лінійну;

– експоненціальну;

– Харрінгтона;

– Фібоначчі тощо.

Запропонована методика визначення якості синтезованих наноструктур має суттєву перевагу – визначення окремо кожного часткового критерію дозволяє простежити в якому з критеріїв ми маємо максимальний результат (що характеризує максимальну якість), а в якому – мінімальне значення (характеризує невідповідність встановленим вимогам якості). Таким чином можна виявляти умови та чинники, які спричиняють появу неякісних зразків під час синтезу.

6.2 Розробка стандартного зразка наноструктури, синтезованої на поверхні напівпровідника

Згідно з [342] стандартний зразок (СЗ) складу або властивостей речовини (матеріалу) – це засіб вимірювань у вигляді певної кількості речовини або матеріалу, призначений для відтворення й зберігання розмірів величин, що характеризують склад або властивості цієї речовини (матеріалу), значення яких встановлені в результаті метрологічної атестації, що використовується для передачі розміру одиниці при перевірці, калібруванні, градуюванні засобів вимірювань, атестації методик виконання вимірювань і затверджений в якості стандартного зразка в установленому порядку.

В Україні вимоги щодо розроблення, випуску та застосування стандартних зразків регламентує низка документів (табл. 6.1).

Таблиця 6.1 – Нормативно-технічна документація, яка регламентує вимоги щодо розроблення, випуску та застосування стандартних зразків

Нормативний документ	Назва
Закон України №1314-VII від 05.06.2014 р.	Про метрологію та метрологічну діяльність
Закон України № 1315-VII від 05.06.2014 р.	Про стандартизацію (Із змінами, внесеними згідно із Законом № 124-VIII від 15.01.2015, ВВР, 2015, № 14, ст.96)
ГОСТ 8.315-97 ГСИ	Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения
ДСТУ ГОСТ 8.531-2003	Метрологія. Стандартні зразки складу монолітних та дисперсних матеріалів. Способи оцінювання однорідності
МИ 1952-88	«Стабильность стандартных образцов состава веществ и материалов. Методика оценки»
ДСТУ ГОСТ 8.532-2003	Метрологія. Стандартні зразки складу речовин і матеріалів. Міжлабораторна атестація. Зміст і порядок проведення робіт
РМГ 53-2002 ГСИ	Стандартные образцы. Оценивание метрологических характеристик с использованием эталонов и образцовых средств измерений
ДСТУ-Н ISO/IEC Guide 35:2006	Атестація стандартних зразків. Загальні та статистичні принципи
ДСТУ-Н ISO/IEC Guide 34:2006	Загальні вимоги до компетентності виробників стандартних зразків
ДСТУ-Н ISO Guide 31:2008	Метрологія. Стандартні зразки. Зміст сертифікатів і етикеток
ISO Guide 30:1992	Terms and definitions used in connection with reference materials (Терміни та визначення, що їх використовують стосовно стандартних зразків)

Продовження таблиці 6.1

Нормативний документ	Назва
ISO Guide 32:1997	Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials (Калібрування в аналітичній хімії та застосування стандартних зразків)
ISO Guide 33:2000	Uses of certified reference materials (Застосування стандартних зразків)
ДСТУ OIML D 18:2008	Метрологія. Державні стандартні зразки у сфері метрологічного контролю і нагляду, що їх здійснюють національні служби законодавчої метрології. Основні положення
ILAC-G9:2005	Guidelines for the Selection and Use of Reference Materials (Настанова щодо вибору та застосування стандартних зразків)
РМГ 56-2002 ГСИ	Комплекты стандартных образцов состава веществ и материалов. Методика взаимного сличения
ДСТУ-Н ПМГ 26:2007	Реєстр міждержавних стандартних зразків складу та властивостей речовин й матеріалів. Основні положення
ISO GUIDE 99: 2007	International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM) (Міжнародний словник з метрології — Основні і загальні поняття та пов'язані з ними терміни.
ДСТУ 3651.0-97	Метрологія. Одиниці фізичних величин. Основні одиниці фізичних величин міжнародної системи одиниць. Основні положення, назви та позначення
ДСТУ 3651.1-97	Метрологія. Одиниці фізичних величин. Похідні одиниці фізичних величин міжнародної системи одиниць. Основні положення, назви та позначення
ДСТУ OIML D 2:2007	Метрологія. Узаконені одиниці фізичних величин (OIML D2:1999, IDT)
ДСТУ-Н РМГ 72:2008	Метрологія. Оцінення вимірювальних можливостей національних метрологічних служб на основі метрологічних характеристик стандартних зразків складу та властивостей речовин і матеріалів
ДСТУ ГОСТ ISO 5725-1:2005	Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювань. Частина 1. Основні положення та визначення

Продовження таблиці 6.1

Нормативний документ	Назва
ДСТУ ГОСТ ISO 5725-2:2005	Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювань. Частина 2. Основний метод визначення повторюваності і відтворюваності стандартного методу вимірювання
ДСТУ ГОСТ ISO 5725-3:2005	Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювань. Частина 3. Проміжні показники прецизійності стандартного методу вимірювання
ДСТУ ГОСТ ISO 5725-4:2005	Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювань. Частина 4. Основні методи визначення правильності стандартного методу вимірювання
ДСТУ ГОСТ ISO 5725-5:2005	Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювань. Частина 5. Альтернативні методи визначення прецизійності стандартного методу вимірювання
ДСТУ ГОСТ ISO 5725-6:2005	Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювань. Частина 6. Використання значень точності на практиці
ДСТУ-Н РМГ 43:2006	Метрологія. Застосування «Руководства по выражению неопределенности измерений»
ДСТУ-Н РМГ 61:2006	Метрологія. Показники точності, правильності, прицезійності методик кількісного хімічного аналізу. Методи оцінення
ГОСТ 8.315-97	Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

З численних властивостей, властивих конкретній речовині (матеріалу): теплових, механічних, хімічних та інших, СЗ призначений для відтворення розмірів лише тих із них, які підлягають кількісній оцінці шляхом вимірювань при контролі, випробуваннях або в інших цілях, обумовлених практичним використанням цієї речовини (матеріалу) [342].

Переважна більшість СЗ є єдиною еталонною ланкою у відповідних видах (і підвидах) вимірювань. Закон України «Про метрологію та

метрологічну діяльність» [343] визначає еталон як реалізацію визначення даної величини із встановленим значенням величини та пов’язаною з ним невизначеністю вимірювання, що використовується як основа для порівняння.

СЗ призначені для застосування в системі забезпечення єдності вимірювань для [342]:

– повірки, калібрування, градуювання засобів вимірювальної техніки, а також контролю метрологічних характеристик при проведенні їх випробувань, у тому числі з метою затвердження типу;

– метрологічної атестації методик виконання вимірювань (МВВ);

– контролю похибок МВВ у процесі їх застосування відповідно до встановлених у них алгоритмів, а також для метрологічного контролю інших видів.

Створення СЗ наноструктур повинно включати низку етапів [342, 344]:

– розробка технічного завдання на СЗ, що включає в себе проект програми й методики контролю;

– проведення експериментальних робіт з виготовлення СЗ;

– встановлення метрологічних характеристик СЗ відповідно до програми й методики контролю;

– розробка технічної та нормативної документації на СЗ, оформлення звіту про розробку СЗ;

– перевірка технічної документації на тип СЗ і метрологічна експертиза (МЕ) документації на СЗ;

– затвердження СО, його реєстрація.

Технічне завдання на розробку СЗ складає та затверджує організація-розробник з урахуванням вимог ГОСТ 15.001 [345]. До складу розроблюваних технічних документів на тип СЗ входять проекти опису типу стандартного зразка та паспорт.

Стандартні зразки наноструктур, синтезованих на поверхні напівпровідників можуть бути:

– стандартними зразками хімічного складу матеріалу;

– стандартними зразками властивостей матеріалу (наприклад, за морфологічними характеристиками).

При розробці стандартного зразка хімічного складу наноматеріалу визначається його призначення згідно із сферою застосування. СЗ складу наноматеріалу може застосовувати для:

– веріфікації 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 їх випробувань, в тому числі з метою затвердження типу СЗ;

– верифікації методик (методів) вимірювань;

– контролю точності результатів вимірювань, отриманих за методиками (методам) у процесі застосування відповідно до встановлених у них алгоритмами;

– визначення метрологічних характеристик інших стандартних зразків складу аналогічних матеріалів.

Стандартні зразки наноматеріалу застосовуються, насамперед, для контролю технологічних процесів синтезу наноматеріалів із заданими властивостями та визначеним складом хімічних елементів.

Вимоги до стандартного зразка наноматеріалу встановлюються на основі технічного завдання, програми випробувань та протоколів лабораторних досліджень хімічного складу наноматеріалу.

У випадку, коли стандартний зразок розробляється для наноструктури, сформованої на поверхні однокомпонентного напівпровідника (*Si, Ge*), досліджується вміст сторонніх домішок та наявність оксидних плівок, вкраплень на поверхні тощо. Для бінарних напівпровідників та складних сполук необхідно також визначати співвідношення базових елементів. У цьому випадку контролю піддаються масові частки елементів у відсотках. Також встановлюється інтервал допустимих значень. Термін придатності

стандартних зразків складу наноматеріалу не повинен перевищувати два роки. Це обумовлено швидкою деградацією наноструктур при їхньому використанні та зберіганні на повітрі.

Стандартний зразок складу наноматеріалу є пластиною. Розмір СЗ повинен бути таким, щоб він дозволяв проводити вимірювання основних метрологічних характеристик.

При розробці стандартного зразка властивостей наноматеріалу визначається, яка саме властивість / характеристика піддається контролю. Якщо стандартний зразок визначає морфологічні характеристики наноструктури, то допускається використання замість самого зразка мікрофотографії СЗ, що зроблена за допомогою растрової чи атомно-силової мікроскопії. Морфологічні властивості / характеристики, які піддаються метрологічному контролю можуть бути:

– висота наноструктури / товщина поруватого шару;

– розміри нанооб'єктів / діаметр пор;

– щільність нанооб'єктів / поруватість;

– форма нанооб'єктів / фактор форми тощо.

З оглядом на наведені вище рекомендації й положення нами було створенно стандартний зразок підприємства «Стандартні зразки складу поруватого фосфіду галію», який використовується у виробничому процесі ТД «ТОВ Спецпромпостач». Опис типу стандартного зразка складу поруватого фосфіду галію наведено в додатку В та додатку Г відповідно.

Паспорт СЗ повинен містить таку інформацію [Додаок В]:

– загальні відомості про зразок, його найменування та призначення;

– метрологічні характеристики, що піддаються контролю;

– термін придатності екземпляру СЗ;

– періодичність актуалізації технічної документації на тип стандартного зразка;

– опис стандартного зразка;

– методики та методи вимірювань, які були використані при встановленні метрологічних характеристик СЗ;

– інструкція по застосуванню;

– умови зберігання та транспортування;

– вимоги безпеки;

– комплект поставки;

– додаткові відомості.

Опис типу стандартного зразка містить такі елементи [Додаок Г]:

– призначення СЗ;

– опис промисловості та виробництва, де застосовується стандартний зразок;

– документи, які встановлюють вимоги до СЗ;

– безпосередньо опис зразка;

– нормовані метрологічні характеристики;

– термін придатності екземпляра СЗ;

– періодичність актуалізації технічної документації на тип стандартного зразка;

– відомості про розробника та виробника.

Також паспорт стандартного зразка може бути доповнений інструкцією по застосуванню, у якій зазначено:

– загальні вказівки;

– умови застосування та зберігання;

– порядок застосування;

– документи, що визначають застосування.

Стандартний зразок хімічного складу поруватого фосфіду галію призначений для проведення 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 є пластиною фосфіду галію з поруватим шаром на поверхні. Розмір пластин 10х20х1 мм. СЗ розфасовані в контейнери для зберігання напівпровідникових пластин. СЗ оснащений паспортом стандартного зразка. Форма випуску СЗ – одиничне виробництво. Дослідження з розробки стандартного зразка проводилося із використанням методу EDAX – аналітичного методу елементного аналізу твердої речовини, що базується на аналізі енергії емісії його рентгенівського спектру.

Для визначення концентрації елементів на поверхні зразка застосовували програмне забезпечення INCA Energy компанії Oxford Instruments, яке є платформою електронно-зондового мікроаналізу для растрових і електронних мікроскопів. Вона містить такі елементи:

– персональний комп'ютер з ПЗ INCA Energy;

– модулі «x-stream» і «mics»;

– X-stream – мікроаналітичний процесор отримання й аналізу спектру;

– Mics- система захоплення зображення;

– енегодісперсіонний детектор X-MAX.

СЗ складу поруватого фосфіду галію поставляється споживачеві з технічними характеристиками, в упаковці та комплектації відповідно до Паспорту СЗ. Стандартний зразок слід транспортувати й зберігати в умовах, що виключають вплив вологи та хімічно активних речовин. Необхідно враховувати, що робоча поверхня зразка містить крихкий поруватий шар. Тому СЗ стандартний зразок повинен зберігатися в пакувальній тарі при температурі (20±5) °С і відносній вологості повітря не більше 80% у відсутності контакту з агресивними середовищами. Зберігання розкритої упаковки стандартного зразка допускається при температурі (20±5) °С і

відносній вологості повітря не більше 80% у відсутності контакту з агресивними середовищами за умови дотримання інструкції по застосуванню. Транспортування стандартного зразка допускається тільки в упакованому вигляді будь-яким видом транспорту при температурі від -10 до +30 ^{o}C.

Стандартний зразок хімічного складу поруватого фосфіду галію було створено методом електрохімічного травлення в розчині плавикової кислоти протягом 20 хв при щільності струму 100 мА/см^2. Докладно умови та етапи експерименту, а також проведення аналізу представлено у протоколі лабораторних досліджень, які були виконані у Бердянському державному педагогічному університеті згідно з планом НДР №0116U006961 за темою «Наноструктуровані напівпровідники для енергоефективних екологічно безпечних технологій, що підвищують рівень енергозбереження та екологічної безпеки урбосістеми» [Додаток Д].

Дослідження з розробки стандартного зразка проводилося із використанням методу EDAX – аналітичного методу елементного аналізу твердої речовини, що базується на аналізі енергії емісії його рентгенівського спектру.

Для визначення концентрації елементів на поверхні зразка застосовували програмне забезпечення INCA Energy компанії Oxford Instruments, яке являє собою платформу електронно-зондового мікроаналізу для растрових і електронних мікроскопів.

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. У нашому випадку було обрано концентрацію фосфору. Було проведено опрацювання результатів вимірювань відповідності зразка по збіжності, відтворюваності й однорідності критерію якості.

6.3 Визначення й аналіз складових критерію екологічної небезпеки наноматеріалів

Наряду з високою зацікавленістю у впровадженні нанотехнологій у реальні сектори виробництва, спостерігається ріст кількості коментарів щодо наслідків використання НТ [346]. Більшість з цих дискусій присвячена саме техногенно-екологічним аспектам використання продукції наноіндустрії [347 – 349]. Дослідження демонструють, що населення має низький рівень знань про НТ [347]. Відповідно, спосіб, яким інформація представлена на ранній стадії зростаючої громадської видимості НТ, швидше за все, матиме вирішальне значення для реагування громадськості на інновації та широке впровадження наноіндустрії в промисловий сектор. Для подолання цих суперечностей необхідним є проведення досліджень щодо виявлення наночасток у матеріалі, розробки методик та критеріального апарату щодо класифікації небезпечності нанотехнологій, встановлення можливих ризиків використання нанотехнологічної продукції та оприлюднення цієї інформації для споживачів нанотехнологічної продукції.

Сьогодні для переважної кількості наноматеріалів екологічна характеристика або взагалі відсутня, або представлена обмеженою кількістю тестів [350, 351]. Крім того, методологія і результати цих тестів часто взаємно непорівнянні або навіть суперечливі [352, 353]. Тим чином, екологічна характеристика наноматеріалів повинна грунтуватися на великій кількості досліджень in vitro та in vivo [354, 355]. Дослідники стверджують, що кількість промислово вироблених наноматеріалів щороку суттєво збільшується [357, 358]. Це вказує на практичну неможливість охарактеризувати найближчим часом безпеку всіх застосовуваних у промисловості наноматеріалів.

При оцінці впливу наноматеріалів на стан навколишнього середовища необхідно розглядати їхній повний життєвий цикл, який включає такі етапи: видобуток сировини для наноматеріалів, синтез наноматеріалів, зберігання та

упаковка, виробництво виробів з наноматеріалів, експлуатація, утилізація [358]. При виробництві наноматеріалів, їх експлуатації (у наслідок стирання і зносу), а також при утилізації (переробка) або розміщення в місцях зберігання відходів можливим стає надходження наночастинок у атмосферне повітря та стічні води. Це призводить 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 (рис. 6.1).



Рисунок 6.1 – Характеристики наноматеріалів, які потребують дослідження для виявлення ступеня потенційної небезпеки

Згідно з рис. 1 до морфологічних характеристик слід віднести розмір наночастинок, форму та розмірність. Розмір є суттєвим показником, оскільки зі зменшенням розміру частинок при одній і тій же масовій концентрації матеріалу в одиниці об'єму число часток зростає. Тим самим збільшується

ризик шкідливого впливу частинок на живі організми, оскільки основні механізми ушкоджувальної дії наночасток на живі системи пов'язані з процесами, що протікають на міжфазних межах. Крім того, занадто дрібні наночастинки можуть проникати до організму не тільки через органи дихання й травлення, але й через шкіру. Чим дрібніші наночастинки, тим важчим є їх виявлення і вилов у атмосфері та воді. Це також зумовлює додаткові екологічні ризики їх використання.

Форму наночастинки охарактеризуємо величиною, що носить назву фактор форми. Значення фактору форми $F_ф$= 1 вказує на те, що переріз є ідеальне коло. Чим ближче значення округлості до 0, тим більш витягнутим або деформованим буде переріз. Нановолокна й нанонитки (частинки з високим значенням фактору форми) мають більшу здатність приєднуватися до тканин організму, завдяки чого зростає час контакту частинки з тканиною і, відповідно, ймовірність її токсичної дії.

Для визначення нанооб'єктів існує домовленість про те, що розміри цього об'єкта хоча б в одному з просторових напрямів повинні знаходитись у діапазоні (0,1 – 100) нм – такі об'єкти називають низькорозмірними. Низькорозмірні об'єкти діляться на: нульвимірні; одновимірні; двовимірні; тривимірні. Згідно цієї класифікації найбільш небезпечними будуть нульвимірні (наночастинки, квантові цятки) та одновимірні (нановолокна, нановіскери) нанооб’єкти, так як ризик експонування такими нанооб’єктами найбільш високий. Проникнення до організму двовимірних (наноплівки) та тривимірних (фотонні кристали, поруваті шари) має значно менші шанси.

У числі основних фізико-хімічних характеристик, що визначають потенційну небезпеку, слід розглядати розчинність наноматеріалів у воді й біологічних рідинах. Розчинність є високозначущим чинником, який визначає токсичність наноматеріалів і може ранжуватися як: нерозчинні; малорозчинні; розчинні матеріали.

Наночастки, утворені водорозчинними речовинами, при попаданні у водне оточення швидко дисоціюють з утворенням молекулярних або іонних

розчинів, токсичні властивості яких надалі визначаються тільки хімічним складом складових їх компонентів. Інакше кажучи, розчинні наночастинки, як правило, не відрізняються за своїми токсикологічними властивостями від їхніх хімічних аналогів традиційної дисперсності. Навпроти, частки речовин, що нерозчинні у воді, здатні перебувати тривалий час у вільному стані в біологічному оточенні, викликаючи біологічні ефекти, що визначаються поверхневими характеристиками [361].

Заряд частинок є високо значущим фактором. Найбільшу небезпеку представляють позитивно заряджені частинки, що володіють високою спорідненістю до макромолекул ДНК. Негативно заряджені частинки не володіють такими властивостями, однак для них характерна підвищена здатність проникнення через тканинні бар'єри. У найменшій мірі небезпечні біологічні ефекти слід очікувати у нейтральних наночасток [362].

Адсорбційна ємність визначає вірогідність транспорту (перенесення) на наночастинках сторонніх домішок. Цей показник визначається як висока або низька адсорбційна ємність. Значення адсорбційної ємності може полягати в підвищенні ймовірності транспорту (перенесення) на наночастицах сторонніх домішок токсикантів із зовнішнього середовища у внутрішнє середовище організму [356, 359].

Стійкість до агрегації є фактором, що впливає на токсичність наночасток. У результаті злипання агрегаційно-нестійких наночастинок їхня токсичність знижується. Адгезія наночастинок до поверхні може посилювати їх проникнення через тканинні бар'єри, виривання з поверхні наноматеріалу та розповсюдження у повітрі [356].

Одним із істотних чинників, що визначає небезпечність наноматеріалів є їхня здатність генерувати вільні радикали. Основна частина процесів ушкоджуючої дії наноматеріалів опосередковується механізмами вільнорадикального перекисного окислення, ініційованими реакційноздатними формами кисню, що утворюються на поверхні наночастинок у процесах гетерогенного хімічного каталізу. Тому виявлення

каталітичних властивостей наночастинок має високу значимість при встановленні їхньої потенційної небезпеки [361 – 363]. Важливими молекулярно-біологічними характеристиками наноматеріалів є здатність їх до взаємодії. Зокрема, взаємодія з ДНК є найбільш суттєвою ознакою, так як вона визначає можливий прояв у наноматеріалів генотоксичних і мутагенних властивостей [363]. Взаємодія з клітинними мембранами може бути чинником, що прискорює проникнення наночастинок у клітину. Взаємодія з білками може бути причиною зміни під дією наночастинок ферментативної активності.

При оцінці потенційної небезпеки наночастинок і наноматеріалів необхідним є врахування цитологічних характеристик, а саме: здатність наноматеріалів викликати злоякісну трансформацію клітин; цитотоксичність, тобто здатність наноматеріалів викликати загибель клітин тощо. До токсикологічних характеристик слід віднести ознаки токсичності (гостра, хронічна), а також посилення проникності бар'єрів організму для токсикантів та проникнення через бар'єри організму. Це призводить до прямого експонування організмів наноматеріалами [364, 365].

Розглянуті вище характеристики наноматеріалів обумовлюють їх вплив на довкілля та живі організми. Значення цих характеристик можуть бути одержані від виробника та/або наявних джерел інформації, наприклад, дані про експериментальні дослідження, статистичні дані тощо.

Відповідно до розглянутих екологічних характеристик наноматеріалів розроблено методику підприємства «Наноматеріали: визначення екологічної безпеки протягом життєвого циклу» [Додаток Е]. Запропонована методика встановлює єдиний порядок визначення рівня небезпеки продукції, що може містити нанооб’єкти, та встановлення необхідності проведення екологічної експертизи. Вимоги методики розповсюджуються на наноматеріали, а також продукцію, що містить або може містити наноматеріали чи наночастки.

У методиці запропоновано використовувати критерій екологічної небезпеки наноматеріалу *К*. Цей критерій містить часткові критерії:

$$K_s = f\,(K_{s1}, K_{s2}, K_{s3}, K_{s4}), \qquad (6.11)$$

де K_{s1} – критерій наявності нанофази в матеріалі;

K_{s2} – критерій можливості експонування споживача продукції нанооб'єктами;

K_{s3} – критерій близькості продукції до людини;

K_{s4} – критерій потенційної небезпеки.

Згортку часткових критеріїв доцільно проводити за мультиплікативним законом, який базується на принципі справедливої сатисфакції відносних змін часткових критеріїв:

$$K_s = K_{s1} \times K_{s2} \times K_{s3} \times K_{s4}. \qquad (6.12)$$

Для кожного з часткових критеріїв визначимо значення (табл. 6.2).

Таблиця 6.2 – 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 у матеріалі або не має відповідних даних
	$K_{s1}=1$	Нанофаза у матеріалі присутня
K_{s2}	$K_{s2}=0$	Експонування споживачів продукції нанооб'єктами неможливе
	$K_{s2}=0,5$	Неможливо визначити можливість експонування споживачів продукції нанооб'єктами або не має відповідних даних
	$K_{s2}=1$	Експонування споживачів продукції нанооб'єктами можливе
K_{s3}	$K_{s3}=0$	Неможливий контакт продукції, що містить нанооб'єкти з людиною
	$K_{s3}=0,5$	Продукція, що містить нанооб'єкти, контактує з людиною опосередковано
	$K_{s3}=1$	Продукція, що містить нанооб'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 значеннях часткових критеріїв і при умові застосування мультиплікативної згортки критеріїв узагальнений критерій завжди буде потрапляти в інтервал значень:

$$K_s \in [0, 1].$$

Алгоритм оцінки наноматеріалів, а також матеріалів, що можуть містити наночастинки, наведено на рис. 6.2.

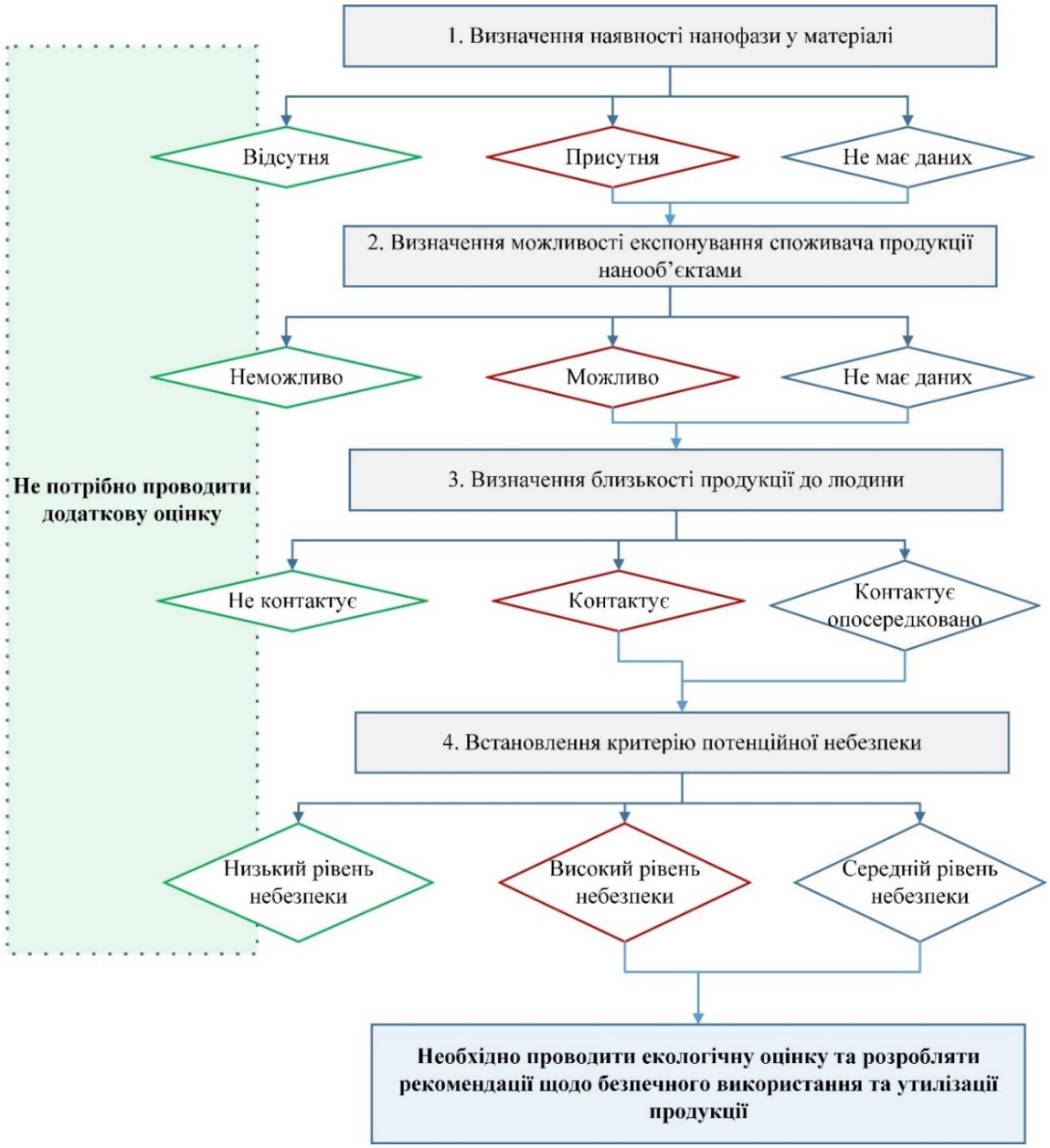


Рисунок 6.2 – Алгоритм встановлення рівня небезпеки продукції, що може містити нанооб'єкти, та встановлення необхідності проведення екологічної експертизи

Згідно з рис. 6.2, на першому етапі необхідно визначити чи містить продукція нанооб'єкти. Визначення необхідно проводити на підставі:

– паспорту матеріалу або іншої технічної документації, наданої виробником продукції;

– авторитетних літературних джерел, що містять відомості про властивості матеріалу (патенти, статті в авторитетних виданнях, довідники тощо);

– власних даних, отриманих з використанням методів оцінки безпеки наноматеріалів, затверджених в установленому порядку.

Якщо встановлено, що нанооб'єкти в матеріалі присутні, або дані відсутні, необхідно проводити подальшу оцінку. При наявності достовірної інформації щодо відсутності наночастинок чи нанофази в матеріалі, робиться висновок про те, що подальшу оцінку проводити немає потреби [366, 367].

На другому етапі необхідно визначити можливість експонування споживача продукції нанооб'єктами, що містяться або можуть міститися в матеріалі. Ці дані збираються на основі інформації, наданої виробником чи при проведенні експертної оцінки. При цьому треба враховувати характер нормальних умов експлуатації, а також структурні характеристики матеріалу [368 – 371].

Далі проводиться оцінка близькості продукції до людини. Вважається, що продукція не контактує з людиною, якщо вона представляє собою технічні пристрої, які автономно функціонують у безлюдній зоні (космічна, бурова, глибоководна техніка та обладнання) [372]. Опосередкованим вважається контакт, який може відбуватися через наявність наноматеріалів у харчовому, фармацевтичному, водоочищувальному обладнанні, виробах електронної техніки тощо [372 – 374]. Продукція контактує зі споживачем, якщо її можна віднести до текстилю, пакувальних матеріалів, харчової продукції, засобів гігієни, побутової хімії, косметичної продукції, ліків тощо.

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. 6.3).

Таблиця 6.3 – 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	

Запропонована методика класифікації наноматеріалів та речовин, що містять наночастинки, 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.

На підставі розробленого вище критерію можливим стає 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 (рис. 6.3).



Рисунок 6.3 – Заходи, які необхідно проводити при встановленні небезпеки продукції, що містять наночастинки та наноматеріали

Класифікація продукції наноіндустрії за ступенем потенційної небезпеки для здоров'я населення та середовища проживання, у тому числі на стадії розгляду проектів нанотехнологічних виробництв, повинна здійснюватися з метою [372, 375]:

– виявлення продукції наноіндустрії, що представляє потенційну небезпеку для життя і здоров'я людини, а також можливості заподіяння шкоди здоров'ю людини при виготовленні, обороті, вживанні (використанні) та утилізації даної продукції;

– визначення виробництв, що застосовують у технологічному процесі потенційно небезпечні наноматеріали і здатних, внаслідок цього, нанести шкоди стану здоров'я працівників підприємств, населення, у тому числі проживаючих на прилеглих територіях, і навколишньому середовищу;

– розробки комплексу заходів, спрямованих на забезпечення безпеки продукції наноіндустрії для споживача (зокрема, заміна більш небезпечних нанорозмірних компонентів менш небезпечними, нанесення попереджувальних написів на продукцію та її упаковку при маркуванні й етикетування, заходів щодо недопущення неналежного використання та утилізації продукції наноіндустрії та інше);

– мінімізації ризиків, пов'язаних із застосуванням нанотехнологій і наноматеріалів у виробничих процесах шляхом розробки та впровадження комплексу заходів щодо забезпечення безпечних умов праці та запобігання забрудненню довкілля.

Результатом класифікації продукції наноіндустрії за ступенем екологічної небезпеки є віднесення її до продукції з низьким, середнім або високим ступенем потенційної небезпеки для її споживача. Це дозволить мінімізувати негативній вплив наноматеріалів на довкілля та підвищити рівень екологічної безпеки і раціонального природокористування.

Однак дуже часто даних, необхідних для оцінювання часткового критерію потенційної небезпеки K_{s4}, недостатньо. Для збору даних та їх узагальнення доцільно складати картку контролю наноматеріалу.

Автори роботи [358] наголошують на необхідності враховувати підхід життєвого циклу нанопродуктів при оцінці їхнього можливого впливу на навколишнє природне середовище й здоров'я людини. Запропоновано методику оцінки наноматеріалів, яка включає в себе оцінку ризику «Nano LCRA» та комплексну екологічну оцінку. Однак, авторами вказується на те, що дана методика носить поки що загальний характер і потребує подальшої деталізації та конкретизації.

Дослідження показали, що саме ті якості наноматеріалів, які роблять їх затребуваними, можуть нести потенційну екологічну загрозу. Сьогодні є важливим визначитись: або застосовувати потенційно небезпечні матеріали, або відмовитись від них на користь екологічно чистих і достатньо досліджених.

З огляду на це, у роботі [358] пропонується проводити аналіз нанотехнологій з урахуванням чотирьох принципів:

– перед застосуванням продуктів нанотехнологій, після отримання повної інформації про можливу небезпеку для біологічних компонентів навколишнього середовища, зробити порівняльний аналіз всіх альтернативних варіантів вирішення поставленого завдання;

– кількісно визначити характер компромісів пов’язаних з наявним вибором альтернативних варіантів;

– наноматеріали й конструкційні елементи на їхній основі слід розглядати як єдину систему;

– аналіз ризиків і зиску використання продуктів нанотехнологій має бути зрозумілим для споживачів.

У роботі [353] авторами показано, що стандартні токсикологічні методи не можуть бути застосовані до визначення небезпеки наноматеріалів. Це пояснюється тим, що властивості останніх зумовлюються не виключно концентрацією в об’ємі матеріалу, а специфічними квантоворозмірними властивостями.

Загалом, санітарно-епідеміологічна експертиза здійснюється з метою виявлення:

– продукції, що становить небезпеку для життя і здоров'я людини;

– продукції, при виготовленні, обороті й вживанні (використанні) якої існує можливість заподіяння шкоди здоров'ю людини.

При використанні продуктів наноіндустрії необхідно також проводити оцінку відповідності/невідповідності продукції, умов її виготовлення та використання чинному законодавству та міжнародним стандартам.

Більшість досліджень оцінки ризиків наноматеріалів стосуються окремих, однорідних наноматеріалів, що характеризуються високим ступенем чистоти. Однак дуже часто використовуються гетероструктури, які містять наноплівки різного складу. Крім того, увагу необхідно зосереджувати на таких показниках, як:

– загальний обсяг ресурсів, використаних для створення нанопродукції;

– старіння наноматеріалів; методи обробки та включення наноматеріалів у комерційний продукт;

– основні характеристики вихідного матеріалу, що застосовувався для створення наноструктур тощо;

– зміна властивостей наноматеріалів протягом всього життєвого циклу.

З оглядом на вищезазначене, постає потреба у створенні системи нанобезпеки та сертифікації продукції наноіндустрії. Загальна схема такого підходу повинна включати ряд заходів (рис. 6.4).



Рисунок 6.4 – Загальна схема створення нормативно-правового та методичного забезпечення екологічної безпеки у процесі експлуатації наноматеріалів

Не дивлячись на те, що нормативно-правове та методологічне забезпечення оцінки нанотехнологій ще знаходиться у початковому стані, продукція на основі наноматеріалів вже широко використовується. Тому вже на цьому етапі необхідним є збір всієї можливої інформації про наноматеріал і оприлюднення цієї інформації для користувачів. Вирішення цього питання можливе за рахунок складання картки контролю наноматеріалу. Ця картка повинна бути представлена у вигляді схеми, що містить інформацію про фізико-хімічні, морфологічні, токсикологічні характеристики виробу / матеріалу. За наявності даних, необхідно враховувати умови зберігання та утилізації. Особливу увагу слід приділяти вмісту наноматеріалу у складі речовини або виробу тощо.

Враховуючи це, виробник продукції повинен надавати повну інформацію про наноматеріал за схемою, наведеною на рис. 6.5.

Слід зауважити, що специфічні властивості наноматеріалів можуть різнитися для кожного окремого випадку навіть при однаковій хімічній формулі та способі отримання. Цей факт ускладнює класифікацію та маркування наноматеріалів. Крім того, не для всіх речовин визначено більшість показників, і визначення їх часто унеможливлюється через відсутність необхідного обладнання або навіть методу визначення.

У якості експериментального наноматеріалу було обрано поруватий фосфід індію (*por-InP*), який отримували на підкладці монокристалічного фосфіду індію методом електрохімічного травлення в розчині соляної кислоти.

Зважаючи на загальну схему життєвого циклу наноматеріалу доцільно скласти LCA *por-InP* і виробу на його основі. При цьому слід врахувати проміжні стадії – тестування та відсортування зразків (рис. 6.6).

1	**Найменування продукції**	найменування продукції має точно відповідати зазначеному на етикетці; форма випуску
2	**Галузь застосування**	технологічне призначення (сировина, проміжний, цільовий продукт тощо)
3	**Відомості про виробника**	повна офіційна назва; адреса; телефон, факс; адреса електронної пошти; сайт (за наявності)
4	**Вміст наночастинок у складі матеріалу**	маса і/або число часток в розрахунку на одиницю маси/об'єму продукції
5	**Хімічний склад**	за систематичною або тривіальної номенклатурою; формула; молекулярна маса
6	**Середній розмір часток**	питома поверхня в розрахунку на одиницю маси наночастинок, розподіл часток за розмірами
7	**Вміст у складі канцерогенів**	відповідно до Гігієнічних нормативів
8	**Домішки**	склад; концентрація
9	**Розчинність**	у воді, жирах та інших середовищах
10	**Методи дослідження**	дозволяють підтвердити наявність в продукції наночастинок або класифікувати як наноматеріал
11	**Спосіб отримання наноматериалів**	шляхом диспергування; шляхом конденсації з газової фази; методи розчинення; інші
12	**Клас небезпеки продукції**	відповідно до ГОСТ 12.1.007-76
13	**Можливі техногенні ризики**	при їх наявності
14	**Токсиколого-гігієнічні характеристики**	загальнотоксична та подразнююча дія; алергенність; канцерогенність; мутагенність
15	**Вплив на навколишнє середовище**	міграція в об'єкти навколишнього середовища; стійкість; здатність до біодеградації
16	**Правила поводження і зберігання**	що виключають можливість несанкціонованого впливу продукції і (або) її компонентів
17	**Утилізація**	порядок безпечної нейтралізації, утилізації та знищення продукції наноіндустрії
18	**Нормативно-правове забезпечення**	відомості про законодавство в області правил безпечного виробництва, обороту і утилізації

Рисунок 6.5 – Рекомендована схема контролю наноматеріалів

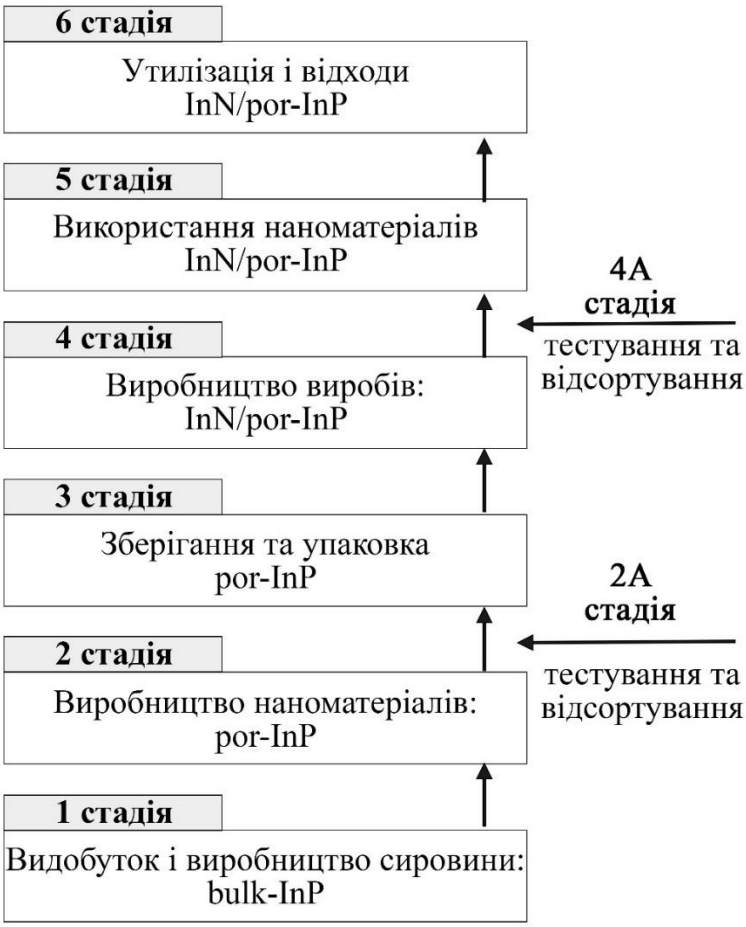


Рисунок 6.6 – Життєвий цикл поруватого фосфіду індію і нітриду індію, отриманого на його основі

Виробом на основі поруватого фосфіду індію приймемо нітрид індію (*InN/por-InP*), який широко застосовується в оптоелектроніці, фотоелектричних та фотовольтаїчних пристроях [376].

Важливим моментом є розуміння того факту, що поруватий фосфід індію є специфічною формою монокристалічного фосфіду індію, тому загальні властивості обох матеріалів будуть співпадати, тоді як специфічні можуть різнитися.

1 стадія «Видобуток і виробництво сировини bulk-InP»

Поруватий фосфід індію виготовляють на поверхні монокристалічного фосфіду індію (*mono-InP* або *bulk-InP*). У свою чергу, монокристалічний фосфід індію виготовляють методом Чохральського з рідинною герметизацією

розплаву (LEC) і методом вертикальної спрямованої кристалізації (VGF). Особливість технології вирощування *InP* полягає в тому, що обидва методи реалізуються при високому тиску інертного газу або фосфору в камері. Отримані злитки фосфіду індію ріжуть на пластини та полірують.

Існують дані про канцерогеність фосфіду індію: за даними сайту U.S. National Library of Medicine фосфід індію класифікується як ймовірно канцерогенна для людини речовина (група 2А) [377]. Дослідження проводилися на мишах та щурах. Важливе значення має той факт, що збільшення випадків новоутворень відбувалося у щурів і мишей, підданих впливу екстремально низьких концентрацій фосфіду індію (0,03–0,3 мг/м^3), і, що ще більш важливо, збільшення цих випадків сталося у мишей і щурів, які піддавалися впливу протягом всього 22 тижнів. З огляду на вищесказане, пластини фосфіду індію повинні супроводжуватися піктограмою небезпеки «Небезпека для здоров'я».

Слід, однак, враховувати, що фосфід індію представлено, як правило, у вигляді кристалічних пластин, що являються термодинамічно й електрично стабільними в повітрі. Тому можна вважати, що самі пластини загрози для життя та здоров'я не несуть.

2 стадія «*Виробництво наноматеріалів por-InP*»

Враховуючи той факт, що для формування поруватих шарів застосовують розчини кислот, можна стверджувати, що ця технологія не являється безпечною для здоров'я людини. Більш того, під час експерименту часто застосовується режим нагрівання електроліту для прискорення процесу проникнення іонів розчину в отвори пор. Тому даний експеримент необхідно проводити із застосуванням засобів колективного та індивідуального захисту. Відпрацьований електроліт необхідно утилізувати відповідно до встановлених чинним законодавством вимог.

У результаті травлення на поверхні фосфіду індію утворився поруватий шар з щільно упакованими порами (рис. 6.7). Порувата структура є наноматеріалом, що складається з глибоких циліндричних отворів – пор і

стінок між ними – квантові дроти. Саме ці дроти є наноструктурою (рис. 6.8).

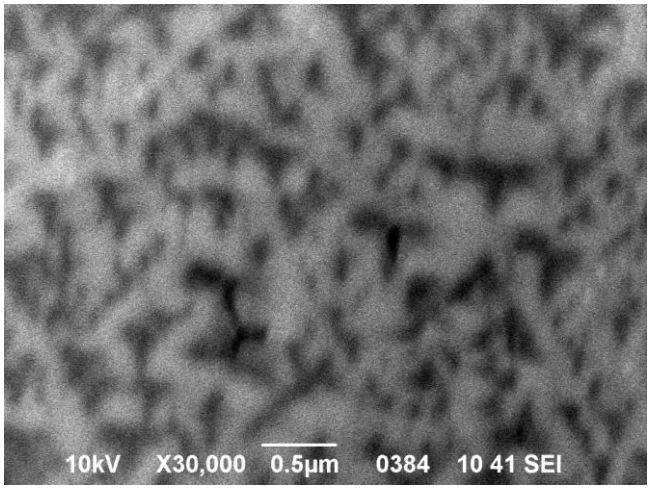
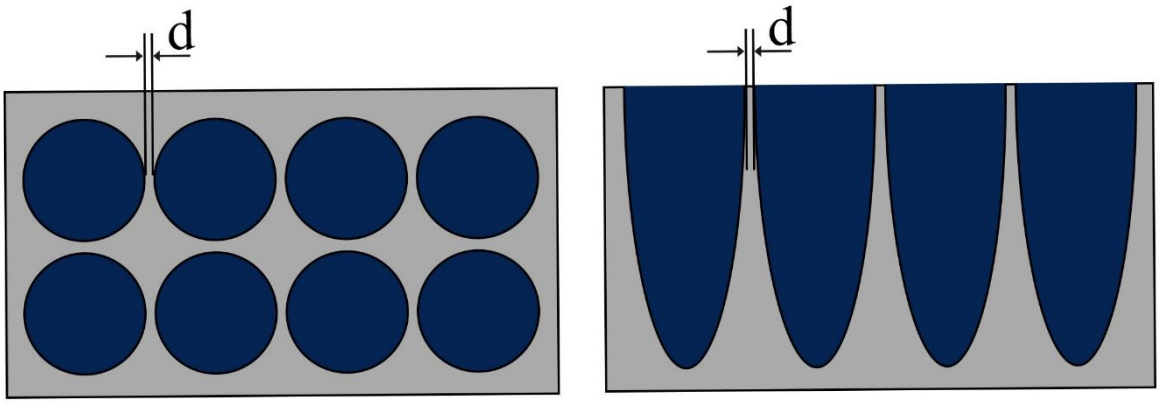


Рисунок 6.7 – SEM-зображення *por-InP* (100): 5% *HCl*, j = 80 мА/см^2, t = 10 хв



а *б*

Рисунок 6.8 – Схематичне зображення поруватої наноструктури: *а* – поверхня з розташованими на ній порами; *б* – розкіл з міжпоровими простінками, що являють собою квантові дроти з поперечним розміром *d*

Еквівалентний діаметр частинок визначався за методом використання середнього проектованого діаметра, що представляє собою діаметр кола, площа якого дорівнює площі зображення проекції частинки (6.13), (6.14). Так як площа проекції сферичної частинки дорівнює:

$$S = \frac{\pi d^2}{4}\ , \tag{6.13}$$

то середній проектований діаметр розраховується як:

$$d = \sqrt{4\frac{S}{T}}\ . \tag{6.14}$$

За результатами скануючої електронної мікроскопії можна встановити, що розмір пор в середньому складає 40 нм. Це свідчить про те, що дана структура є мезопоруватою.

Ступінь поруватості зразку визначається гравіметричним методом (зважуванням) у три етапи: зважування монокристалічної пластини; витравлювання на ній поруватого шару й зважування; видалення поруватого шару й повторне зважування. Далі поруватість визначається за формулою (6.15):

$$P = \left(1 - \frac{\rho_{por}}{\rho_{InP}}\right) \cdot 100\% \tag{6.15}$$

де ρ_{por} і ρ_{InP} – щільність поруватого та монокристалічного матеріалів.

Таким чином, поруватість отриманих шарів варіюється від 40 до 70%. Флуктуація поверхневої поруватості обумовлена концентраційною нерівномірністю розподілу домішки в об’ємі злитку, що виникає під час росту кристалу. Вочевидь, поруваті шари фосфіду індію є дуже крихкими. Верхній шар може сколюватися навіть при контакті з руками, утворюючи нанодисперсний порошок, який являється реальною загрозою для здоров’я людини – такі наночастинки легко потрапляють у дихальні шляхи та проникають під шкіру. Надлишок індію створює додаткову загрозу, так як індій у чистому вигляді є токсичною речовиною.

2А стадія «Тестування та відсортування»

Тестування зразків проводять з метою виявлення гідних до подальшого використання. У залежності від вимог, що пред'являються до якості наноматеріалів, застосовують різні методи – візуальний огляд, електронна мікроскопія, фотолюмінесценція, рентгенівська дифрактометрія тощо. У нашому випадку було застосовано метод скануючої електронної мікроскопії. У результаті з 10 шарів 2 було відбраковано – через надмірно жорсткі умови травлення (щільність струму для них склала 150 мА/см^2) – поруватий шар відділився від монокристалічної підкладки.

3 стадія «Зберігання та упаковка por-InP»

Особливістю *por-InP* є його здатність «старіти» на відкритому повітрі. Поверхня поруватих шарів фосфіду індію при звичайних умовах зберігання вкривається шаром окислу. Хімічний аналіз поверхні поруватого *InP* показав порушення стехіометрії вихідного кристалу. На поверхні зразка з'явилися атоми кисню й незначна частка атомів фтору. Це свідчить про створення власних оксидів *InP*.

Заростання поруватого наноматеріалу шаром окислу відбувається за певних причин. Порувата поверхня характеризується високою густиною поверхневих станів у забороненій зоні, що призводить до закріплення рівня Фермі, положення якого на поверхні практично не залежить від природи адсорбованих атомів [378]. Ця обставина негативно впливає на роботу багатьох мікро- та оптоелектроних приладів, заважаючи в повній мірі розкрити високі потенціальні можливості цих напівпровідників. При хімічній пасивації з поверхні напівпровідника видаляється шар окислу, замість якого формується тонка кристалічна плівка хімічно інертного матеріалу. Такі наноматеріали можна зберігати при звичайних умовах у спеціальній тарі, уникаючи контакту з агресивними речовинами. Поруватий фосфід індію не розчиняється у воді, розчинником є кислоти та луги.

4 стадія «Виробництво виробів з наноматеріалів InN/por-InP»

Тонкі плівки нітриду індію на підкладках поруватого фосфіду індію

отримували методом променевої епітаксії. У якості атомарного азоту використовується особо чистий аміак, який проходить через високочастотний розряд. У табл. 6.4 наведено основні властивості отриманої структури.

Таблиця 6.5 – Властивості нітриду індію

Тип кристалічної гратки	вюрцит
Постійна гратки	a=3.533÷3.548 A, c=5.693÷5.703÷5.760 A
Молярна маса	128,83 г/моль
Щільність в твердому стані	6,86–6,91 г/см³
Температура плавлення	1200 ºС
Діелектрична проникність	статична – 12,5; високочастотна – 9,61
Ширина забороненої зони	0,7–0,9 еВ
Легуючі домішки	для *n*-типу – *S, Se, Te, Si, Ge, Sn*; для *p*-типу – *Zn, Cd*
Розчинність у воді	не розчиняється
Розчинники	суміші кислот при кип’ятінні

Нітрид індію може викликати: роздратування на шкірі та очах, біль у суглобах і кістках, руйнування зубів, нервові та шлунково-кишкові розлади, болі в серці й загальну слабкість [377]. Гостра і хронічна токсичність цієї речовини до кінця не відомі. Зважаючи на високу термодинамічну, електричну та хімічну стабільність нітриду індію [376], можна стверджувати, що його кристали можна вважати умовно безпечними при нормальних умовах.

4А стадія «Тестування та відсортування InN/por-InP структур»

На цьому етапі необхідно визначитись, які із зразків являються гідними. Характеристикою гідності доцільно обрати розподіл елементів по поверхні зразка. Для проведення тестування та відсортування зразків проведено спектральний аналіз для тих екземплярів, які демонструють нерівномірну морфологію згідно результатів скануючої мікроскопії. Рис. 6.9 демонструє ділянку поверхні *InN/por-InP* з обраними спектрами для аналізу. Результати аналізу наведено в таблиці 6.7.

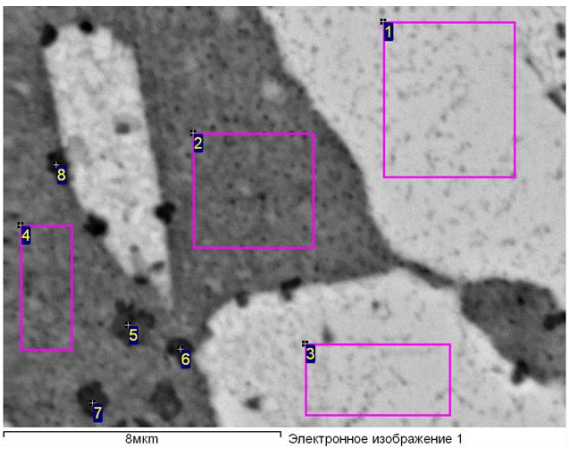


Рисунок 6.9 – Морфологія *InN/por-InP* із вибраними ділянками для рентгеноструктурного аналізу INKA (калібрування: 8мкм)

Таблиця 6.6 – Проціентний склад елементів на вибраних ділянках зразка InN/por-InP

Спектр	*N*	*P*	*In*
1	23.92	1.73	74.34
2	22.75	33.52	43.72
3	25.03	0.62	74.35
4	22.01	34.40	43.59
5	19.80	35.99	44.21
6	23.63	31.85	44.53
7	20.91	35.74	43.35
8	24.69	22.32	52.99
Середнє значення	22.84	24.52	52.64
Стандартне відхилення	1.84	15.05	13.77
Максимальне значення	25.03	35.99	74.35
Мінімальне значення	19.80	0.62	43.35

З аналізу рисунку і таблиці можна зробити висновок, що темні ділянки – це місця скупчення фосфору, тобто ті області зразка, де не всі атоми фосфору були заміщені азотом. Для більш детального розуміння проведемо такий самий аналіз, однак на більш широкій ділянці зразка (рис. 6.10, рис. 6.11, табл. 6.7).

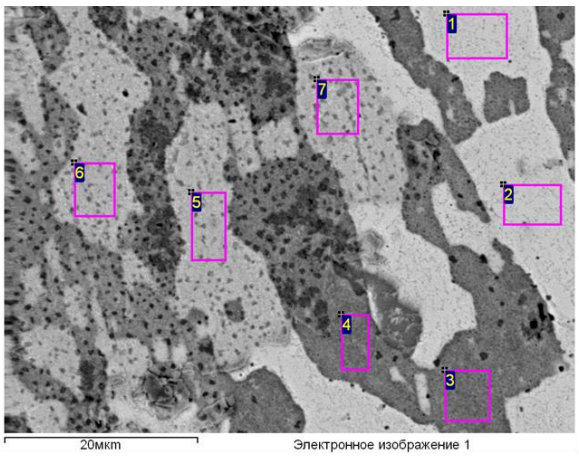


Рисунок 6.16 – Морфологія *InN/por-InP* з вибраними ділянками для рентгеноструктурного аналізу INKA (калібрування: 20 мкм)

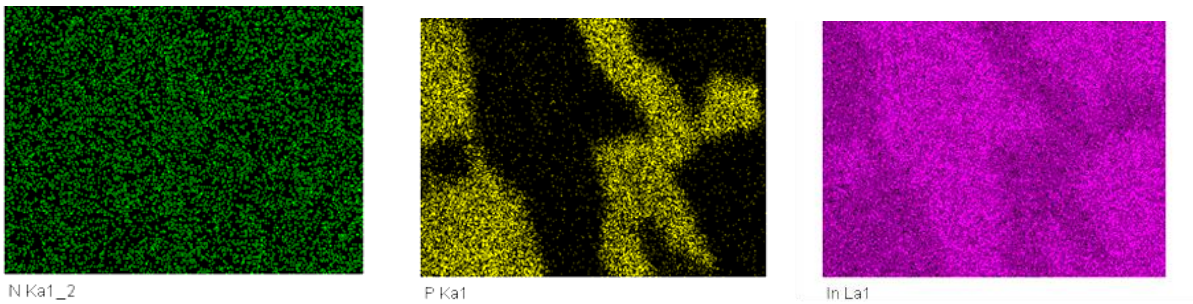


Рисунок 6.11 – Спектральний аналіз *InN/por-InP*, розподіл атомів по поверхні зразка а) *N*; б) *P*; в) *In*

Таблиця 6.7 – Процентний склад елементів на вибраних ділянках зразка *InN/por-InP*

Спектр	*N*	*P*	*In*
1	25.16	2.08	72.76
2	27.89	0.85	71.26
3	22.81	33.46	43.73
4	18.33	35.08	46.59
5	27.43	1.79	70.78
6	27.86	2.34	69.80
7	26.56	1.76	71.68
Середнє значення	25.15	11.05	63.80
Стандартне відхилення	3.51	15.88	12.79
Максимальне значення	27.89	35.08	72.76
Мінімальне значення	18.33	0.85	43.73

Спектральний аналіз дає змогу зробити висновок, що азот вкриває

поверхню зразка майже рівномірно – стандартне відхилення складає 3,51%. Середня концентрація азоту на поверхні зразка – 25,15%, що відповідає заданому рівню якості. Фосфор випаровувася з поверхні нерівномірно – деякі ділянки містять фосфор у концентрації майже 30%. Нерівномірність випаровування зумовлено наявністю на поверхні нерозчинних плівок, що можуть вкривати поверхню кристалу. Звісно, зразки з таким розкидом концентрацій елементів не можуть вважатися якісними і потребують відсортування.

5 стадія «Використання наноматеріалів»

Структури на основі нітридів третьої групи мають прогнозований строк експлуатації близько 5 років [379]. У цьому контексті мається на увазі зберігання всіх електро-фізичних показників на вихідному рівні. Після цього відбувається повільна деградація поверхні структури. *InN/InP* застосовується як сировина для сонячних батарей, строк служби яких складає 20 років.

6 стадія «Утилізація і відходи»

Як вже зазначалося, вихідний наноматеріал використовується в якості сировини для виробів та пристроїв, утилізацію яких рекомендовано проводити з поміткою «небезпечні відходи». На даний момент існує обмежена кількість робіт, присвячена утилізації наноматеріалів, і поки даних не буде достатньо, з такими матеріалами слід поводитися як з небезпечними.

Основною метою атестації наноматеріалів є підтвердження можливості відтворення умов синтезу в межах допустимих відхилень, встановлення придатності використання даного наноматеріалу відповідно до його призначення, виявлення потенційної небезпеки його використання.

Представлений вище аналіз контролю якості поруватого фосфіду індію на всіх стадіях життєвого циклу дозволяє скласти картку контролю *por-InP* (табл. 6.8) за схемою, представленою на рис. 6.5. Для встановлення імовірної небезпеки нанопродукту необхідно оцінювати його показники від етапу проектування до етапу утилізації. Такий підхід можна застосовувати при аналізі інших наноматеріалів, враховуючі їхні специфічні особливості.

Таблиця 6.8 – Картка контролю якості та екологічної безпечності поруватого фосфіду індію

№	Необхідна інформація	Коментар
1	Найменування продукції	Поруватий фосфід індію (*por-InP*). Форма випуску: пластини
2	Галузь застосування	технологічне призначення: сировина для виготовлення фотоелектричних перетворювачів енергії, нітридів третьої групи, світлодіодів, приладів передачі та зберігання інформації
3	Відомості виробника (постачальника)	-
4	Відомості про вміст наночастинок у складі матеріалу	10 – 100 пор на мкм^2 (в залежності від умов формування)
5	Відомості про хімічний склад наночастинок, про хімічну структуру компонентів	*por-InP*, складається з атомів фосфору і індію у відношенні *P:In*=1:3. При зберіганні може вкриватися оксидною плівкою (In_2O_3).
6	Відомості про середній розмір часток та розподіл часток за розмірами	Пори середнім розміром 40 нм, квантові дроти – (5–10) нм
7	Відомості про вміст у складі канцерогенних речовин	індій – токсичний метал, деякі сполуки фосфору дуже токсичні
8	Відомості про домішки	Має у складі домішку *S* у концентрації 2,3×1018 см$^{-3}$
9	Розчинність	У воді не розчиняється. Розчинникам служать розчини кислот
10	Методи дослідження	Скануюча електронна мікроскопія, атомно-силова електронна спектроскопія, фотолюмінесценція, рентгеноструктурний аналіз тощо
11	Відомості про спосіб отримання наноматеріалів	Електрохімічне травлення в розчинах кислот
12	Клас небезпеки продукції наноіндустрії	Не регламентовано, Рекомендовано віднести до «небезпечно для здоров’я»

Продовження таблиці 6.9

№	Необхідна інформація	Коментар
13	Відомості про можливі техногенні ризики	Відомостей не знайдено
14	Відомості (при їх наявності) про токсиколого-гігієнічні характеристики продукції наноіндустрії	Фосфід індію вважається канцерогенною речовиною
15	Відомості (при їх наявності) про вплив продукції наноіндустрії на навколишнє середовище	Відомостей не знайдено
16	Правила поводження з продукцією наноіндустрії і її зберігання	Необхідно супроводжувати піктограмою «Небезпечно для здоров'я». При синтезі та подальшому використанні необхідно застосовувати засоби індивідуального та колективного захисту
17	Утилізація	«Небезпечні відходи»
18	Нормативно-правове забезпечення	Відомостей не знайдено

Методика вимірювань параметрів та властивостей наноструктур є встановленою сукупністю операцій і правил, виконання яких забезпечує одержання результатів вимірювань із гарантованою точністю відповідно до прийнятого методу. Можна говорити, що методика вимірювань є технологією процесу вимірювання. Однак більшість методик знаходяться ще в стані розвитку і не дозволяють у повній мірі забезпечити контроль якості та безпечності наноматеріалів. Основними причинами цього являються:

– відсутність чітких вимог і стандартів до якості наноматеріалів;

– відсутність стандартних зразків більшості наноматеріалів;

– недостатня кількість атестованих методик вимірювань, калібрування та перевірки тощо.

Даний напрям потребує подальшого розвитку та державної підтримки.

6.5 Висновки до шостого розділу

1. Розроблено універсальну методику оцінювання якості наноструктур, яка дозволяє кількісно визначити якість як кожного зразка так і партії, а також ранжувати оцінені зразки за рівнем якості. В основу представленої методики покладено визначення часткових критеріїв якості, які є функцією показників наноструктури.

2. Розроблено методику створення стандартного зразка складу наноматеріалу. На прикладі поруватого фосфіду галію розроблено паспорт та опис стандартного зразка підприємства складу *por-GaP*.

3. Розроблено алгоритм оцінки матеріалів, що містять нанооб'єкти за ступенем потенційної небезпеки та необхідністю проводити екологічну експертизу. Цей алгоритм містить поступове визначення часткових критеріїв потенційної небезпеки наноматеріалу.

4. До характеристик наноматеріалів, які повинні піддаватися екологічній експертизі віднесено морфологічні, фізико-хімічні, молекулярно-біологічні та екологічні. Визначення цих критеріїв повинно проводитися за наявними даними, що містяться в паспорті продукції, за даними авторитетних джерел чи при проведенні експертної оцінки.

5. Розроблено методику оцінки та класифікації наноматеріалів і речовин, що містять наночастинки, яка постає у визначенні узагальненого критерію потенційної небезпеки наноматеріалу. Цей критерій є мультиплікативною функцією часткових критеріїв.

6. Оцінка екологічного критерію якості проводилася дослідженням екологічної безпеки синтезованих наноструктур на всіх етапах життєвого циклу. В якості прикладу розроблено схему життєвого циклу поруватого фосфіду індію та нітриду індію, отриманого на його основі. Життєвий цикл наноматеріалів слід розглядати як многостадійний процес від потреби його створення до утилізації. При цьому слід враховувати проміжні стадії – тестування й відсортування зразків, так як відсортовані зразки теж потребують

утилізації.

7. Встановлено, що основне призначення експертизи нанотехнологічної продукції полягає в безпечному та продуктивному використанні нанотехнологій для забезпечення екологічної безпеки. При цьому необхідним є пошук та розвиток методів дослідження наноматеріалів. Екологічна експертиза продуктів нанотехнологій потребує державного регулювання.

8. Представлено методику проведення контролю якості та безпечності наноматеріалу та продукції на його основі. Контроль необхідно проводити на кожній стадії життєвого циклу із застосуванням відповідних методик та методів досліджень. Згідно запропонованої методики проведено аналіз зразків поруватого фосфіду індію та приладу на його основі – нітриду індію.

9. Розроблено рекомендації щодо контролю наноматеріалів. Згідно запропонованої методики проведено аналіз зразків поруватого фосфіду індію та приладу на його основі – нітриду індію.

Основні наукові результати, які знайшли відображення в даному розділі, опубліковані автором у працях [354 – 356], [359], [360], [362], [363], [366], [367], [372], [373].

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ ПО РОБОТІ

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 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. Методом 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).

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 *InP* 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. 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 350^0C. 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 *por-GaP* 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».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Sengul H. Toward sustainable nanoproducts: An overview of nanomanufacturing methods / H. Sengul, T.L. Theis, S. Ghosh // J. Ind. Ecol. – 2008. – №12. – P. 329–359.

2. Meyer D.E. An examination of existing data for the industrial manufacture and use of nanocomponents and their role in the life cycle impact of nanoproducts / D.E. Meyer, M.A. Curran, M.A. Gonzalez // Environ. Sci. Technol. – 2009. – №43. – P. 1256–1263.

3. Zhang Q. Review on mass production and industrialization of carbon nanotubes / Q.Zhang et al. // Scientia Sinica Chimica. – 2013. – Vol. 43. – №. 6. – P. 641–666.

4. Sanchez F. Nanotechnology in concrete–a review / F. Sanchez, K. Sobolev // Construction and building materials. – 2010. – Vol. 24. – №. 11. – P. 2060–2071.

5. Schmidt V. Silicon nanowires: a review on aspects of their growth and their electrical properties / V. Schmidt et al. // Advanced Materials. – 2009. – Vol. 21. – №. 25–26. – P. 2681–2702.

6. Dastjerdi R. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: focus on anti-microbial properties / R. Dastjerdi, M. Montazer // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2010. – Vol. 79. – №. 1. – P. 5–18.

7. Towards 1. A European Strategy for Nanotechnology. – Luxembourg : Office for Official Publications of the European Communities, – 2004. – 24 p.

8. Nanosciences and nanotechnologies: An action plan for Europe 2005–2009 [Electronic resource]. – URL: http://eur-lex.europa.eu.

9. The 7th Framework Programme funded European Research and Technological Development from 2007 until 2013. – URL: http://collections.internetmemory.org/haeu/20161215122208/http:/cordis.europa.eu/fp7/

10. Regulatory aspects of nanomaterials. Summary of legislation in relation to health, safety and environment aspects of nanomaterials, regulatory research needs

and related measures. – URL: http://eur-lex.europa.eu.

11. European Parliament resolution of 24 April 2009 on regulatory aspects of nanomaterials. – URL: http://www.europarl.europa.eu/.

12. Considerations on a Definition of Nanomaterials for Regulatory purposes. – URL: http://eur-lex.europa.eu.

13. Recommandation de la Commission du 18 octobre 2011 relative à la définition des nanomatériaux. – URL: http://www.europarl.europa.eu/.

14. Commission recommendation on a code of conduct for responsible nanosciences and nanotechnologies research & Council conclusions on Responsible nanosciences and nanotechnologies research. – Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2009. – 24 p.

15. Strategic impact, no revolution. Ex-post evaluation of NMP (FP6) Strategic level. Draft Final Report. – URL: www.kmuforschung.ac.at.

16. Саліхова О. Б. Державна політика у сфері нанонауки та нанотехнологій в Україні з урахуванням орієнтирів ЄС / О. Б. Саліхова // Економіка і прогнозування. – 2014. – №. 3. – С. 121–136.

17. Horizon 2020 – The Framework Programme for Research and Innovation (2014–2020). – URL: http://ec.europa.eu/research/horizon2020/pdf/ proposals/com(2011)_809_final.pdf.

18. The European Nanotechnology Innovation Landscape. – URL: www.nanoconnect.org/.

19. International Standard Organization.: URL: – https://www.iso.org/standards.html.

20. ISO/TR 13329:2012 Nanomaterials –Preparation of material safety data sheet (MSDS). – URL: https://www.iso.org/standard/53705.html?browse=tc

21. ISO/TS 10868:2017 Nanotechnologies – Characterization of single-wall carbon nanotubes using ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) absorption spectroscopy. – URL: https://www.iso.org/standard/69547.html?browse=tc

22. ISO/TS 80004-13:2017 Nanotechnologies – Vocabulary – Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials.

23. ISO/TS 10798:2011 – Nanotechnologies – Charaterization of single-wall carbon nanotubes using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry analysis.

24. ISO 10801:2010 – Nanotechnologies – Generation of metal nanoparticles for inhalation toxicity testing using the evaporation/condensation method.

25. ISO 10808:2010 – Nanotechnologies – Characterization of nanoparticles in inhalation exposure chambers for inhalation toxicity testing.

26. ISO/TS 10867:2010 – Nanotechnologies – Characterization of single-wall carbon nanotubes using near infrared photoluminescence spectroscopy.

27. ISO/TS 10868:2017 – Nanotechnologies – Characterization of single-wall carbon nanotubes using ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) absorption spectroscopy.

28. ISO/TR 10929:2012 – Nanotechnologies – Characterization of multiwall carbon nanotube (MWCNT) samples.

29. ISO/TS 11251:2010 – Nanotechnologies – Characterization of volatile components in single-wall carbon nanotube samples using evolved gas analysis/gas chromatograph-mass spectrometry

30. ISO/TS 11888:2017 – Nanotechnologies – Characterization of multiwall carbon nanotubes – Mesoscopic shape factors.

31. ISO/TR 16196:2016 – Nanotechnologies – Compilation and description of sample preparation and dosing methods for engineered and manufactured nanomaterials.

32. ISO/TR 18196:2016 – Nanotechnologies – Measurement technique matrix for the characterization of nano-objects.

33. ISO/TR 18401:2017 – Nanotechnologies – Plain language explanation of selected terms from the ISO/IEC 80004 series.

34. ISO/TR 18637:2016 – Nanotechnologies – Overview of available frameworks for the development of occupational exposure limits and bands for nano-objects and their aggregates and agglomerates (NOAAs).

35. ISO/TR 19057:2017 – Nanotechnologies – Use and application of acellular

in vitro tests and methodologies to assess nanomaterial biodurability.

36. ISO/TS 19590:2017 – Nanotechnologies – Size distribution and concentration of inorganic nanoparticles in aqueous media via single particle inductively coupled plasma mass spectrometry.

37. ISO/NP TS 10798 Nanotechnologies – Characterization of carbon nanotubes using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry.

38. ISO/DTS 16195 – Nanotechnologies – Guidance for developing representative test materials consisting of nano-objects in dry powder form.

39. ISO/NP TS 17200 – Nanotechnology – Nanoparticles in powder form – Characteristics and measurements.

40. ISO 19007 – Nanotechnologies – In vitro MTS assay for measuring the cytotoxic effect of nanoparticles.

41. ISO/NP TR 19733 – Matrix of characterization and measurement methods for graphene.

42. ISO/WD 19749 – Nanotechnologies – Measurements of particle size and shape distributions by scanning electron microscopy.

43. International Risk Governance Council, IRGC. – URL : https://www.irgc.org/.

44. Environmental Protection Agency – EPA. – URL : https://www.epa.gov/.

45. Food and Drug Administration – FDA. –URL : https://www.fda.gov/.

46. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical Substances REACH. – URL :

http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_en.htm.

47. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS). – URL :

https://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_welcome_e.html

48. Commission of the European Communities. – URL :

https://ec.europa.eu/commission/index_en.

49. Falkner R. Regulating nanotechnologies: risk, uncertainty and the global

governance gap / R. Falkner, N. Jaspers //Global environmental politics. – 2012. – Т. 12. – №. 1. – С. 30-55.

50. Amenta V. Regulatory aspects of nanotechnology in the agri/feed/food sector in EU and non-EU countries / V. Amenta et al. //Regulatory Toxicology and Pharmacology. – 2015. – Т. 73. – №. 1. – С. 463-476.

51. Policy Brief Nanotechnology Risk Governance Recommendations for a global, coordinated approach to the governance of potential risks. URL: www.irgc.org.

52. Report of the Sub – Committee of Experts on the Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals on its twentieth session. – Geneva, 2010. 7 to 9 Desember, – 24 p.

53. Regulatory Aspects of nanomaterials. Commission of the European Communities. – Brussels, 2008. 17 Iun. – 11 p.

54. John C., Monica Jr. White House Issues / Nanotechnology EHS Policy Statement. – 10.6.2010.

55. Чейз Р. Б. Производственный и операционный менеджмент / Р. Б.Чейз, Ф. Джейкобз, Н. Д. Аквилано. – Вильямс, 2007. – 704 с.

56. Хазиева А. Р. и др. Новая версия стандарта ISO 9001: 2015: структура и термины. – 2017.

57. Каримова И. Г. и др. Система менеджмента качества ISO 9001. – 2017.

58. Системи управління якістю. Основні положення та словник термінів: ДСТУ ISO 9000: 2015; Замінює ДСТУ ISO 9000 :2007: Вид-во УкрНДНЦ, 2016. 49 с.

59. ДСТУ ISO 9001:2015 Системи управління якістю. Вимоги (ISO 9001:2015, IDT).

60. Модель делового совершенства, предлагаемая Европейским фондом по управлению качеством (EFQM). URL: http://regcons.ru/model-soversh.htm

61. Kerzner H. Project management: a systems approach to planning, scheduling, and controlling. – John Wiley & Sons, – 2013.

62. Постанова № 1056 «Деякі питання визначення середньострокових

пріоритетних напрямів інноваційної діяльності загальнодержавного рівня на 2017–2021 роки». – Київ, 2016 р.

63. Benor A. New insights into the oxidation rate and formation of porous structures on silicon / A. Benor // Materials Science and Engineering: B. – 2018. – Vol. 228. – P. 183–189.

64. Sun H. Recent progress in solar cells based on one-dimensional nanomaterials / H. Sun, J. Deng, L. Qiu, X. Fang, H. Peng // Energy & Environmental Science. – 2015. – Vol. 8, – Issue 4. – P. 1139–1159.

65. Peng S. Multi-functional electrospun nanofibres for advances in tissue regeneration, energy conversion & storage, and water treatment / S. Peng, G. Jin, L. Li, K. Li // Chemical Society Reviews. – 2016. – Vol. 45, – Issue 5. – P. 1225–1241.

66. Bina M. Continuous-variable quantum probes for structured environments / M. Bina, F. Grasselli // Physical Review A. – 2018. – Vol. 97, – Issue 1.

67. Sepehri-Amin H. Pt surface segregation in L1 0 -FePt nano-grains / H. Sepehri-Amin, H. Iwama, G. Hrkac, K. T. Butler, T. Shima, K. Hono // Scripta Materialia. – 2017. – Vol. 135. – P. 88–91.

68. Hussein H. E. M. Electrochemical Synthesis of Nanoporous Platinum Nanoparticles Using Laser Pulse Heating: Application to Methanol Oxidation / H. E. M. Hussein, H. Amari, J. V. Macpherson // ACS Catalysis. – 2017. – Vol. 7, – Issue 10. – P. 7388–7398.

69. Suchikova Y. Blue shift of photoluminescence spectrum of porous InP / Y. Suchikova, V. Kidalov, G. Sukach // ECS Transactions. – 2010. – Vol. 25, – Issue 24. – P. 59–64.

70. Сычикова Я.А. Особенности формирования кластеров на поверхности полупроводниковых кристаллов группы A3B5 / Я.А. Сычикова // Computational nanotechnology. – 2016. – №1. – С. 40-44.

71. Porous Nanostructured InP: Preparation and Properties [Electronic resourse] / 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.

72. Dubey R. S. Electrochemical Fabrication of Porous Silicon Structures for Solar Cells / R. S. Dubey // Nanoscience and Nanoengineering. – 2013. – Vol. 1, – Issue 1. – P. 36–40.

73. Suchikova Y. A. Influence of the Carrier Concentration of Indium Phosphide on the Porous Layer Formation / Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, G. A. Sukach // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2010. – Vol. 2, – Issue 4. – P. 142–147.

74. Sychikova Y. A. Dependence of the threshold voltage in indium-phosphide pore formation on the electrolyte composition / Y. A. Sychikova, V. V. Kidalov, G. A. Sukach // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2013. – Vol. 7, – Issue 4. – P. 626–630.

75. Bremus-Koebberling E. A.Nano structures via laser interference patterning for guided cell growth of neuronal cells / E. A.Bremus-Koebberling, S. Beckemper, B.Koch, A. Gillner // Journal of Laser Applications. 2012. Vol. 24, Issue 4. P. 042013. doi: 10.2351/1.4730804

76. Nanotechnology Products Database (NPD). – URL: http://product.statnano.com/

77. Булыгина Е. В., Наноразмерные структуры: классификация, формирование и исследование / Е. В. Булыгина, В. В. Макарчук, Ю. В. Панфилов, Д. Р. Оя, В. А. Шахнов. – Радиотехника, – 2006. – 89 с.

78. Булыгина, Е. В. Наноразмерные структуры: классификация, формирование и исследование: Учебное пособие для Вузов. – М.: Сайн-Пресс. – 2006. – 80 с.

79. Балоян Б.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов. – Москва, 2007. – 125 с.

80. Gleiter H. Deformation of Polycrystals. // Proc. of 2nd RISO Symposium on Metallurgy and Materials Science (Eds. N. Hansen, T. Leffers, H. Lithold).

Roskilde, RISO Nat. Lab., – 1981.– P. 15–21.

81. Gleiter H. Nanocrystalline materials / H. Gleiter // Advanced Structural and Functional Materials. Springer, Berlin, Heidelberg. – 1991. – P. 1–37.

82. Демиховский В. Я. Физика квантовых низкоразмерных структур / В. Я. Демиховский, Г.А. Вугальтер. – М.: Логос, 2000. – 248 с.

83. Shukla S. Dye removal using electrochemistry and semiconductor oxide nanotubes / S. Shukla, M. A. Oturan // Environmental chemistry letters. – 2015. – № 13(2). – P. 157–172.

84. Lu W. Nanoelectronics from the bottom up / W. Lu, C. M. Lieber // Nature materials. – 2007. – Vol. 6. – №. 11. – P. 841.

85. Li M. Bottom-up assembly of large-area nanowire resonator arrays / M. Li // Nature Nanotechnology. – 2008. – Vol. 3. – №. 2. – P. 88.

86. Walsh S. T. Roadmapping a disruptive technology: a case study: the emerging microsystems and top-down nanosystems industry. / S. T. Walsh // Technological Forecasting and Social Change. – 2004. – Vol. 71. – №. 1–2.– P. 161–185.

87. Park I. Top-down fabricated silicon nanowire sensors for real-time chemical detection / I. Park et al. Nanotechnology. – 2009. – V. 21. – №. 1. – P. 015501.

89. Okuda M. Top-down design of magnonic crystals from bottom-up magnetic nanoparticles through protein arrays / M. Okuda et al. // Nanotechnology. – 2017. – Vol. 28. – №. 15. – P.155301.

90. Tiginyanu I. Metallized porous GaP templates for electronic and photonic applications [Text] / I. Tiginyanu, E. Monaico, V. Sergentu, A. Tiron, V. Ursaki// ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2015. – Т. 4. – №. 3. – P. P57–P62.

91. Rajendran V. Development of Nanomaterials from Natural Resources for Various Industrial Applications / V. Rajendran // Advanced Materials Research. – 2009. – Vol. 67. – P. 71–76.

92. Mangla O. GaN nanostructures by hot dense and extremely non–

equilibrium plasma and their characterizations / O. Mangla, M. P. Srivastava // Journal of Materials Science. – 2013. – №. 48 (1). – P. 304–310.

93. Srivastava A. Study of hafnium oxide deposited using Dense Plasma Focus machine for film structure and electrical properties as a MOS device / A. Srivastava, R. Nahar, C. Sarkar, W. Singh, Y. Malhotra // Microelectronics Reliability. – 2011. – №. 51(4). – P. 751–755.

94. Lodahl P. Interfacing single photons and single quantum dots with photonic nanostructures / P. Lodahl, S. Mahmoodian, S. Stobbe // Reviews of Modern Physics. – 2015. – № 87(2). – P. 347.

95. Beattie N. S. Analysis of InAs/GaAs quantum dot solar cells using Suns–Voc measurements / N. S. Beattie et al. // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2014. – № 130. – P. 241–245.

96. Mei L. Gas sensing of SnO_2 nanocrystals revisited: developing ultra–sensitive sensors for detecting the H2S leakage of biogas / L. Mei, Y. Chen, J. Ma //Scientific reports. – 2014. – №. 4. – P. 6028.

97. Shukla S. Dye removal using electrochemistry and semiconductor oxide nanotubes / S. Shukla, M. A. Oturan // Environmental chemistry letters. – 2015. – №. 13 (2). – P. 157–172.

98. Monaico E. et al. Formation of InP nanomembranes and nanowires under fast anodic etching of bulk substrates / E. Monaico, I. Tiginyanu, O. Volciuc, T. Mehrtens, et al. // Electrochemistry Communications. – 2014. – T. 47. – P. 29–32.

99. Mammar H. Adjustment of the Band Gap Energy According to Nanosemiconductors Sizes for some Cubic Semiconductors of IV, III-V and II-VI Groups / H. Mammar, A. Benmansour, F. Kerroumi // Journal of Surface Science and Technology. – 2018. – T. 33. – №. 3–4.

100. Lawrence J. Pulsed Laser Annealing Technology for Nano-Scale Fabrication of Silicon-Based Devices in Semiconductors / J. Lawrence, K. L. Pey, P. S.Lee // Advances in Laser Materials Processing (Second Edition). – 2018. – P. 299–337.

101. Resano-Garcia A. Highly-repeatable generation of very small

nanoparticles by pulsed-laser ablation in liquids of a high-speed rotating target / A. Resano-Garcia et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – № 18(48). – P. 32868–32875.

102. MacCuspie R. I. Challenges for physical characterization of silver nanoparticles under pristine and environmentally relevant conditions / R. I. MacCuspie et al. //Journal of Environmental Monitoring. – 2011. – № 13(5). – P. 1212–1226.

103. Suchikova, Y. Termodynamic 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.

104. Photoluminescence of Porous Indium Phosphide: Evolution of Spectra During Air Storage [Electronic resourse] / 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 (01PCSI30-4).

105. Udupa A. Selective area formation of arsenic oxide-rich octahedral microcrystals during photochemical etching of n-type GaAs / A. Udupa et al. // Optical Materials Express. – 2018. – Vol. 8. – №. 2. – P. 289– 294.

106. Suchikova Y. Photoluminescence of porous indium phosphide due to quantum transitions in space-limited layers / Y. Suchikova // Computational nanotechnology. – 2015. – №1. – P. 25 – 31.

107. Makhnij V. P. Optical properties of microporous n–GaAs / V. P. Makhnij, I. I. German, V. M. Sklarchuk // Telecommunications and Radio Engineering. – 2015. – №. 74 (16). – P.1467–1472.

108. Chai X. Tunable electrochemical oscillation and regular 3D nanopore arrays of InP / X. Chai, Z. Weng, L. Xu, Z. Wang, //Journal of The Electrochemical Society. – 2015. – Vol. 162. – №. 9. – P. E129–E133.

109. Сычикова Я.А. Ресурсо- и энергосберегающие технологии на основе наноструктурированного кремния / Я.А. Сычикова // Альтернативная

енергетика и екология. – №19 (183). – 2015. – С. 136–141.

110. Bessolov V. N. Chalcogenide passivation of III–V semiconductor surfaces / V. N. Bessolov, M. V. Lebedev // Semiconductors. – 1998. – №32. – P. 1141.

111. Trindade T. Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties, and perspectives / T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett //Chemistry of Materials. – 2001. – №. 13 (11). – P. 3843–3858.

112. Vikhrov S.P. Growth processes of noncrystalline semiconductors from positions of the self-organizing theory / S.P. Vikhrov, N.V. Bodyagin, T.G. Larina, S.M. Mursalov // Semiconductors. – 2005. – №39 (8). – P. 953–959.

113. 194. Suchikova Y. A. Influence of type anion of electrolit on morphology porous inp obtained by electrochemical etching / Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, G. A. Sukach // Journal of Nano– and Electronic Physics. – 2009. – № 1(4). – P. 111–118.

114. Bioud Y. A. Chemical Composition of Nanoporous Layer Formed by Electrochemical Etching of p–Type GaAs / Y. A. Bioud, A. Boucherif, A. Belarouci, E. Paradis, D. Drouin, R. Arès //Nanoscale research letters. – 2016. – №. 11 (1). – P. 446.

115. Steele J. A. Optical reflectance studies of highly specular anisotropic nanoporous (111) InP membrane / J. A. Steele, R. A. Lewis, L. Sirbu, M. Enachi, I. M. Tiginyanu, V. A. Skuratov // Semiconductor Science and Technology. – 2015. – №. 30 (4). – P. 044003.

116. Trindade T. Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties, and perspectives / T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett //Chemistry of Materials. – 2001. – №. 13 (11). – P. 3843–3858.

117. Bechambi O. Photocatalytic activity of ZnO doped with Ag on the degradation of endocrine disrupting under UV irradiation and the investigation of its antibacterial activity / O. Bechambi, M. Chalbi, W. Najjar, S. Sayadi // Applied Surface Science. – 2015. – №. 347. – P. 414–420.

118. Zhu C. Electrochemically etched triangular pore arrays on GaP and their photoelectrochemical properties from water oxidation / C. Zhu, M. Zheng, Z. Xiong,

H. Li, W. Shen // International journal of hydrogen energy. – 2014. – Т. 39. – №. 21. – С. 10861–10869.

119. 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.

120. Sato T. Large photocurrents in GaN porous structures with a redshift of the photoabsorption edge / T. Sato, Y. Kumazaki, H. Kida, A. Watanabe, Z. Yatabe, S. Matsuda, // Semiconductor Science and Technology. – 2015. – Vol. 31. – №. 1. – P. 014012.

121. Su G., Guo Q., Palmer R. E. Patterned arrays of porous InP from photolithography and electrochemical etching / G. Su, Q. Guo, R. E. Palmer //Journal of applied physics. – 2003. – №94 (12). – P. 7598–7603.

122. Zhang Y. Transferring porous layer from InP wafer based on the disturbance / Y. Zhang et al. //Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO), 2016 IEEE International Conference on. IEEE, – 2016. – P. 109–112.

123. Quill N. Electrochemical Pore Formation in InP: Understanding and Controlling Pore Morphology / N. Quill et al. // ECS Transactions. – 2017. – №75 (40). – P. 29–43.

124. Selective area formation of arsenic oxide-rich octahedral microcrystals during photochemical etching of n-type GaAs // Optical Materials Express. – 2018. – № 8(2). – P. 289–294.

125. Сичікова Я.О. Дефекти структури та процеси пороутворення у фосфіді індію / Я.О. Сичікова, В.В. Кідалов, Г.О. Сукач // Монографія – Донецьк: Юго-Восток, 2011. – 218 с.

126. Сычикова Я.А. Селективное травление кристаллов с нанесенными на них царапинами / Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, Г.А. Сукач // Сенсорная электроника и микросистемные технологии. – 2011. – Т. 2 (8), № 1. – С. 85 – 93.

127. Сичікова Я.О. Вплив дислокацій на пороутворення в монокристалах n-InP та n-GaP, оброблених в травниках на основі HF / Я.О. Сичікова, В.В. Кідалов, Г.О. Сукач // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – № 2. – С. 314 – 322.

128. 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.

129. Сичікова Я.О. Низькорозмірні структури на поверхні фосфіду індію / Я.О. Сичікова // Фізична інженерія поверхні. – 2012. – Т. 10, № 2. – С. 183 – 191.

130. Пат. 49947 Україна, МПК(2006): G01N 27/00. Спосіб отримання поруватої поверхні фосфіду індію р-типу методом фотоелектрохімічного травлення / Сичікова Я.О., Кідалов В.В., Сукач Г.О.; заявник та патентовласник Сичікова Я.О. – № u201003113; заявл. 18.03.2010; опубл. 11.05.2010, Бюл. № 9/2010.

131. Пат. 93456 Україна, МПК(2006): G01N 27/00. Пат. 50341 Україна, МПК(2006): G01N 27/00. Спосіб дослідження композиційної неоднорідності структури кристалів фосфіду індію / Сичікова Я.О., Кідалов В.В., Сукач Г.О. – заявник та патентовласник Сичікова Я.О. – № a200911327; заявл. 06.11.2009; опубл. 10.02.2011, Бюл. № 3/2011. – 5 с.

132. Пат. 57476 Україна, МПК (2011.01): H01L 21. Спосіб визначення кристалографічної орієнтації поверхні фосфіду індію / Сичікова Я.О., Кідалов В.В., Сукач Г.О; заявник та патентовласник Сичікова Я.О. – № u201011543; заявл. 28.09.2010; опубл. 12.09.2011, Бюл. № 17/2011. – 5 с.

133. Suchikova Y. Structural and magnito-resonance properties of indium phosphide / Y. Suchikova, B. Bekirov, I. Ivanchenko,V. Kidalov, N. Popenko // Teratech'10: The Seventh International Kharkov Symposium On Physics And Engineering Of Microwaves, Millimeter And Submillimeter Waves (Msmw'10) And Workshop On Terahertz Technologies (Kharkov, Ukraine, 21 – 26 June 2010). – P. W-34.

134. Сычикова Я.А. Зависимость величины порогового напряжения порообразования фосфида индия от состава электролита / Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, Г.А. Сукач // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 5. – С. 1 – 6.

135. Сычикова Я.А. Зависимость конфигурации пористого слоя фосфида индия от концентрации носителей заряда / Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, Г.А. Сукач // Журнал нано- и электронной физики. –2010. – Т. 2, № 4. – С. 75 – 81.

136. Sangwal K. Etching of crystals: theory, experiment and application / K. Sangwal. – Elsevier, 2012. – 484 p.

137. Sangwal K. On the reverse indentation size effect and microhardness measurement of solids / K. Sangwal // Materials Chemistry and Physics. – 2000. – V. 63. – №. 2. – P. 145–152.

138. Sergentu V. Porous InP membranes filled in with monomer composite for terahertz applications / V. Sergentu et al. // Terahertz and Mid Infrared Radiation: Basic Research and Practical Applications, 2009. TERA-MIR 2009. International Workshop. – IEEE, 2009. – P. 97–98.

139. Дремина Ю.А. Исследование кинетики осаждения, растворения оксида меди (II) и адсорбции ионов меди на оксидных сорбентах (CuO,FeOOH,SiO2) : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.01, 02.00.04 / Дремина Юлия Алексеевна; [Место защиты: Моск. пед. гос. ун-т].- Москва, 2007.– 220 с.: ил. РГБ ОД, 61 07-2/649

140. Зефиров Н. С. (гл. ред.). Химическая энциклопедия. — Москва: Большая Российская Энциклопедия, 1995. — Т. 4. — С. 55. — 639 с.

141. Varadwaj A., Varadwaj P. R., Yamashita K. Revealing the Chemistry between Band Gap and Binding Energy for Lead-/Tin-Based Trihalide Perovskite Solar Cell Semiconductors //ChemSusChem. – 2018. – Т. 11. – №. 2. – С. 449-463.

142. Li F. A universal strategy to utilize polymeric semiconductors for perovskite solar cells with enhanced efficiency and longevity / F. Li et al. //Advanced Functional Materials. – 2018. – Т. 28. – №. 15. – С. 1706377.

143. Liu D. Theoretical study on the kesterite solar cells based on Cu2ZnSn (S, Se) 4 and related photovoltaic semiconductors / D. Liu et al. //Chinese Physics B. – 2018. – Vol. 27. – №. 1. – P. 018806.

144. Xiao Z. Bandgap optimization of perovskite semiconductors for photovoltaic applications / Z. Xiao et al. //Chemistry–A European Journal. – 2018. – Vol. 24. – №. 10. – P. 2305–2316.

145. Harberts J. I. Solar Cell Nanowires as Approach for Single Cell Direct Activation / J. I. Harberts et al. // Biophysical Journal. – 2018. – Т. 114. – №. 3. – С. 669a.

146. Остафійчук Б. К. Сонячні елементи на основі сенсибілізованих барвниками напівпровідників (огляд) / Б. К. Остафійчук, І. Ф. Миронюк, В. О. Коцюбинський та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – № 9. – С. 11–18.

147. Goetzberger A. Photovoltaic Materials, Past, Present, Future / A. Goetzberger, C. Hebling // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2000. – № 62. – С 1–19.

148. Арутюнян В. М. Применение пористого кремния для двух- и трехслойных антиотражающих покрытий для кремниевых фотовольтаических преобразователей / В. М. Арутюнян, Х. С. Мартиросян, А. С. Оганнисян, П. Г. Сукиасян // Известия НАН Армении, Физика. – 2008. – № 43. – С. 111–119.

149. Листратенко А. М. Исследование и разработка малозатратной технологии изготовления высокоэффективных кремниевых фотопреобразователей космического применения / А. М. Листратенко // Радиотехника. – 2001. – Вып. 121. – С. 121-125.

150. Wai R.–J. High–performance stand–alone photovoltaic generation system / R.–J. Wai R.–J. W.–H. Wang and C.–Y. Lin // Proceedings of IEEE Transactions on Industrial Electronics.– 2008. – Vol. 55, № 1. – P. 240–250.

151. Fahrenbrugh A.L. Fundamentals of solar cells: photovoltaic solar energy conversion / A.L. Fahrenbrugh, R.H. Bube.– New York. : Academic Press, 1983. – 559 p.

152. Green M.A. Silicon solar cells: Advanced principles and practice. / M.A

Green. – Sydney. – 1995. – 333 p.

153. Зи С. Физика полупроводниковых приборов: в 2 т.: пер. с англ. В.А. Гергеля, В.В. Ракитина. / ред. Р.А. Суриса. – М. : Мир, 1984. – Т. 2. – 456 с.

154. Васильев А. М. Полупроводниковые фотопреобразователи / А.М. Васильев, А.П. Ландсман. – М. : Сов. радио, 1971 – 248 с.

155. Архипов С.А. Сравнительный анализ параметров и характеристик солнечных элементов / С.А. Архипов // Наук. выстн. КУЕІТУ «Нові технології». – 2012. – №4. – С 38.

156. Dzhafarov T. Silicon Solar Cells with Nanoporous Silicon Layer [Електронний ресурс] / T. Dzhafarov // Additional information is available at the end of the chapter – Режим доступу до ресурсу: http://dx.doi.org/10.5772/51593.

157. Kawamoto H. Electrostatic cleaning system for removal of sand from solar panels / H. Kawamoto, T. Shibata // Journal of Electrostatics, – 2015, V. 73 – P. 65–70.

158. Keiichiro M. Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cell / M. Keiichiro // IEEE Journal of Photovoltaics, – 2014. V. 4.6, – P. 1433–1435.

159. Guan En. M-Lattice: A self-configurable modular robotic system for composing space solar panels / En. Guan // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part I: Journal of Systems and Control Engineering, – 2015. – V. 229.5. – P. 406–418.

160. Beitel C. J. et al. Solar panels with integrated cell-level MPPT devices : pat. 9800053 USA. – 2017.

161. High-power high-dynamic-performance Space solar array simulator using step-wave tracking output voltage approach / S. Jin et al. // IEEE Transactions on Power Electronics. – 2018. – v. 33. – №. 5. – P. 4102–4114.

162. Будзуляк І. М. Процеси накопичення заряду в електрохімічних системах, сформованих на основі лазерно-опроміненого композиту TiO_2/C/ І.

М. Будзуляк та ін.// Журнал нано-та електронної фізики. – 2014. – №. 6 (4). – С. 04045-1–04045-4.

163. El-Kady M. F. Engineering three-dimensional hybrid supercapacitors and microsupercapacitors for high-performance integrated energy storage / M. F. El-Kady et al. // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2015. – V. 112. – №. 14. – P. 4233-4238.

164. Li X. Flexible and internal series-connected supercapacitors with high working voltage using ultralight porous carbon nanofilms / X Li. et al. // Journal of Power Sources. – 2017. – V. 342. – P. 762–771.

165. Cerón M. R. Fullerene-Grafted 3D Graphene As Electrical Energy Storage Material / M. R. Cerón et al. // Meeting Abstracts. – The Electrochemical Society, – 2017. – №. 7. – P. 601–601.

166. Zhu J. et al. Defect-Engineered Graphene for High-Energy-and High-Power-Density Supercapacitor Devices / J. Zhu et al. //Advanced Materials. – 2017. – V. 28. – №. 33. – P. 7185–7192.

167. Sheng Z. H. Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis / Z. H. Sheng et al. //ACS nano. – 2011. – V. 5. – №. 6. – P. 4350-4358.

168. Oakes L. Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors / L. Oakes et al. // Scientific reports. – 2013. – V. 3. – P. 3020.

169. Simon P. Materials for electrochemical capacitors / P. Simon, Y. Gogotsi // Nanoscience And Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals. – 2010. – С. 320-329.

167. Metzger A. et al. Comparing and combining predictive business process monitoring techniques //IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics: Systems. – 2015. – V. 45. – №. 2. – P. 276–290.

168. Wiśniewska M. Quality management frameworks implementation in Polish local governments / M. Wiśniewska, K. A. Szczepańska // Total Quality Management & Business Excellence. – 2014. – V. 25. – №. 3-4. – P. 352–366.

169. Hasnine M. N. A Cost Effective Approach to Develop Mid-size Enterprise Software Adopted the Waterfall Model / Hasnine M. N., Chayon M. K. H., Rahman M. M. //World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Computer, Electrical, Automation, Control and Information Engineering. – 2015. – V. 9. – №. 5. – P. 1182–1191.

170. Karsak E. E. An integrated supplier selection methodology incorporating QFD and DEA with imprecise data / E. E. Karsak, M. Dursun // Expert Systems with Applications. – 2014. – V. 41. – №. 16. – P. 6995–7004.

171. Lam J. S. L. Developing environmental sustainability by ANP-QFD approach: the case of shipping operations / J. S. L. Lam, K. Lai // Journal of cleaner production. – 2015. – V. 105. – P. 275–284.

172. Mandal S. Risk analysis using FMEA: Fuzzy similarity value and possibility theory based approach / S. Mandal, J. Maiti //Expert Systems with Applications. – 2014. – V. 41. – №. 7. – P. 3527-3537.

173. Sharashkina T. P. Methodical Aspects of Organization and Carrying out of Functional-Cost Analysis on the Basis of Process Approach for the Purpose of Expenses and Quality Optimization / T. P. Sharashkina // European Research Studies. – 2016. – V. 19. – P. 77.

174. Sacks R. Building information modeling education for construction engineering and management. I: Industry requirements, state of the art, and gap analysis / R. Sacks, E. Pikas // Journal of Construction Engineering and Management. – 2013. – V. 139. – №. 11. – P. 04013016.

175. Гиссин В.И. Управление качеством продукции: Учебное пособие / В.И. Гиссин – Ростов н/Д: Феникс, – 2000. –256 с.

176. Спицнадель В.Н. Системы качества (в соответствии с международными стандартами ISO семейства 9000): Учеб.пос.-СПб.: Издательский дом «Бизнес-пресса», – 2000. – 336 с.

177. Рябенко В.В. Статистические методы сбора и анализа информации для управления производством и качеством продукции / В.В. Рябенко. – Промышленная академия. Кафедра систем качества. – 1992. – 92 с.

178. Парк С. Система статистического управления процессами и ее практическое применение в промышленности / С. Парк // Надежность и контроль качества. – 1996. – 4. – С. 56–61.

179. Хирое Ц. Применение статистических методов во всеобщем менеджменте качества (TQM). Японский метод. Тезисы / Ц. Хирое // Надежность и контроль качества. – 1996. – № 4. – С. 40–45.

180. Лапидус В. А. О практических руководствах «Применение прикладных статистических методов при производстве продукции» / В. А. Лапидус., Е. Г. Воинова, Н. А. Шешунова // Надежность и контроль качества. –1995. – 12. – С. 45–54.

181. Азгальдов Г. Г. Квалиметрия для всех: Учеб. пособие / Г. Г. Азгальдов, А. В. Костин, В. В. Садовов. – М.: ИД ИнформЗнание. – 2012. – С. 18.

182. Сукиасян Э. Р. Что такое квалиметрия. Об измерении качества в баллах / Сукиасян Э. Р. Научные и технические библиотеки. – 2018. – №. 2. – С. 113–116.

183. Costa A. F. B. The S chart with variable charting statistic to control bi and trivariate processes / A. F. B. Costa, A. F. Neto //Computers & Industrial Engineering. – 2017. – V. 113. – P. 27–34.

184. Pawar V. Y. A Nonparametric Control Chart for Process Variability Based on Quantiles / V. Y. Pawar, D. T. Shirke, S. K. Khilare // International Journal of Statistics & Economics. – 2018. – V. 19. – №. 3. – P. 55–64.

185. Ho D. E. Do Checklists Make a Difference? A Natural Experiment from Food Safety Enforcement / D. E. Ho, S. Sherman, P. Wyman // Journal of Empirical Legal Studies. – 2018. – V. 15. – №. 2. – P. 242–277.

186. Staniszewska S. GRIPP2 reporting checklists: tools to improve reporting of patient and public involvement in research / S. Staniszewska et al. // Research involvement and engagement. – 2017. – V. 3. – №. 1. – P. 13.

187. Nagi A. Integration of value stream map and strategic layout planning into DMAIC approach to improve carpeting process / A. Nagi, S. Altarazi // Journal of Industrial Engineering and Management. – 2017. – V. 10. – №. 1. – P. 74.

188. Ishikawa T. Guanidine chemistry / T. Ishikawa // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. – 2010. – V. 58. – №. 12. – P. 1555–1564.

189. Phrutivorapongkul A. Studies on the chemical constituents of stem bark of Millettia leucantha: isolation of new chalcones with cytotoxic, anti-herpes simplex virus and anti-inflammatory activities / A. Phrutivorapongkul et al. // Chemical and Pharmaceutical bulletin. – 2003. – V. 51. – №. 2. – P. 187–190.

190. Karuppusami G. Pareto analysis of critical success factors of total quality management: A literature review and analysis / G. Karuppusami, R. Gandhinathan // The TQM magazine. – 2006. – V. 18. – №. 4. – P. 372–385.

191. Kasprzak E. M. Pareto analysis in multiobjective optimization using the collinearity theorem and scaling method / E. M. Kasprzak, K. E. Lewis // Structural and Multidisciplinary Optimization. – 2001. – V. 22. – №. 3. – P. 208 – 218.

192. Fotopoulos C. Critical factors for effective implementation of the HACCP system: a Pareto analysis / C. Fotopoulos, D. Kafetzopoulos, K. Gotzamani // British Food Journal. – 2011. – V. 113. – №. 5. – P. 578–597.

193. Black D. A. How robust is the evidence on the effects of college quality? Evidence from matching / D. A. Black, J. A. Smith // Journal of econometrics. – 2004. – V. 121. – №. 1–2. – P. 99–124.

194. Cox M. P. SolexaQA: At-a-glance quality assessment of Illumina second-generation sequencing data / M. P. Cox, D. A. Peterson, P. J. Biggs //BMC bioinformatics. – 2010. – V. 11. – №. 1. – P. 485.

195. McKenna K. E. The impact of psoriasis on the quality of life of patients from the 16-center PUVA follow-up cohort / K. E. McKenna, R. S. Stern // Journal of the American Academy of Dermatology. – 1997. –V. 36. – №. 3. – P. 388–394.

196. Xu Q. Quantitative nuclear magnetic resonance analysis and characterization of the derivatized Haemophilus influenzae type b polysaccharide

intermediate for PedvaxHIB / Q. Xu et al //Analytical biochemistry. – 2005. – V. 337. – №. 2. – P. 235–245.

197. Stidd C. K. The use of correlation fields in relating precipitation to circulation / C. K. Stidd // Journal of Meteorology. – 1954. – V. 11. – №. 3. – P. 202–213.

198. Hofer M. Wide field fluorescence epi-microscopy behind a scattering medium enabled by speckle correlations / M. Hofer et al. // Optics express. – 2018. – V. 26. – №. 8. – P. 9866–9881.

199. Lee K. R. Exploiting the speckle-correlation scattering matrix for a compact reference-free holographic image sensor / K. R. Lee, Y. K. Park // Nature communications. – 2016. – V. 7. – P. 13359.

200. Li L. Imaging through scattering layers exceeding memory effect range with spatial-correlation-achieved point-spread-function / L. Li et al. // Optics letters. – 2018. – V. 43. – №. 8. – P. 1670 –1673.

201. ДСТУ ISO 9001:2015 Системи управління якістю. Вимоги (ISO 9001:2015, IDT).

202. Dalal N. P. et al. Toward an integrated framework for modeling enterprise processes // Communications of the ACM. – 2004. – Т. 47. – №. 3. – С. 83-87.

203. Романова И. К. Постановка задачи управления фронтом Парето и ее решение в анализе и синтезе оптимальных систем // Наука и образование: научное издание МГТУ им. НЭ Баумана. – 2015. – №. 8. – С. 140–165.

204. Петров Д. Н. Математическая модель для обучения управлению процессами синтеза фуллеренов / Д. Н. Петров, Т. Б. Чистякова, Н. А. Чарыков // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2014. – №. 26. – С. 72–79.

205. Кравчук И.С. Математическая модель и алгоритм управления качеством в кластерных системах сбора и обработки информации / И.С. Кравчук, Ю.С.Тихоглаз, Н.Ч. Занг // Системы управления и информационные технологии. – 2008. – 1.2(31). – С. 299–303.

206. Saraph J. V. An instrument for measuring the critical factors of quality management / J. V. Saraph, P. G. Benson, R. G. Schroeder // Decision sciences. – 1989. – V. 20. – №. 4. – P. 810–829.

207. Flynn B. B. A framework for quality management research and an associated measurement instrument / B. B. Flynn, R. G. Schroeder, S. Sakakibara // Journal of Operations management. – 1994. – V. 11. – №. 4. – P. 339–366.

208. Powell T. C. Total quality management as competitive advantage: a review and empirical study / T. C. Powell // Strategic management journal. – 1995. – V. 16. – №. 1. – P. 15–37.

209. Функциональное моделирование на базе стандарта IDEF0: [учебный курс]. Минск: – 2002. – 35 с.

210. Грекул, В. И. Проектирование информационных систем / В. И. Грекул, Г. Н. Денищенко, Н. Л. Коровкина. – М.: Интернет-университет информационных технологий; БИНОМ. Лаборатория знаний, – 2008. – 300 с.

211. Малышкина Е. С. Методы экспериментального оценивания показателей качества образовательного процесса / Е. С. Малышкина, А. Б. Егоров, М. С. Костенко // Вестник Нац. техн. ун-та «ХПИ»: сб. науч. тр. Темат. вып. : Новые решения в современных технологиях. – Харьков : НТУ "ХПИ", 2010. – № 46. – С. 134 – 141.

212. Маклаков, С. В. Создание информационных систем с AllFusion Modeling Suite. – М.: ДИАЛОГ-МИФИ, – 2007. – 432 с.

213. Маклаков, С. В. Моделирование бизнес-процессов с AllFusion Process Modeler. – М.: Диалог-МИФИ, 2008. – 224 с.

214. Дубейковский В. И. Практика функционального моделирования с All-Fusion Process Modeler 4.1. Где? Зачем? Как?. – М.: Диалог-МИФИ, – 2004. – 464 с.

215. Mayer, R. J. Information Integration for Concurrent Engineering (IICE) IDEF3 Process Description Capture Method Report / R. J. Mayer, C. P. Menzel, M. K. Painter, P. S. deWitte, T. Blinn, B. Perakath. – Knowledge Based Systems, Inc., – 1995. – 236 p.

216. Коберн, А. Современные методы описания функциональных требований к системам. – М.: ЛОРИ, – 2002. – 226 с.

217. Системи управління якістю. Основні положення та словник термінів: ДСТУ ISO 9000-2007; Замінює ДСТУ ISO 9000-2001. [Чинний від 2008-01-01]. К.: Вид-во УкрНДНЦ, – 2007. – 34 с.

218. Новиков В. М. Розробка систем якості в лабораторіях та аналіз вимог ДСТУ 180/IEC 17025 : [навчальний посібник] / В. М. Новиков, О.А. Никитюк. К.: Нора-принт, – 2002. – 225с.

219. Малышкина Е. С. Модель СМК вуза на основе принципов TQM / Е. С.Малышкина, Е. А. Старчеус // Материалы 11-го международного молодежного форума «Радиоэлектроника и молодежь в XXI веке»: Сб. материалов форума. Ч.1. Харьков: ХНУРЭ. – 2007. – С. 421.

220. Kim S. H. Designing performance analysis and IDEF0 for enterprise modelling in BPR / S. H. Kim, K. J. Jang // International Journal of production economics. – 2002. – Vol. 76. – №. 2. – P. 121 – 133.

221. Dorador J. M. Application of IDEF0, IDEF3 and UML methodologies in the creation of information models / J. M. Dorador, R. I. M. Young // International Journal of Computer Integrated Manufacturing. – 2000. – Vol. 13. – №. 5. – P. 430–445.

222. Waissi G. R. Automation of strategy using IDEF0—A proof of concept / G. R. Waissi et al. // Operations Research Perspectives. – 2015. – Vol. 2. – P. 106–113.

223. LingZhi L. Integration of information model (IDEF1) with function model (IDEF0) for CIM / L. LingZhi, A. C. Leong, R. K. L. Gay // Computer Applications in Production Engineering. – 2016. –389 p.

224. 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.

225. Bevilacqua M. Development of Scheduling Systems for a Shoe Factory Through IDEF0 and RFID Technologies / M. Bevilacqua, F. E. Ciarapica, G. Mazzuto // Workshop on Business Models and ICT Technologies for the Fashion Supply Chain. – Springer, Cham, 2016. – P. 179–186.

226. Bevilacqua M. A combined IDEF0 and FMEA approach to healthcare management reengineering / M. Bevilacqua, G. Mazzuto, C. Paciarotti // International Journal of Procurement Management. – 2014. – Vol. 8. – №. 1-2. – P. 25–43.

227. Сичікова Я.О. Технологія електрохімічного травлення кристалів для отримання поруватої 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.

228. 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.

229. Hong L. IDEF0-based Research on the Publishing Model of Chinese Digital Professional Periodical Clusters / L. Hong, S. Yu, C. Lili // Libraly Journal. – 2016. – Vol. 35. – №. 2. – P. 4–13.

230. Healy S. Health care quality assurance terminology / S. Healy // International Journal of Health Care Quality Assurance. – 1988. – Vol. 1. – №. 1. – P. 20–32.

231. Morphologies and Photoluminescence Properties of Porous n-InP [Electronic resourse] / 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 (01PCSI17-1).

232. Suchikova Y. The influence of the doping level of InP on the porous layer / 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

233. Giaglis G. M. A taxonomy of business process modeling and information systems modeling techniques / G. M. Giaglis // International Journal of Flexible Manufacturing Systems. – 2001. – V. 13. – №. 2. – P. 209–228.

234. Сычикова Я.А. Модель формирования кластеров на поверхности полупроводниковых кристаллов группы А3В5 / Я.А. Сычикова // Физическая инженерия поверхности. – 2015. – Т.13, №2. – 164–168.

235. Панков А. Р. Минимаксная идентификация обобщенной неопределенно-стохастической линейной модели / А. Р. Панков, К. В. Семенихин //Автоматика и телемеханика. – 1998. – №. 11. – С. 158–171.

236. Будылина Е. А. Фундаментальные основы оценки качества сложных систем / Е. А. Будылина, И. А. Гарькина, А. М. Данилов // Новый университет. Серия: Технические науки. – 2013. – №. 4. – С. 6–9.

237. Подиновский В. В. Многокритериальные задачи с однородными равноценными критериями / В. В. Подиновский // Журнал вычислительной математики и математической физики. – 1975. – Т. 15. – №. 2. – С. 330–344.

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

239. Макарова, Л.В. Сравнительный анализ качества продукции: методические указания / Л.В. Макарова, И.С. Великанова. – Пенза: ПГУАС, 2007. – 26с.

240. Джордж С. Всеобщее управление качеством. Стратегии и технологии, применяемые сегодня в самых успешных компаниях / С. Джордж, А. Ваймерскирх. С.–Пб: Victory, – 2002.

241. Perera T. Methodology for rapid identification and collection of input data in the simulation of manufacturing systems / T. Perera, K. Liyanage // Simulation Practice and Theory. – 2000. – V. 7. – №. 7. – P. 645–656.

242. Куръян А. Г. Реализация процессного подхода в рамках систем менеджмента качества на основе методологии функционального моделирования IDEF0 / А. Г. Куръян, Д. С. Ярошевич, П. С. Серенков // Автоматизация в промышленности. М.: ООО «Дельта-Юнион», – 2003. – №3. – С. 913.

243. Антонов, А.В. Системный анализ : учебник для студентов высших учебных заведений / А. В. Антонов. - М.: Высшая школа. – 2004. – 454 с.

244. Дегтярев, Ю.И. Системный анализ и исследование операций / Ю.И. Дегтярев. – М.: Высшая школа, 1996. – 334 с.

245. Баженов, Ю.М. Системный анализ в строительном материаловедении: монография / Ю.М. Баженов, И.А. Гарькина, А.М. Данилов, Е.В. Королев. – Москва : МГСУ. – 2012. – 432 с.

246. Соломатов, В. И. Развитие полиструктурной теории композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов // Материалы юбилейной конференции. – М.: МИИТ, 2001. – С. 56 –66.

247. 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.

248. 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. – pp. 03005-1– 03005-5.

249. Пат. 128769 Україна, МПК С30В 33/10 (2006.01). Спосіб отримання блокових наноструктур на поверхні фосфіду індію / Сичікова Я.О., Богданов І.Т., Вамболь С.О., Вамболь В.В. № u 2018 03056; заява 26.03.2018; опубл. 10.10.2018, Бюл. № 19/2018.

250. Bademosi A. T. Trapping of Syntaxin1a in Presynaptic Nanoclusters by a Clinically Relevant General Anesthetic [Text] / A. T. Bademosi et al. // Cell reports. – 2018. – V. 22. – №. 2. – P. 427–440.

251. Dale B. B. Research Update: Density functional theory investigation of the interactions of silver nanoclusters with guanine / B. B. Dale, R. D. Senanayake, C. M. Aikens // APL Materials. – 2017. – V. 5. – №. 5. – P. 053102.

252. Wang, S. Sprayable superhydrophobic nano-chains coating with continuous self-jumping of dew and melting frost / S. Wang et al. //Scientific reports. – 2017. – V. 7. – P. 40300.

253. Froning, J. P. Direct mapping of chemical oxidation of individual graphene sheets through dynamic force measurements at the nanoscale / J. P. Froning et al. //Nanoscale. – 2017. – V. 9. – №. 1. – P. 119–127.

254. 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. – pp. 06016 - 06020.

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

256. Robach Y. Passivation of InP using In (PO3) 3-condensed phosphates: From oxide growth properties to metal-insulator-semiconductor field-effect-transistor devices / Y. Robach // Journal of applied physics, – №71(6), – 1992, – P. 2981–2992.

257. Ramachandran Ranjith K. Low temperature atomic layer deposition of crystalline In2O3 films / Ranjith K. Ramachandran et al. // The Journal of Physical Chemistry C, – №119.21, – 2015, – P. 11786–11791.

258. Bouhdjer A. Correlation between the structural, morphological, optical, and electrical properties of In2O3 thin films obtained by an ultrasonic spray CVD

process / A. Bouhdjer et al. Journal of Semiconductors, – № 36.8, – 2015, – P. 082002.

259. 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 Eenterprise Technologies. – 2017. – №. 3/5 (87). – P. 37–44.

260. Binnig G. Surface studies by scanning tunneling microscopy / G. Binnig et al. // Physical review letters. – 1982. – №. 49. – №. 1. – P. 57.

261. Villarrubia J. S. Algorithms for scanned probe microscope image simulation, surface reconstruction, and tip estimation //Journal of research of the National Institute of Standards and Technology. – 1997. – №. 102. – №. 4. – P. 425.

262. Королёв Е. В. Технология синтеза и свойства наноразмерных гидросиликатов бария для модифицирования минеральных композиционных материалов / Е. В. Королёв, А. Н. Гришина // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2014. – №. 3. – С. 28–31.

263. Соценко О. В. Количественные и пространственно-морфологические характеристики включений графита в микрообъемах высокопрочного чугуна / О. В. Соценко // Процессы литья. – 2012. – № 4 (94). – С. 56 – 67.

264. 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.

265. Математична статистика. Навч. посіб. – К.: Центр учбової літератури, – 2012. – 304 с.

266. Технологии углеродных материалов и структур в наноинженерии: учебное пособие. / Под редакцией профессора Е.Н. Ивашова. – М.: МИРЭА, 2015. – 163 с.

267. Qi X. Investigation of electrochemical micromachining of tungsten microtools / X. Qi, X. Fang, D. Zhu // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2018. – № 71. – P. 307–314.

268. Föll H. Porous and nanoporous semiconductors and emerging applications / H. Föll, J. Carstensen, S. Frey // Journal of Nanomaterials. – 2006. – № 2006. – P. 1–10.

269. Ulin V. P. Nature of Electrochemical Pore Formation Processes in AIIIBV Crystals (Part I) / V. P. Ulin, S. G. Konnikov // Fiz. Tekh. Poluprovodn. – 2007. – № 41(7). – P. 854–866.

270. Huang X. Surface passivation method for semiconductor nanostructures / X. Huang, E. Lindgren, J. R. Chelikowsky // Physical Review B. – 2005. – № 71(16). – P. 165328.

271. Bessolov V. N. Chalcogenide passivation of III–V semiconductor surfaces / V. N. Bessolov, M. V. Lebedev // Semiconductors. – 1998. – № 32. – P. 1141.

272. Oudot E. Hydrogen passivation of silicon/silicon oxide interface by atomic layer deposited hafnium oxide and impact of silicon oxide underlayer / E. Oudot et al. // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2018. – № 36(1). – P. 01A116.

273. Artel V. Protective molecular passivation of black phosphorus / V. Artel et al. // 2D Materials and Applications. – 2017. – № 1(1). – P. 6.

274. Joseph A. M. Formation and investigation of low dimensional super paramagnetic α-manganese dioxide nano structures / A. M. Joseph, R. T. Kumar // Materials Research Express. – 2018. – №5(1). – P. 014002.

275. Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) Analysis / Oxford Instruments. – URL: https://www.oxford instruments.com/products.

276. Singh P. Degradation Physics of High Power LEDs in Outdoor Environment and the Role of Phosphor in the degradation process / P. Singh, C. M. Tan // Scientific Reports. – 2016. – № 6. – P. 24052.

277. Microanalysis system INCA Energy SEM / Electron microscopes. – URL: http://quantum.kz/Sistema_mikroanaliza_INCA_Energy_SEM/.

278. Messner M. Electrochemical Oxidation of Metal Carbides in Aqueous Solutions / M. Messner et al. // Journal of The Electrochemical Society. – 2018. – Vol. 165. – №. 4. – P. H3107-H3114.

279. Diychuk V. V. Electrochemical and Thermodynamic Investigation of the CdTe Single Crystals in the Na2S-NaOH-H2O Solutions / V. V. Diychuk, A. G. Voloshchuk, V. V. Nechyporuk // Polish Journal of Chemistry. – 2009. – V. 83. – №. 3. – P. 445–454.

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

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

282. Сичікова Я.О. Технологічні засади формування поруватого простору на поверхні фосфіду індію / Я.О. Сичікова // Фізична інженерія поверхні. – 2014. – Т. 12. – № 4. – С. 514 – 520.

283. Антонов А.В. Системный анализ : учебник для студентов высших учебных заведений / А. В. Антонов. - М.: Высшая школа, 2004. – 454 с.

284. Дегтярев, Ю.И. Системный анализ и исследование операций / Ю.И. Дегтярев. – М.: Высшая школа, 1996. – 334 с.

285. Баженов Ю.М. Системный анализ в строительном материаловедении : монография / Ю.М. Баженов, И.А. Гарькина, А.М. Данилов, Е.В. Королев. – Москва : МГСУ, 2012. – 432 с.

286. Соломатов В. И. Развитие полиструктурной теории композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов // Материалы юбилейной конференции. – М.: МИИТ, 2001. – С. 56 – 66.

287. Гришина А.Н. Выбор технологии синтеза наноразмерных гидросиликатов бария / А.Н. Гришина, Е.В. Королев // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2013. – Т.5. – №4. – С. 111–119.

288. Калашников В.И. Наногидросиликатные технологии в производстве бетонов / В.И. Калашников, В.Т. Ерофеев, М.Н. Мороз, И.Ю. Троянов, В.М. Володин, О.В. Суздальцев // Строительные материалы. – 2014. – №5. – С. 88 – 91.

289. Кравчук И.С. Эволюционная стратегия управления в задачах распознавания образов / И.С. Кравчук, Ю.С. Тихоглаз, Ву Тхи Тует Ланг // Системы управления и информационные технологии, – 2008,– 2.3 (32). – С. 358–360.

290. Будылина Е. А. Фундаментальные основы оценки качества сложных систем / Е. А. Будылина, И. А. Гарькина, А. М. Данилов // Новый университет. Серия: Технические науки. – 2013. – №. 4. – С. 6 – 9.

291. Королев Е. В. Химический состав наномодифицированного композиционного вяжущего с применением нано-и микроразмерных гидросиликатов бария / Е. В. Королев, А. Н. Гришина, А. Б. Сатюков // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2014. – Т. 6. – №. 4. – С. 90 – 103.

292. 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. – pp. 03017-1 - 03017-3.

293. 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 Eenterprise Technologies. – 2017.– Vol. 6, Is. 5–90. – P. 22–31.

294. 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.

295. 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.

296. Saaty T. L. Decision making with the analytic hierarchy process / T. L. Saaty // International journal of services sciences. – 2008. – V. 1. – №. 1. – P. 83 –98.

297. Saaty T. L. How to make a decision: the analytic hierarchy process / T. L. Saaty //European journal of operational research. – 1990. – V. 48. – №. 1. – P. 9–26.

298. Saaty T. L. The analytic network process / T. L. Saaty // Decision making with the analytic network process. – Springer, Boston, MA. –2006. – P. 1–26.

299. Saaty T. L. A scaling method for priorities in hierarchical structures / T. L. Saaty // Journal of mathematical psychology. – 1977. – V. 15. – №. 3. – P. 234–281.

300. Saaty T. L. How to make a decision: the analytic hierarchy process / T. L. Saaty // Interfaces. – 1994. – V. 24. – №. 6. – P. 19–43.

301. Данилов, А.М. Строительные материалы как системы / А.М. Данилов, Е.В. Королев, И.А. Гарькина // Строительные материалы. – 2006. – №7. – С. 55–57.

302. Alavi M., Leidner D. E. Knowledge management and knowledge management systems: Conceptual foundations and research issues //MIS quarterly. – 2001. – P. 107–136.

303. Новиков Д.А. Структура теории управления социально-экономическими системами / Д.А. Новиков // Управление большими системами. – 2009. – № 24. – С. 216 – 257.

304. Becerra-Fernandez I., Sabherwal R. Knowledge management: Systems and processes. – Routledge, 2014. – 369 p.

305. Новиков Д.А. Методология управления. – М.: Либроком, 2011. – 128 с.

306. Бурков В. Н. Проблемы комплексирования и декомпозиции механизмов управления организационно-техническими системами / В. Н. Бурков, Н. А. Коргин, Д. А. Новиков //Проблемы управления. – 2016. – Т. 5. – №. 10. – С. 14–23.

307. Fayol H. Administration industrielle et generale. Paris: Dunod, 1916 // First appeared in English as, General and Industrial Management, London: Pitman. – 1949.

308. Kovneristyi Y. K. Optimization of the Mode of Isothermal Thermomagnetic Treatment of Magnetically Hard Alloy of the Fe–Cr–Co System with 8% Co / Y. K. Kovneristyi et al. // Metal science and heat treatment. – 2004. – Vol. 46. – №. 5-6. – P. 192–195.

309. Trautmann H. On the distribution of the desirability index using Harrington's desirability function / H. Trautmann, C. Weihs //Metrika. – 2006. – Vol. 63. – №. 2. – P. 207–213.

310. Mehnen J. Introducing user preference using desirability functions in multi-objective evolutionary optimisation of noisy processes / J. Mehnen, H. Trautmann, A. Tiwari // Evolutionary Computation, – 2007. – CEC 2007. IEEE Congress on. – IEEE, 2007. – P. 2687–2694.

311. Шутяк Ю.В. Використання функції бажаності для оцінки економічної безпеки підприємства / Ю.В. Шутяк // Наукові студії. – 2010. – №7. – С.147–154.

312. Harrington Edwin C., Jr. The Desirability Function / Harrington E.C. // Industrial Quality Control. – 1965. – April. – pp. 494 – 498.

313. 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.

314. Богданов І. Т. Сучасні технології отримання наноматеріалів для відновлювальної енергетики з урахуванням екологічної безпеки /

І. Т. Богданов, С. О. Вамболь, В. В. Вамболь, Я. О. Сичікова, О. М. Кондратенко, – К.: Освіта України, 2018. – 188 с.

315. 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 Eenterprise Technologies. – 2016. – № 6/5 (84) – P. 12–18.

316. Jakob T. Soft Materials for Fabrication of Nano Patterns / T. Jakob et al. // Quantum Matter. – 2017. – Vol. 6. – №. 1. – P. 31–36.

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

318. Фреїк, Д.М. Фотоелектричні перетворювачі сонячного випромінювання. Досягнення, сучасний стан і тенденції розвитку (огляд) / Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, М.О. Галущак, О.С. Криницький, Г.Д. Матеїк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т.13, № 1. – С. 7–20.

319. 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.

320. 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.

321. World map of the PV Industry // Sun & Wind Energy. – 2008. – №4. – p.120–126.

322. ДСТУ 8328:2015 Гелиоэнергетика. Модули фотоэлектрические. Общие технические требования.

323. IEC 60904-1:2006 «Фотоелектричні прилади. Частина 1. Фотоелектричні вольт-амперні характеристики. Методи вимірювання»

324. IEC 60904-2: 2009 «Фотоелектричні прилади. Частина 2. Еталонні сонячні елементи. Загальні технічні вимоги»

325. Ерохов В.Ю. Кремний мультипоритой текстуры для фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии / В.Ю. Ерохов, А.А. Дружинин // Технология и конструирование в эллектронной аппаратуре. – 2009. – №3. – С . 21–23.

326. Kawamoto H. Electrostatic cleaning system for removal of sand from solar panels / H. Kawamoto, T. Shibata // Journal of Electrostatics, – 2015, V. 73 – P. 65–70.

327. Guan En. M-Lattice: A self-configurable modular robotic system for composing space solar panels / En. Guan // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part I: Journal of Systems and Control Engineering, – 2015. – V. 229.5. – P. 406–418.

328. Beitel C. J. et al. Solar panels with integrated cell-level MPPT devices : pat. 9800053 USA. – 2017.

329. High-power high-dynamic-performance Space solar array simulator using step-wave tracking output voltage approach / S. Jin et al. // IEEE Transactions on Power Electronics. – 2018. – v. 33. – №. 5. – P. 4102–4114.

330. Palm J. Household installation of solar panels–Motives and barriers in a 10-year perspective / J. Palm // Energy Policy. – 2018. – V. 113. – P. 1–8.

331. Daytime space cooling with phase change material ceiling panels discharged using rooftop photovoltaic/thermal panels and night-time ventilation / E. Bourdakis et al. //Science and Technology for the Built Environment. – 2016. – V. 22. – №. 7. – P. 902–910.

332. Temperature-Induced Degradation of Thin-Film III–V Solar Cells for Space Applications / Van Leest R. H. et al. //IEEE Journal of Photovoltaics. – 2017. – V. 7. – №. 2. – P. 702–708.

333. 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.

334. 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.

335. Будзуляк І. М. Процеси накопичення заряду в електрохімічних системах, сформованих на основі лазерно-опроміненого композиту TiO2/C/ І. М. Будзуляк та ін.// Журнал нано-та електронної фізики. – 2014. – №. 6 (4). – С. 04045-1–04045-4.

336. Kabe Y. et al. Redox regulation of NF-κB activation: distinct redox regulation between the cytoplasm and the nucleus / Y. Kabe et al. //Antioxidants & redox signaling. – 2005. – V. 7. – №. 3-4. – P. 395–403.

337. El-Kady M. F. et al. Engineering three-dimensional hybrid supercapacitors and microsupercapacitors for high-performance integrated energy storage / M. F. El-Kady et al. // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2015. – V. 112. – №. 14. – P. 4233-4238.

338. Li X. et al. Flexible and internal series-connected supercapacitors with high working voltage using ultralight porous carbon nanofilms / X Li. et al. // Journal of Power Sources. – 2017. – V. 342. – P. 762–771.

339. Sheng Z. H. et al. Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis //ACS nano. – 2011. – V. 5. – №. 6. – P. 4350–4358.

340. Oakes L. et al. Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors / L. Oakes et al. // Scientific reports. – 2013. – V. 3. – P. 3020.

341. ДСТУ-3Т ISO/TR 8550-1:2009 Статистичний контроль. Настанови щодо вибирання та використання систем вибіркового приймального контролю для перевіряння окремих предметів у партіях. Частина 1. Контроль вибірковий приймальний (ISO/TR 8550-1:2007, IDT).

342. ГОСТ 8.315-97 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.

343. Закон України №1314-VII від 05.06.2014 р. Про метрологію та метрологічну діяльність.

344. Закон України № 1315-VII від 05.06.2014 р. Про стандартизацію (із змінами, внесеними згідно із Законом № 124-VIII від 15.01.2015, ВВР, 2015, № 14, ст.96).

345. ГОСТ 15.001-88 Система разработки и постановки продукции на производство (СРПП). Продукция производственно-технического назначения (с изменением N 1).

346. Topmiller J. L., Dunn K. H. Current strategies for engineering controls in nanomaterial production and downstream handling processes. – 2013.

347. Seear K., Petersen A., Bowman D. The social and economic impacts of nanotechnologies: A literature review //Final Report Prepared for the Department of Innovation, Industry, Science and Research, Monash University Victoria, Australia. – 2009.

348. Sengul H. Toward sustainable nanoproducts: An overview of nanomanufacturing methods / H. Sengul, T.L. Theis, S. Ghosh // J. Ind. Ecol. – 2008. – №12. – P. 329–359.

349. Meyer D.E. An examination of existing data for the industrial manufacture and use of nanocomponents and their role in the life cycle impact of nanoproducts [Text] / D.E. Meyer, M.A. Curran, M.A. Gonzalez // Environ. Sci. Technol. – 2009. – №43. – P. 1256–1263.

350. Zhang Q. et al. Review on mass production and industrialization of carbon nanotubes //Scientia Sinica Chimica. – 2013. – V. 43. – №. 6. – P. 641–666.

351. Sparvolia, M. Study of Indium Nitride and Indium Oxynitride Band Gaps / M. Sparvolia, R. D. Mansanoa, J. F. D. Chubacib // Materials Research. – 2013. – V. 16(4). – P. 850–852.

352. Linkov I. et al. Nano risk governance: current developments and future

perspectives //Nanotech. L. & Bus. – 2009. – V. 6. – P. 203.

353. Labib S. et al. Nano-risk science: application of toxicogenomics in an adverse outcome pathway framework for risk assessment of multi-walled carbon nanotubes //Particle and fibre toxicology. – 2015. – Т. 13. – №. 1. – P. 15.

354. 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.

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

356. 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 Eenterprise Technologies. – 2017. – Vol. 6, Is. 10–90. – P. 57–65.

357. Watson-Wright, C. et al. Toxicological implications of released particulate matter during thermal decomposition of nano-enabled thermoplastics. NanoImpact, 5, – 2017. – P29–40.

358. Seager, T. P., Linkov, I. Coupling Multicriteria Decision Analysis and Life Cycle Assessment for Nanomaterials. Journal of Industrial Ecology, – 2008.– vol. 12, no. 3, 282–285.

359. Suchikova, Y. Developing ways of improving efficiency of the photovoltaic converters by nanostructuring of silicon wafers / Y. Suchikova // Technology audit and production reserves. – 2016.

360. 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.

361. Marassi V. et al. Hollow-fiber flow field-flow fractionation and multi-angle light scattering investigation of the size, shape and metal-release of silver nanoparticles in aqueous medium for nano-risk assessment //Journal of pharmaceutical and biomedical analysis. – 2015. – V. 106. – P. 92–99.

362. Bogdanov I. The improvement environmental safety of nanomaterials by means of environmental assessment / Technogenic and ecological safety // I. Bogdanov, V. Vambol, Y. Suchikova. – 2017. – №1 – P. 44 – 49.

363. Bogdanov I. Determination and analysis of criterion components of the environmental safety assessment of engineered nanomaterials / Technogenic and ecological safety // I. Bogdanov, Y. Suchikova, S. Kovachov. – 2018. – №4/2 – P. 77 – 85.

364. Zhang J., Wang X., Xu T. Elemental selenium at nano size (Nano-Se) as a potential chemopreventive agent with reduced risk of selenium toxicity: comparison with se-methylselenocysteine in mice //Toxicological sciences. – 2007. – V. 101. – №. 1. – P. 22–31.

365. Warheit D. B. et al. Health effects related to nanoparticle exposures: environmental, health and safety considerations for assessing hazards and risks //Pharmacology & therapeutics. – 2008. – V. 120. – №. 1. – P. 35–42.

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

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

368. Coll C. et al. Probabilistic environmental risk assessment of five nanomaterials (nano-TiO_2, nano-Ag, nano-ZnO, CNT, and fullerenes) //Nanotoxicology. – 2016. – V. 10. – №. 4. – P. 436–444.

369. Braun K. V. E. et al. The Role of Epigenetic Modifications in Cardiometabolic Diseases //Epigenetics of Aging and Longevity. – 2018. – P. 347–364.

370. Колесник В. Є. Уніфікована методика комплексного оцінювання рівня екологічної небезпеки промислових об'єктів та технологій / В. Є. Колесник, А. В. Павличенко, Ю. В. Бучавий // Техногенно-екологічна безпека. – 2018. – №3 (1). – С. 69–64.

371. Hjorth R. et al. The role of alternative testing strategies in environmental risk assessment of engineered nanomaterials //Environmental Science: Nano. – 2017. – V. 4. – №. 2. – P. 292–301.

372. Вамболь С.О. Шляхи подолання еколого-енергетичної кризи урбосистем україни за рахунок впровадження нових технологій для ФЕП [Текст] / 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.

373. 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.

374. Kah M. Nanopesticides and nanofertilizers: emerging contaminants or opportunities for risk mitigation? //Frontiers in chemistry. – 2015. – V. 3. – P. 64.

375. International union of pure and applied chemistry: Recommendations on Organic & Biochemical Nomenclature, Symbols & Terminology etc. – URL: http://www.sbcs.qmul.ac.uk/iupac/

376. Suchikova Y. A. Usage of porous indium phosphide as substrate for indium nitride films / Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, A. A. Konovalenko, G. A. Sukach // ECS Transactions. – 2011. – № 33(38). – P. 73–77.

377. Indium phosphide / U.S. National Library of Medicine – URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/indium_phosphide#section=2D-Structure

378. Liu, Y. Chemical passivation processes for biofunctionalization schemes on semiconductor surfaces [Text] / Y. Liu, J. Chen, A.V. Teplyakov // Langmuir. – 2012. – №6/28(44). – P.15521-8.

379. Tan, C. M. Time Evolution Degradation Physics in High Power White LEDs Under High Temperature-Humidity Conditions [Text] / C. M. Tan, P. Singh // IEEE Transactions on Device and Materials Reliability. – 2014. – № 14. – P. 742.

ДОДАТОК А
АКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ НАУКОВО-ДОСЛІДНОЇ РОБОТИ

Додаток А.1

Акт про впровадження дисертаційної роботи Сичікової Я.О. у виробничий процес підпрємства «ТД Спецпромпостач»

49000, Україна, Дніпропетровська область,
м. Дніпро, вул. Звивиста, б.28
ЄДРПОУ: 38966043, ІПН: 389660404666
тел. (056) 767-40-87
mail: specpromltd@meta.ua

„ТД" СПЕЦПРОМПОСТАЧ"

Акт
про впровадження на підприємстві дисертаційного дослідження
Сичікової Яни Олександрівни
«НАУКОВО-МЕТОДОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ОЦІНЮВАННЯ ЯКОСТІ Й ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ НАПІВПРОВІДНИКІВ», представленої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук.

Комісія у складі Данилової Олени Вікторівни та Штанкова Михайла Миколайовича провела роботу з визначення фактичного впровадження результатів дисертаційної роботи Сичікової Я.О. «НАУКОВО-МЕТОДОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ОЦІНЮВАННЯ ЯКОСТІ Й ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ НАПІВПРОВІДНИКІВ», представленої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук.

Комісія розглянула матеріали, що підтверджують виконання та впровадження окремих результатів дисертаційної роботи Сичікової Я.О., а саме:

- встановлення якості випробувань хімічного складу зразків поруватого фосфіду галію, одержаних методом електрохімічного травлення, за показниками збіжності й відтворюваності результатів;
- розробка технології створення стандартних зразків підприємства поруватого фосфіду галію (характеристика – хімічний склад поверхневих шарів);
- удосконалення технології синтезу поруватих шарів фосфіду галію на поверхні монокристалічного фосфіду галію.

Запропоновані рішення дали можливість оптимізувати процес розробки стандартних зразків та встановлення атестованих характеристик поруватих шарів фосфіду галію і сприяли розвиненню метрологічного забезпечення хімічних вимірювань у напрямку вимірювання хімічного складу наноструктурованих матеріалів.

Товариство з обмеженою відповідальністю «ТД «СПЕЦПРОМПОСТАЧ»

Голова комісії _____ Штанков М.М.

Члени комісії _____ Данилова О.В.

Додаток А.2

Довідка про впровадження дисертаційної роботи Сичікової Я.О. у виробничий процес ФОП Сипченко В.Я.

Довідка

про впровадження дисертаційного дослідження

кандидата фізико-математичних наук, доцента Сичікової Яни Олександрівни

Дана довідка підтверджує, що в проектній діяльності ФОП Сипченко В.Я. використовуються наступні наукові та практичні розробки Сичікової Я.О.:

- методика експертної оцінки матеріалів, що можуть містити наночастинки;
- рекомендації щодо утилізації матеріалів та речовин, що можуть містити наночастинки.

Використання наукових розробок Сичікової Я.О. дозволяє забезпечити виконання вимог вимірювання хімічного складу матеріалів, оцінки їх властивостей та безпеки експлуатації.

Директор Сипченко В.Я.

Додаток А.3

Акт про впровадження дисертаційної роботи Сичікової Я.О. у виробничий процес підпрємства ТОВ «Автосоюз»

Акт
про впровадження на підприємстві дисертаційного дослідження
Сичікової Яни Олександрівни
«НАУКОВО-МЕТОДОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ОЦІНЮВАННЯ ЯКОСТІ Й ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ НАПІВПРОВІДНИКІВ», представленої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук.

Комісія у складі Харченко О.Ю., Якунына О.В., Тараненко О.Ж. провела роботу з визначення фактичного впровадження результатів дисертаційної роботи Сичікової Я.О. «Науково-методологічні засади оцінювання якості й властивостей наноструктур на поверхні напівпровідників», представленої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, яка виконується у рамках держбюджетних досліджень «Наноструктуровані напівпровідники для енергоефективних екологічно безпечних технологій, що підвищують рівень енергозбереження та екологічної безпеки урбосистеми», (державний реєстраційний номер 0116U006961) та ««Розробка технології оцінювання показників якості та безпеки продуктів нанотехнологій протягом життєвого циклу» (номер державної реєстрації № 0117U003860).

Комісія розглянула матеріали, що підтверджують виконання та впровадження окремих результатів дисертаційної роботи Сичікової Я.О., а саме:

- методи вдосконалення структурного контролю поруватих матеріалів для використання їх у якості шаблонів, життєздатних для зберігання електрохімічної енергії;
- шляхи застосування суперконденсаторів, що мають покращені характеристики за рахунок використання нанопоруватих матеріалів з графітовою плівкою;
- методи контролю матеріалів та виробів техніки, що можуть містити наноматеріали.

Впровадження вказаних наукових розробок надасть можливість створення технічних засад захисту інтересів споживачів продукції, участі суб'єкта підприємницької діяльності у науково-технічному співробітництві та торгівлі.

Голова комісії _____ Харченко О.Ю.

Члени комісії _____ Якунін О.В.

_____ Тараненко О.Ж.

Додаток А.4

Акт про впровадження дисертаційної роботи Сичікової Я.О. у виробничий процес науково-виробничої фірми «Термінал»

Акт
про впровадження на підприємстві дисертаційного дослідження Сичікової Яни Олександрівни, представленої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Комісія у складі Свентицького В,М., Циндра С.В. та Ставицького Р.О. провела роботу з визначення фактичного впровадження результатів дисертаційної роботи Сичікової Яни Олександрівни, представленої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, яка виконується у рамках держбюджетних досліджень «Наноструктуровані напівпровідники для енергоефективних екологічно безпечних технологій, що підвищують рівень енергозбереження та екологічної безпеки урбосистеми», (державний реєстраційний номер 0116U006961) та ««Розробка технології оцінювання показників якості та безпеки продуктів нанотехнологій протягом життєвого циклу» (номер державної реєстрації № 0117U003860).

Комісія розглянула матеріали, що підтверджують виконання та впровадження окремих результатів дисертаційної роботи Сичікової Я.О., а саме:

– методи оцінювання якості наноматеріалів та виробів техніки, що можуть містити наноматеріали.

– методику визначення показників якості поруватих наноструктур на основі напівпровідників.

Впровадження вказаних наукових розробок дасть можливість створення технічних засад захисту інтересів споживачів продукції, участі суб'єкта підприємницької діяльності у науково-технічному співробітництві та торгівлі.

Голова комісії _____ Свентицький В.М.

Член комісії _____ Циндра С.В.

_____ Ставицький Р.О.

Додаток А.5

Довідка про впровадження дисертаційної роботи Сичікової Я.О. у виробничий процес підпрємства «Орієнталь»

Довідка

про впровадження дисертаційного дослідження

кандидата фізико-математичних наук, доцента Сичікової Яни Олександрівни

Дана довідка підтверджує, що в проектній діяльності Приватне підприємство «Притна виробничо-комерційна фірма «Орієнталь» використовуються наступні наукові та практичні розробки Сичікової Я.О.:

- методика визначення екологічної безпеки наноматеріалів протягом життєвого циклу, що можуть міститися у приладах електроніки;
- рекомендації щодо оцінювання потенційної небезпеки наноматеріалів, які містяться або можуть міститися у приладах електроніки.

Використання наукових розробок Сичікової Яни Олександрівни дозволяє забезпечити виконання вимог екологічної безпеки створення та використання приладів електроніки.

Комерційний директор _____ Василенко Т.К.

ДОДАТОК Б
СТАНДАРТ ПІДПРИЄМСТВА
ПОРУВАТІ НАНОСТРУКТУРИ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКІВ
МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ

Товариство з обмеженою відповідальністю науково-виробнича фірма «Термінал»

СТАНДАРТ ПІДПРИЄМСТВА

ПОРУВАТІ НАНОСТРУКТУРИ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКІВ
Методика визначення показників якості

СПУ 1.2 – 2018

Видання офіційне

Бердянськ - 2018

ПЕРЕДМОВА

1. ВНЕСЕНО: **Бердянським державним педагогічним університетом**
РОЗРОБЛЕНО: **Я. Сичікова,** канд. фіз.-мат. н., доцент
С. Ковачов, молодший науковий співробітник
2. ПРИЙНЯТО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ: наказ №1.3 від 12.04.2018
3. ВВЕДЕНО ВПЕРШЕ

ТОВ НВП «Термінал»,2018

Право власності на цей документ належить ТОВ НВП «Термінал», Відтворювати, тиражувати і розповсюджувати його повністю чи частково на будь-яких носіях інформації без офіційного дозволу заборонено.

ЗМІСТ

1. СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ
2. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ
3. МЕТОД ВІДБОРУ ЗРАЗКІВ
4. ОБЛАДНАННЯ, МАТЕРІАЛИ, ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ
5. ПІДГОТОВКА ДО ВИПРОБУВАНЬ
6. ПРОВЕДЕННЯ ВИМІРЮВАНЬ
7. ОБРОБЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

СТАНДАРТ ПІДПРИЄМСТВА УКРАЇНИ

ПОРУВАТІ НАНОСТРУКТУРИ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКІВ
Методика визначення показників якості
POROUS NANOSTRUCTURES BASED ON SEMICONDUCTORS
Method of determining the quality

Чинний від 12.04.2018

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Цей стандарт розповсюджується на поруваті наноструктури, синтезовані на поверхні напівпровідників і встановлює метод визначення показників якості поруватих шарів на поверхні напівпровідників.

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

Наведені нижче стандарти містять в собі положення, які через посилання в цьому тексті стають положеннями даного стандарту. На час створення всі видання були чинні.

1 ISO/TR 13329:2012 – Nanomaterials – Preparation of material safety data sheet (MSDS) Наноматеріали (Підготовка паспорта безпеки матеріалів)

2 ISO/TS 80004-1…13:2015-2017 – Nanotechnologies – Vocabulary (Нанотехнології – словник)

3 ISO/TR 16196:2016 – Nanotechnologies – Compilation and description of sample preparation and dosing methods for engineered and manufactured nanomaterials (Нанотехнології – Збір та опис методів підготовки зразків та методів дозування для розроблених та виготовлених наноматеріалів)

4 ISO/TR 18196:2016 – Nanotechnologies – Measurement technique matrix for the characterization of nano-objects (Нанотехнології Матриця вимірювальної техніки для характеристики нанооб'єктів)

5 ISO/TR 18401:2017 – Nanotechnologies – Plain language explanation of selected terms from the ISO/IEC 80004 series (Нанотехнології – просте пояснення мови окремих термінів із серії ISO / IEC 80004)

6 ISO/TR 18637:2016 – Nanotechnologies – Overview of available frameworks for the development of occupational exposure limits and bands for nano-objects and their aggregates and agglomerates (NOAAs)(Нанотехнології – Огляд наявних рамок для розробки лімітів і смуг, пов'язаних з опроміненням, для нанооб'єктів та їх агрегатів та агломератів (NOAA))

7 ISO/TR 19057:2017 – Nanotechnologies – Use and application of acellular in vitro tests and methodologies to assess nanomaterial biodurability (Нанотехнології – Використання та застосування ацеллярних in vitro тестів та методологій для оцінки біологічно орієнтованої наноматеріалів)

8 ISO/TS 19590:2017 – Nanotechnologies – Size distribution and concentration of inorganic nanoparticles in aqueous media via single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (Нанотехнології. Розподіл розмірів та концентрація неорганічних наночастинок у водному середовищі за допомогою індуктивно зв'язаної плазми масо-спектрометрії)

3 МЕТОД ВІДБОРУ ЗРАЗКІВ

3.1 Відбір та підготовку лабораторних зразків до випробування проводять відповідно до нормативної документації на даний вид продукції.

3.2 Відібрані зразки аналізують за допомогою пропонованої у цьому стандарті методики.
3.3 Контрольовані характеристики порівнюють з еталонними значеннями.
3.4 На основі проведеного порівняння робиться висновок щодо відповідності зразків заданому рівню якості.

4 ОБЛАДНАННЯ, МАТЕРІАЛИ, ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ

4.1 Для дослідження морфологічних характеристик поруватих шарів, синтезованих на поверхні напівпровідників використовують растрову електронну мікроскопію (наприклад, JEOL-6490).
4.2 Для дослідження морфологічних характеристик поруватих шарів, синтезованих на поверхні напівпровідників використовують рентгенівську спектроскопію EDAX та INCA.
4.3 Аналіз основних морфологічних та хімічних характеристик проводять за допомогою комп'ютерних програм ImageJ та Origin.
4.4 Допускається застосування іншого обладнання та програмного забезпечення з технічними і метрологічними характеристиками не гірше зазначених.

5 ПІДГОТОВКА ДО ВИПРОБУВАНЬ

5.1 Поруваті шари на поверхні напівпровідників синтезують, як правило, методом електрохімічного травлення. допускається застосування й інших технологій, які призводять до формування на поверхні напівпровідника поруватого нанорельєфу. Це можуть бути технології хімічного та електрохімічного травлення, літографії тощо.
5.2 Для аналізу відбираються зразки з бездефектною структурою, без видимих механічних ушкоджень.
5.3 Дослідження зразків на растровому електронному мікроскопі необхідно проводити відразу після електрохімічного травлення.
5.4 Якщо за технічних умов це неможливо, поверхню синтезованих поруватих шарів необхідно пасивувати для стабілізації властивостей.
5.5 У якості пасивуючого покриття рекомендовано застосовувати халькогеніди (наприклад, сірчані, азотні розчини).
5.6 Отримані електронні зображення поруватої поверхні напівпровідника аналізують за допомогою програного забезпечення за методикою, зазначеної у цьому стандарті.

6 ПРОВЕДЕННЯ ВИМІРЮВАНЬ

6.1 Серед всіх макро- і мікроморфологічних характеристик доцільно вибрати ті, які зумовлюють функціональну придатність наноматеріалу, тобто можуть істотно впливати на його фізичні та хімічні властивості. Наприклад: середній діаметр пор; фактор форми пори; поруватість ;товщину поруватого шару.
6.2 Хімічний критерій якості доцільно оцінювати за показниками стехіометрії, стабільності структур у часі, однорідності розподілу по поверхні та наявності оксидної фази.
6.2.1 Стехіометрія наноструктур, синтезованих на поверхні однокомпонентних напівпровідників приймається як оптимальне значення, тоді як для бінарних напівпровідників необхідно визначати діапазон масових часток одного з елементів.
6.2.2 Стабільність оцінюється за допомогою опосередкованого методу – оцінювання за часом проведення пасивації поверхні. Чим оптимальнішим є час пасивації, тим стабільнішою буде структура.

6.2.3 Перевірку однорідності розподілу елементів по поверхні доцільно проводити за методом INCA, кількісне вираження за критерієм Фішера. Наявність оксидів чи відсутність перевіряється за допомогою методу EDAX.
6.2.4 На основі виділених показників морфологічного і хімічного критеріїв з урахуванням прийнятого змішаного підходу будується дерево критерію якості наноструктур на поверхні напівпровідників (рис. 1).

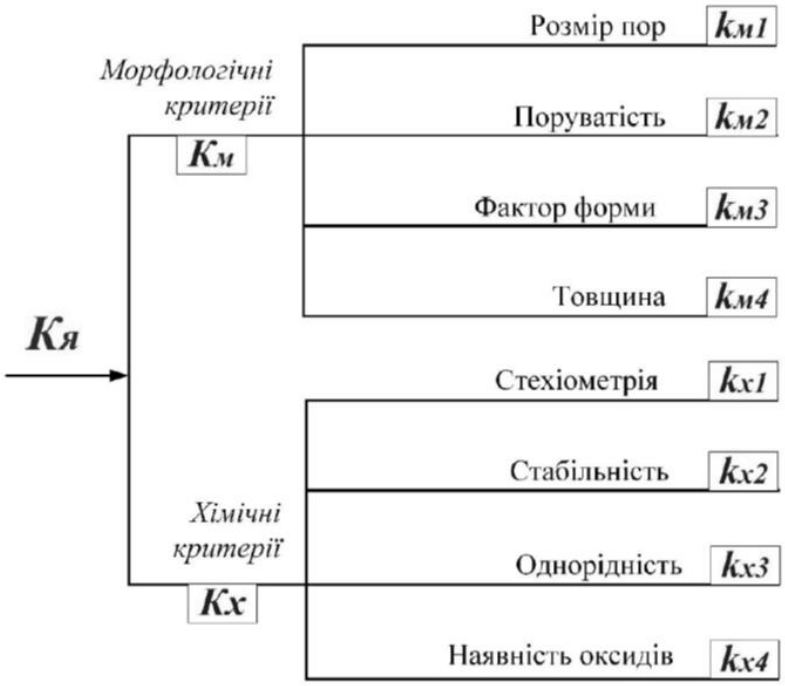


Рисунок 1 – Дерево критерію якості наноструктур на поверхні напівпровідників

6.3 Критерій якості наноструктур є функцією морфологічного і хімічного критеріїв:

$$K_я = f\,(K_м;\ K_х). \qquad (1)$$

6.4 Умовою якості є досягнення максимального значення критеріїв:

$$\left.\begin{array}{l} K_м \to \max \\ K_х \to \max \end{array}\right\} \Rightarrow K_я \to \max . \qquad (2)$$

6.5 Згортка критеріїв проводиться за мультиплікативним законом:

$$K_я = K_м \cdot K_х . \qquad (3)$$

6.6 Морфологічний критерій якості наноструктур є функцією морфологічних показників:

$$K_м = f\,(k_{м1},\ k_{м2},\ k_{м3},\ k_{м4}), \qquad (4)$$

де $k_{1м}$, $k_{2м}$, $k_{3м}$, $k_{4м}$ – морфологічні показники якості, що характеризують розмір пор, поруватість, фактор форми пори, товщину поруватого шару відповідно.

6.7 Хімічний критерій якості наноструктур є функцією хімічних показників:

$$Kx = f\,(k_{x1},\ k_{x2},\ k_{x3},\ k_{x4}), \tag{5}$$

де 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.

6.8 Узагальнений критерій якості визначається як добуток векторів морфологічного та хімічного критеріїв якості:

$$K = f_1\left(k_{м1};k_{м2};k_{м3};k_{м4}\right)\cdot f_2\left(k_{x1};k_{x2};k_{x3};k_{x4}\right). \tag{6}$$

6.9 *Визначення морфологічного критерію якості*

6.9.1 Згортка показників морфологічного критерію якості проводиться за лінійним законом:

$$K_м = a_1k_{м1} + a_2k_{м2} + a_3k_{м3} + a_4k_{м4}\ , \tag{7}$$

де a_1, a_2, a_3, a_4 – коефіцієнти вагомості;

$км_1$, $км_2$, $км_3$, $км_4$ – часткові показники морфологічного критерію якості.

6.9.2 Під поверхневою поруватістю (*P*) зразків слід розуміти відношення площі, зайнятої порами, до загальної площі зразка:

$$P = \frac{Sp}{S}\ , \tag{8}$$

де S_p – сумарна площа поверхі, зайнята порами;

S – загальна площа зразка.

6.9.3 Під діаметром пор (*d*) слід розуміти середнє арифметичне значення всіх пор, що знаходяться в полі зору мікроскопу.

6.9.4 Форму пор характеризуєтьс величиною, що носить назву фактор форми ($F_ф$), або округлість пори:

$$F_ф = \frac{4\pi s_p}{p^2}\ , \tag{9}$$

де s_p – площа пори,

p – периметр пори.

6.9.4.1 Значення фактору форми $F_ф$ = 1 вказує на те, що переріз пори є ідеальне коло.

6.9.4.2 Чим ближче значення округлості до 0, тим більш витягнутим або деформованим буде переріз пори.

6.9.5 Товщина поруватого шару (*l*) визначається як усереднене значення висоти шару по всій площині зразка.

6.9.6 Показник, що характеризує розмір пор визначається за формулою:

$$k_{м1} = \begin{cases} 1, якщо\ d \subset (d_{\min}; d_{\max}); \\ \dfrac{|d - d_{\min}|}{|d - d_{\max}|}, якщо\ d \prec d_{\min}; \\ \dfrac{|d - d_{\max}|}{|d - d_{\min}|}, якщо\ d \succ d_{\max} \end{cases}, \quad (10)$$

де d – середній діаметр пор, нм;
d_{min} – мінімально допустиме значення діаметру пор, нм;
d_{max} – максимально допустиме значення діаметру пор, нм.

6.9.7 Показник, що характеризує поруватість визначається за формулою:

$$k_{м2} = \begin{cases} \dfrac{P}{P_{st}}, якщо\ P \prec P_{st} \\ \dfrac{P_{st}}{P}, якщо\ P \succ P_{st} \end{cases}, \quad (11)$$

де P – поверхнева поруватість зразків, %;
P_{st} – еталонна (стандартна) поруватість, %.

6.9.8 Показник, що характеризує форму пор визначається за формулою:

$$k_{м3} = \frac{F_ф}{F_{st}}, \quad (12)$$

де $F_ф$ – фактор форми пори;
F_{st} – еталонне значення фактору форми.

6.9.9 Показник, що характеризує товщину поруватого шару визначається за формулою:

$$k_{м4} = \begin{cases} 1, якщо\ l \subset (l_{\min}; l_{\max}); \\ \dfrac{|l - l_{\min}|}{|l - l_{\max}|}, якщо\ l \prec l_{\min}; \\ \dfrac{|l - l_{\max}|}{|l - l_{\min}|}, якщо\ l \succ l_{\max} \end{cases}, \quad (13)$$

де l – усереднена товщина поруватого шару, мкм;
l_{min} – мінімально допустиме значення товщини поруватого шару, мкм;
l_{max} – максимально допустиме значення товщини поруватого шару, мкм.

6.9.10 Значення коефіцієнтів вагомості повинні задовольняти вимогі:

$$a_1 + a_2 + a_3 + a_4 = 1. \quad (14)$$

6.9.11 На основі отриманих даних проводиться розрахуємо значення часткових показників якості морфологічного критерію наноструктурованих зразків з поруватим шаром на поверхні. Результати розрахунків заносяться у табл. 1.

Таблиця 1 – Часткові показники морфологічного критерію якості поруватих зразків

№ зразка	*d, нм*	*P, %*	*F*	*l, мкм*	$k_{м1}$	$k_{м2}$	$k_{м3}$	$k_{м4}$
1								
….								
n								

6.9.12 Далі обчислюється значення морфологічного критерію якості. Результати заносяться у табл. 2.

Таблиця 2 – Розрахунок морфологічного критерію якості досліджуваних зразків

№ зразка	$a_1k_{м1}$	$a_2k_{м2}$	$a_3k_{м3}$	$a_4k_{м4}$	$K_м$
1					
…					
n					

6.10. *Визначення хімічного критерію якості*

6.10.1 Згортку показників хімічного критерію якості слід проводити за лінійним законом:

$$K_x = b_1k_{x1} + b_2k_{x2} + b_3k_{x3} + b_4k_{x4}, \quad (15)$$

де b_1, b_2, b_3, b_4 – коефіцієнти вагомості;
kx_1, kx_2, kx_3, kx_4 – часткові показники хімічного критерію якості.

6.10.2 Показник, що характеризує стехіометрію поверхневого поруватого шару

6.10.2.1 Для однокомпонентних напівпровідників (*Si, Ge*) завжди має значення $k_{x1} = 1$.

6.10.2.2 Для бінарних напівпровідників (*InP, GaAs, GaP, ZnSe, SiC, CdTe*) визначається вмістом одного з елементів і може набувати значень:

$$k_{x1} = \begin{cases} 1, \text{ якщо } C \subset \left[C_{\min}; C_{\max} \right]; \\ 0.5, \text{ якщо } C \subseteq \left[C_{\min} - 10\% C_{\min}; C_{\min} \right) \cup \left(C_{\max}; C_{\max} + 10\% C_{\max} \right]; \\ 0, \text{ якщо } C \subseteq \left[0\%; C_{\min} - 10\% C_{\min} \right) \cup \left(C_{\max} + 10\% C_{\max}; 100\% \right] \end{cases}, \quad (16)$$

де C – масова частка елемента, %;
C_{min} – мінімально допустиме значення масової частки елементу, що досліджується, %;
C_{max} – максимально допустиме значення масової частки елементу, що досліджується, %.

6.10.2.3 Дані, необхідні для визначення показника стехіометрії поруватих зразків, а також його значення заносяться у табл. 3.

Таблиця 3 – Спектральний аналіз елементів на поверхні зразків por-InP методом INCA Energy і значення показника хімічного критерію якості

№ зразка	Концентрація елементу, у %			k_{x1}
	Елемент 1	*Елемент 2*	*Елемент 3*	
1				
…				
n				

6.10.3 Показник, що характеризує стабільність поверхневих властивостей у часі (хімічна та електрична інертність) будемо оцінювати за часом *(t)* проведеної халькогенідної пасивації . Цей показник може набувати значень:

$$k_{x2} = \begin{cases} 1, \text{ якщо } t \subset \left[t_{\min}; t_{\max} \right]; \\ 0.5, \text{ якщо } t \subseteq \left[t_{\min} - 10\% t_{\min}; t_{\min} \right) \cup \left(t_{\max}; t_{\max} + 10\% t_{\max} \right]; \\ 0, \text{ якщо } t \subseteq \left[0; t_{\min} - 10\% t_{\min} \right) \cup \left(t \succ t_{\max} + 10\% t_{\max} \right) \end{cases}, \quad (5.17)$$

де t – час проведення пасивації, хв;
t_{min} – мінімально допустиме значення часу пасивації для утворення рівномірного пасивуючого шару, хв;
t_{max} – максимально допустиме значення часу пасивації для утворення рівномірного пасивуючого шару, хв.
6.10.4 Показник, що характеризує однорідність розподілу елементу по поверхні
6.10.4.1 Для однокомпонентних напівпровідників (*Si, Ge*) завжди має значення $k_{x3} = 1$.
6.10.4.2 Для бінарних напівпровідників (*InP, GaAs, GaP, ZnSe, SiC, CdTe*) визначається методом EDAX. Дослідження однорідності розподілу елементів по поруватій поверхні доцільно проводити не менш як на 10 точках.
6.10.4.3 Для визначення однорідності розподілу елементів по поверхні достатньо проводити розрахунки по одному з елементів.
6.10.4.4 Коефіцієнт варіації – міра відносного розкиду значень сукупності: показує, яку частку середнього значення цієї величини складає її середній розкид.
6.10.4.5 Коефіцієнт варіації визначається за формулою:

$$\nu = \frac{\sigma}{\overline{C}}, \quad (16)$$

де $\overline{C}$ – середньоарифметичне значення концентрації елемента по поверхні;
σ – середньоквадратичне відхилення, дорівнює квадратному кореню з дисперсії:

$$\sigma = \sqrt{D}, \quad (17)$$

$$D = \frac{\sum \left(C_i - \overline{C} \right)^2}{n}. \quad (18)$$

Коефіцієнт варіації обчислюється за формулою:

$$\sigma = \frac{\sqrt{\frac{\Sigma\left(C_i - \overline{C}\right)^2}{n}}}{\overline{C}} . \qquad (19)$$

6.10.4.6 Чим більше значення коефіцієнта варіації, тим відносно більший розкид і менша вирівняність досліджуваних значень (табл. 4).

Таблиця 4 – Значення коефіцієнту варіації та характеристика однорідності варіаційного ряду

σ	Варіація	Характеристика однорідності ряду
$\nu \prec 30\%$	слабка	однорідний
$30 \le \nu \le 70\%$	помірна	недостатньо однорідний
$\nu \succ 70\%$	сильна	неоднорідний

6.10.4.7 Таким чином, показник k_{x3} може набувати значень:

$$k_{x3} = \begin{cases} 1, \textit{якщо } \nu \subset (0;\ 30)\%; \\ 0.5, \textit{якщо } \nu \subset [30;\ 70]\%; \\ 0, \textit{якщо } \nu \subset (70;\ 100)\% \end{cases} . \qquad (5.20)$$

6.10.4.8 Дані концентрації одного з елементів, за яким проводиться визначення однорідності, заносяться у табл. 5.

Таблиця 5 – Концентрація елементу на поверхні зразків поруватих зразків за спектри, знятими у 10 точках кожного із зразків методом EDAX

№ зразка	№ точки поверхні / концентрація елементу у масових долях									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1										
…										
n										

6.10.4.9 Дані розрахунків, необхідні для дослідження однорідності розподілу фосфору по поверхні та значення показника, що характеризує однорідність розподілу фосфору заносяться у табл. 6

Таблиця 6 – Дані розрахунків і значення показника, що характеризує однорідність розподілу елементу по поверхні

№ зразка	$\overline{C}$	*D*	σ	ν ,%	k_{x3}
1					
…					
n					

6.10.5 Показник, що характеризує наявність оксидів на поверхні може набувати значень:

k_{x4} = 1, якщо оксиди відсутні на поруватій поверхні;

k_{x4} = 0,5, якщо спостерігаються поодинокі вкраплення оксидів у вигляді нанокристалітів;

k_{x4} = 0, якщо порувата поверхня вкрита оксидною плівкою.
6.10.6. Для обчислення хімічного критерію якості визначаються значення добутку часткових критеріїв на нормовані коефіцієнти. Дані розрахунків і значення хімічного критерію якості заносяться у табл. 7.

Таблиця 7 – Дані розрахунків і значення хімічного критерію якості

№ зразка	b_1k_{x1}	b_2k_{x2}	b_3k_{x3}	b_4k_{x4}	K_x
1					
…					
n					

6.11 Після обчислення морфологічного і хімічного критеріїв якості, визначається значення узагальненого критерію якості. Дані розрахунків і значення узагальненого критерію заносяться у табл. 8.

Таблиця 8 – Дані обчислення узагальненого критерію якості і ранжування їх за шкалою бажаності Харрінгтона

№ зразка	$K_{як} = K_м \cdot K_x$
1	
…	
n	

6.12 Далі за шкалою бажаності Харрінгтона (табл. 9) визначається рівень якості кожного зразка

Таблиця 9 – «Шкала бажаності» Харрінгтона

Шкала «d»	Якісні характеристики шкали показника бажаності «d»
1,00	Відображає крайній рівень відмінної якості, покращення якого немає сенсу.
1,00 – 0,80	Прийнятний на рівні «відмінно». Відображає хорошу якість.
0,80 – 0,63	Прийнятний на рівні «добре». Відображає рівень, що перевищує найкращий рівень, якому відповідає значення d=0.63.
0,63 – 0,40	Прийнятний на рівні «задовільно». Якість прийнятна до гранично допустимого рівня, але потребує вдосконалення.
0,40 – 0,30	Граничний рівень. Якщо існують стандартні вимоги до характеристик, окремі з продуктів будуть лежати за межами цих характеристик. (Якщо характеристика в точності відповідає встановленому мінімуму чи максимуму, то значення «d» має дорівнювати 0,36788=1/e).
0,30 – 0,00	Неприйнятний рівень.
0,00	Повністю неприйнятний рівень.

6.13 Якщо будь-який з морфологічних чи хімічних показників якості неможливо визначити, або не має потреби визначення, його можна опустити.
6.14 Якщо наноструктури представляють собою не поруваті шари, інші геометричні форми, то тоді замість поруватості визначається щільність наноструктур на одиницю площі, замість товщини поруватого шару – усереднену висоту / глибину наноструктур. Якщо наноструктури мають пірамідальну форму, то за діаметр приймається значення ефективного діаметру дону піраміди.
6.15 Найбільш якісним буде вважатися той зразок, значення узагальненого критерію для якого вище.

Код УКНД 01.040.17
Ключові слова: наноструктури, оцінювання якості, поруваті напівпровідники, морфологічні показники, хімічні показники, коефіцієнт якості

СПУ 1.2 – 2018

ПОРУВАТІ НАНОСТРУКТУРИ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Методика визначення показників якості

РОЗРОБНИКИ: **Я. Сичікова,** канд. фіз.-мат. н., доцент
С. Ковачов, молодший науковий співробітник

ПОГОДЖЕНО:
Директор ТОВ НВП «Термінал», _____ Свентицький В.М.

ЗАТВЕРДЖЕНО: наказом ..... №13 від 12.04.2018

ДОДАТОК В
ПАСПОРТ СТАНДАРТНОГО ЗРАЗКА
СКЛАДУ ПОРУВАТОГО ФОСФІДУ ГАЛІЮ

49000, Україна, Дніпропетровська область,
м. Дніпро, вул. Звивиста, б.28
ЄДРПОУ: 38966043, ІПН: 389660404666
тел. (056) 767-40-87
mail: specpromltd@meta.ua

„ТД" СПЕЦПРОМПОСТАЧ"

ПАСПОРТ СТАНДАРТНОГО ЗРАЗКА ПІДПРИЄМСТВА

СТАНДАРТНІ ЗРАЗКИ СКЛАДУ ПОРУВАТОГО ФОСФІДУ ГАЛІЮ

НАЙМЕНУВАННЯ СТАНДАРТНОГО ЗРАЗКА: зразок поруватого фосфіду галію (por-GaP).

ПРИЗНАЧЕННЯ: атестація методик вимірювань масової частки елементів методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, контроль точності методик вимірювань масової частки елементів методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, контроль метрологічних характеристик при проведенні їх випробувань, в тому числі з метою затвердження типу; - атестація методик (методів) вимірювань; - контроль точності результатів вимірювань, отриманих за методиками (методам) в процесі їх застосування відповідно до встановлених в них алгоритмами. СЗ може застосовуватися для визначення метрологічних характеристик інших стандартних зразків складу поруватого фосфіду галію.

НОРМОВАНІ МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ:

1. Характеристики, що піддаються контролю: масові частки елементів, у відсотках (%).

Таблиця 1 – Масові частки елементів на поверхні стандартного зразка (%)

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)

2. Термін придатності зразка: 2 роки.

3. Періодичність актуалізації технічної документації на тип стандартного зразка: кожні два роки.

ОПИС СТАНДАРТНОГО ЗРАЗКА:

Стандартний зразок являє собою пластину фосфіду галію з поруватим шаром на поверхні. Розмір пластин 10х20х1 мм. СЗ розфасовані у контейнери для

зберігання напівпровідникових пластин. СЗ оснащений паспортом стандартного зразка. У комплект входить 1 стандартний зразок.

Форма випуску: одиничне виробництво.

МЕТОДИКИ (МЕТОДИ) ВИМІРЮВАНЬ, ВИКОРИСТАНІ ПРИ ВСТАНОВЛЕННІ МЕТРОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТАНДАРТНОГО ЗРАЗКА:

Дослідження з розробки стандартного зразка проводилося із використанням методу EDAX – аналітичного методу елементного аналізу твердої речовини, що базується на аналізі енергії емісії його рентгенівського спектра.

Для визначення концентрації елементів на поверхні зразка застосовували програмне забезпечення INCA Energy компанії Oxford Instruments, яке являє собою платформу електронно-зондового мікроаналізу для растрових і електронних мікроскопів. Вона містить такі елементи:

– персональний комп'ютер з ПЗ INCA Energy;
– модулі «x-stream» і «mics»;
– X-stream – мікроаналітичний процесор отримання і аналізу спектру;
– Mics- система захоплення зображення;
– енегодісперсіонний детектор X-MAX.

ДОДАТКОВІ ВІДОМОСТІ

1. Характеристика зразків

Вихідний матеріал:

позначення: mono-GaP;
орієнтація поверхні: (111);
провідність: n-тип;
легуюча домішка: S;
метод отримання: Чохральського;
Габаритні розміри: 10х20 мм.

Зразки з поруватим шаром:

позначення: por-GaP
метод синтезу: електрохімічне травлення
умови синтезу: наведено у табл. 2.

Таблиця 2 – Умови синтезу поруватих зразків por-GaP

час травлення, t	20 хв
щільність струму, j	100 мА/см^2
електроліт	HF:H_2O:C_2H_5OH
концентрація електроліту	HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1
температура електроліту, T	25^{0}C

2. Розмір найменшої представницької проби СЗ при аналізі – 2х2х1мм.

ІНСТРУКЦІЯ ПО ЗАСТОСУВАННЮ

1. Загальні вказівки

СЗ складу поруватого фосфіду галію поставляється споживачеві з технічними характеристиками, в упаковці та комплектації відповідно до Паспорту СЗ.

2. Умови навколишнього середовища при зберіганні і застосуванні СЗ

Слід транспортувати і зберігати в умовах, що виключають вплив вологи і хімічно активних речовин.

3. Порядок застосування

Робоча поверхня зразка містить крихкий поруватий шар. Аналіз СЗ проводиться одночасно з аналізом робочих проб.

4. Документи, що визначають застосування

– РМГ 61-2003 «ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки»;

– РМГ 76-2004 «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа»;

– ДСТУ-Н РМГ 54:2014 (РМГ 54-2002, IDT) Настанова. Метрологія. Характеристики градуювальні засобів вимірювання складу та властивостей речовин і матеріалів. Методика виконання вимірювання з використанням стандартних зразків.

УМОВИ ЗБЕРІГАННЯ І ТРАНСПОРТУВАННЯ

СЗ стандартний зразок повинен зберігатися в пакувальній тарі при температурі (20±5) °С і відносній вологості повітря не більше 80% у відсутності контакту з агресивними середовищами. Зберігання розкритої упаковки стандартного зразка допускається при температурі (20±5) ° С і відносній вологості повітря не більше 80% у відсутності контакту з агресивними середовищами за умови дотримання інструкції по застосуванню.

Транспортування стандартного зразка допускається тільки в упакованому вигляді будь-яким видом транспорту при температурі від -10 до +30 ºС.

ВИМОГИ БЕЗПЕКИ

Матеріал СЗ не токсичний, пожежо- та вибухобезпечний. Вимоги безпеки при роботі з СЗ відповідає вимогам, зазначеним у відповідних методиках вимірювань по ДСТУ 3764-98 (ГОСТ 30617-98) Модулі напівпровідникові силові. Загальні технічні умови.

КОМПЛЕКТ ПОСТАВКИ: 1 стандартний зразок в упаковці, паспорт.

Дата випуску партії: травень 2018 р.

Відповідальний за випуск СЗ
доцент кафедри трудового навчання,
професійної освіти та технологій БДПУ,
кандидат фізико-математичних наук, доцент Я. О. Сичікова

Директор
ТОВ «ТД «Спецпромпостач» Штанков М.М.
Заступник директора, відповідальний
за прийняття СЗ Данилова О.В.



ДОДАТОК Г
ОПИС СТАНДАРТНОГО ЗРАЗКА
СКЛАДУ ПОРУВАТОГО ФОСФІДУ ГАЛІЮ

49000, Україна, Дніпропетровська область,
м. Дніпро, вул. Звивиста, б.28
ЄДРПОУ: 38966043, ІПН: 389660404666
тел. (056) 767-40-87
mail: specpromltd@meta.ua

„ТД" СПЕЦПРОМПОСТАЧ"

ОПИС ТИПУ СТАНДАРТНОГО ЗРАЗКА ПІДПРИЄМСТВА СТАНДАРТНІ ЗРАЗКИ СКЛАДУ ПОРУВАТОГО ФОСФІДУ ГАЛІЮ

ПРИЗНАЧЕННЯ СТАНДАРТНОГО ЗРАЗКА: атестація методик вимірювань масової частки елементів на поверхні поруватого фосфіду галію (por-GaP) методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, контроль точності методик вимірювань масової частки елементів методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, контроль метрологічних характеристик при проведенні їх випробувань, в тому числі з метою затвердження типу; контроль точності результатів вимірювань, отриманих за методиками в процесі їх застосування відповідно до встановлених в них алгоритмами. СЗ може застосовуватися для визначення метрологічних характеристик інших стандартних зразків складу поруватого фосфіду галію.

ОБЛАСТЬ ПРОМИСЛОВОСТІ, ВИРОБНИЦТВА, ДЕ ЗАСТОСОВУЄТЬСЯ СТАНДАРТНИЙ ЗРАЗОК:
контроль технологічних процесів синтезу поруватих зразків фосфіду галію.

ДОКУМЕНТИ, ЩО ВСТАНОВЛЮЮТЬ ВИМОГИ ДО СТАНДАРТНОГО ЗРАЗКА:

1. Технічна документація, за якою випущений стандартний зразок:
– Технічне завдання. Стандартні зразки складу поруватого фосфіду галію;
– Програма випробувань стандартного зразка поруватого фосфіду галію з метою затвердження типу;
– Протокол лабораторних досліджень хімічного складу зразка поруватого фосфіду галію.

2. Документи, що визначають застосування стандартного зразка:
– ДСТУ-Н ISO Guide 31:2008 Метрологія. Стандартні зразки. Зміст сертифікатів і етикеток (ISO Guide 31:2000, IDT);
– ISO Guide 30:1992 Terms and definitions used in connection with reference materials (Терміни та визначення, що їх використовують стосовно стандартних зразків);

– ISO Guide 32:1997 Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials (Калібрування в аналітичній хімії та застосування стандартних зразків);
– ISO Guide 33:2000 Uses of certified reference materials (Застосування стандартних зразків).

ОПИС СТАНДАРТНОГО ЗРАЗКА:

Стандартним зразком є пластина фосфіду галію з поруватим шаром на поверхні. Розмір пластин 10х20х1 мм. СЗ розміщений у спеціальний контейнер. У комплект входить 1 стандартний зразок, паспорт.
Форма випуску: одиничне виробництво.
Найменування СЗ: зразок поруватого фосфіду галію (por-GaP).

НОРМОВАНІ МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ:

1. Характеристики, що піддаються контролю: масові частки елементів, у відсотках (%).
Таблиця 1 – Масові частки елементів на поверхні стандартного зразка (%)

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)

2. Термін придатності зразка: 2 роки.
3. Періодичність актуалізації технічної документації на тип стандартного зразка: кожні два роки.

Розробники: Сичікова Я.О., Ковачов С.С.
Виробник: БДПУ, м. Бердянськ, Шмідта 4

Директор
ТОВ «ТД «Спецпромпостач» Штанков М.М.
Заступник директора, відповідальний за прийняття СЗ Данилова О.В.

ДОДАТОК Д
ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ЗРАЗКІВ ПОРУВАТОГО ФОСФІДУ ГАЛІЮ

Міністерство освіти і науки України
Бердянський державний педагогічний університет

Затверджую ректор БДПУ
_____ Богданов І.Т.
_____ 15.02. _____ 2018 р.
Протокол на _____ 9 _____ сторінках
у _____ 4 _____ примірниках

Протокол лабораторних досліджень хімічного складу зразків поруватого фосфіду галію, одержаних методом електрохімічного травлення, й встановлення якості випробувань за показниками збіжності та відтворюваності результатів

від «____15_____» _____лютого_____ 2018 р.
№____2-1/2018_____

1. Найменування продукції: зразок монокристалічного фосфіду галію (mono-GaP), що містить поруватий шар на поверхні (por-GaP).

2. Мета лабораторних досліджень: встановлення якості випробувань хімічного складу зразків поруватого фосфіду галію, одержаних методом електрохімічного травлення, за показниками збіжності й відтворюваності результатів.

3. Терміни проведення досліджень:
Початок: 4.01.2018
Кінець: 15.02.2018

4. Умови досліджень:
Температура довкілля (20 ± 5)^{0}C.
Атмосферний тиск (740 ± 20) мм.рт.ст.
Відносна вологість (60 ± 20) %.
Відсутні зовнішні тряски, вібрації та електромагнітні поля, що можуть впливати на результати досліджень.

5. Характеристика зразків

Вихідний матеріал:
позначення: mono-GaP;
орієнтація поверхні: (111);
провідність: n-тип;
легуюча домішка: S;
метод отримання: Чохральського;
Габаритні розміри: 5x5x1 мм.

Зразки з поруватим шаром:
позначення: por-GaP
метод синтезу: електрохімічне травлення
умови синтезу: наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Умови синтезу поруватих зразків por-GaP

час травлення, t	20 хв
щільність струму, j	100 мА/см^2
електроліт	HF:H_2O:C_2H_5OH
концентрація електроліту	HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:1
температура електроліту, T	25^{0}C

Морфологічні характеристики поруватих зразків: наведено у табл. 2.

*Таблиця 2 – Морфологічні характеристики поруватих зразків**

Поруватість, %	Рівномірність розташування по поверхні	Орієнтація пор	Форма пор	Товщина поруватого шару, мкм	Середній розмір пор та розподіл пор за розміром, нм
31	+	За струмом	кругла	27,2	200…250

* морфологічні характеристики було досліджено за результатами аналізу мікрофотографії поверхні, отриманої за допомогою растрового електронного мікроскопу

6. Опис методів досліджень хімічного складу зразків

Дослідження з розробки стандартного зразка проводилося із використанням методу EDAX – аналітичного методу елементного аналізу твердої речовини, що базується на аналізі енергії емісії його рентгенівського спектра.

Для визначення концентрації елементів на поверхні зразка застосовували програмне забезпечення INCA Energy компанії Oxford Instruments, яке являє собою платформу електронно-зондового мікроаналізу для растрових і електронних мікроскопів.

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. У нашому випадку було обрано концентрацію фосфору. Тобто вважаємо, що концентрація галію буде тим більшою, чим меншою є концентрація фосфору.

7. Методика виконання вимірювань хімічного складу зразків por-GaP

Монокристалічний фосфід галію демонструє стехіометричний склад елементів, тобто фосфор і галій присутні в однакових долях. Однак під час травлення кристалів може відбуватися порушення цієї рівності у бік надлишку атомів галію. Це відбувається через більш швидке витравлювання підгратки фосфору й може суттєво впливати на стехіометричні показники анодованих зразків.

Рівень якості хімічного складу поруватих зразків встановлюємо за характеризацією одного з елементів, враховуючи нестехіометричність поруватих шарів. Для цього необхідно провести аналіз вмісту елементів на поверхні вибраного зразка.

Хімічний склад має встановлюватися, виходячи з умов можливості визначення складу всіх елементів, які контролюються, у всьому діапазоні

концентрацій для певної марки напівпровідника. Під час створення стандартних зразків є необхідним встановлення терміну його дії.

Для наноструктурованих зразків доречним є встановлення терміну не більше трьох років, оскільки поверхня наноструктур є дуже крихкою і з часом може відбуватися відділення частини поруватого шару від монокристалічної підкладки. Крім того, поверхня напівпровідників має здатність до окислення. З часом поруватий шар може заростати оксидною плівкою, що значною мірою вплине на хімічні властивості зразка.

Для дослідження концентрації елементів на поруватій поверхні por-GaP проведено спектральний аналіз методом INCA Energy. Аналіз проводили по всім елементам. Метою аналізу було встановлення:

– процентного відношення галію та фосфору;

– наявності на поверхні зразка оксидної плівки чи оксидних кристалітів;

– формування продуктів реакції електрохімічного розчинення кристалу.

Дослідження проводили по всій поверхні зразка з метою вирахування сумарного спектру елементного складу досліджуваного зразка. Інтерфейс програми й результати розрахунків подані на рис. 1 та у табл. 3.

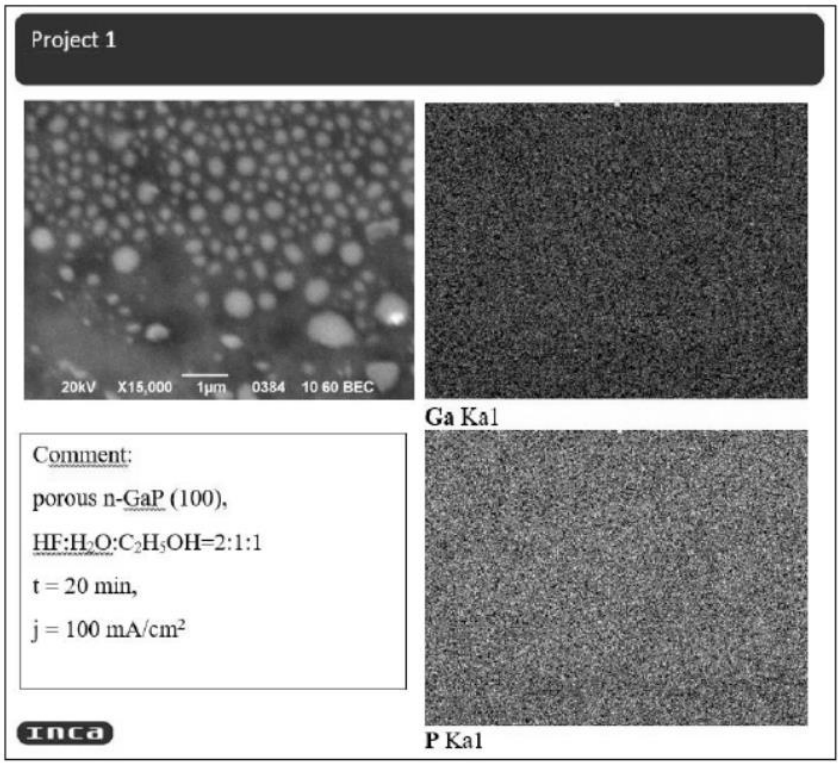


Рисунок 1 – Спектральний аналіз por-GaP, отриманий методом INCA Energy

Таблиця 3 – Сумарний спектр елементів на поверхні зразка por-GaP

Спектр	O	F	P	Ga	Всього
Сумарний спектр	0.30	0.07	37.26	62.37	100.00
Середнє значення	0.30	0.07	37.26	62.37	100.00
Стандартне відхилення	0.00	0.00	0.00	0.00	
Максимальне значення	0.30	0.07	30.26	62.37	
Мінімальне значення	0.30	0.07	30.26	62.37	

Аналіз рис. 1 і таблиці 3 демонструє, що під час анодування стехіометрія досліджуваних кристалів не суттєво зрушилася у бік надлишку атомів галію. Кисень присутній у незначній концентрації – 0,3 %. Це свідчить про ефективність проведення сульфідної пасивації поверхні зразка після електрохімічної обробки. У дуже малій концентрації спостерігається наявність атомів фтору, які з'явилися на поверхні у результаті реакції з електролітом під час травлення. За цими результатами можна зробити висновок, що зразок має очікувані хімічні характеристики.

Правдивість вимірювань залежить від ступеня довіри до результату й характеризується ймовірністю того, що істинне значення вимірюваної величини лежить в зазначених границях дійсного. Слід зазначити, що результати вимірювань, до яких ступінь впевненості у їх правдивості низька, не мають цінності. Поряд з такими показниками, як точність, правдивість й правильність, якість вимірювальних операцій характеризується також збіжністю й відтворюваністю результатів. Ці показники найбільш поширені при оцінці якості випробувань, оскільки характеризують точність випробувань.

8. Опрацювання результатів вимірювань відповідності зразка по збіжності, відтворюваності й однорідності критерію якості

За еталонні значення приймемо співвідношення елементів монокристалічного стехіометричного фосфіду галію (Ga:P = 1:1). Для встановлення розподілу елементів по поверхні зразка проведемо хімічний аналіз поруватої поверхні методом EDAX у 10х точках поверхні (рис. 2).

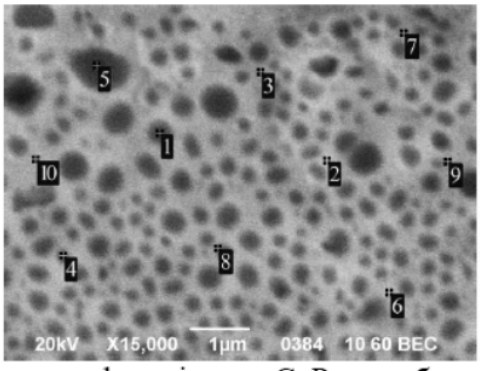


Рисунок 2 – Мікроморфологія por-GaP з вибраними точками для проведення хімічного аналізу методом EDAX

Очевидно, що два і більше випробувань хімічного складу одного і того ж зразка одним методом не дають однакових результатів. Об'єктивною мірою їх можуть служити статистично обґрунтовані оцінки очікуваної близькості двох або більше результатів, отриманих при строгому дотриманні методики випробувань. Для визначення однорідності хімічного складу поверхні досліджуваного зразка має бути застосована методика, яка забезпечує можливість відтворюваності й збіжності значень.

Дослідження збіжності визначали серією паралельних вимірювань концентрації фосфору у поруватому зразку фосфіду галію. Спочатку знаходили стандартне відхилення за формулою:

$$S'_{гм} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (c_i - \overline{c}_n)^2}{n-1}}, \qquad (1)$$

де n – число вимірювань одного зразка (у нашому випадку проводили 10 вимірювань);

$\overline{c}_n$ – середня концентрація фосфору, яку вираховували по n вимірюванням;

c_i – концентрація фосфору.

Відносне стандартне вимірювання, яке характеризує збіжність вимірювань визначається формулою:

$$S_{гм} = \frac{S'_{гм}}{c_n}. \qquad (2)$$

Результати розрахунків подані у табл. 5.

Таблиця 4 – Дані визначення збіжності методики аналізу

n	c_i	$(c_i - \overline{c}_n)^2$
1	0,37	0,000016
2	0,30	0,004356
3	0,40	0,001156
4	0,48	0,012996
5	0,28	0,007396
6	0,45	0,007056
7	0,43	0,004096
8	0,36	0,000036
9	0,29	0,005776
10	0,30	0,004356
$\overline{c}_n = 0,37$		$\sum(c_i - \overline{c}_n)^2 = 0,04724$

Підставивши одержані результати розрахунку у формули (1) й (2), матимемо:

– стандартне відхилення – $S'_{гм} = 0,072449$;

– відносне стандартне відхилення – $S_{гм} = 0,197948$.

Перевірку придатності результатів паралельних вимірювань проводимо за трисигмовим критерієм:

$$[c_n - c_{i_p}] > 3S'_{rм}\bar{c}_n$$

$$0{,}37 > 0{,}079549.$$

де c_{i_p} – концентрація фосфору в зразку, обчислена по і-му елементу вимірювання, яке піддається перевірці. Це значення можна опустити, так як береться до уваги різниця за абсолютним значенням.

Отже розрахунок збіжності дає позитивний результат.

Визначення відтворюваності методики проводили серіями (одна серія на добу) для двох зразків протягом 2 діб. Відносне стандартне відхилення обчислювали формулою

$$S_{ам} = \frac{S'_{ам}}{\bar{c}}, \qquad (3)$$

де с – середня концентрація фосфору, яка розрахована по п'яти значенням вимірювання у двох зразках.

Для кожного зразка визначали стандартне відхилення за формулою

$$S'_{ам} = \sqrt{\frac{S_1^2 + S_2^2}{n}}, \qquad (4)$$

де n – кількість зразків;

S_1^2, S_2^2 – стандартне відхилення, підпорядковане відповідно першому й другому зразкам.

Для кожного зразка обчислюємо стандартне відхилення за формулою

$$S_i = \sqrt{\frac{\left(c_i + c_{i_s}\right)^2}{n-1}}, \qquad (5)$$

де n – кількість вимірювань;

c_i – середня концентрація фосфору у зразку, яка визначена за п'ятьма вимірюваннями.

c_{1s} – концентрація фосфору у зразку, яка визначена за двома вимірюваннями.

Результати визначення відтворюваності методики наведені у табл. 5.

Таблиля 5 – Дані визначення відтворюваності методики аналізу

Номер виміру	1	2	3	4	5	c_i
Зразок 1	0,39	0,33	0,35	0,41	0,29	0,078
Зразок 2	0,32	0,36	0,37	0,48	0,33	0,064

Після розрахунків за формулами (4) й (5) матимемо:

– відхилення для кожного зразка – $S_1 = 0{,}2165$; $S_2 = 0{,}1756$;

– стандартне відхилення – $S'_{ам} = 0{,}2130$.

– відносне стандартне відхилення – $S_{ам} = 0{,}5868$.

Таким чином, можна зробити висновок, що представлена методика проведення випробувань є відтворюваною.

Для дослідження однорідності розподілу фосфору на поруватій поверхні проводили відбір 10 зразків від кожної партії й для кожного з них виконували вимірювання. Стандартне відхилення, яке характеризує розсіювання результатів відносно їх загального середнього знаходимо за формулою

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m} (\overline{c}_0 - \overline{c}_j)^2}{m-1}}, \qquad (6)$$

де m – кількість вимірювань в серії;

$\overline{c}_0$ – середня концентрація фосфору у зразку, яка визначена за m вимірюваннями.

$\overline{c}_j$ – концентрація фосфору у зразку, яка визначена за j вимірюваннями.

Результати визначення однорідності матеріалу наведені у табл. 6.

Таблиця 6 – Дані визначення однорідності матеріалу

m	$\overline{c}_j$	$(\overline{c}_j - \overline{c}_{mj})^2$
1	0,35	0,001521
2	0,29	0,004761
3	0,37	0,000361
4	0,40	0,001681
5	0,33	0,000841
6	0,45	0,008281
7	0,41	0,002601
8	0,39	0,000961
9	0,32	0,001521
10	0,34	0,000361
$\overline{c}_{mj} = 0{,}36$		$\sum(\overline{c}_j - \overline{c}_{mj})^2 = 0{,}0229$

Після розрахунків за формулами (6) матимемо:

9. Висновок про результати випробувань

Зразки поруватого фосфіду галію досліджені по збіжності, відтворюваності й однорідності відповідають встановленому критерію якості і можуть бути використані у якості стандартних зразків підприємства.

Результати випробувань поширюються лише на випробувані зразки.

10. Висновки

1. Для дослідження хімічного складу поверхні por-GaP було застосовано метод спектрального аналізу INCA Energy та аналітичний метод елементного аналізу EDAX. Встановлено, що поруваті шари мають рівномірний розподіл елементів по поверхні з порушенням стехіометрії у бік надлишку атомів галію. Надлишок атомів галію зумовлено більшою швидкістю витравлювання фосфору з поверхні зразка.

2. Проведено оцінку якості випробувань за показниками збіжності й відтворюваності результатів. Показано, що вибраний зразок за збіжністю, відтворюваністю, однорідністю може бути використаним у якості стандартного зразка підприємства при аналізі хімічного складу поверхні поруватого фосфіду галію.

3. Представлена методика визначення стандартного зразка може бути застосована й для інших поруватих напівпровідників. Проведення таких досліджень є важливою технологічною задачею, яка дозволить створити серію стандартних зразків поруватих напівпровідників групи A3B5.

Випробування провели:

Головний науковий співробітник держбюджетного дослідження, доцент кафедри професійної освіти, трудового навчання та технологій, кандидат фізико-математичних наук, доцент	*Сичікова Я.О.*	
Провідний фахівець держбюджетного дослідження	*Ковачов С.С.*	

ДОДАТОК Е
МЕТОДИКА
ВИЗНАЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Приватне підприємство «Притна виробничо-комерційна фірма «Орієнталь»

МЕТОДИКА

НАНОМАТЕРІАЛИ
Визначення екологічної безпеки наноматеріалів протягом життєвого циклу

МВ 1.3 – 2018

Видання офіційне

Бердянськ – 2018

МВ 1.3 – 2018

ПЕРЕДМОВА

1. ВНЕСЕНО: **Бердянським державним педагогічним університетом**

РОЗРОБЛЕНО: **Я. Сичікова,** канд. фіз.-мат. н., доцент
С. Ковачов, молодший науковий співробітник

2. ПРИЙНЯТО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ: наказ № 2.1 від 15.05.2018

3. ВВЕДЕНО ВПЕРШЕ

©ПП «ПВКФ «Орієнталь», 2018

Право власності на цей документ належить ПП «ПВКФ «Орієнталь», Відтворювати, тиражувати і розповсюджувати його повністю чи частково на будь-яких носіях інформації без офіційного дозволу заборонено.

ЗМІСТ

1. Область застосування
2. Нормативні посилання
3. Терміни і визначення, скорочення
4. Встановлення характеристик наноматеріалів, які обумовлюють вплив на стан довкілля та здоров'я людини і мають бути контрольованими
5. Визначення складових критерію оцінювання екологічної безпеки наноматеріалів та їх аналіз
6. Необхідні заходи поводження з небезпечними наноматеріалами
7. Бібліографічні посилання

МЕТОДИКА

НАНОМАТЕРІАЛИ
Визначення екологічної безпеки наноматеріалів протягом життєвого циклу

Дата введення: 15.05.2018

1 Область застосування

Ця методика встановлює єдиний порядок визначення рівня небезпеки продукції, що може містити нанооб'єкти та встановлення необхідності проведення екологічної експертизи.

Вимоги методики розповсюджуються на наноматеріали, а також продукцію, що містить або може містити наноматеріали чи наночастки.

2 Нормативні посилання

У методиці є посилання на такі технічні нормативні правові акти в галузі технічного нормування та стандартизації.

1 ISO/TR 13329:2012 Nanomaterials – Preparation of material safety data sheet (MSDS) (Наноматеріали – Підготовка паспорта безпеки матеріалів).

2 ISO/TR 16196:2016 Nanotechnologies – Compilation and description of sample preparation and dosing methods for engineered and manufactured nanomaterials (Нанотехнології – Збір та опис методів підготовки зразків та методів дозування для розроблених та виготовлених наноматеріалів).

3 ISO/TR 18196:2016 Nanotechnologies – Measurement technique matrix for the characterization of nano-objects (Нанотехнології - Матриця вимірювальної техніки для характеристики нанооб'єктів)

3 Терміни і визначення, скорочення

3.1 У цій методиці застосовують терміни та визначення:

Наноматеріали — матеріали, створені з використанням наночасток та/або за допомогою нанотехнологій, що мають певні унікальні властивості, зумовлені присутністю цих частинок у матеріалі. До наноматеріалів відносять об'єкти, один з характерних розмірів яких лежить в інтервалі від 1 до 100 нм [1].

Фактор форми – величина, яка характеризує форму наночастинки.

4 Встановлення характеристик наноматеріалів, які обумовлюють вплив на стан довкілля та здоров'я людини і мають бути контрольованими

4.1 При оцінці впливу наноматеріалів на стан навколишнього середовища необхідно розглядати їх повний життєвий цикл, який включає такі етапи: видобуток сировини для наноматеріалів, синтез наноматеріалів, зберігання та упаковка, виробництво виробів з наноматеріалів, експлуатація, утилізація (рис. 1) [2].



Рисунок 1 – Схема життєвого циклу наноматеріалів

4.2 При виробництві наноматеріалів, їх експлуатації (у наслідок стирання і зносу), а також при утилізації (переробка) або розміщення в місцях зберігання відходів можливим стає надходження наночастинок в атмосферне повітря та стічні води. Це призводить до неконтрольованості екологічного впливу наноматеріалів на довкілля та організм людини.

4.3 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.

4.4 До ***морфологічних характеристик*** слід віднести *розмір наночастинок, форму та розмірність*. Згідно із класифікацією Міжнародного союзу теоретичної і прикладної хімії (IUPAC) мікроструктурами вважаються об'єкти, один із розмір яких не перевищує 2 нм; мезоструктурами – розміри в діапазоні від 2нм до 200 нм; макроструктури – більш ніж 20 нм [3].

4.5 Розмір є суттєвим показником, оскільки зі зменшенням розміру частинок при одній і тій же масовій концентрації матеріалу в одиниці об'єму число часток зростає. Тим самим збільшується ризик шкідливого впливу частинок на живі організми, оскільки основні механізми ушкоджувальної дії наночасток на живі системи пов'язані з процесами, що протікають на міжфазних межах. Крім того, занадто дрібні наночастинки можуть проникати до організму не тільки через органи дихання й травлення, але й через шкіру. Чим дрібніші наночастинки, тим важчим є їх виявлення і вилов у атмосфері та воді. Це також зумовлює додаткові екологічні ризики їх використання.

4.6 Форму наночастинки характеризує величина, що носить назву фактор форми:

$$F = \frac{4\pi s_p}{p^2}, \qquad (1)$$

де s_p – площа перерізу наночастинки,

p – периметр перерізу.

Значення фактору форми $F_ф$= 1 вказує на те, що переріз є ідеальне коло. Чим ближче значення округлості до 0, тим більш витягнутим або деформованим буде переріз. Нановолокна і нанонитки (частинки з високим значенням фактору форми) мають більшу здатність приєднуватися до тканин організму, завдяки чого зростає час контакту частинки з тканиною і, відповідно, ймовірність її токсичної дії.

4.7 Для визначення нанооб'єктів існує домовленість про те, що розміри цього об'єкта хоча б в одному з просторових напрямів повинні знаходитись у

діапазоні 0,1..100 нм – такі об'єкти називають низькорозмірними. Низькорозмірні об'єкти діляться на: нульвимірні; одновимірні; двовимірні; тривимірні.

4.8 Узагальнено згідно цієї класифікації можна виділити чотири типи розмірності нанооб'єктів (табл. 1).

Таблиця 1 – Класифікація нанооб'єктів за розмірністю

Розмірність	Назва	Тип наноструктури
0D	квазінульвимірні	квантові цятки, кластери
1D	квазіодновимірні	наноланцюги, нанострічки, нановолокна, нанонитки
2D	квазідвовимірні	наношари, наноплівки
3D	квазітривимірні	нанозерна, нанокомпозити, надгратки, нанопори

4.9. Згідно цієї класифікації найбільш небезпечними будуть нульвимірні (наночастинки, квантові цятки) та одновимірні (нановолокна, нановіскери) нанооб'єкти, так як ризик експонування такими нанооб'єктами найбільш високий. Проникнення до організму двовимірних (наноплівки) та тривимірних (фотонні кристали, поруваті шари) має значно менші шанси.

4.10. У числі основних ***фізико-хімічних характеристик***, що визначають потенційну небезпеку, слід розглядати *розчинність наноматеріалів у воді і біологічних рідинах*. Розчинність є високозначущим чинником, який визначає токсичність наноматеріалів і може ранжувати як:

– нерозчинні;

– малорозчинні;

–розчинні.

Наночастки, утворені водорозчинними речовинами, при попаданні в водне оточення швидко дисоціюють з утворенням молекулярних або іонних розчинів, токсичні властивості яких надалі визначаються тільки хімічним складом складових їх компонентів. Інакше кажучи, розчинні наночастинки, як правило, не відрізняються за своїми токсикологічними властивостями від їх хімічних аналогів традиційної дисперсності. Навпроти, частки речовин, що нерозчинні у воді, здатні перебувати тривалий час у вільному стані в біологічному оточенні, викликаючи біологічні ефекти, що визначаються їх поверхневими характеристиками.

4.11. *Заряд частинок* є високо значущим фактором. Найбільшу небезпеку представляють позитивно заряджені частинки, що володіють високою спорідненістю до макромолекулам ДНК. Негативно заряджені частинки не володіють такими властивостями, однак для них характерна підвищена здатність проникнення через тканинні бар'єри. У найменшій мірі небезпечні біологічні ефекти слід очікувати у нейтральних наночасток.

4.12. *Адсорбційна ємність* визначає вірогідність транспорту (перенесення) на наночастинках сторонніх домішок. Цей показник визначається як висока або низька адсорбційна ємність. Значення адсорбційної ємності може полягати в підвищенні ймовірності транспорту (перенесення) на наночастицах сторонніх домішок токсикантів із зовнішнього середовища у внутрішнє середовище організму.

4.13. *Стійкість до агрегації* є фактором, що впливає на токсичність наночасток. У результаті злипання агрегаційно-нестійких наночастинок їх токсичність знижується.

4.14. *Адгезія наночастинок* до поверхні може посилювати їх проникнення через тканинні бар'єри, виривання їх з поверхні наноматеріалу та розповсюдження у повітрі.

4.15. Одним із істотних чинників, що визначає небезпечність наноматеріалів є їх *здатність генерувати вільні радикали*. Основна частина процесів ушкоджуючої дії наноматеріалів опосередковується механізмами вільнорадикального перекисного окислення, ініційованими реакційноздатними формами кисню, що утворюються на поверхні наночастинок в процесах гетерогенного хімічного каталізу. Тому виявлення у наночастинок каталітичних властивостей має високу значимість при виявленні їх потенційної небезпеки.

4.16. Важливими **молекулярно-біологічними характеристиками** наноматеріалів є *здатність їх до взаємодії*. Зокрема взаємодія з ДНК є найбільш суттєвою ознакою, так як вона визначає можливий прояв у наноматеріалів генотоксичних і мутагенних властивостей. Взаємодія з клітинними мембранами може бути чинником, що прискорює проникнення наночастинок в клітку. Взаємодія з білками може бути причиною зміни під дією наночастинок ферментативної активності.

4.17. При оцінці потенційної небезпеки наночастинок і наноматеріалів необхідним є врахування *цитологічних характеристик*, а саме: здатність наноматеріалів викликати злоякісну трансформацію клітин; цитотоксичність, тобто здатність наноматеріалів викликати загибель клітин тощо.

4.18. До *токсикологічних характеристик* слід віднести ознаки токсичності (гостра, хронічна), а також посилення проникності бар'єрів організму для токсикантів та проникнення через бар'єри організму. Це призводить до прямого експонування організмів наноматеріалами.

4.19. Розглянуті вище характеристики наноматеріалів обумовлюють їх вплив на довкілля та живі організми. Значення цих характеристика можуть бути одержані від виробника та/або наявних джерел інформації, наприклад данні про експериментальні дослідження, статистичні данні тощо.

5 Визначення складових критерію оцінювання екологічної безпеки інженерних наноматеріалів та їх аналіз

5.1 Алгоритм оцінки наноматеріалів, а також матеріалів, що можуть містити наночастинки наведено на рис. 2.

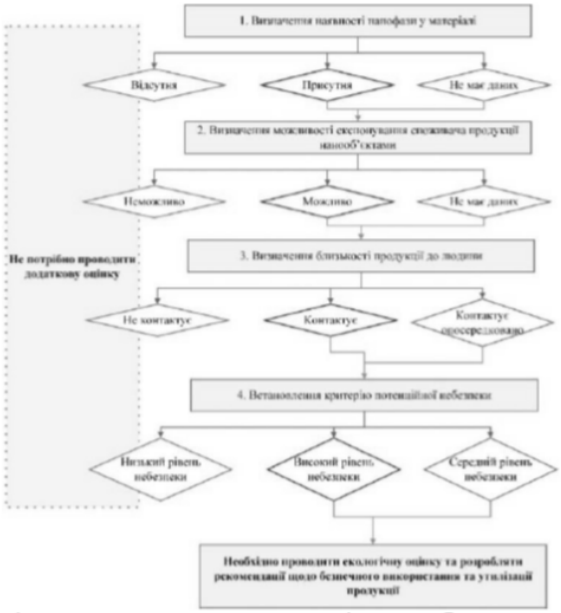


Рисунок 2 – Алгоритм встановлення рівня небезпеки продукції, що може містити нанооб'єкти та встановлення необхідності проведення екологічної експертизи

5.2 Згідно з рис. 2, на першому етапі необхідно визначити, чи містить продукція нанооб'єкти. Визначення необхідно проводити на підставі:

5.2.1 паспорту матеріалу або іншої технічної документації, наданої виробником продукції;

5.2.2 авторитетних літературних джерел, що містять відомості про властивості матеріалу (патенти, статті у авторитетних виданнях, довідники тощо);

5.2.3 власних даних, отриманих з використанням методів оцінки безпеки наноматеріалів, затверджених в установленому порядку.

5.3 Якщо встановлено, що нанооб'єкти в матеріалі присутні, або дані відсутні, необхідно проводити подальшу оцінку. При наявності достовірної інформації щодо відсутності наночастинок чи нанофази у матеріалі, робиться висновок про те, що подальшу оцінку проводити немає потреби.

5.4 На другому етапі необхідно визначити можливість експонування споживача продукції нанооб'єктами, що містяться або можуть міститися у матеріалі. Ці дані збираються на основі інформації, наданої виробником чи при проведенні експертної оцінки. При цьому треба враховувати характер нормальних умов експлуатації, а також структурні характеристики матеріалу.

5.5 Далі проводиться оцінка близькості продукції до людини. Вважається, що продукція не контактує з людиною, якщо вона представляє собою технічні пристрої, які автономно функціонують в безлюдній зоні (космічна, бурова, глибоководна техніка та обладнання). Опосередкованим вважається контакт, який може відбуватися через наявність наноматеріалів у харчовому, фармацевтичному, водоочищувальному обладнанні, виробах електронної техніки тощо. Продукція контактує зі споживачем, якщо її можна віднести до текстилю, пакувальних матеріалів, харчової продукції, засобів гігієни, побутової хімії, косметичної продукції, ліків тощо.

5.6 За ступенем потенційної небезпеки наноматеріалів встановлюється критерій потенційної небезпеки наноматеріалу *K*. Цей містить у собі часткові критерії:

$$K = f(K_1, K_2, K_3, K_4), \quad (1)$$

де K_1 – критерій наявності нанофази у матеріалі;
K_2 – критерій можливості експонування споживача продукції нанооб'єктами;
K_3 – критерій близькості продукції до людини;
K_4 – критерій потенційної небезпеки.

5.7 Згортку часткових критеріїв проводять за мультиплікативним законом, який базується на принципі справедливої сатисфакції відносних змін часткових критеріїв:

$$K = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4, \quad (2)$$

5.8 Для кожного з часткових критеріїв визначається значення (табл. 2).

Таблиця 2 – Значення часткових критеріїв для визначення узагальненого критерію потенційної небезпеки наноматеріалу

Критерій	Значення	При яких умовах набуває даного значення
K_1	$K_1=0$	Нанофаза у матеріалі відсутня
	$K_1=0,5$	Неможливо визначити наявність нанофази у матеріалі або не має відповідних даних
	$K_1=1$	Нанофаза у матеріалі присутня
K_2	$K_2=0$	Експонування споживачів продукції нанооб'єктами неможливе
	$K_2=0,5$	Неможливо визначити можливість експонування споживачів продукції нанооб'єктами або не має відповідних даних
	$K_2=1$	Експонування споживачів продукції нанооб'єктами можливе
K_3	$K_3=0$	Неможливий контакт продукції, що містить нанооб'єкти з людиною
	$K_3=0,5$	Продукція, що містить нанооб'єкти контактує з людиною опосередковано
	$K_3=1$	Продукція, що містить нанооб'єкти контактує з людиною
K_4	$K_4=0$	Низький рівень небезпеки нанопродукції
	$K_4=0,5$	Середній рівень небезпеки нанопродукції
	$K_4=1$	Високий рівень небезпеки нанопродукції

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

$$K \in [0, 1].$$

5.10 Враховуючи дискретність значень часткових критеріїв, легко побачити, що узагальнений критерій може набувати лише шести значень, які й будуть визначати ступінь потенційної небезпеки наноматеріалу (табл. 3).

Таблиця 3 – Значення узагальненого критерію потенційної небезпеки наноматеріалу

Значення K	Ступінь потенційної небезпеки наноматеріалу
K=0	Низький
K = 0,0625	
K = 0,125	Середній

K = 0,25	
K = 0,5	Високий
K = 1	

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

6 Необхідні заходи поводження з небезпечними наноматеріалами

6.1 Класифікація продукції наноіндустрії за ступенем потенційної небезпеки для здоров'я населення та середовища проживання, в тому числі на стадії розгляду проектів нанотехнологічних виробництв, повинно здійснюватися з метою:

6.1.1 виявлення продукції наноіндустрії, що представляє потенційну небезпеку для життя і здоров'я людини, а також можливості заподіяння шкоди здоров'ю людини при виготовленні, обороті, вживанні (використанні) та утилізації даної продукції;

6.1.2 визначення виробництв, що застосовують в технологічному процесі потенційно небезпечні наноматеріали і здатних, внаслідок цього, нанести шкоди стану здоров'я працівників даних підприємств, населення, в тому числі проживаючих на прилеглих територіях, і навколишньому середовищу;

6.1.3 розробки комплексу заходів, спрямованих на забезпечення безпеки продукції наноіндустрії для споживача (зокрема, заміна більш небезпечних нанорозмірних компонентів менш небезпечними, нанесення попереджувальних написів на продукцію і її упаковку при маркуванні і етикетування, заходів щодо недопущення неналежного використання та утилізації продукції наноіндустрії та інше) ;

6.1.4 мінімізації ризиків, пов'язаних із застосуванням нанотехнологій і наноматеріалів у виробничих процесах шляхом розробки та впровадження комплексу заходів щодо забезпечення безпечних умов праці та запобігання забрудненню довкілля.

6.2 Результатом класифікації продукції наноіндустрії за ступенем потенційної небезпеки є віднесення її до продукції з низьким, середнім або високим ступенем потенційної небезпеки для її споживача (рис. 3).

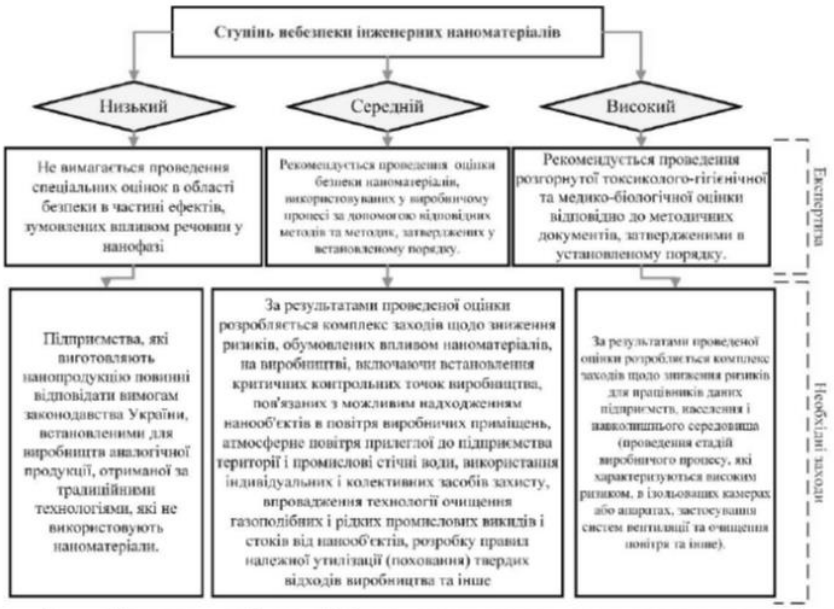


Рис. 3 – Заходи, які необхідно проводити при встановленні небезпеки продукції, що містять наночастинки та наноматеріали

6.3 У документації, що надається виробником продукції наноіндустрії для цілей класифікації цієї продукції і технології її виробництва за ступенем потенційної небезпеки, повинні міститися відомості про:

6.3.1 вміст в складі продукції і використання в технології її виробництва наноматеріалів;

6.3.2 призначення продукції наноіндустрії, області її використання, передбачуваних споживачах (користувачах) продукції;

6.3.3 способи застосування (використання) продукції з її призначенням;

6.3.4 стійкості продукції за показником міграції з неї наночастинок, як у нормальних умовах експлуатації, так і в екстремальних умовах (при дії високих температур, полум'я, горіння, при механічному руйнуванні продукції, кріодеструкції і дії інших факторів, що призводять до руйнування продукції);

6.3.5 переліку стадій технологічного процесу, в яких можливе використання або утворення наночастинок і нанооб'єктів;

6.3.6 передбачених технологією виробництва заходи щодо забезпечення безпеки виробництва, охорони довкілля і підтримці належної якості продукції відповідно до встановлених законодавством України;

6.3.7 інших даних (за їх наявності) про продукцію і технології, що можуть мати суттєве значення.

6.4 Класифікація продукції наноіндустрії і нанотехнології за ступенем потенційної небезпеки здійснюється на підставі:

6.4.1 документації, наданої виробником або постачальником продукції наноіндустрії;

6.4.2 літературних джерел, що містять відомості про фізико-хімічні і біологічних властивості наноматеріалів;

6.4.3 власних даних організації (лабораторії), отриманих з використанням методів оцінки безпеки наноматеріалів, затверджених в установленому порядку (включаючи дані про розмір, форму частинок, хімічний склад, кристалічну структуру, загальнотоксилогічної та дратівної дії, алергенність, канцерогенність, мутагенність, репродуктивну токсичності, ембріотоксичность, тератогенность,

імунотоксичность, вплив продукції наноіндустрії на навколишнє середовище та інше).

6.5 Достовірними літературними джерелами, які можуть бути використані при проведенні класифікації нанотехнологій і продукції наноіндустрії за ступенем їх потенційної небезпеки, вважаються:

6.5.1 статті в рецензованих наукових журналах (вітчизняних і зарубіжних), що містять результати наукових експериментальних робіт, з використанням сучасних, адекватних цілям і завданням дослідження методів, що містять деталізований опис досліджуваного наноматеріалу, застосовуваних експериментальних моделей, лабораторних тварин, реактивів та обладнання. У разі розбіжності або невідповідності даних, що містяться в різних джерелах, пріоритет віддається джерелу з більш пізньою датою публікації;

6.5.2 публікації в працях міжнародних і національних конгресів, з'їздів, конференцій і симпозіумів, які спеціалізуються на питаннях нанотоксикології і безпеки наноматеріалів, що містять інформацію про властивості наноматеріалів, які впливають на їх потенційну небезпеку для здоров'я людини;

6.5.3 монографії, оглядово-аналітичні статті та мета-аналізи наукових даних, опубліковані в провідних наукових видавництвах, рецензованих наукових журналах і на інтернет-сайтах, що спеціалізуються на питаннях нанотоксикології і безпеки наноматеріалів;

6.5.4 патенти України та інших країн, що містять відомості про фізико-хімічні властивості та біологічні ефекти нанотехнологічної продукції і способах її отримання;

6.5.5 нормативні та методичні документи України та інших країн, що регламентують безпечне використання і методи контролю наноматеріалів і продукції наноіндустрії.

7 Оформлення проведення випробувань

Після завершення кожної випробувальної зміни оформляється протокол випробувань, що підписується керівником робіт. Копії протоколів випробувань підшиваються в додаток звіту випробувань. За результатами випробувань складається звіт у двох примірниках, підписується керівником з боку виконавця і керівником з боку замовника. Перший примірник звіту залишається у виконавця, другий примірник передається замовнику.

7 Бібліографічні посилання

1. Наноматеріали і нанотехнології : підруч. для студентів ВНЗ / В. О. Богуслаєв, О. Я. Качан, Н. Є. Калініна та ін. ; під заг. ред. В. О. Богуслаєва. – Запоріжжя : АТ "Мотор Січ", 2015. – 202 с. : іл. – Бібліогр.: с. 198-201(48 назв). – ISBN 978-966-2906-53-0

2. Богданов, І.Т. забезпечення екологічної безпеки наноматеріалів через управління якістю наноструктур // І.Т. Богданов, В.В. Вамболь, Я.О. Сичікова // Техногенно-екологічна безпека. – 2018. – №3 (1). – С. 21–27.

3. International union of pure and applied chemistry: Recommendations on Organic & Biochemical Nomenclature, Symbols & Terminology etc. – URL: http://www.sbcs.qmul.ac.uk/iupac/

Код УКНД 03.120.10

Ключові слова: наноматеріали, екологічна безпека, життєвий цикл, оцінювання якості, екологічна експертиза, критерії оцінювання

Код УКНД 01.040.17
Ключові слова: наноструктури, оцінювання якості, поруваті напівпровідники, морфологічні показники, хімічні показники, коефіцієнт якості

СПУ 1.2 – 2018
ПОРУВАТІ НАНОСТРУКТУРИ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКІВ
Методика визначення показників якості

РОЗРОБНИКИ: **Я. Сичікова,** канд. фіз.-мат. н., доцент
С. Ковачов, молодший науковий співробітник

ПОГОДЖЕНО:
Директор ТОВ НВП «Термінал», _____ Свентицький В.М.

ЗАТВЕРДЖЕНО: наказом ..... №13 від 12.04.2018

ДОДАТОК Ж
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

ПРАЦІ, В ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВН І 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. – pp. 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 Eenterprise 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 Eenterprise 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 Eenterprise 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 Eenterprise 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. – pp. 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. – pp. 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. – pp. 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 Eenterprise 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 Eenterprise 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 поруватого 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 A3B5 / **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.** Termodynamic 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 енергетика и екология. – №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 А3В5 / **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 поруватої 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 // № u 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 // № u 2018 03121; заява 26.03.2018; опубл. 10.07.2018, Бюл. № 13/2018.

43. Пат. 129114 Україна, МПК С30В 33/10 (2006.01). Спосіб отримання нанодротів на поверхні арсеніду галію / **Я. О. Сичікова**, І. Т. Богданов, С. О. Вамболь, В. В. Вамболь // № u 2018 03097; заява 26.03.2018; опубл. 25.10.2018, Бюл. № 20/2018.

44. Пат. 129113 Україна, МПК С30В 33/10 (2006.01). Спосіб пасивації поверхні поруватого фосфіду індію / **Я. О. Сичікова**, І. Т. Богданов, С. О. Вамболь, В. В. Вамболь // № u 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.