

АНАЛІЗ ШЛЯХІВ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРОДУКТІВ НАНОТЕХНОЛОГІЙ ПРОТЯГОМ ЇХ ЖИТТЄВОГО ЦИКЛУ

С. О. Вамболь

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри
Кафедра прикладної механіки*
E-mail: sergvambol@nuczu.edu.ua

В. В. Вамболь

Доктор технічних наук, професор
Кафедра охорони праці та техногенно-екологічної безпеки*
E-mail: violavambol@nuczu.edu.ua

Я. О. Сичікова

Кандидат фізико-математичних наук, доцент
Кафедра професійної освіти
Бердянський державний педагогічний університет
вул. Шмідта, 4, м. Бердянськ, Україна, 71100
E-mail: yanasuchikova@mail.ru

Н. В. Дейнеко

Кандидат технічних наук
Науковий відділ з проблем цивільного захисту та
техногенно-екологічної безпеки науково-дослідного центру*
E-mail: natalyadeyneko@nuczu.edu.ua

*Національний університет цивільного захисту України
вул. Чернишевська, 94, м. Харків, Україна, 61023

Розроблено рекомендації для проведення екологічної експертизи наноматеріалів. Встановлено, що для проведення експертизи нанопродукти слід досліджувати на всіх стадіях життєвого циклу. Розроблено схему життєвого циклу наноматеріалів, що представляє собою багатостадійний процес від підготовки вихідного матеріалу до утилізації. Проведено екологічну оцінку поруватого фосфіду індію та приладу на його основі – нітриду індію

Ключові слова: екологічна безпека, наноматеріали, поруватий фосфід індію, життєвий цикл

Разработаны рекомендации для проведения экологической экспертизы наноматериалов. Установлено, что для проведения экспертизы нанопродукты следует исследовать на всех стадиях жизненного цикла. Разработана схема жизненного цикла наноматериалов, которая представляет собой многостадийный процесс от подготовки исходного материала до утилизации. Проведена экологическая оценка пористого фосфида индия и устройства на его основе – нитрида индия

Ключевые слова: экологическая безопасность, наноматериалы, пористый фосфид индия, жизненный цикл

1. Вступ

За останні десятиліття нанотехнології стали стратегічним індустріальним напрямком. У багатьох галузях науки і 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 і не менше 30 країн мають свої національні програми в цій галузі [1]. За офіційними даними сайту StatNano у 2016 році Відомством з патентів й товарних знаків США було оформлено 8484 патенти у галузі наноіндустрії [2]. Наноматеріали широко застосовують як основний матеріал для фотоелектричних перетворювачів [3, 4], лазерів й світлодіодів [5, 6], як буферні шари для виготовлення гетероструктур [7] тощо.

До нанотехнологій традиційно відносяться розробки, в яких використовуються матеріали і системи, що відповідають трьом умовам:

- принаймні один з їхніх просторових вимірів не перевищує 100 нанометрів;
- при їх виготовленні використовуються процеси, в основі яких покладено фундаментальний контроль над фізичними і хімічними властивостями молекулярних структур;
- вони можуть бути об'єднані в більш великі структури.

Проникнення наночастинок в біосферу може призвести до багатьох наслідків, прогнозувати які наразі не є можливим через нестачу інформації. Дослідники відзначають, що токсичність наноматеріалів в значній мірі пов'язана з присутніми в них домішками, а не з самими матеріалами [8]. Однак до сьогодні відомості про наслідки неконтрольованих викидів наночастинок в навколишнє природне середовище залишаються досить мізерними.

Американським товариством з випробування матеріалів (American Society for Testing and Materials – ASTM) розроблені стандарти. Вони стосуються термінів в галузі

нанотехнологій, методів вимірювання і характеристик наночастинок, а також специфікації наноматеріалів [9]. В рамках ISO/TC 229 визначені країни-куратори з окремих галузей метрології, стандартизації і сертифікації. Метрологія, методи вимірювань і випробувань закріплені за Японією, терміни й визначення – Канадою, проблеми здоров'я, безпеки й екології – США. В Японії у галузі нанотехнологій частка фінансування робіт, які вивчають ризик негативного впливу на здоров'я й навколишнє природне середовище становить 30 % [10].

Зазначене вище вказує на актуальність й необхідність пошуку шляхів забезпечення екологічної безпеки продуктів нанотехнологій протягом життєвого циклу для подальшого їх вдосконалення.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Широке впровадження нанотехнологій у виробництво зумовлене рядом факторів, серед яких:

- вичерпність природних ресурсів та можливість заміни рідких матеріалів метаматеріалами [11, 12];
- мініатюризація виробів електроніки [13, 14];
- поява нових галузей промисловості [15, 16].

Наноіндустрія розвивається дуже швидкими темпами і, завдяки цьому, зростає залучення інвестицій у цей сектор від урядів і підприємств по всьому світу. У той же час, все більше дослідників визнають, що застосування наноматеріалів може становити небезпеку для здоров'я людини і навколишнього середовища [17, 18].

Автори роботи [19] 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 дальнішої 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 й достатньо досліджених.

З огляду на це, у роботі [20] 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.

Однак, автори не дають чіткого механізму кількісного визначення ризиків та методик загального аналізу продуктів нанотехнологій. Необхідно також враховувати, що не завжди є можливим отримати повну інформацію про можливу небезпеку наноматеріалів.

У роботі [21] 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.

Таким чином, можна стверджувати, що багато вчених вказують на потенціальну небезпеку продуктів нанотехнологій для навколишнього середовища та здоров'я людини. Однак при цьому не існує системного підходу до визначення ступеня небезпеки наноматеріалів на протязі їх життєвого циклу. Також не визначено досі методи виявлення цієї небезпеки на різних етапах синтезу та використання продукції наноіндустрії, недостатньо досліджені питання екологічної безпеки використання нанотехнологій.

3. Мета та завдання дослідження

Проведені дослідження ставили за мету пошук шляхів забезпечення екологічної безпеки продуктів нанотехнологій протягом життєвого циклу.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

- встановити основні стадії життєвого циклу наноматеріалів, які потребують дослідження й контролю їхньої безпеки;
- виокремити основне призначення екологічної експертизи нанотехнологічної продукції;
- розробити рекомендації щодо забезпечення екологічної безпеки продуктів нанотехнологій протягом життєвого циклу.

4. Матеріали й методи дослідження основних показників контролю за продуктами нанотехнологій

4.1. Розробка схеми життєвого циклу наноматеріалів

Проведення повного дослідження ризиків використання наноматеріалів та контролю їх впливу на навколишнє середовище і організм людини є довготривалим і наукоємним процесом. Крім того, на сьогодні недостатньо даних щодо токсичності великої кількості наноматеріалів, для більшості з них не розроблено маркування та паспортів. Тому зупинимося лише на загальних видах впливу наноіндустрії на екосистему та людину.

Для цього слід чітко розуміти, що наноматеріали можуть представляти небезпеку не лише у процесі їх використання, а на всіх етапах життєвого циклу, спрощена схема якого наведена на рис. 1.

Таким чином, при екологічній оцінці наноматеріалів слід враховувати специфічні особливості кожної стадії життєвого циклу. Так, на першій стадії «Видобуток і виробництво сировини з наноматеріалів» необхідно враховувати речовини, з яких виготовляється нанопродукт.

Друга стадія «Виробництво наноматеріалів» стосується безпосередньо методів синтезу наноматеріалів, які умовно можна поділити на фізичні, хімічні, хіміко-фізичні. На цьому етапі найбільшою загрозою є речовини, що беруть участь у виготовленні наноматеріалу (електроліти, іони, порошки, гази тощо) та безпосередньо самі методи синтезу.

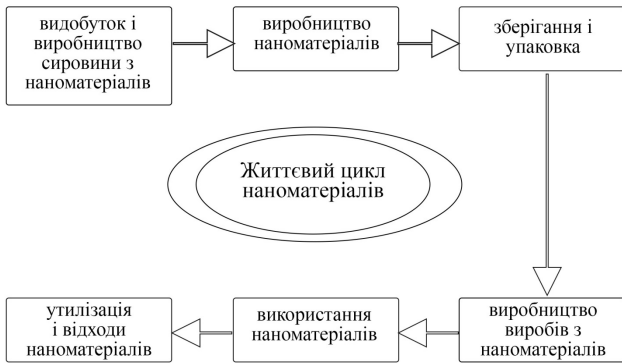


Рис. 1. Схема життєвого циклу наноматеріалів

На третій стадії «Зберігання та упаковка» слід враховувати специфічні особливості матеріалів, їх летючість, розчинність, взаємодію з повітрям і водою тощо.

Як правило, наноматеріали виготовляються з метою подальшої їх інтеграції у вироби чи промислову продукцію. Тому четверта стадія «Виробництво виробів з наноматеріалів» є важливим елементом у дослідженні життєвого циклу нанопродукції. На цьому етапі проводиться тестування та виявлення якості і придатності наносировини для подальшого використання. Тому значний процент наноматеріалів відбраковується і потребує утилізації чи вторинної переробки.

«Використання наноматеріалів», що є п'ятою стадією життєвого циклу нанопродукту, стосується безпосередньо виробів, що містять наносировину. Тому дослідження треба проводити комплексно, враховуючи не лише фізичні та хімічні характеристики речовин, а й поведінку всього виробу та його компонентів під час експлуатації.

При аналізі останньої стадії життєвого циклу «Утилізація і відходи» слід враховувати, що наноматеріал присутній вже у якості компоненту виробу, тому його відділення провести в багатьох випадках неможливо. Проводиться утилізація всього виробу.

4. 2. Методика складання рекомендацій щодо контролю наноматеріалів

Загалом, санітарно-епідеміологічна експертиза здійснюється з метою виявлення:

- продукції, що становить небезпеку для життя і здоров'я людини;
- продукції, при виготовленні, обороті і 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. 2).

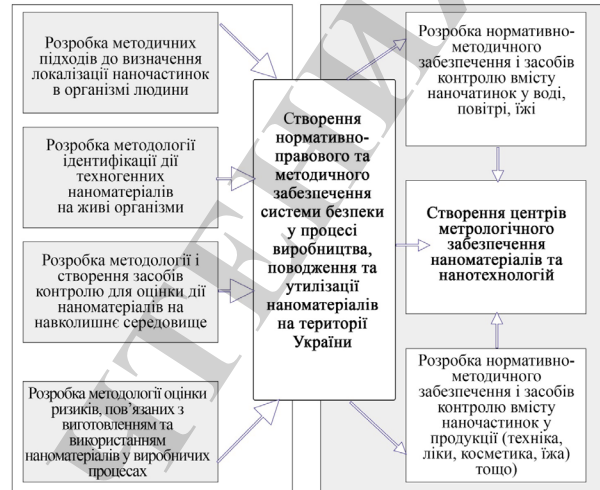


Рис. 2. Загальна схема створення нормативно-правового та методичного забезпечення екологічної безпеки у процесі експлуатації наноматеріалів

Виробник продукції повинен надавати повну інформацію про наноматеріал за схемою, наведеною на рис. 3.

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 тривіальною 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 наноматеріалів	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

Рис. 3. Рекомендована схема контролю наноматеріалів

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 унеможливлено через відсутність необхідного обладнання або навіть методу визначення.

5. Результати досліджень проведення контролю наноматеріалу на прикладі поруватого фосфіду індію

У якості експериментального наноматеріалу було обрано поруватий фосфід індію (por-InP), який отримували на підкладці монокристалічного фосфіду індію методом електрохімічного травлення у розчині соляної кислоти.

5.1. Аналіз стадій життєвого циклу поруватого фосфіду індію та виробу на його основі

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. 4). Виробом на основі поруватого фосфіду індію приймемо нітрид індію (InN/por-InP), який широко застосовується в оптоелектроніці, фотоелектричних та фотовольтаїчних пристроях [22].

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.

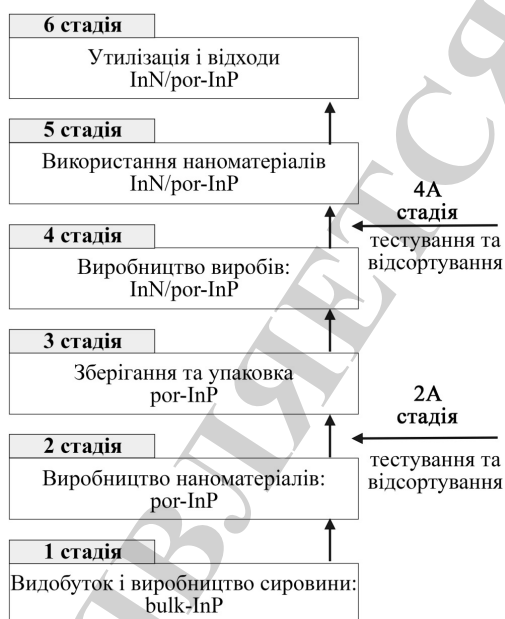


Рис. 4. Життєвий цикл поруватого фосфіду індію і нітриду індію, отриманого на його основі

1 стадія «Видобуток і виробництво сировини bulk-InP»

Поруватий фосфід індію виготовляють на поверхні монокристалічного фосфіду індію (mono-InP або

bulk-InP). В свою чергу, монокристалічний фосфід індію виготовляють методом Чохральського (рис. 5, а) 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 (рис. 5, б). Загальні та фізико-хімічні властивості фосфіду індію наведено у табл. 1.

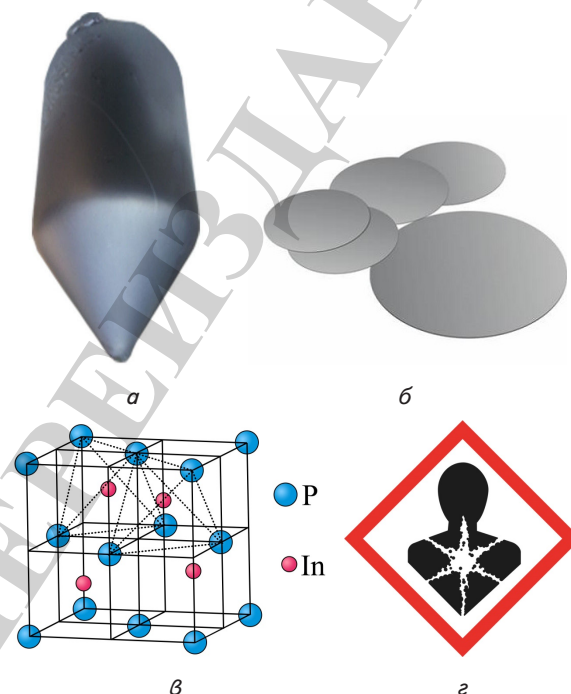


Рис. 5. Монокристалічний фосфід індію: а – злитки монокристалічного фосфіду індію; б – відполіровані пластини фосфіду індію; в – кристалічна ґратка InP; г – піктограма небезпеки «Небезпека для здоров'я», якою необхідно супроводжувати пластини фосфіду індію

Таблиця 1

Властивості фосфіду індію

Тип кристалічної ґратки	Сфалерит (рис. 5, в)
Постійна ґратки	5,8687А при 300 К
Відносна молекулярна маса	144,63
Кількість атомів в см ³	3,96×10 ²²
Щільність в твердому стані	4,81 г/см ³
Температура плавлення під тиском парів фосфору	1060 °С
Діелектрична проникність фосфіду індію	статична – 12,5; високочастотна – 9,61
Ширина забороненої зони	1,35 eV
Легуючі домішки	для n-типу – S, Se, Te, Si, Ge, Sn; для p-типу – Zn, Cd
Розчинність у воді	не розчиняється
Розчинники	соляна кислота, суміші кислот

Існують дані про канцерогенність фосфіду індію: за даними сайту U.S. National Library of Medicine фосфід індію

класифікується як ймовірно канцерогенна для людини речовина (група 2A) [23]. 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/м³), 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» (рис. 5, з).

Слід, однак, враховувати, що фосфід індію представлено, як правило, у вигляді кристалічних пластин, що являються термодинамічно і електрично стабільними у повітрі. Тому можна вважати, що самі пластини загрози для життя та здоров'я не несуть.

2 стадія «Виробництво наноматеріалів por-InP»

Для експерименту було відібрано 10 монокристалічних пластин фосфіду індію n-типу з орієнтацією поверхні (111), легованих сіркою до концентрації неосновних носіїв заряду $2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Порувату поверхню формували у електрохімічній комірці з 5% водним розчином соляної кислоти (рис. 6). На рис. 7 зображено пластину фосфіду індію після електрохімічної обробки. Щільність струму під час обробки обиралася у діапазоні 70–150 мА/см², час травлення – 5–15 хв. Після травлення зразки проходили обробку в потоці рідкого азоту.

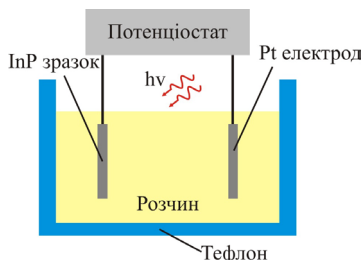


Рис. 6. Пристрій для отримання поруватих шарів на поверхні монокристалів

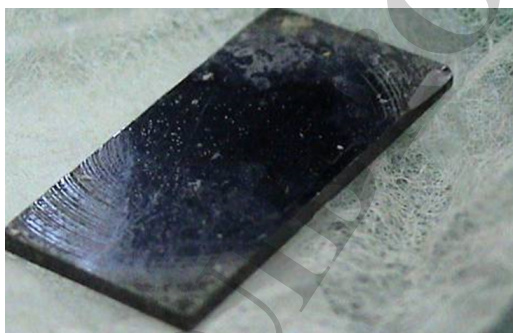


Рис. 7. Зразок фосфіду індію з утвореним на ньому поруватим шаром після електрохімічної обробки в розчині соляної кислоти

Крім соляної кислоти, розчинниками для фосфіду індію часто слугують розчини плавикової, азотної, бромистої кислот тощо. 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 електроду

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.

Для дослідження властивостей por-InP було застосовано метод скануючої електронної мікроскопії та метод EDAX. В результаті на поверхні утворився поруватий шар з щільно упакованими порами (рис. 8). Порувата структура представляє собою наноматеріал, що складається з глибоких циліндричних отворів – пор і стінок між ними – квантові дроти. Саме ці дроти і являють собою наноструктури (рис. 9).

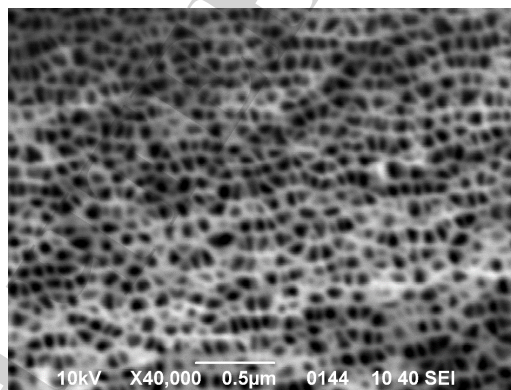


Рис. 8. SEM-зображення por-InP (100): 5% HCl, $j=80 \text{ мА/см}^2$, $t=10 \text{ хв}$

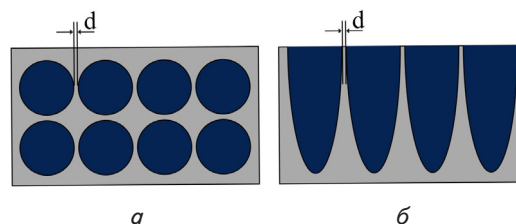


Рис. 9. Схематичне зображення поруватої наноструктури: а – поверхня з розташованими на ній порами; б – розкіл з міжпоровими простінками, що являють собою квантові дроти з поперечним розміром d

Еквівалентний діаметр частинок визначався за методом використання середнього проектованого діаметра, що представляє собою діаметр кола, площа якого дорівнює площі зображення проекції частинки (1), (2). Так як площа проекції сферичної частинки дорівнює:

$$S = (\pi d^2) / 4, \tag{1}$$

то середній проектований діаметр розраховується як:

$$d = \sqrt{4 \frac{S}{T}}. \tag{2}$$

За результатами скануючої електронної мікроскопії можна встановити, що розмір пор в середньому складає 40 нм. Це свідчить про те, що дана структура є мезопоруватою. Розмір стінок між порами знаходиться в межах (5–10) нм (рис. 10).

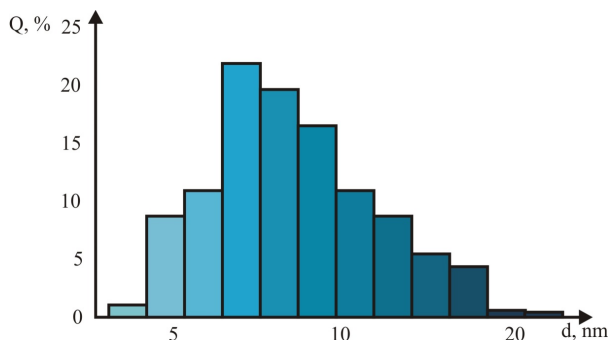


Рис. 10. Розподіл квантових дрітків по розмірам: Q – доля частинок, %; d – розмір частинок, nm

Ступінь поруватості зразку визначається гравіметричним методом (зважуванням) в три етапи: зважування монокристалічної пластини; витравлювання на ній поруватого шару і зважування; видалення поруватого шару і повторне зважування. Далі поруватість визначається за формулою (3):

$$P = (1 - \rho_{por} / \rho_{InP}) \times 100, \tag{3}$$

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.

Хімічний склад поруватих зразків оцінювалася за допомогою методу EDAX (рис. 11). За результатами цих даних можливо зробити висновок, що на поверхні поруватого $por-InP$ не утворилося оксидної плівки, також не спостерігається наявність елементів, що входять до складу травника. Проте, під час травлення була порушена стехіометрія кристалу: індій присутній в більшій концентрації, ніж фосфор.

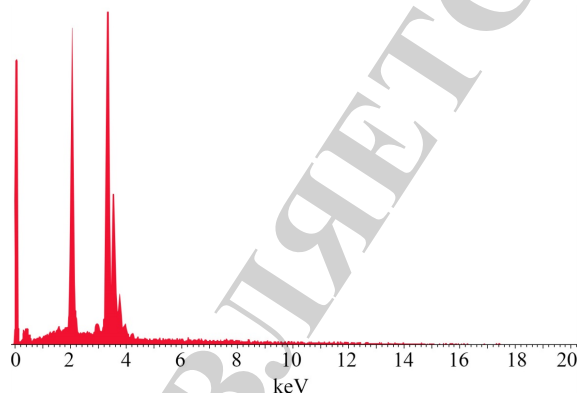


Рис. 11. Хімічний склад елементів на поверхні $por-InP$

Вочевидь, поруваті шари фосфіду індію є дуже крихкими. Верхній шар може сколюватися навіть при контакт 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 являється токсичною речовиною.

2А стадія «Тестування та відсорткування»

Тестування зразків проводять з метою виявлення гідних до подальшого використання. В 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 mA/cm^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 (спектри зняті в 4х точках – рис. 12) показав порушення стехіометрії вихідного кристалу. На поверхні зразка з'явилися атоми кисню і незначна частка атомів фтору (табл. 2). Це свідчить про створення власних оксидів InP .

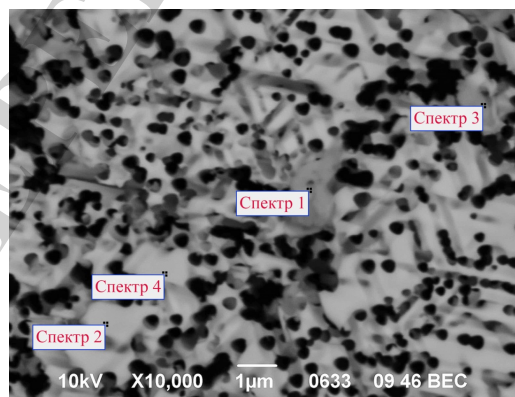


Рис. 12. Поверхня $por-InP$: 5 % HCl, $j=100 mA/cm^2$, $t=5$ хв

Таблиця 2

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

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 [27]. Ця обставина негативно впливає на роботу багатьох мікро- та оптоелектронних приладів, заважаючи у повній мірі розкрити високі потенціальні можливості цих напівпровідників. Для усунення небажаної дії поверхні на властивості пристроїв

у технології активно розвивається напрям, що названо «пасивацією», у рамках якого розробляються різноманітні методи обробки поверхні, що пов'язані з нанесенням на неї покриттів [28].

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.

Шари поруватого фосфіду індію витримували у розчині Na_2S протягом 10 хв. Під час халькогенідної пасивації por-InP відбувається видалення шару окислу, замість якого формується тонка кристалічна плівка хімічно та електрично 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 $\text{InN}/\text{por-InP}$ »

Тонкі плівки нітриду індію на підкладках поруватого фосфіду індію отримували методом радикало-променевої епітаксії (рис. 13). Головна відмінність цього методу від традиційної епітаксії в тому, що один компонент поступає з газової фази (атомарний азот), а інший (індій) – геттерується з об'єму кристалу [29]. У якості атомарного азоту використовується особливо чистий аміак, який проходить через височастотний розряд, у результаті чого утворюється атомарний азот, який є хімічно активним. Потік атомарного азоту потрапляє на кристал фосфіду індію (температура зразка $400\text{ }^\circ\text{C}$, час експерименту 1,5 год). В результаті відбувається процес конвертації поверхневих шарів. На поверхні поруватого InP виникають тонкі плівки InN (рис. 14). У табл. 3 наведено основні властивості отриманої структури. Плівка нітриду індію формується з порушенням стехіометрії у бік індію (табл. 4).

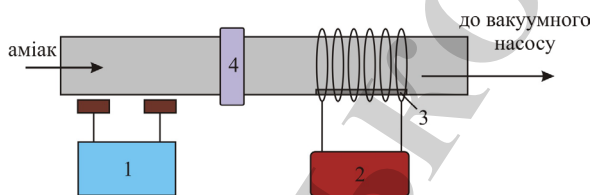


Рис. 13. Принципова схема для отримання плівок InN на поруватих підкладках фосфіду індію методом радикало-променевої епітаксії: 1 – генератор УВЧ; 2 – джерело напруги для підігріву зразків; 3 – поруваті зразки; 4 – регулюючий клапан

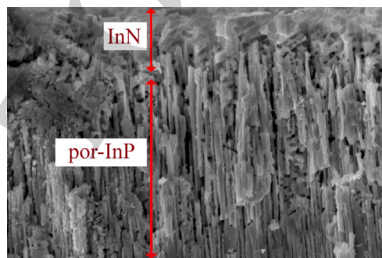


Рис. 14. Плівка InN сформована на поверхні por-InP методом радикало-променевої епітаксії

Таблиця 3

Властивості нітриду індію

Тип кристалічної ґратки	Вюрцит
Постійна ґратки	$a=3.533\div 3.548\text{ \AA}$, $c=5.693\div 5.703\div 5.760\text{ \AA}$
Молярна маса	128,83 г/моль
Щільність в твердому стані	6,86–6,91 г/см ³
Температура плавлення	1200 $^\circ\text{C}$
Діелектрична проникність	статична – 12,5; височастотна – 9,61
Ширина забороненої зони	0,7–0,9 eV
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

Таблиця 4

Процентний склад елементів на поверхні поруватого $\text{InN}/\text{por-InP}$, отриманий за допомогою методу EDAX

Спектр	Компонент		
	N	P	In
Спектр 1	23.92	1.73	43.72
Спектр 2	25.03	0.62	74.35
Спектр 3	20.91	1.03	78.06
Спектр 4	26.01	0.51	73.48

Нітрид індію може викликати: роздратування на шкірі та очах, біль в суглобах і кістках, руйнування зубів, нервові та шлунково-кишкові розлади, болі в серці і загальну слабкість [30]. Гостра і хронічна токсичність цієї речовини до кінця не відомі. Зважаючи на високу термодинамічну, електричну та хімічну стабільність нітриду індію [31], можна стверджувати, що його кристали можна вважати умовно безпечними при нормальних умовах.

4А стадія «Тестування та відсортування $\text{InN}/\text{por-InP}$ структур»

Головною проблемою отримання плівок InN на чужорідних підкладках є невідповідність періодів ґраток плівки нітриду та використовуваної підкладки [32]. Це призводить до появи значної кількості дефектів на межі плівки InN та підкладки і, як наслідок, поганої якості отримуваних плівок InN . Поруватий шар фосфіду індію служить буфером, що здатен приймати на себе пружні деформації, які виникають в процесі її формування та послідуєного охолодження, й забезпечувати відтік для дислокацій невідповідності [33, 34].

5 стадія «Використання наноматеріалів»

Структури на основі нітридів третьої групи мають прогнозований строк експлуатації близько 5 років [35, 36]. 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 сочяних батарей, строк служби яких складає 20 років.

6 стадія «Утилізація і відходи»

Як вже зазначалося, вихідний наноматеріал використовується у якості сировини для виробів та пристроїв, утилізацію яких рекомендовано проводити з поміткою «небезпечні відходи» [37]. На даний момент існує обмежена кількість робіт, присвячена утилізації наноматеріалів, і поки даних не буде достатньо, з такими матеріалами слід поводитися як з небезпечними.

6. Обговорення результатів дослідження проведення контролю наноматеріалу

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. 5) за схемою, представленою на рис. 3. Для встановлення імовірної небезпеки нанопродукту необхідно оцінювати його показники від етапу проектування до етапу утилізації. Такий підхід можна застосовувати при аналізі інших наноматеріалів, враховуючі їх специфічні особливості.

Методика вимірювань параметрів та властивостей наноструктур являє собою встановлену сукупність операцій і правил, виконання яких забезпечує одержання результатів вимірювань з гарантованою точністю відповідно до прийнятого методом. Можна говорити, що методика вимірювань є технологією процесу вимірювання. Однак більшість методик знаходяться ще у 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.

Таблиця 5

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 $\text{P:In}=1:3$. 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 $2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$
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 безпеки продукції наноіндустрії	Не регламентовано, Рекомендовано віднести до «небезпечно для здоров'я»
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

7. Висновки

1. Розроблено схему життєвого циклу наноматеріалів, який слід розглядати як багатостадійний процес від підготовки вихідного матеріалу до утилізації. При цьому треба враховувати додаткові стадії – тестування та відсортування зразків.

2. Встановлено, що основне призначення експертизи нанотехнологічної продукції полягає у 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.

3. 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 порушеного фосфіду індію та приладу на його основі – нітриду індію. Встановлено, що порушений фосфід індію є небезпечним для здоров'я матеріалом.

Подяка

Робота була виконана у межах наукового держбюджетного дослідження «Наноструктуровані напівпровідники для енергоефективних екологічно безпечних технологій, що підвищують рівень енергозбереження та екологічної безпеки урбосистеми» (державний реєстраційний номер 0116U006961).

Література

1. Ковтун, Г. П. Наноматеріали: технології та матеріалознавство: Обзор [Текст] / Г. П. Ковтун, А. А. Веревкин. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. – 73 с.
2. Nanotechnology patents in USPTO (Patent) [Electronic resource]. – StatNano. – Available at: <http://statnano.com/report/s103>
3. Khrypunov, G. Increasing the efficiency of film solar cells based on cadmium telluride [Text] / G. Khrypunov, S. Vambol, N. Deyneko, Y. Sychikova // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 6, Issue 5 (84). – P. 12–18. doi: 10.15587/1729-4061.2016.85617
4. Suchikova, Y. Provision of environmental safety through the use of porous semiconductors for solar energy sector [Text] / Y. Suchikova // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 6, Issue 5 (84). – P. 26–33. doi: 10.15587/1729-4061.2016.85848
5. Bremus-Koebberlinga, E. A. Nano structures via laser interference patterning for guided cell growth of neuronal cells [Text] / 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
6. Beckemper, S. Generation of Periodic Micro- and Nano-structures by Parameter-Controlled Three-beam Laser Interference Technique [Text] / S. Beckemper // Journal of Laser Micro/Nanoengineering. – 2011. – Vol. 6, Issue 1. – P. 49–53. doi: 10.2961/jlmn.2011.01.0011
7. Suchikova, Y. A. Influence of dislocations on the process of pore formation in n-InP (111) single crystals [Text] / Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, G. A. Sukach // Semiconductors. – 2011. – Vol. 45, Issue 1. – P. 121–124. doi: 10.1134/s1063782611010192
8. Трифонова, Т. А. Экологическая безопасность наночастиц, наноматериалов и нанотехнологий [Текст]: уч. пос. / Т. А. Трифонова, Л. А. Ширкин. – Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2009. – 64 с.
9. American Society for Testing and Materials – ASTM [Electronic resource]. – Available at: <http://www.astm.org/>
10. Анциферова, И. В. Методы производства наноматериалов и возможные экологические риски [Текст] / И. В. Анциферова, Е. Н. Макарова // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. – 2013. – Т. 15, № 4. – С. 59–67.
11. Rajendran, V. Development of Nanomaterials from Natural Resources for Various Industrial Applications [Text] / V. Rajendran // Advanced Materials Research. – 2009. – Vol. 67. – P. 71–76. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.67.71
12. Jones, R. Are natural resources a curse? [Text] / R. Jones // Nature Nanotechnology. – 2007. – Vol. 2, Issue 11. – P. 665–666. doi: 10.1038/nnano.2007.351
13. Efros, A. L. Origin and control of blinking in quantum dots [Text] / A. L. Efros, D. J. Nesbitt // Nature Nanotechnology. – 2016. – Vol. 11, Issue 8. – P. 661–671. doi: 10.1038/nnano.2016.140
14. Weidman, M. Monodisperse, Air-Stable PbS Nanocrystals via Precursor Stoichiometry Control [Text] / M. C. Weidman, M. E. Beck, R. S. Hoffman, F. Prins, W. A. Tisdale // ACS Nano. – 2014. – Vol. 8, Issue 6. – P. 6363–6371. doi: 10.1021/nn5018654
15. Wu, S. A Quick-responsive DNA Nanotechnology Device for Bio-molecular Homeostasis Regulation [Text] / S. Wu, P. Wang, C. Xiao, Z. Li, B. Yang, J. Fu et. al. // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – P. 31379. doi: 10.1038/srep31379
16. Zhou, C. Reversible Regulation of Protein Binding Affinity by a DNA Machine [Text] / C. Zhou, Z. Yang, D. Liu // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – Vol. 134, Issue 3. – P. 1416–1418. doi: 10.1021/ja209590u
17. Sengul, H. Toward sustainable nanoproductions: An overview of nanomanufacturing methods [Text] / H. Sengul, T. L. Theis, S. Ghosh // Journal of Industrial Ecology. – 2008. – Vol. 12, Issue 3. – P. 329–359. doi: 10.1111/j.1530-9290.2008.00046.x
18. 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 Nanoproductions [Text] / D. E. Meyer, M. A. Curran, M. A. Gonzalez // Environmental Science & Technology. – 2009. – Vol. 43, Issue 5. – P. 1256–1263. doi: 10.1021/es8023258

19. Dhingra, R. Sustainable Nanotechnology: Through Green Methods and Life-Cycle Thinking [Text] / R. Dhingra, S. Naidu, G. Upreti, R. Sawhney // Sustainability. – 2010. – Vol. 2, Issue 10. – P. 3323–3338. doi: 10.3390/su2103323
20. Theis, T. L. A life cycle framework for the investigation of environmentally benign nanoparticles and products [Text] / T. L. Theis, B. R. Bakshi, D. Durham, V. M. Fthenakis, T. G. Gutowski, J. A. Isaacs et. al. // physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters. – 2011. – Vol. 5, Issue 9. – P. 312–317. doi: 10.1002/pssr.201105083
21. Seager, T. P. Coupling Multicriteria Decision Analysis and Life Cycle Assessment for Nanomaterials [Text] / T. P. Seager, I. Linkov // Journal of Industrial Ecology. – 2008. – Vol. 12, Issue 3. – P. 282–285. doi: 10.1111/j.1530-9290.2008.00048.x
22. Sparvolia, M. Study of indium nitride and indium oxynitride band gaps [Text] / M. Sparvoli, R. D. Mansano, J. F. D. Chubaci // Materials Research. – 2013. – Vol. 16, Issue 4. – P. 850–852. doi: 10.1590/s1516-14392013005000063
23. Indium phosphide [Electronic resource]. – U. S. National Library of Medicine. – Available at: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/indium_phosphide#section=2D-Structure
24. Suchikova, Y. A. Preparation of nanoporous n-InP (100) layers by electrochemical etching in HCl solution [Text] / Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, G. A. Sukach // Functional Materials. – 2010. – Vol. 17, Issue 1. – P. 131–134.
25. Sychikova, Y. A. Dependence of the threshold voltage in indium-phosphide pore formation on the electrolyte composition [Text] / 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. doi: 10.1134/s1027451013030130
26. Suchikova, Y. A. Influence of the carrier concentration of indium phosphide on the porous layer formation [Text] / Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, G. A. Sukach // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2010. – Vol. 2, Issue 4. – P. 142–147.
27. Liu, Y. Chemical passivation processes for biofunctionalization schemes on semiconductor surfaces [Text] / Y. Liu, J. Chen, A. V. Teplyakov // Langmuir. – 2012. – Vol. 28, Issue 44. – P. 15521–15528. doi: 10.1021/la302819j
28. Bessolov, V. N. Chalcogenide passivation of III–V semiconductor surfaces [Text] / V. N. Bessolov, M. V. Lebedev // Semiconductors. – 1998. – Vol. 32, Issue 11. – P. 1141–1156. doi: 10.1134/1.1187580
29. Suchikova, Y. A. Synthesis of indium nitride epitaxial layers on a substrate of porous indium phosphide [Text] / Y. A. Suchikova // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2015. – Vol. 7, Issue 3. – P. 03017-1–03017-3.
30. Indium Nitride (InN) Semiconductors [Electronic resource]. – AZoM. – Available at: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8367>
31. Sato, T. Electrochemical formation of N-type GaN and N-type InP porous structures for chemical sensor applications [Text] / T. Sato, X. Zhang, K. Ito, S. Matsumoto, Y. Kumazaki // 2016 IEEE SENSORS. – 2016. doi: 10.1109/icsens.2016.7808443
32. Suchikova, Y. A. Usage of porous indium phosphide as substrate for indium nitride films [Text] / Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, A. A. Konovalenko, G. A. Sukach // ECS Transactions. – 2011. – Vol. 33, Issue 38. – P. 73–77. doi: 10.1149/1.3583516
33. Suchikova, Y. A. Blue shift of photoluminescence spectrum of porous InP [Text] / Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, A. A. Konovalenko, G. A. Sukach // ECS Transactions. – 2010. – Vol. 25, Issue 24. – P. 59–64. doi: 10.1149/1.3316113
34. Suchikova, Y. A. Effect of the type of electrolyte anion on the porous InP morphology obtained by the electrochemical etching [Text] / Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, G. A. Sukach // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2009. – Vol. 1, Issue 4. – P. 111–118.
35. Singh, P. Degradation Physics of High Power LEDs in Outdoor Environment and the Role of Phosphor in the degradation process [Text] / P. Singh, C. M. Tan // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – P. 24052. doi: 10.1038/srep24052
36. 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. – Vol. 14, Issue 2. – P. 742–750. doi: 10.1109/tdmr.2014.2318725
37. Amoabediny, G. H. Guidelines for safe handling, use and disposal of nanoparticles [Text] / G. H. Amoabediny, A. Naderi, J. Malakootikhah, M. K. Koochi, S. A. Mortazavi, M. Naderi, H. Rashedi // Journal of Physics: Conference Series. – 2009. – Vol. 170. – P. 012037. doi: 10.1088/1742-6596/170/1/012037