

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

УДК 535.343; 621.35

На правах рукописи

КЕМЕЛБЕКОВА АЙНАГУЛЬ ЕРЖАНОВНА

**Исследование эффектов самоорганизации тонких слоев оксида цинка на
поверхности иерархического пористого кремния для применения в
оптоэлектронике**

6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Отечественный научный консультант:
доктор PhD, Мурзалинов Д.О.
КазННТУ им. К.И. Сатпаева
ТОО «Физико-технический институт»
Республика Казахстан

Зарубежный научный консультант:
доктор технических наук, профессор
Спивак Ю.М.
СПбГЭТУ «ЛЭТИ»,
Санкт-Петербург,
Российская федерация

Республика Казахстан
Алматы, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ОПРЕДЕЛЕНИЯ	5
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
1 Преимущества развитой поверхности структур por-Si /ZnO для применения в оптоэлектронике.	15
1.1 Кристаллическая структура и химические связи оксида цинка.	17
1.1.2 Основные переходы в полупроводниках	19
1.2 Классификация и применение пористого кремния	21
1.2.1 Иерархическая структура пористого кремния	22
1.2.2 Современные стратегии синтеза por-Si/ZnO	24
1.2.3 Применение пористого кремния (por-Si) для различных технологий	27
1.3 Причины зеленой люминесценции вакансий в оксиде цинка	30
1.3.1 Механизмы излучательных переходов в пористом кремнии	32
1.4 Преимущества золь -гель метода и спрей пиролиза для формирования наноструктур	34
1.4.1 Механизмы роста тонких покрытий	35
1.4.2 Технологические характеристики процессов осаждения	37
1.5 Центры окраски и структурные дефекты в SiO ₂	38
1.6 Выводы по разделу 1 и постановка задачи исследований	43
2 Материалы, методика эксперимента и методы исследования	45
2.1 Материалы подложки и его подготовка к осаждению	45
2.1.1 Метод центрифугирования	46
2.1.2 Получение por-Si методом электрохимического анодного травления	47
2.1.3 Особенности образования пористого кремния при изменении плотности тока анодирования	51
2.1.4 Нанесение основных слоев покрытия	51
2.2 Роль процессов адсорбции при формировании покрытия	52
2.3 Исследование поверхности получаемых покрытий	54
2.3.1 Сканирующая электронная микроскопия	54
2.3.2 Атомно-силовая микроскопия	55
2.3.3 Спектрометр электронного парамагнитного резонанса	56
2.3.4 Метод насыщения сигнала ЭПР	56
2.3.5 Причины уширения линий ЭПР	57
2.3.6 Кинетические эффекты в ЭПР	58
2.3.7 Механизмы, участвующие в уширении линий	62
2.3.8 Определение площади удельной поверхности	62
2.3.9 Раман-спектроскопия (Универсальная автоматизированная система AFM-Raman, SNOM и TERS)	64
2.4 Рентгенофлуоресцентный анализ	65

2.4.1	Рентгеновский дифрактометр «Буревестник» ДРОН-6	66
2.5	Выводы по разделу 2	67
3	Исследование формирования слоев оксида цинка на поверхности пористого кремния с дырочной проводимостью	69
3.1	Исследование морфологии поверхности	69
3.2	Зависимость площади удельной поверхности образцов от количества нанесенных слоев покрытия	72
3.3	ЭПР исследования	73
3.3.1	Влияние насыщения сигнала ЭПР на его форму	75
3.3.2	Информационно-энтропийная рекурсивная фильтрация сигналов электронно-парамагнитного резонанса в пористых полупроводниковых покрытиях	78
3.4	Спектры фотолюминесценции синтезированных образцов por-Si/ZnO	82
3.5	Вывод по разделу 3	83
4	Исследование формирования слоев оксида цинка на поверхности пористого кремния с электронной проводимостью	85
4.1	Исследование морфологии поверхности с использованием сканирующей электронной микроскопии	85
4.2	Исследования признаков фрактальности поверхности образцов	87
4.3	Исследование морфологии поверхности с использованием атомно силовой микроскопии.	90
4.4	Зависимость фотолюминесценции от выбора подложки	95
4.5	Исследование особенностей дефектной структуры системы $\text{ZnO/SiO}_2/\text{Si}$ методом ЭПР	97
4.6	Выводы по результатам раздела 4	103
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
	СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	106
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Список опубликованных работ	118

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на перечисленные ниже стандарты:

ГОСТ 7.1-2003 Описание библиографической записи. Общие требования и правила сборки.

ГОСТ 7.32-2001 Отчеты об исследованиях.

ГОСТ 2.105-95 Единая система проектной документации. Общие требования к письменным документам.

ГОСТ 3443-87 Оптическая микроскопия.

ГОСТ 8.417-81 Государственная система, обеспечивающая единство измерений. Измерения физических величин.

ГОСТ 21006-75 Электронная микроскопия.

ГОСТ 2789 – 73 Качество поверхности, текстура, показатели и характеристики.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации использованы перечисленные ниже определения:

- | | |
|------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Покрытие | – это нанесённый на объект относительно тонкий поверхностный слой из другого материала |
| Пористый кремний | – изобретенный А. Улиром в 1956 году, представляет собой материал, получаемый путем обработки пластин из монокристаллического кремния |
| Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) | – явление резонансного поглощения электромагнитного излучения парамагнитным веществом, помещенным в постоянное магнитное поле |
| Парамагнитный центр | – образование (свободный радикал, атом, стабилизированный электрон, ион-радикал и т.п.), обладающее неиспаренным электроном |
| Сверхтонкая структура | – расщепление спектральных линий вследствие взаимодействия электронной оболочки атомов со спином ядра, а также вследствие существования различных изотопов элементов, отличающихся массой и магнитным моментом ядра |

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ZnO	– оксид цинка
Si	– кремний
Por-Si	– пористый кремний
SiO ₂	– оксид кремния
Zn (CH ₃ COO) ₂	– ацетат цинка
CH ₂ COOH	– уксусная кислота
NaOH	– гидроксид натрия
Zn (NO ₃) ₂	– нитрат цинка
УФ	– ультрафиолетовое излучение
XRD	– рентгеноструктурный анализ
pH	– мера кислотности водных растворов
ЭПР	– электронный парамагнитный резонанс
ПМЦ	– парамагнитный центр
СВЧ	– сверхвысокая частота
БЭТ	– теория полимолекулярной адсорбции, разработанная американскими учеными Брунауэром, Эмметом и Теллером
ЗЛ	– зеленая люминесценция
ФЛ	– фотолюминесценция
АСМ	– атомно-силовая микроскопия
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
КДБ	– кремний легированный бором
КЭФ	– кремний легированный фосфором
J _A	– плотность тока анодирования
Hpor-Si	– иерархический пористый кремний
ФС	– функциональный слой
NBO	– немостиковый кислородный дефект (Non-Bridging Oxygen)
Анод ТОТЭ	– анод твердооксидного топливного элемента
SXES	– рентгеновская эмиссионная спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научно-технологической проблемы.

Развитие методов получения и обработки функциональных материалов является важной частью стратегии критических технологий. Интерес к многофункциональным наноразмерным структурам обусловлен их уникальными физическими свойствами, которые невозможно достичь в объемных материалах. К таким объектам относится пористый кремний (por-Si) и современные материалы на его основе, обладающие перспективными свойствами для создания на их основе устройств полупроводниковой нано- и оптоэлектроники, селективных газочувствительных датчиков, сенсорных элементов и солнечных элементов с эффективными антиотражательными слоями.

Снижение чувствительности сенсорных материалов в результате деградации является актуальной проблемой. Исследование насыщения сигнала ЭПР позволяет определить энергетическую стабильность формируемых структур.

Несмотря на интенсивную люминесценцию в видимом диапазоне пористого кремния и простоту его получения, этот материал обладает недостаточно стабильными свойствами. Данные свойства значительно варьируют в широком диапазоне по многим параметрам. Из-за развитой поверхности por-Si подвержен нежелательным внешним воздействиям, что проявляется в деградации материала в атмосфере воздуха, в условиях повышенной влажности. Композитные структуры на основе por-Si представляют собой еще более сложные многокомпонентные объекты, сочетающие как преимущества компонентов системы, так и частично наследующие их недостатки, которые необходимо учитывать и контролировать. Тем не менее, именно данные структуры имеют большие перспективы для создания широкого спектра качественно новых многофункциональных материалов, проявляющих сенсорные, люминесцентные, магнитные свойства для применения в современной оптоэлектронике.

Актуальной тенденцией в материаловедении является переход от традиционных методов синтеза пленочных наноструктур к многоступенчатому атомно-молекулярному дизайну, включающему несколько иерархических уровней [1-5]. Данные структуры, благодаря синергетическим эффектам, обладают инновационными свойствами.

Традиционный подход к управлению свойствами полупроводниковых материалов основан на использовании процессов легирования примесями, которые создают определенные электронные уровни в запрещенной зоне. Это позволяет изменять проводимость и другие характеристики полупроводников для различных приложений. Однако, этот подход имеет свои ограничения. В некоторых случаях, традиционный подход к

управлению свойствами полупроводниковых материалов сталкивается с фундаментальными ограничениями. Например, может не быть подходящих примесей с нужными свойствами, что затрудняет достижение желаемых результатов. Также, некоторые примеси имеют низкую растворимость в кристаллической решетке полупроводника, что ограничивает их эффективное использование. Кроме того, легированные материалы могут содержать высокую концентрацию электрически активных дефектов решетки, что может негативно сказываться на их электрических свойствах. В последние годы, с целью преодоления этих ограничений, исследователи активно развивают новый подход к управлению свойствами полупроводниковых материалов. Этот подход основан на формировании наноразмерных кластеров внутри полупроводниковой матрицы. Кластеры могут содержать атомы введенных примесей, атомы собственных компонентов полупроводника, а также собственные точечные дефекты кристаллической решетки [6].

Формирование наноразмерных кластеров позволяет достичь более точного контроля над свойствами полупроводниковых материалов. Кластеры обладают уникальными электронными и оптическими свойствами, которые можно настроить путем выбора размера и состава кластеров. Это открывает новые возможности для создания полупроводниковых материалов с улучшенными характеристиками, такими как более высокая эффективность преобразования энергии, более высокая скорость переноса заряда.

Кластеры могут создавать локальные уровни энергии для электронов в полупроводнике, аналогичные уровням примесей в запрещенной зоне. Однако, формирование подходящего набора кластерных уровней в полупроводнике представляет собой сложную задачу из-за ограниченности размера кластера и потенциального барьера, ограничивающего волновую функцию электронов в трех направлениях. Кластеры становятся необходимыми в тех случаях, когда в полупроводнике отсутствуют примеси, способные создать требуемый электронный уровень, или когда растворимость примесей недостаточна. Использование кластеров открывает широкие возможности для создания электронных уровней в полупроводниках благодаря их сложной структуре.

Фундаментальные свойства полупроводника, такие как величина проводимости, ширина запрещенной зоны и энергия фундаментальных оптических переходов, изменяются в результате изменений размера и концентрации кластеров. Это делает возможным создание новых полупроводниковых материалов со свойствами, значительно отличающимися от свойств, проявляемых одним и тем же полупроводником в аморфном или монокристаллическом состоянии [7].

Примером кластерного материала является пористый кремний (Por-Si), который, по сравнению с монокристаллическим Si, обладает более

эффективной фотолюминесценцией. Этот материал синтезируют путем электрохимической обработки кристаллических пластин Si, в результате которой формируется структура наноразмерных кластеров и нитей.

Плотность тока и концентрация химических реагентов в электрохимической реакции, легирование и предварительная обработка исходной пластины могут влиять на структуру пленки пористого кремния [8].

Внедрение методов формирования, исследование того, как технологические параметры синтеза и постобработки влияют на функциональные характеристики материалов и методы управления ими, являются необходимыми для дальнейшего успешного использования материалов на основе пористого кремния. В связи с тем, что существует большое количество различных материалов и методов, используемых для создания наноструктур на основе por-Si , очевидно, что научной основой для исследований этих систем является определение фундаментальных закономерностей и взаимосвязей между технологическими механизмами формирования сложных систем, которые определяют особенности их субструктуры и морфологии.

Большой интерес представляют эффекты самоорганизации низкоразмерных систем на поверхности твердых тел посредством образования периодически упорядоченных структур. Это связано с тем, что процесс определяется квантовыми явлениями, которые предполагают новые подходы к пониманию природы образования материи.

Структуры на основе частиц оксида цинка, внедренные в кремниевые подложки, могут быть использованы в качестве компонентов различных полупроводниковых приборов. Образование нанокластеров ZnO как на поверхности, так и в порах образца является важным процессом, который может быть использован в газовых датчиках, поскольку увеличение площади удельной поверхности датчика увеличивает его чувствительность [9-13].

Одним из наиболее важных свойств ZnO является его интенсивное взаимодействие со светом, приводящее к фотоиндуцированным эффектам. Этот эффект в основном обусловлен свойствами экситонов и точечных дефектов. Высокая энергия связи экситонов позволяет проявлять эффективную люминесценцию в ближнем ультрафиолетовом диапазоне даже при комнатной температуре и пропускать 80-90% света в видимом диапазоне [14].

Большой интерес представляет процесс формирования материалов с высокими люминесцентными и сенсорными свойствами. Зарождение структур происходит на уровне взаимодействия отдельных частиц, с некомпенсированным зарядом. Однако выделение сигнала в спектрах фотолюминесценции и ЭПР-спектроскопии от таких частиц является чрезвычайно сложной задачей.

Нанокристаллические структуры обладают высокими люминесцентными характеристиками и чувствительностью при

взаимодействии с газами. Переходы нанокристалл–аморфное вещество имеют структуру постепенного перехода от образований одного типа к другому и поэтому содержат частицы с оборванными связями, которые отличаются по структуре. Ключ к пониманию механизма перехода связан с природой взаимодействия парамагнитных центров.

В процессе формирования парамагнитных центров (ПМЦ) их структура и энергетические свойства изменяются. Трансформация ПМЦ ограничена по времени, поэтому одной из основных характеристик является время релаксации частиц [15]. Следовательно, изучение насыщенности сигнала ЭПР, основанное на зависимости свойств ПМЦ от времени релаксации, позволит идентифицировать процесс зарождения наноструктур и определить механизм их образования.

Основание и исходные данные для разработки темы.

В последние годы наноструктурам ZnO, выращенным на подложках на основе Si, уделяется значительное внимание, поскольку кремний широко используется в полупроводниковых устройствах. Однако существует несоответствие в их коэффициентах теплового расширения и параметрах кристаллической решетки, что препятствует выращиванию слоя ZnO на кремниевой подложке.

Пористый кремний имеет большое отношение площади удельной поверхности к объему, регулируемую шероховатость и губчатую структуру, которая уменьшает несоответствие между наноструктурами ZnO и подложкой Si. Более того, пористый кремний является основой для выращивания на нем наноструктур ZnO без использования металлов.

Одним из недостатков пористого кремния является нестабильность свойств вследствие деградации структур. Существует множество подходов, способных уменьшить деградацию. Среди них наиболее перспективным считается нанесение оксида металла [16]. ZnO является одним из возможных кандидатов, который можно комбинировать с пор-Si из-за его превосходных оптических свойств (стабильный сигнал ФЛ в широком оптическом диапазоне), и который может быть использован в биофотонных приложениях.

Структуры такого типа, имеют развитую морфологию поверхности и содержат большое количество частиц с нескомпенсированным зарядом. В частности, в составе пор и кластеров вещества присутствуют парамагнитные центры с разными свойствами и ориентацией в пространстве. Начальная стадия формирования кристаллической структуры связана со взаимодействием отдельных частиц с оборванными связями. Поэтому исследование характера данного взаимодействия – актуальное направление нанотехнологий. Иерархический пористый кремний широко применяется в качестве сенсоров и в оптоэлектронных устройствах.

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы.

Вакансии цинка или кислорода в ZnO, могут служить донорами зарядов. Во многих работах рассматривались дефекты ZnO [17-21], но имеющиеся знания все еще ограничены. Кислородные вакансии являются собственными дефектами ZnO [22], которые образуются при выращивании кристаллов или при обработке веществ в парах кислорода высокого давления. Существующие модели синтеза метанола на поверхности ZnO и теоретические расчеты предполагают, что кислородные вакансии, образующиеся на поверхности кристаллов, могут быть активными центрами хемосорбции CO (и O₂) [23-25].

В устройствах, основанных на электрических и оптических свойствах ZnO, определение структуры дефектов имеет решающее значение для оптимизации производительности. При этом открытым вопросом является механизм адсорбции частиц, если вакансия кислорода захватывает на себя заряд.

Интересна роль вакансий в процессе пространственного разделения зарядов в объеме образца. Данный процесс необходим для сохранения зарядов и предотвращения их рекомбинации. Вакансии разного типа (одна - катионная, другая - анионная) захватывают электрон и дырку, при этом частицы теряют подвижность, автолокализуются. Однако энергетическая связь между ними сохраняется.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них.

Научно-технический уровень разработки тонкопленочных материалов для оптоэлектроники соответствует требованиям, предъявляемым к научно-исследовательским работам в области материаловедения.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации.

Результаты исследования по теме диссертации получены с применением современных физико-химических методов анализа, выполненных на стандартных приборах и оборудовании ТОО «Физико-технический институт» Алматы, Казахского национального исследовательского технического университета имени К. И. Сатпаева (КазНИТУ) (кафедра материаловедения, нанотехнологии и инженерной физики), ННЛОТ КазНУ имени аль-Фараби и Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия.

Актуальность темы исследования.

Повышенный интерес к структурам ZnO/Por-Si вызван уникальной комбинацией оптических и электрофизических свойств. Нанесение слоев оксида цинка на поверхность Por-Si приводит к уменьшению размера пор, что повышает чувствительность материала сенсора. При этом формирование структур происходит в основном на границах пор, поэтому размер образованных кристаллов ZnO, зависит от размера пор. Однако, открытым

остаётся вопрос идентификации процесса формирования вещества на границах пор с различными размерами.

Используя методы микроскопии, можно обнаружить распределение нанокристаллов на поверхности образца. Однако потребуются многократно производить съёмку и при этом существует вероятность того, что поверхность не будет исследована полностью. Исследования ЭПР с последовательным увеличением мощности СВЧ-излучения позволяет определить распределение частиц образца с заданными свойствами в объёме.

Научная новизна темы.

1. Впервые при получении иерархического пористого кремния и формирования на нём частиц оксида цинка были синтезированы фрактальные структуры с тремя уровнями иерархии.

2. Впервые процесс кристаллизации структур por-Si/ZnO был выявлен методом насыщения сигнала ЭПР, основанным на зависимости от времени релаксации парамагнитного центра.

3. Впервые для выявления слабоинтенсивного растущего сигнала ЭПР был применён циклический метод насыщения сигнала.

Связь с научно-исследовательскими работами и государственными программами.

Тема диссертационной работы соответствует специализированному научному направлению «Энергетика и машиностроение» по приоритету «Альтернативная энергетика и технологии: возобновляемые источники энергии, ядерная и водородная энергетика, другие источники энергии», научному направлению «Наноматериалы и нанотехнологии» по приоритету «Геология, добыча и переработка минерального и углеводородного сырья, новые материалы, технология, безопасные изделия и конструкции» и Национального научного совета при Правительстве Республики Казахстан.

Исследования, приведенные в настоящей диссертации, были выполнены в рамках следующих программ и проектов:

- проект грантового финансирования МОН РК ИРН: AP09260940 (2021-2023 гг.) по теме «Оптимизация структуры тонких пленок для изготовления солнечных элементов на гибкой подложке».

- программа целевого финансирования МНВО РК ИРН BR21881954 (2023-2025 гг.) по теме: Разработка технологий синтеза наноструктурированных материалов для создания эффективных фотокаталитических электродов, фото и газочувствительных сенсоров.

Целью диссертационной работы было исследование трансформации морфологии поверхности при формировании структур por-Si/ZnO путем синтеза светоизлучающих частиц ZnO с некомпенсированным зарядом.

Объекты исследования:

- Нано- и микро структуры оксида цинка, сформированные на поверхности иерархического пористого кремния с электронной проводимостью.

- Нано- и микро структуры оксида цинка, сформированные на

поверхности иерархического пористого кремния с дырочной проводимостью.

Предмет исследования:

Процесс формирования структур por-Si/ZnO через взаимодействие парамагнитных центров и механизмы их излучательной рекомбинации.

Задачи работы. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка методов синтеза образцов с иерархическо-фрактальной морфологией поверхности.

2. Определение механизмов образования структур различного масштаба.

3. Исследование частиц с нескомпенсированным зарядом при формировании вещества.

4. Исследование люминесцентных свойств, полученных образцов.

Методологическая база.

В работе исследований использованы следующие типы приборов и анализаторов:

- Структура поверхности полученных покрытий были изучены с помощью аналитического сканирующего (растрового) электронного микроскопа JSM-6490LA;

- Светоизлучающие свойства были изучены методом фотолюминесценции (ФЛ), которая измерялась с помощью спектрофотометра в спектральном диапазоне от 200 до 800 нм, Agilent Cary Eclipse;

- Парамагнитные свойства вещества были исследованы методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса, с применением прибора JES-FA200;

- Определение площади удельной поверхности материалов было реализовано методом БЭТ основанным на процессе тепловой десорбции газа-адсорбата (аргона или азота), Сорбтометр-М;

- Для определения рельефа поверхностей был использован метод атомно-силовой микроскопии, JSPM-5200;

- Для выявления особенностей фазового строения модифицированных образцов БС применялась Раман-спектроскопия. (Универсальная автоматизированная система AFM-Raman, SNOM и TERS);

- Для исследования структуры, текстуры и фазового состава моно- и поликристаллических образцов был применен Рентгеновский дифрактометр «Буревестник» ДРОН-6.

- Рентгенофлуоресцентный анализ был выполнен на рентгенофлуоресцентном спектрометре ФОКУС-2М.

- Для нанесения пленок методом центрифугирования была использована центрифуга.

- Шейкер лабораторный ЛАБ-ПУ-01 для приготовления растворов.

- Установка для получения пленок методом спрей-пиролиза.

- Электрохимическая ячейка для получения пористого кремния.

Методы модернизации объектов.

Полученные в диссертационной работе структуры были охарактеризованы путем сочетания ряда передовых методов исследования и анализа:

- Для формирования пористого кремния был применен метод электрохимического травления;
- Для формирования зародышевых структур оксида цинка был применен метод центрифугирования;
- Для формирования основных слоев оксида цинка был применен золь-гель метод, для нанесения основных слоев был применен метод спрей пиролиза;

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Формирование пористой структуры кремния при удалении поверхностного слоя и уменьшении плотности тока анодирования в процессе электрохимического травления и нанесение 25 слоев оксида цинка методами центрифугирования и спрей-пиролиза позволяет сформировать иерархическую структуру поверхности, включающая макро- и микропоры, а также кластеры вещества различных размеров.

2. Пошаговое изменение мощности СВЧ в процессе насыщения сигнала ЭПР позволяет эффективно выделить полезный сигнал, а представление спектра в интегральной форме и его разложение на составляющие позволяет идентифицировать парамагнитные центры различной природы.

3. Нанесение 25 слоев оксида цинка на поверхность иерархического пористого кремния с электронной проводимостью позволяет сформировать гетероструктуру с образованием нанокристаллов, интенсивность фотolumинесценции которой повышена в 40 раз.

4. Изменение условий записи спектров ЭПР в процессе насыщения сигнала позволяет выявить формирование различных по размерам структур ZnO на границах пор иерархического кремния через механизм образования F- центров.

1 Преимущества развитой поверхности структур Por-Si/ZnO для применения в оптоэлектронике

Одной из важнейших тенденций в современном материаловедении является переход от традиционных методов получения слоистых и пленочных наноструктур к активному атомно-молекулярному дизайну, сочетающему несколько иерархических уровней [26-30]. Иерархия материалов по пористости, структурному, морфологическому и компонентному уровням позволяет получать материалы с высокой эффективностью во всех областях практического применения, поскольку концептуально каждый уровень пористости должен быть функционально адаптирован для выполнения конкретной задачи. Такие структуры, благодаря синергетическим эффектам и развитым интерфейсам, будут обладать новыми уникальными свойствами. В то же время эффекты, которые возникают на разных иерархических уровнях пор, могут быть различными (проявляться по-разному) и иметь разное функциональное назначение. Это связано с тем, что каждый поверхностный уровень в сложной системе имеет определенное количество активных частиц с нескомпенсированным зарядом, образующих комплексы, способные вступать в реакцию с окружающей средой по определенному механизму.

Мезо-макропористый кремний рассмотрен в работе [31], в котором вертикальные макропоры (диаметром 130-140 нм) могут выступать в качестве каналов для подачи/отвода реагентов и продуктов реакции. В то же время система боковых ответвлений – мезопор, размером около 30-40 нм и увеличивающих площадь внутренней поверхности пор-Si, могла бы играть роль нанореакторов и носителей катализатора. Процесс выращивания и хранения вещества в нанореакторах зависит от свойств поверхностных частиц кремния [32]. Такие пористые материалы перспективны для сенсорных датчиков различных типов, каталитических мембран, электродов топливных элементов.

Различия в свойствах поверхности пористого кремния, в зависимости от условий его производства, могут приводить к особенностям, следовательно, и возможностям в управлении локализацией фаз в пористой матрице и получении различных эффектов на границах раздела «хозяин-гость». Наличие градиента ионизации частиц на поверхности делает возможным перемещение вещества и тепловых волн.

Контроль технологических условий синтеза пористого кремния и выбор параметров исходного материала позволяет получать пористый кремний в широком диапазоне значений пористости (от 5-6% до 90-95%), удельной поверхности (60-800 м²/г), диаметров пор (микро-, мезо-макропоры) и их иерархические уровни. Таким образом, пористый кремний относится к классу материалов, существенно различающихся по свойствам (электрофизическим, люминесцентным, адсорбционным, теплопроводным, механическим, газо-, жидкостно-проницаемым и т.д.), в основе которых лежат различные концентрации парамагнитных центров.

Существует большое количество способов создания сложной поверхности. Изменение плотности тока во время электрохимического травления определяет иерархию результирующей поверхности и позволяет сформировать ступенчатую структуру пор, между которыми будут располагаться кластеры вещества [33].

Таким образом, процесс электрохимического травления кремния приводит к интенсивному образованию светоизлучающих кластеров вещества, поверхностная структура которых содержит большое количество частиц с разорванными связями.

Известно, что по мере уменьшения размера нанокристаллитов кремния энергия излучения por-Si во всем видимом спектре ФЛ увеличивается. Путем нанесения тонких пленок ZnO на пористые кремниевые подложки можно было бы получить высококачественный ZnO с высокой упорядоченностью кристаллов.

Использование зольей в качестве пленкообразующих растворов при формировании покрытий ZnO определяет наличие в их структуре уже сформированных коллоидных частиц и их агрегатов.

Светодиод на основе por-Si/ZnO генерирует смесь ультрафиолетового (3,1 эВ), желто-зеленого (2,34–2,48 эВ) и красного (1,82 эВ) излучения. Исследования фотolumинесценции нанокompозита por-Si/ZnO , возбуждаемого HeCd -лазером с энергией (3,81) эВ, подтверждают наличие пиков красного (1,69 эВ), зеленого (2,34 эВ) и синего (2,88 эВ) излучения в спектре с высокой интенсивностью в диапазоне от 1,4 до 3,3 эВ [34].

Излучение ФЛ структур por-Si/ZnO может быть связано с переходом зарядов из зон проводимости и валентных зон на уровни ионизированных вакансий. С увеличением концентрации кислородных вакансий ширина запрещенной зоны ZnO уменьшается [35]. Это связано с тем, что кислородные вакансии усиливают поглощение видимого света и уменьшают ширину запрещенной зоны. Причина этих изменений связана с образованием дополнительных уровней в запрещенной зоне, и расширением зон проводимости и валентности [36].

Роль вакансий важна при формировании развитой структуры поверхности ZnO в неравновесных условиях осаждения вещества методом спрей пиролиза. Однако механизм образования ZnO на границах различных пор иерархического кремния и, в зависимости от этого, изменение светоизлучающих свойств структур остается открытым вопросом.

Ферромагнетизм ZnO при комнатной температуре (RTF), легированном определенными магнитными ионами (6-9), которые частично заполнены d- или f-электронами, привлек внимание нескольких исследовательских групп.. Хотя RTF очень слаб, он также был обнаружен в нелегированных оксидах, включая ZnO , SnO_2 , TiO_2 , HfO_2 и ZrO_2 [37-40]. Из-за ферромагнетизма данного типа d^0 исследователи стремились понять происхождение и усилить RTF в нелегированных оксидах. Результаты некоторых опубликованных исследований показали, что ферромагнетизм при комнатной температуре в

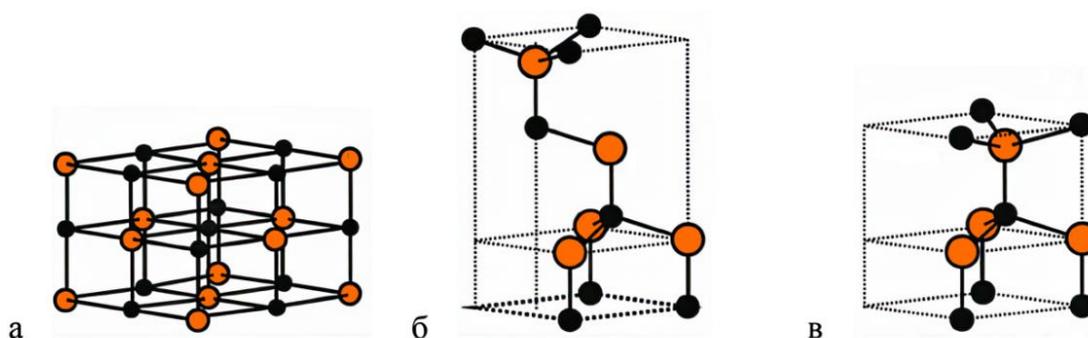
нелегированном ZnO, вероятно, возникает из-за внутренних точечных дефектов, таких как кислородная вакансия (V^O), [41] кислородная интерстиция (O_i), [42] цинковая вакансия (V^{Zn}), [43] и цинковая интерстиция (Zn_i). Но до сих пор неясно, дефект какого типа является причиной ферромагнетизма при комнатной температуре [44-47].

Ключом к пониманию процессов образования различных частиц с неспаренными электронами, синтезируемых в некоторых случаях на структурах различных размеров, является индивидуальный характер релаксации при насыщении ЭПР-сигнала.

1.1 Кристаллическая структура и химические связи оксида цинка

Оксид цинка (ZnO) - функциональный, перспективный и универсальный неорганический материал с широким спектром применения. Оксид цинка кристаллизуется в трёх фазах: гексагональный вюрцит, кубический сфалерит, и редко встречаемая кубическая модификация поваренной соли. Эти виды кристаллических структур оксида цинка представлены на рисунке 1: а) кубическая структура каменной соли, б) кубическая решетки цинковой обманки, в) гексагональная структура вюрцита. Оранжевые сферы - атомы цинка, черные сферы – атомы кислорода.

Кристаллическая решётка вюрцита состоит из двух взаимопроникающих гексагональных плотноупакованных решёток из разных атомов (рисунок 1 в).



а-кубическая структура каменной соли; *б*-кубическая решетка цинковой обманки; *в*-гексагональная структура вюрцита. Красные и черные сферы – атомы цинка и кислорода, соответственно

Рисунок 1 – Варианты кристаллической структуры ZnO [48]

Наиболее часто встречаемая форма – вюрцит. Форма сфалерита может быть устойчивой при выращивании ZnO на подложках с кубической решёткой. ZnO со структурой типа поваренной соли наблюдается при относительно высоких давлениях. Гексагональная структура и структура сфалерита не обладают симметрией по отношению к инверсии. Это приводит

к пьезоэлектрическим свойствам этих модификаций и пьезоэлектрическим свойствам гексагонального ZnO. Как и у большинства II-VI материалов, связь в ZnO преимущественно ионная, что объясняет сильные пьезоэлектрические свойства.

Ячейка гексагональной решетки вюрцита является (рисунок 2), одноосной. Подрешетки состоят из одного вида атомов. Элементарная ячейка подрешеток в составе имеет четыре атома.

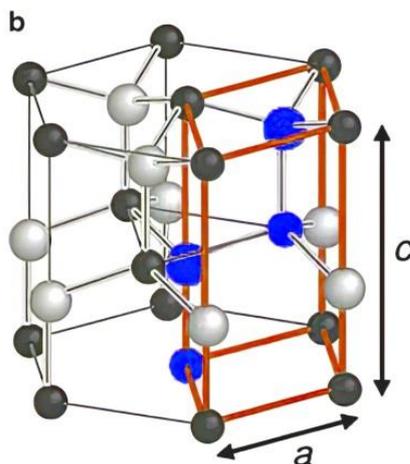


Рисунок 2 – Гексагональная структура вюрцита оксида цинка

В естественной среде преобладает в основном гексагональная структура вюрцита оксида цинка. Постоянные решетки в ней имеют следующие значения – $a = b = 0,3249(6)$ нм и $c = 0,52042(20)$ нм, удельная плотность $d = 5,675$ г/см³ [49].

Связь ZnO имеет значительную степень полярности. Полярность связи обусловлена высокой электроотрицательностью кислорода, которая достигает 3,5 по шкале Полинга [50] (второе по величине значение из всех химических элементов) и низкой электроотрицательностью цинка 0,91. Это приводит к ионности 0,616 по шкале Филлипса [51]. Следовательно, цинк и кислород в ZnO можно рассматривать как ионизированные Zn^{2+} и O^{2-} , а связь между ними отнести как к ковалентной, так и к ионной. Согласно шкале Полинга, радиусы ионных связей Zn^{2+} и O^{2-} составляют 0,074 и 0,140 нм, т.е. их соотношение составляет примерно 1:2 [52].

В последнее время широко исследуются выращенные на подложке наноиголы и наностержни ZnO. Вюрцитная структура этих наностержней имеет выделенное направление роста, что позволяет легко получать структуры высокого качества с различным диаметром и высотой. Наностержни на подложке – самая выгодная модификация для создания светодиодов микроскопических размеров. В некоторых полевых транзисторах наностержни ZnO используются как проводящие каналы. Острые окончания наноигол ZnO многократно усиливают электрическое поле. Поэтому они могут использоваться как полевые эмиттеры.

Наностержни оксида цинка используются как газовые сенсоры. Эффект детектирования основывается на изменении тока, протекающего через наностержень при адсорбции газовых молекул. Наноиглы ZnO с нанокластерами Pd на поверхности могут зарегистрировать концентрацию водорода до 10 частей на миллион при комнатной температуре. Оксид цинка имеет высокую биосовместимость и высокую скорость передачи электронов. Эти особенности позволяют использовать этот материал и в качестве биосенсоров.

ZnO представляет собой полупроводниковое соединение элемента Zn группы II и элемента O группы VI. Связи кристаллической решетки включают sp^3 -гибридизацию электронных состояний, то есть четыре эквивалентные орбитали, направленные в тетраэдрической геометрии. Каждый ион цинка имеет четыре соседних иона кислорода в тетраэдрической конфигурации и наоборот. Такое геометрическое расположение хорошо известно по элементам IV группы C (алмаз), Si и Ge, также является общим и для соединений групп II–VI. Тетраэдрическая геометрия имеет относительно низкое заполнение пространства. В кристаллической матрице ZnO соседние тетраэдры образуют бислои, каждый из которых состоит из слоя цинка и кислорода. Такое расположение тетраэдров может привести либо к кубической структуре сфалерита (тип цинковой обманки), или к гексагональной структуре (тип вюрцита) или структуре каменной соли, в зависимости от последовательности укладки бислоев.

В литературном обзоре, опубликованном в 2015 году [53], исследуется синтез и характеристика структуры оксида цинка на поверхности пористого кремния, а также его применение в качестве материала для усовершенствования солнечных элементов, светодиодов, фотодатчиков и других устройств.

В обзоре представлены различные методы синтеза ZnO на поверхности пористого кремния, включая методы электроосаждения, гидротермального синтеза, золь-гель методы, и другие. Описываются основные параметры синтеза, такие как время и температура реакции, концентрация реагентов и pH-уровень. Также в обзоре обсуждаются различные методы модификации структуры ZnO, такие как допирование другими элементами, нанесение металлических и полимерных покрытий, а также применение композитных материалов. Обзор показывает, что использование оксида цинка на поверхности пористого кремния имеет большой потенциал для создания эффективных оптоэлектронных устройств с улучшенными свойствами, такими как более высокая эффективность переноса зарядов и улучшенная фотостабильность.

1.1.2 Основные переходы в полупроводниках

Базовые процессы в оптоэлектронных устройствах осуществляются при участии квантов света. Данные приборы можно классифицировать на три категории: 1) устройства, преобразующие электрическую энергию в

излучение (светодиоды, полупроводниковые лазеры); 2) устройства, обнаруживающие световые сигналы за счет электронных процессов, происходящих под действием света (фотодетекторы); 3) устройства, преобразующие излучение в электрическую энергию (фотовольтаические устройства, солнечные батареи). Светодиоды и полупроводниковые лазеры относятся к категории люминесцентных устройств. Схема основных переходов, происходящих в полупроводниках показана на рисунке 3 [54].

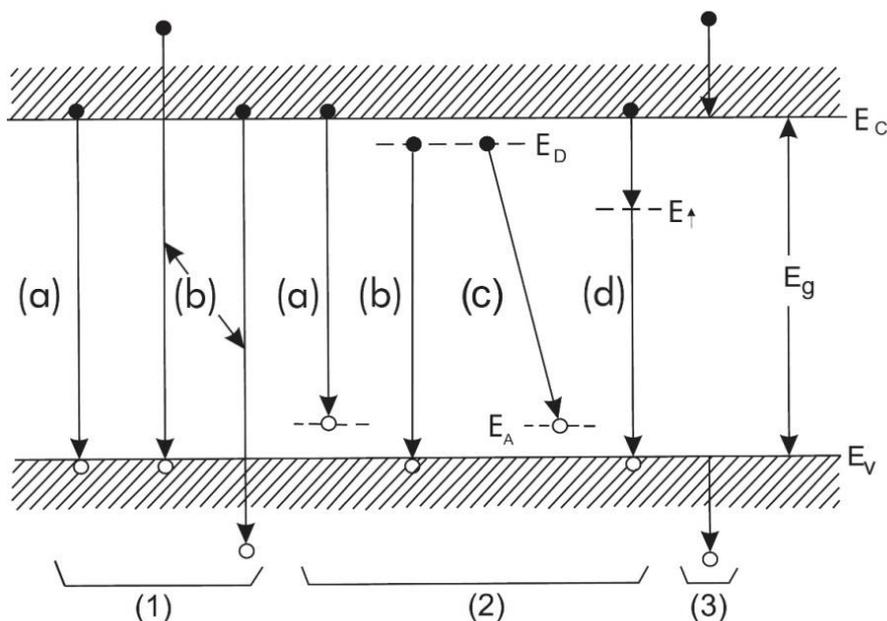


Рисунок 3 – Схема основных переходов происходящих в полупроводниках [54, p.9]

Данные переходы можно разделить на следующие виды. Во-первых, это переход между зонами, который вызывает: (а) собственную люминесценцию, обладающую энергией, очень близкой к ширине запрещенной зоны, иногда сопровождаемую фоновым и экситонным возбуждением; б) высокоэнергетическую люминесценцию с участием "горячих" носителей, иногда сопровождаемая лавинным пробоем. Во-вторых, переходы вызванные химическими примесями или дефектами структуры: (а) между зоной проводимости и уровнем акцептора; б) между уровнем донора и валентной зоной; в) между уровнем донора и акцептора; г) через глубокие уровни. В-третьих, переходы, происходящие внутри зоны, обусловленные участием «горячих» носителей и вызывающие тормозное излучение.

Эффективный люминофор — это материал, у которого излучательная рекомбинация частиц преобладает над безизлучательной [55]. В полупроводниковых структурах с развитой морфологией поверхности изгиб энергетических зон у поверхности играет отрицательную роль, поскольку может сильно изменить эксплуатационные параметры приборов, поэтому поверхность структур пассивируют нанесением защитных пленок либо

оксидных слоев. Напротив, в наноструктурированных полупроводниках поверхностный изгиб энергетических зон может быть использован для повышения каталитических свойств материалов, для усиления сенсорных свойств [56], в солнечных элементах, например, для производства топлива из отходов CO₂ с помощью солнечной фотохимии.

1.2 Классификация и применение пористого кремния

Известно, что материал в наноразмерном состоянии существенно отличается по основным физическим свойствам от своего массивного аналога (меняются температуры фазовых переходов, возможно изменение типа кристаллической решетки, период решетки, для полупроводников – изменение ширины щели подвижности и т. д.). Помимо этого, интерес представляют кооперативные эффекты, возникающие при взаимодействии материалов «хозяин»-«гость» (интерфейсы).

Пористый кремний (por-Si) перспективен в качестве матрицы-носителя благодаря тому, что размерами и конфигурацией пор можно управлять в широких диапазонах путем вариации технологических условий, характеристик исходного материала, его предварительной обработки [57]. Так, введение переходных металлов и их оксидов, в частности никеля и его оксида в мезопористые матрицы существенно влияет на свойства последних [58].

К настоящему времени недостаточно изучено влияние геометрии и размеров пор, морфологии поверхности por-Si на заполнение пор различными материалами, свойства материалов «гостя» и матрицы-«хозяина», а также коллективные эффекты, возникающие в таких композитах. При этом композиционные структуры на основе ZnO и por-Si активно исследуются [59-61]. Разработка таких композиций мотивируется следующим.

Оксид цинка (ZnO) является недорогим, нетоксичным материалом, который благодаря своей высокой оптической прозрачности, низкому удельному сопротивлению и способности осаждаться при низких температурах находит широкое применение в газовых сенсорах [62], фотодетекторах [63], солнечных элементах [64] и лазерных диодах [65], фотокатализе [66].

В последнее время наностержни ZnO, интегрированные с кремниевыми подложками, были предложены в качестве компонентов различных полупроводниковых устройств, таких как датчики газа [67], термовольтаические сенсоры, УФ-детекторы [68], катоды для эмиссионной электроники и солнечные элементы [69]. Por-Si используется и в биомедицине, в частности, как носители лекарственных препаратов и красителей, для лечения и диагностики различных заболеваний [70]. Варьируя технологическими параметрами получения por-Si, можно управлять размерами пор, морфологией (площадью удельной поверхности) и составом поверхности частиц, тем самым изменяя сорбционную емкость и

биодоступность материала для различных препаратов. Por-Si является перспективным материалом благодаря высоким механическим и тепловым свойствам, его очевидной совместимостью с кремниевой микроэлектроникой и низкой себестоимостью. На основе por-Si получены коротковолновые оптические фильтры, матрицы, работающие в рентгеновском спектре излучения, микронасосы, микроканальные структуры, текстурированные антибликовые покрытия для солнечных элементов и т.д. В связи с развитием технологии светоизлучающих диодов на Si в ближайшее время возможен переход к полностью кремниевой оптоэлектронике [71].

Существующая номенклатура, принятая Международным союзом теоретической и прикладной химии IUPAC, выделяет три категории размера пор в зависимости от их диаметра: микропористый <2 нм, мезопористый 2-50 нм и макропористый > 50 нм (рисунок 4).

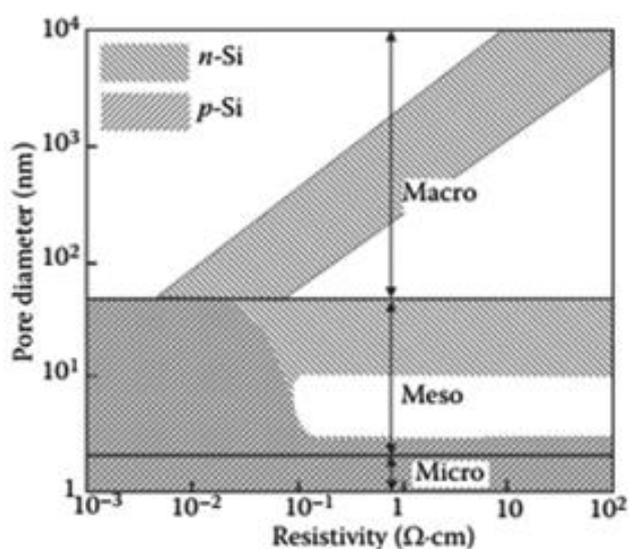


Рисунок 4 – Классификация пористого кремния по размеру пор [72]

1.2.1 Иерархическая структура пористого кремния

Иерархический пористый кремний – это материал, который имеет структуру, состоящую из множества пор различных размеров и форм, организованных иерархически внутри кремниевого материала. Этот материал обладает высокой поверхностной площадью и большой пористостью, что делает его очень полезным для многих применений. Иерархический пористый кремний может быть создан с использованием различных методов, включая электрохимическое травление кремния, химическую обработку кремния, использование шаблонов или комбинацию этих методов.

Этот материал имеет широкий спектр применений, включая использование в качестве катализаторов, электродов для литий-ионных батарей, солнечных батарей, сенсоров, фильтров и многих других

приложений в области электроники, энергетики, медицины и технологии.

В работе [73] описывают различные методы создания иерархического пористого кремния и его применение в области сенсорики и доставки лекарств. Авторы представляют обзор различных методов синтеза иерархического пористого кремния, включая электрохимическую и химическую эрозию, а также методы термической обработки. Также авторы описывают применение иерархического пористого кремния для сенсоров, включая использование его в качестве материала для оптических и электрохимических сенсоров, а также системы для детектирования биомолекул.

В работе [74] авторы представляют обзор последних достижений в области использования иерархических пористых структур на основе кремния для энергетических приложений, литий-ионных батарей, суперконденсаторов, фотовольтаических систем и т.д. Они также обсуждают основные свойства пористых кремниевых структур, такие как высокая поверхностная площадь, высокая электропроводность и механическая прочность, которые делают их перспективными для использования в различных энергетических приложениях.

Иерархический пористый кремний (Hpor-Si) и пористый кремний (por-Si) являются материалами с пористой структурой, но имеют ряд отличий. Пористый кремний получают путем электрохимического травления кремниевой подложки, что приводит к образованию пористой структуры с нанометровыми размерами пор. Обычно por-Si имеет размер пор от 5 до 50 нм.

В отличие от этого, иерархический пористый кремний содержит поры разных размеров и форм. Это достигается путем использования двух или более этапов электрохимического травления, что приводит к формированию пор различных размеров, включая поры микро- и макро-масштабов. Hpor-Si обычно имеет размер пор от 2 нм до нескольких микрометров.

Кроме того, Hpor-Si обычно обладает более высокой специфической поверхностью, чем por-Si. Это связано с тем, что более сложная структура Hpor-Si содержит большее количество поверхности, что может быть полезно для различных приложений, таких как катализ, сенсоры и электрохимические устройства.

Иерархический пористый кремний (Hpor-Si) имеет ряд преимуществ и особенностей, которые делают его полезным материалом для различных приложений:

1. Большая поверхность: Hpor-Si обычно имеет большую поверхность, чем пористый кремний, благодаря наличию пор разных размеров и форм. Это может быть полезно для катализа, сенсоров, электрохимических устройств и других приложений, где большая поверхность может улучшить производительность.

2. Улучшенные оптические свойства: Hpor-Si может иметь улучшенные оптические свойства по сравнению с пористым кремнием, что может быть

полезно для приложений в области оптики и фотоники.

3. Биосовместимость: Por-Si может быть более биосовместимым, чем пористый кремний, что может быть полезным для медицинских приложений.

1.2.2 Современные стратегии синтеза por-Si/ZnO

Существует несколько методов синтеза оксида цинка на пористом кремнии (por-Si), включая:

Гидротермальный метод: данный метод заключается в термическом разложении соответствующих реагентов в водной среде под высоким давлением. Например, данный метод был использован для синтеза ZnO на поверхности por-Si с применением гидроксида цинка и мочевины в качестве реагентов.

Метод золь-гель: данный метод включает диспергирование соответствующих реагентов в растворе и последующую гидролиз-конденсацию для формирования тонкой пленки на поверхности Por-Si. Исследователи применяли метод золь-гель для синтеза ZnO на поверхности por-Si с использованием хлорида цинка и 2-пропанола в качестве реагентов.

Метод электроосаждения: данный метод заключается в электрохимическом осаждении раствора на поверхность por-Si с применением электрического поля. Данный метод был использован для синтеза ZnO на поверхности por-Si с использованием раствора цинка и борной кислоты в качестве реагентов.

Метод термического разложения: данный метод предполагает термическое разложение соответствующих реагентов на поверхности por-Si при высокой температуре. Например, исследователи использовали метод термического разложения для синтеза ZnO на поверхности por-Si с использованием ацетата цинка и сахарозы в качестве реагентов.

Таким образом, данные методы могут быть использованы для синтеза оксида цинка на поверхности por-Si в зависимости от требований конкретных приложений.

Анализ современной литературы показал, что наиболее часто применяемыми методами для синтеза ZnO пленок на подложках пористого кремния являются: импульсное лазерное осаждение (PLD) [75], химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [76], ВЧ магнетронное распыление [77], золь-гель-технология, гидротермальный метод [78].

Среди этих методов золь-гель метод вызывает повышенный интерес из-за его низкой температуры выращивания, простоты, потенциала для крупномасштабного производства и экологически чистой переработки.

Таблица 1 – Технологии синтеза оксида цинка на пористом кремнии

Метод	Параметры процесса				Характеристика исходного материала Si			ссылк и
	j_a мА/с м ²	t, ми н	Электролит	Реактивы	Ориент ация	Тип легировани я	Сопротив ление, Ω·с м	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Золь гель	7,4/11 8		48% HF и этанол 1:1	[Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O] 1:1 М дегидрат ацетат цинка и МЭА	100	p ⁺⁺ - Si	0.002– 0.005	[79]
	120	1,5	48% HF и этанол 1:2	(Zn(CH ₃ COO) ₂ *2(H ₂ O), Z98%) в этаноле (MEA, C ₂ H ₇ NO, [MEA] ^{1/4} [Zn ₂ p]), раствор наносился 20 раз. Отжиг при 600 °С, 1 час	100	p-Si (B)	0,01 0,02	[80]
			10% HF, 65% HNO ₃ , HF 40%	ZAD [Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O] 140 мл метанол [CH ₃ OH :99,8%]	100	p ⁻ - Si (P)	2	[81]
	5	15- 25	HF (48%) и изопропанол 1:3	0,4 М (Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O) в этаноле. 5% (Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O). Отжиг при 400 °С, 1 час	100	n+p	4-10	[82]
	20	20 мин ут	48% HF и этанол 1:2	0,1 М дигидрата ацетата цинка (2,19 г) добавляли к 100 мл этанола, 3000 об / мин в течение 60 с	100	p ⁻ -Si (B)		[83]
	31.64 - 13.3		48% HF и этанол 1:1	[Zn (CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O]	100	p ⁺⁺ - Si	0.002 - 0.005	[84]
Электрохими ческое осаждение	30-40	5-10	C ₂ H ₅ OH:HF:H ₂ O = 1:1:1	0,05 М Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O и 0,1 М NaNO ₃ . рост наноструктур ZnO 10-20 минут. Электролит нагревали до 70-75 Дж		p ⁺ - Si	1	[85]
	100	8	HF:DMF = 1:2	Синтез ZnO проводили при 65 °С в водном растворе 0,005 М ZnCl ₂ и 0,1 М KCl	100	p -Si	10-15	[86]
	20	8 мин ут	HF и 96% этанола 1:4	[Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O] и (C ₆ H ₁₂ N ₄) 1:1, 1 ч и 105 °С	100	n-Si		[87]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Спрей-пиролиз Центрифугирование	30	30 мин.	HF и этанол (1:1)	0,075 М (Zn(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O), Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O в дистиллированной воде	111	n-Si p ⁺ -Si	0.05-0,1	[88]
	20	26 мин	H ₂ O:HF:C ₂ H ₅ O H = 1:1:2		100	p-Si КДБ-2		[89]
Гидротермальный синтез	20	20	48%-50% HF и 95% этанола 1:1	1. ZnC ₄ H ₆ O ₄ (DEA) отжиг 500 °С, 1 час 2. Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O; НМТА 90 С, 4 ч, окончательный отжиг 500 °С, 1 час	100	p-Si		[90]
Термическое испарение	10	30 мин ут	48%-50% HF и 95% этанола 1:4	металлический порошок Zn (99,85%) и газ O ₂ (99,80%), температуры роста составляли 600, 800 и 1000 °С	100	n ⁻ -Si		[91]
CBD	20	20	HF и этанол (96%) в 1:4.	1. ZnO/PS с затравочным слоем методом CBD 0,050 моль/л 2. (Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O) (C ₆ H ₁₂ N ₄) 95 °С в течение 5 ч, 1:1	100	n-Si		[92]
	52,3	15 мин ут	1:4 HF и этанол (C ₂ H ₆ O)	2.1,48 г (Zn(NO ₃) ₂) с 50 мл воды; 0,7 г (C ₆ H ₁₂ N ₄) с 50 мл воды.		n ⁻ Si		[93]
Электролитический процесс	33.50 29,81	16.6 626, 40	48% HF и 37% CH ₂ O (формальдегид) 1:1	1. (Zn(SO ₄)*7H ₂ O) в растворе (1 мМ) и гидроксиде натрия (NaOH). 2. HF и CH ₂ O для получения HF : CH ₂ O : ZnO в пропорции 1 : 1 : 1/2.	100	p ⁺ Si	0.01–0.02	[94]
MACE ALD		1	HF/H ₂ O ₂ /H ₂ O = 80/80/20	диэтилцинк (DEZ) и деионизированная вода	100	Si p-типа n-типа	0.01	[95]
Электронно-лучевое испарение	8	100 с	48%)/HF и 99%) этанола 1:4	мокрое травлением остатков ZnO в растворе HF/H ₂ O (1:20) в течение 10 с. 2.0,3 М Zn(CH ₃ COO) ₂ · 12H ₂ O в изопропиловом спирте, (МЭА)	100	Si легированный бором	0,8–2 Ом·см.	[96]

1.2.3 Применение пористого кремния (por-Si) для различных технологий

Пористый кремний имеет широкий спектр применений благодаря его уникальным структурным и электронным свойствам, и его исследования продолжают расширять области его использования в различных технологиях.

Пористый кремний может использоваться для создания чувствительных датчиков, таких как датчики давления, датчики pH, для создания микроэлектроники высокой интеграции, в интегральных схемах для снижения электрической ёмкости и увеличения производительности. В фотодиодах и фототранзисторах для обнаружения света и создания фотодетекторов разной чувствительности, в фоторефрактивных устройствах для изменения индекса преломления света и создания оптических элементов, в оптических волокнах и волноводах для управления светом и создания фотонических устройств, в солнечных батареях в качестве материала для захвата солнечной энергии благодаря его высокой поверхностной области и светопоглощающим свойствам.

Вот несколько областей, где пористый кремний может быть использован:

Солнечные элементы: Пористый кремний может быть использован для создания структур в солнечных элементах, улучшающих захват света и повышающих эффективность преобразования солнечной энергии.

Сенсорика: Пористый кремний часто используется в сенсорах, таких как газовые датчики. Его большая поверхность обеспечивает множество активных мест для взаимодействия с анализируемым газом, что повышает чувствительность сенсора.

Катализ: Пористый кремний может быть применен в качестве носителя для катализаторов в химических реакциях. Благодаря своей большой поверхности, он может обеспечить большую площадь для каталитических активных центров.

Микроэлектромеханические системы (MEMS): Пористый кремний может использоваться в MEMS-устройствах, таких как акселерометры или гироскопы, благодаря своим механическим свойствам.

Медицинская техника: В медицинских технологиях пористый кремний может служить материалом для создания носителей лекарственных препаратов, систем доставки лекарств, а также использоваться в биосенсорах.

Фильтрация воды: Пористый кремний может применяться для создания материалов фильтров для очистки воды от загрязнений и частиц.

Электрохимические устройства: Пористый кремний может использоваться в электрохимических устройствах, таких как суперконденсаторы, благодаря его химической устойчивости и проводимости.

В таблице 2 приведены области применения пористого кремния и оксида цинка.

Таблица 2 – Применение пористого кремния и оксида цинка

Область применения	Особенности строения Характеристики материала	Параметры por-Si-ZnO	Ссылки
Солнечные элементы	Мезопористая структура Коэффициент пропускания 87%,	Фотолюминесценции и отражения, Высокочастотная диэлектрическая проницаемость	[79, p.7]
		Образования Zn ₂ SiO ₄	[80, p. 12]
Высокочувствительные газовые сенсоры	На окисленной подложке образуется плоская пленка	Большая эффективная поверхность	[81, p. 8]
	Мезопористая структура. Тонкие пленки, синтезированные на подложке por-Si, показывают более высокую чувствительность, чем на подложке pror-Si	Большая шероховатость, следовательно повышение чувствительности тонких пленок	[82, p. 3]
	Макропористая структура в плоскости ориентацией (002) наностержни ZnO хорошо сформировываются.	Резкий и высокоинтенсивный пик УФ- излучения	[83, p.7]
	Мезопористая структура. por-Si/ZnO можно получить в одностадийном электролитическом процессе.	Распределение пор по размерам	[84, p.12]
Светоизлучающие нанокомпозиты	Мезопористые столбчатые структуры. Отсутствует излучения при поляризации	ZnO проникает в некоторые поры, образуя делокализованную поверхность	[85, p.7]
Мемристоривные системы	Мезопористая структура. Размеры зерен ZnO изменяются, следовательно, значительно увеличиваются кислородные вакансии.	После осаждения наночастиц ZnO на слои PS спектры ФЛ показали сильное излучение	[86, p.14]

Продолжение таблицы 2

Фотоприемники, датчики влажности	Нанопористая структура. Высокая чувствительность к влаге.	Размеры структур ZnO варьируются от десятков нанометров до сотни нанометров	[87, p.9]
	Макропористая структура. Хорошие характеристики газочувствительности к газу NO ₂ .	Высокая удельная поверхность, содержит некоторые дефекты решетки	[88, p.4]
	Макропористая структура	Высокая степень пористости	[89, p.8]
	Мезопористая структура. Оксид цинка проникает глубоко в поры.	Развитая морфология поверхности	[90, p.5]
Фотодиоды	Микропористая структура. Поры проникают вглубь кремния на глубину 15÷20 мкм	Развитый характер поверхности пленки ZnO и наличие наноразмерных трещин	[91, p.12]
Оптоэлектронные устройства		Наличие пор различной конфигурации	[92, p.11]
	Мезопористая структура	Высокая степень пористости, шероховатая поверхность PS	[93, p.5]
	Микропористая структура		[94, p.7]
Светодиоды	Макропористая структура	Неоднородная толщина слоя	[95, p.6]

1.3 Причины зеленой люминесценции вакансий в оксиде цинка

Кислородные вакансии в ZnO имеют три зарядовых состояния, 0, +1 и +2, обозначаемые V_O^0 , V_O^+ и V_O^{2+} соответственно. Нейтральные (V_O^0) и двухзарядные (V_O^{2+}) центры термически стабильны, а V_O^+ -центры нестабильны и захватывают электроны из зоны проводимости, переходя в центры V_O [89, p.12]. Расчеты [90, p.4] показывают, что энергия перехода $V_O^0 \rightarrow V_O^{e-}$ составляет 2,8 эВ и $V_O^+ \rightarrow V_O^{2+e-}$ - составляет 2,4 эВ.

Поскольку расчетные и экспериментальные положения энергетических уровней относительно валентной полосы кислородных вакансий варьируются в широких пределах от 0,3 до 2,7 эВ [97], модели зеленой люминесценции (ЗЛ) различаются [98].

Из соответствия между интенсивностью ЗЛ и концентрацией вакансий V_O^+ (определенной методом ЭПР) был сделан вывод, что ЗЛ является результатом рекомбинации между V_O^+ и дырками в валентной зоне [99]. Аналогичный механизм обсуждался в [100], где было показано, что изолированный V_O^+ -центр отвечает за полосу люминесценции 510 нм, а V_O^+ -комплекс- за полосу 525 нм.

В бесструктурных или крупнозернистых пленках регистрируется полоса ЗЛ с максимумом при 2,5 эВ (~500 нм), которая обусловлена рекомбинацией дырок на кислородных вакансиях V_O^+ [101]. Когда пленка состоит из мелких (~100 нм) гранул, полоса люминесценции регистрируется при 2,2 эВ (~555 нм), а центром люминесценции является кислородная вакансия V_O^{2+} , которая излучает рекомбинируя с электроном зоны проводимости (рисунок 5 а).

Вакансии преобладают на границах зерен в виде V_O^{2+} и в объеме в виде V_O^0 . В [102] работе обнаружено, что уровень вакансий V_O^0 расположен на 0,86 эВ ниже дна зоны проводимости, а уровень вакансий V_O^{2+} - на 1,16 эВ выше потолка валентной зоны. Аналогичный процесс характерен для нанокристаллов: были зарегистрированы две основные полосы люминесценции с максимумом при 506 нм, который, как было установлено, отвечает за рекомбинацию дырок в центре V_O^+ в объеме материала, и 564 нм- за электронные переходы к центру V_O^{2+} в области обеднения. Более длинноволновые полосы связаны с присутствием поверхностного кислорода (643 нм) или ОН-групп (580 нм).

Модели излучательных переходов электронов на кислородных вакансиях были исследованы в наноиглах [103], тонких пленках [104] и поликристаллах [105] (рисунок 5 б). В этих исследованиях уровень кислородных вакансий предполагается на 0,9 эВ выше потолка валентной зоны [106].

В наночастицах нейтральные кислородные вакансии образуются в приповерхностном слое и характеризуются поверхностной ЗЛ [107]. Переходы, включающие перенос заряда с уровня межузельного цинка на кислородные вакансии, также могут быть вовлечены в ЗЛ [108].

Эффективная ЗЛ получается при прямом возбуждении экситонов, локализованных на доноре [109].

В образцах с избытком цинка люминесцентными центрами выступают кислородные вакансии, а с избытком кислорода – цинковые. Очевидно, что в образцах с избытком O также образуются межузельные кислородные центры O_i , а в образцах с избытком Zn – цинковый межузельный центр Zn_i . Оба центра образуют в кристалле донорные уровни.

Модель триплет-синглетного перехода центра V_O^0 для объяснения ЗЛ (рисунок 5 с): под действием УФ-света нейтральная кислородная вакансия V_O^0 переходит в возбужденное синглетное состояние ($S = 0$), а затем релаксирует в возбужденное триплетное состояние ($S = 1$), из которого происходит излучательная рекомбинация (ЗЛ).

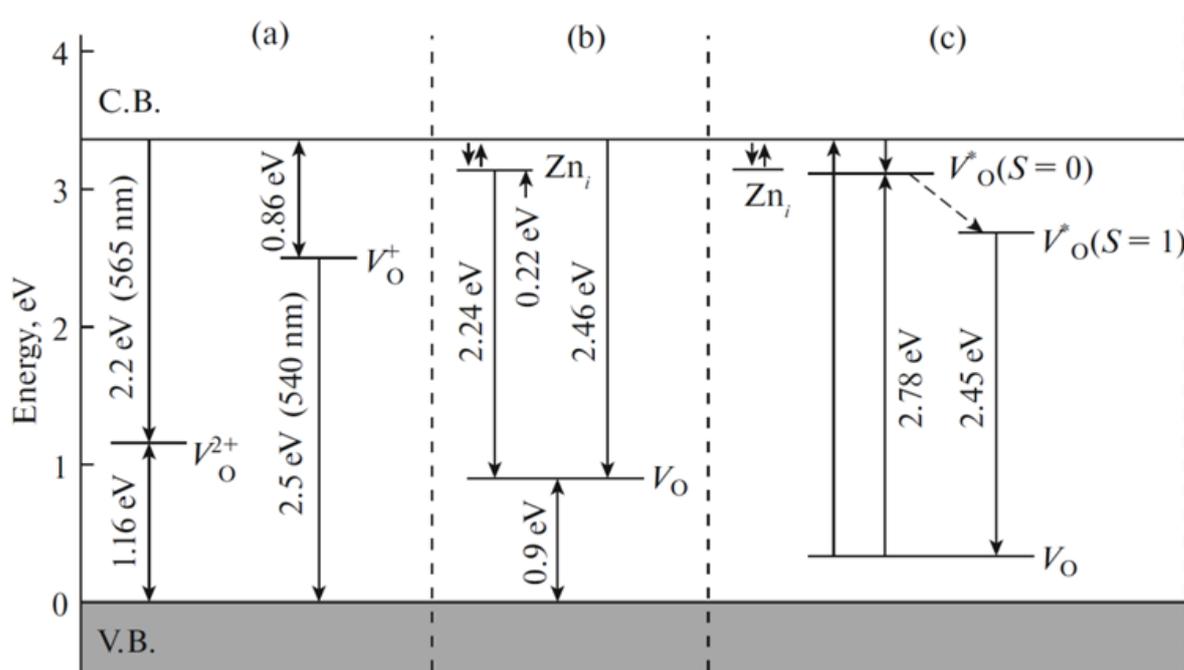


Рисунок 5 – Диаграмма энергетических уровней ZnO и возможные переходы, ответственные за зеленую люминесценцию

На границах зерен преобладают вакансии в виде V_O^{2+} , а в объеме — в виде V_O^0 . Уровень V_O^0 -вакансии расположен на 0.86 eV ниже дна зоны проводимости, а уровень V_O^{2+} -вакансии — на 1.16 eV выше потолка валентной зоны. Аналогичные процессы характерны для нанокристаллов: регистрировались две основные полосы люминесценции с максимумами 506 nm, за которую ответственна дырочная рекомбинация на V_O^+ -центрах в объеме материала, и 564 nm, связанная с электронными переходами на V_O^{2+} -центры в обедненной области материала.

В наночастицах нейтральные кислородные вакансии формируются вблизи поверхности, поэтому для них характерна поверхностная зеленая люминесценция. В образцах с избытком цинка центрами люминесценции

служат вакансии кислорода, а с избытком кислорода — вакансии цинка. Естественно, что в O-избыточных образцах образуются также междоузельные кислородные центры O_i , а в Zn-избыточных — междоузельные центры цинка. Оба центра создают мелкие донорные уровни в энергетических зонах. В общем случае широкая полоса излучения ZnO в видимой области спектра может состоять из двух и более полос, связанных с разными центрами люминесценции.

1.3.1 Механизмы излучательных переходов в пористом кремнии

Все еще открытая и сложная проблема, связанная со светоизлучающим пористым кремнием, касается происхождения фотолюминесценции. Было предложено несколько моделей, которые можно разделить на три направления мышления:

1) Фотолюминесценция обусловлена непрямыми излучательными рекомбинациями экситонов, локализованных в волнообразных квантовых проволочках или квантовых точках, образованных кристаллическим кремнием (1-3d).

2) Фотолюминесценция возникает из-за внутренних переходов некоторых химических соединений, образующихся на стенках пор. Этими соединениями могли бы быть полисилановые цепи, такие как молекулы или силоксан (4,5d).

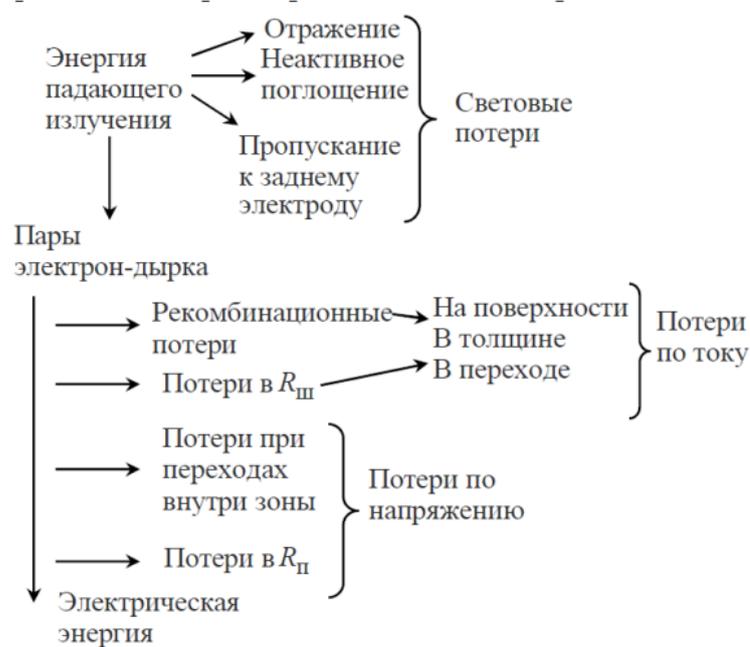
3) Фотолюминесценция возникает из-за радиационных рекомбинаций электронно-дырочных пар, захваченных в поверхностные состояния, которые являются следствием неупорядоченной поверхности кристаллитов Si в p-Si. Возможны различные излучения, при которых ни один, ни один или оба носителя не захвачены (6d).

Эффективность фотоэлемента определяется из следующего выражения:

$$\eta_{\text{пред}} \approx \left(1 - \frac{4T}{3T_c}\right) 100\% \quad (1.1)$$

где, T- температура приемника; T_c - температура источника.

Фотоэлемент преобразует часть энергии излучения в электрическую энергию. Остальная энергия теряется во время преобразования энергии. На рисунке 6 показаны виды потерь энергии в фотоэлементе [110].



$R_{ш}$ — шунтирующее сопротивление; $R_{п}$ — последовательное сопротивление

Рисунок 6 – Потери энергии в солнечном элементе [110, p.12]

Потери энергии, связанные с поверхностными слоями СЭ делятся на две категории:

- потери при отражении света — 2,0 %;
- нефотоктивное поглощение (поглощение излучения просветляющим покрытием, дефектами) — 1,0 %.

Отражение света от поверхности фотоэлемента - начальный процесс при потерях энергии. Данное явление определяется состоянием поверхности и зависит от физических свойств материала. Для кремния отражение в видимой области спектра составляет порядка 40 %. С целью уменьшения потерь, на поверхности фотоэлемента формируют просветляющий оксидный слой.

Эффективность прохождения света, исходит из следующей формулы:

$$\eta_{пр} = \frac{\int_0^{\infty} E_{\lambda}(1-R_{\lambda})d\lambda}{\int_0^{\infty} E_{\lambda}d\lambda} \quad (1.2)$$

где, R_{λ} – отражение, $E_{\lambda}d\lambda$ – часть энергии падающего излучения в промежутке длин волн от λ до $\lambda + d\lambda$. Данное выражение определяет то, какая часть энергии, проникает вглубь фотоэлемента через просветляющее покрытие.

1.4 Преимущества золь-гель метода и спрей пиролиза для формирования наноструктур

Золь-гель процесс - это метод синтеза материалов, который основан на физико-химических процессах формирования геля из раствора. Эти преимущества делают золь-гель метод важным инструментом для синтеза и модификации материалов с различными свойствами и структурами для различных технологических и исследовательских целей. На рисунке 7 приведен схематический рисунок золь-гель процесса [111].

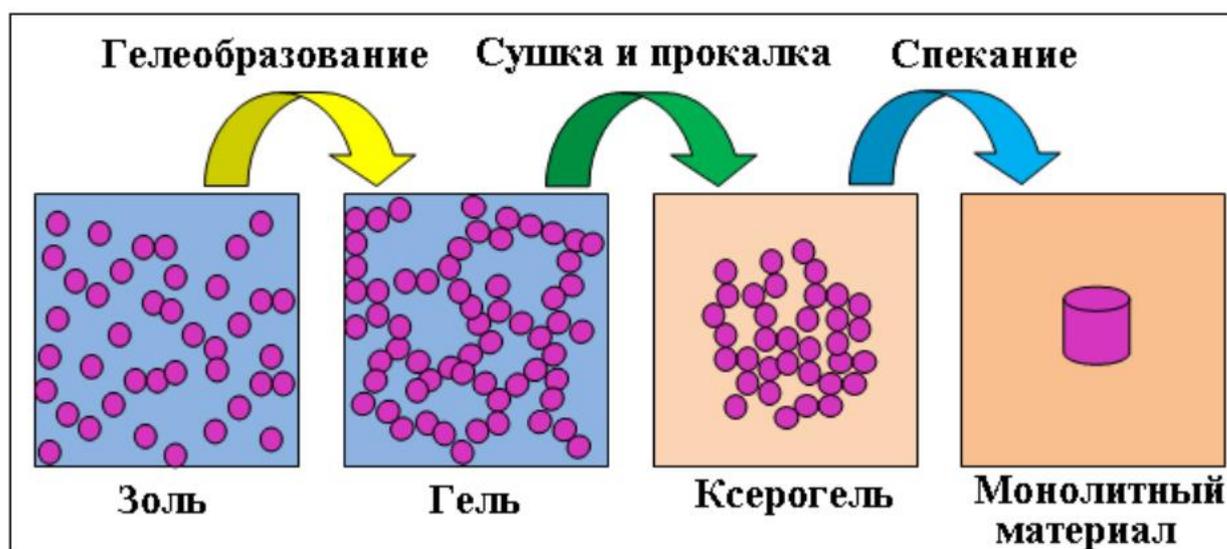


Рисунок 7 – Схематический рисунок золь-гель процесса [111, р.22]

Получение коллоидного раствора (золя).

Жидкостные коллоидные методы синтеза имеют ограничения с точки зрения химического состава образующихся наночастиц. Этот метод подходит для формирования частиц веществ, низкорастворимых в жидкости. В соответствии с концепцией коллоидной химии, первым шагом в образовании наночастиц является формирование в растворе зародышей новой фазы, размер которых превышает критический. Основным условием этого является то, что раствор должен быть пересыщен компонентом, т.е. его концентрация выше предела растворимости. Интенсивность зародышеобразования зависит от степени пересыщения.

При образовании зародышей вещества, их рост связан с присоединением дополнительных частиц из раствора, а также путем растворения более мелких частиц с избыточной поверхностной энергией. Варирование химического состава и рН раствора, в совокупности с использованием химических добавок позволяет контролировать процесс роста частиц.

Для формирования однородного пленкообразующего раствора в большинстве процессов обязательно включение в состав некоторых модифицирующих добавок. Добавляемые компоненты могут различаться по

функциональному назначению. Таким образом, добавление дополнительного растворителя снижает объемную концентрацию наночастиц, что замедляет процесс агломерации и увеличивает период образования геля. Поверхностно-активные вещества позволяют стабилизировать коллоидный раствор путем адсорбции на поверхности образующихся наночастиц.

Получение геля.

Для формирования геля из коллоидного раствора необходимо его дестабилизация через изменение уровня кислотности. В процессе получения геля образуется сеть из частиц, и раствор перестает быть текучим.

Сушка геля.

Процесс сушки геля направлен на удаление жидкости между частицами. На этом этапе гель, подвергается усадке и обретает качества твердого тела. Во время сушки в геле развиваются напряжения, которые вызывают трещины и разломы в монолитном образце.

Термообработка и спекание.

Высушенный гель нагревают при постепенно повышающейся температуре для удаления остаточных компонентов и укрепления структуры материала.

Осаждение слоев на подложки в золь-гель технологии может быть реализовано несколькими способами:

- погружение в пленкообразующий раствор подложки и затем ее извлечение (dipping method);
- нанесение пленкообразующего раствора на вращающуюся подложку. (spinning method);
- распыление раствора на подложку (spraying).

Свойства и морфология пленок во многом зависят от условий, при которых протекает процесс осаждения и метода нанесения. Выбор состава и структуры пленкообразующего раствора, а также соблюдение условий нанесения играют важную роль при синтезе однородных пленок с необходимыми свойствами.

Следует отметить, что присутствие в составе раствора агрегатов из частиц является причиной использования золь в процессе пленкообразования. Данные агрегаты частиц являются структурными фрагментами материала. Дальнейшая термическая обработка пленки способствует процессам его эволюции.

1.4.1 Механизмы роста тонких покрытий

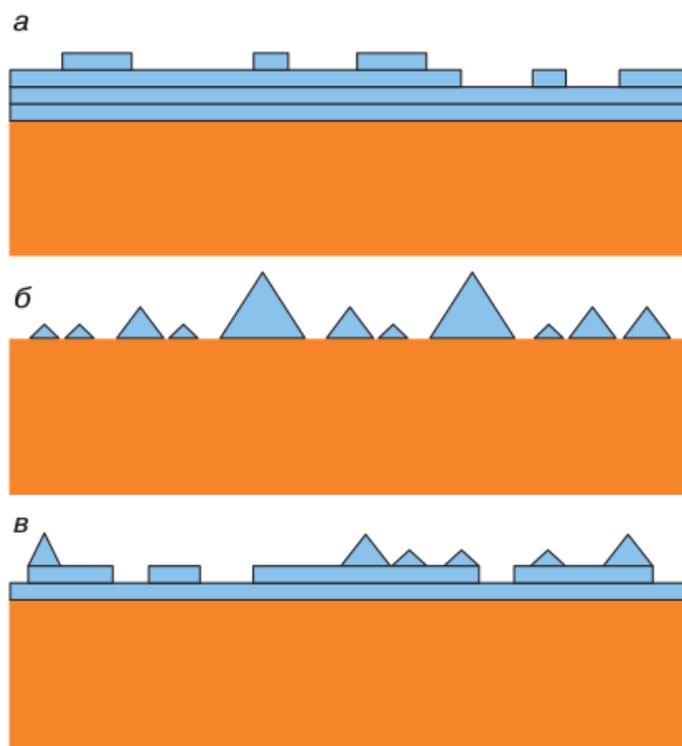
При осаждении тонких пленок преобладают процессы, включающие в себя гетерогенные химические реакции, испарение, адсорбция и десорбцию на поверхностях, гетерогенную нуклеацию и рост поверхности. Большинство процессов выращивания пленок и определение их параметров проводятся в вакууме.

Рост тонких пленок, как и все фазовые переходы, включает в себя процессы нуклеации и роста на подложке и поверхностях роста.

Чрезвычайно важно учитывать взаимодействие между пленкой и подложкой. Многочисленные экспериментальные наблюдения выявили, что существуют три основных режима нуклеации роста тонкой пленки (рисунок 8):

1. Островковый — механизм Фольмера-Вебера,
2. Послойный — механизм Франка-Ван дер Мерве,
3. Промежуточный механизм роста, островково-послойный — механизм Странского-Крыстанова.

Островковый рост (рисунок 8 б) имеет место при плохом смачивании, когда компоненты наращиваемого вещества сильнее связываются друг с другом, чем с подложкой. Этот тип нуклеации на начальном этапе формирования пленки демонстрируют многие металлы на изолирующих подложках, подложках из галогенидов щелочных металлов, графита и слюды. Последующий рост приводит к слиянию островков с образованием сплошной пленки.



а – двумерный (послойный), б – трехмерный (островковый), в – промежуточный механизм роста (механизм Странского-Крыстанова)

Рисунок 8 – Механизмы роста тонкого слоя на поверхности монокристалла [112]

Противоположностью островковому росту является послойный рост (рисунок 8 а). В этом случае осаждаемый материал эффективно смачивает подложку, то есть ростовые элементы сильнее связываются с

подложкой, чем друг с другом. Сплошной монослой формируется до того, как начинается осаждение второго слоя. Так происходит эпитаксиальный рост монокристаллических пленок.

Островково-послойный рост (рисунок 8 в) — комбинация послойного и островкового роста. Такая разновидность обычно сопровождается напряжениями, возникающими во время формирования ядер или пленок, например, в результате отличия параметров решеток подложки и осаждаемого материала.

Наиболее важным случаем послойного роста является выращивание монокристаллических пленок посредством либо гомоэпитаксии, когда наращиваемая пленка имеет ту же кристаллическую структуру и химический состав, что и подложка, либо гетероэпитаксии, когда кристаллическая структура наращиваемой пленки близка к кристаллической структуре подложки. Гомоэпитаксия — это практически рост самой подложки, следовательно, между подложкой и наращиваемой пленкой фактически нет границы раздела и процесс нуклеации отсутствует.

Осаждение тонких пленок на развитую, пористую поверхность имеет особенности. Прежде всего точками роста структур являются дефекты поверхности, которых для данного типа подложки очень много. Интересны закономерности покрытия внутренней и внешней части пор. В случае если пористость имеет несколько уровней, то формирование на таких разных поверхностях будет индивидуально.

1.4.2 Технологические характеристики процессов осаждения

К технологическим характеристикам процессов осаждения относятся:

1. Средняя скорость осаждения функционального слоя:

$$v_{d(ср)} = \frac{v_{d(max)} + v_{d(min)}}{2} \quad (1.3)$$

где, $v_{d(max)}$ — максимальная скорость осаждения функционального слоя на подложке (пластине); $v_{d(min)}$ — минимальная скорость осаждения функционального слоя на подложке (пластине); δ_{max} — максимальная толщина функционального слоя на подложке, δ_{min} — минимальная толщина функционального слоя на подложке, t_d — время осаждения.

2. Неравномерность скорости осаждения по подложке (пластине):

$$v_{d(ср)} = \pm \frac{v_{d(max)} - v_{d(min)}}{v_{d(max)} + v_{d(min)}} * 100\% \quad (1.4)$$

3. Селективность осаждения ФС на разные материалы подслоев на поверхности пластины (подложки):

$$S_d \left(\frac{n_1}{n_2} \right) = \frac{v_d(n_1)}{v_d(n_2)} \quad (1.5)$$

где $v_d(n_1)$ и $v_d(n_2)$ – соответственно скорости осаждения функционального слоя на материалы подслоев и n_1 и n_2 .

При $S_d \left(\frac{n_1}{n_2} \right) = 0$ функциональный слой в процессе осаждения осаждается только на подслои n_2 . Следует отметить, что селективности осаждения пленки могут зависеть от соотношения площадей подслоев на поверхности пластины. Кроме того, при одинаковых скоростях осаждения функционального слоя на поверхности обоих подслоев $S_d \left(\frac{n_1}{n_2} \right) = 0$ может наблюдаться изменение в структуре пленок, осаждаемых на разные подслои.

4. Анизотропия (показатель анизотропии) осаждения функционального слоя на рельефную поверхность пластины:

$$A_d = (v_d(\parallel)) / (v_d(\perp)) \quad (1.6)$$

где, $v_d(\parallel)$ и $v_d(\perp)$ – соответственно скорости осаждения функционального слоя в параллельном и перпендикулярном направлении поверхности пластины.

При $A_d = 1$ процесс осаждения обеспечивает конформное осаждение пленок на рельефную поверхность. При $A_d \gg 1$ процесс осаждения плохо покрывает боковые поверхности рельефа (ступенек, канавок) [113].

1.5 Центры окраски и структурные дефекты в SiO₂

При облучении диэлектриков БТИ (быстрая ионизация треков) доминирующими являются электронные потери энергии. Примерно 99% энергии, переданной материалу, используется для создания электронных возбуждений. Это приводит к созданию различных типов электронных возбуждений в материале. В результате облучения возникают электронные возбуждения, такие как свободные экситоны e^0 , электронно-дырочные пары e_{ph} , отдельные электроны e^- и дырки p^+ , а также автолокализованные экситоны e_a^0 .

Первоначально центры окраски были обнаружены в щелочно-галоидных кристаллах, но они также образуются и в других диэлектриках. Исследования показали, что основными дефектами, образующимися под воздействием радиации, являются френкелевские пары.

Дефект Френкеля образуется в результате безизлучательного распада автолокализованного экситона, при котором электрон и дырка превращаются в отдельные дефекты, пространственно разделенные друг от друга. Под воздействием БТИ излучения первоначальные дефекты в SiO₂ могут эволюционировать в центры окраски, точечные дефекты, а также кластеры дефектов [112, p.12]. При высоких дозах облучения количество одиночных дефектов значительно возрастает, и соседние дефекты могут объединяться, образуя более сложные дефекты [113, p.8].

Для пучков ионов с высокой энергией агрегационные процессы происходят в каждом треке ионов, а также возникают в местах, где треки ионов пересекаются.

Центры окраски вызванные облучением электронов, нейтронов и ионов в SiO_2 это F_2 центры (две кислородные вакансии и четыре электрона), F_2^+ центры (две кислородные вакансии с тремя электронами), F_3^+ центры (три кислородные вакансии с пятью электронами) и F_4 центры (четыре кислородные вакансии с восемью электронами),

Центры окраски в SiO_2 , которые образуются в результате облучения электронами, нейтронами и ионами, могут быть классифицированы в несколько типов:

- F_2 центры, которые состоят из двух кислородных вакансий и четырех электронов;
- F_2^+ центры, которые содержат две кислородные вакансии и три электрона;
- F_3^+ центры, которые образуются из трех кислородных вакансий и пяти электронов;
- F_4 центры, которые состоят из четырех кислородных вакансий и восьми электронов.

Этим центрам соответствуют ФЛ: F_2 (450 нм), F_4 (570 нм), F_2^+ и F_3^+ (650 нм) [114]. Формирование центров окраски в материалах зависит от различных параметров, таких как температура облучения, поток излучения (флюенс) и энергетические потери. На рисунке 9 показаны все типы центров окраски.

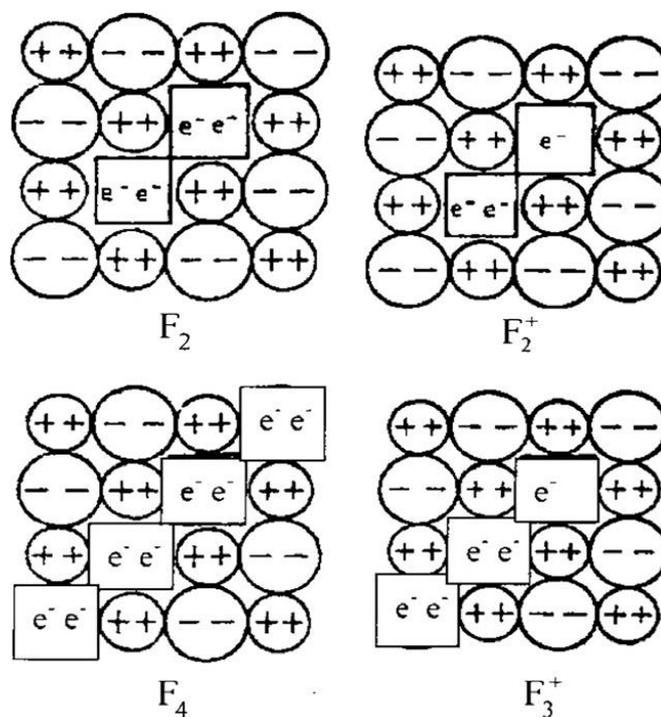
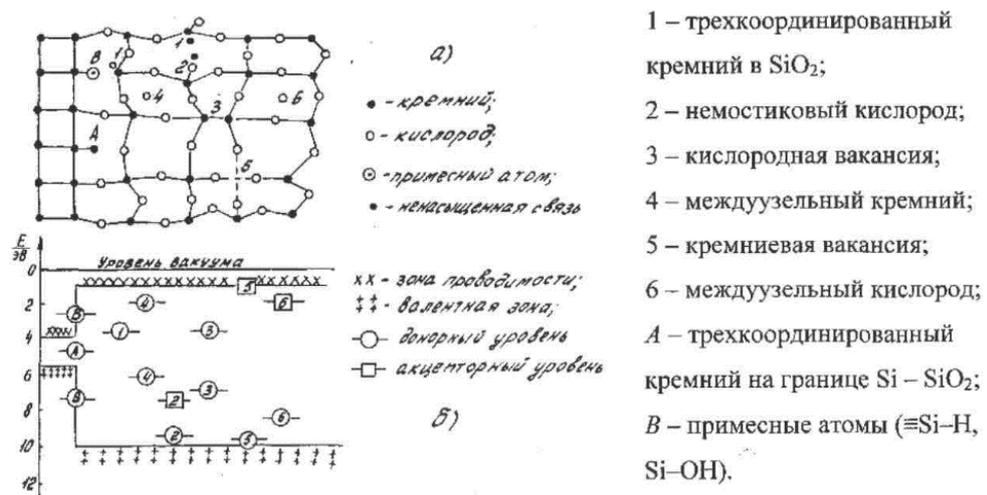


Рисунок 9 – Модели центров окраски диоксида кремния [114, p.7]

Аморфный диоксид кремния является ключевым диэлектриком в современной микроэлектронике. Оксид имеет низкую плотность поверхностных состояний на границе с кремнием, высокую химическую стабильность, низкие токи утечки [115]. Дефекты, присущие SiO_2 , возникают в результате нарушения регулярной структуры связей между атомами Si-O, что может проявляться в изменении длины связи и угла между ними относительно их среднего значения, а также приводить к разрывам связей. Такие дефекты могут возникать из-за нестехиометричности состава и в результате радиационного воздействия. Кроме того, к собственным дефектам в SiO_2 можно также отнести нестехиометрические соединения Si_2O_3 , Si_2O и SiO , которые, в случае структур SiO_2 на кремниевой подложке, будут сосредоточены в переходной области. Также в эту категорию входят междуузельный кислород и кремний в атомарном или молекулярном состоянии. Схематическое изображение основных собственных дефектов, а так же примерное расположение их энергетических уровней [116] приведено на рисунке 10.



а) основные дефекты в SiO_2 б) расположение их энергетических уровней

Рисунок 10 – Схематическое изображение основных дефектов в SiO_2 [116, р. 25]

При радиационных воздействиях в кремниевом диоксиде (SiO_2) наиболее значимым дефектом, обусловленным разрывом связей Si-O или Si-Si, является трехкоординированный кремний. Этот дефект связан с тремя атомами кислорода и имеет большое значение при оценке радиационной стойкости материалов.

Когда происходит разрыв связи между атомами кремния и кислорода в кремний-кремниевой связи $\equiv\text{Si}\equiv$, образуется кислородная вакансия, которая

может захватить дырку и создать парамагнитный E' центр. Этот центр обнаруживается в объеме SiO_2 и рассматривается как один из важных дефектов, поскольку участвует в радиационных процессах [117]. E' дефекты [118] представляют собой электрон с неспаренным спином, расположенный на sp^3 связи кремния, а именно на трехкоординированном атоме кремния $\text{O}_3 \equiv \text{Si}^*$ рисунке 11.

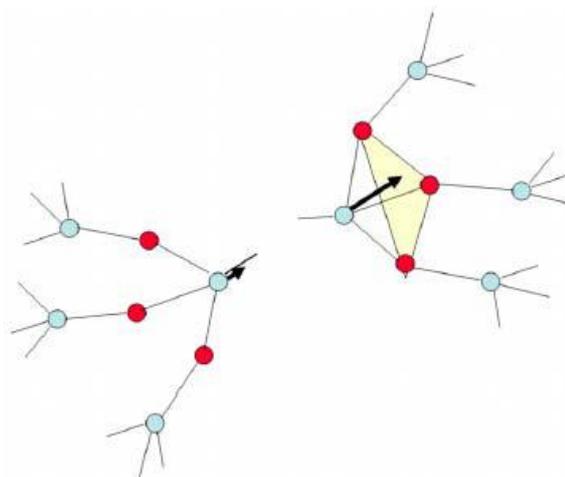


Рисунок 11 – Релаксация решётки вокруг положительно заряженной вакансии кислорода E' в диоксиде кремния [118, p.10]

Нейтральной кислородной вакансии приписывают поглощение на 7.6 эВ [119] и переход происходит между связующими и антисвязующими состояниями образовавшейся связи $\text{Si} - \text{Si}$. Различают несколько типов парамагнитных центров с разным атомным окружением группы $\text{O}_3 \equiv \text{Si}^*$. Центр E'_γ можно рассматривать (рисунок 11) как релаксированную кислородную вакансию, захватившую дырку. При этом один из трехкоординированных атомов Si с неспаренным спином остается в тетраэдрической конфигурации (с тремя атомами кислорода), а другой трехкоординированный атом кремния без электрона, смещается в плоскость трех атомов кислорода, оставшихся от тетраэдра, релаксируя к плоской тригональной конфигурации.

Трехкоординированный дефект кремния влияет на многие свойства материала, включая оптические, электронные, структурные и механические свойства. Например, в кремниевых материалах, трехкоординированный дефект кремния может служить центром рекомбинации и, следовательно, влиять на эффективность работы солнечных элементов. Кроме того, он может играть роль в понижении электрической проводимости кремния и влиять на диффузию примесей в материале.

Трехкоординированный дефект также может приводить к образованию микротрещин в материале при деформации или термической обработке, что снижает прочность и долговечность материала.

Оптические свойства материала также могут быть затронуты трехкоординированным дефектом кремния. Например, центры окраски, связанные с этим дефектом, могут приводить к изменению пропускания света в материале и влиять на его цвет и оптические свойства.

$E'\gamma$ и $E'\delta$ центры имеют полосы поглощения в области 5.8 эВ и 5.0 эВ соответственно. Немостиковый кислород, расположенный в междоузельных позициях, слабит связь между тетраэдрами в SiO_2 . Немостиковый кислород - это дефект в структуре SiO_2 , вызванный смещением атомов кислорода, которые ослабляют связь между двумя тетраэдрами. Этот дефект представляет собой акцепторную ловушку с двумя зарядовыми состояниями (0 и -1), которая создает уровень, близкий к краю зоны проводимости. Например, на рисунке 12 приведен однокоординированный атом кислорода $\equiv \text{SiO}^*$ (немостиковый атом кислорода), электронная ловушка, этому дефекту приписывается люминесценция 1.9 эВ [120]. Квантово-химическое моделирование подтверждает эту модель [121].

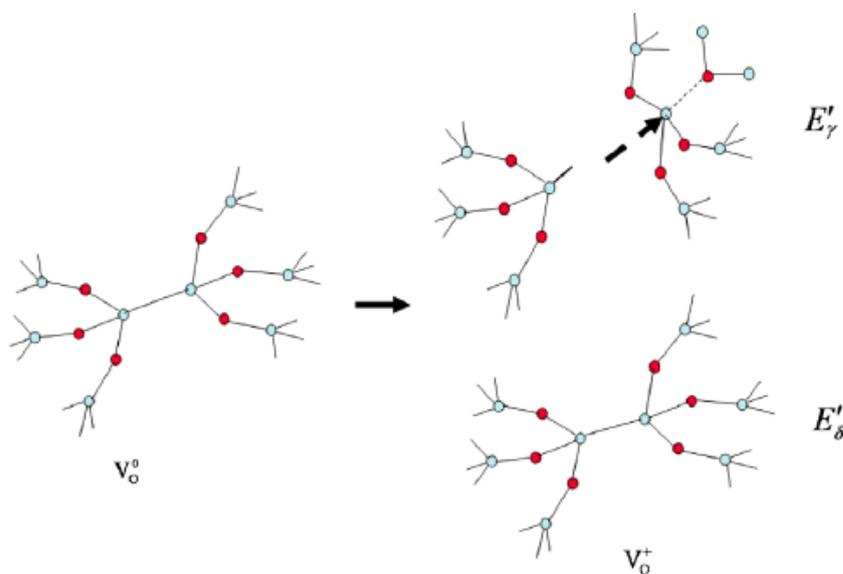


Рисунок 12 - Образование $E'\gamma$ и $E'\delta$ центров из нейтральной вакансий кислорода [121, p.3]

Немостиковый кислородный дефект (Non-Bridging Oxygen, NBO) представляет собой атом кислорода, который не участвует в связи между кремнием и кислородом в кремниевом диоксиде. Этот дефект может создаваться в результате облучения, термической обработки, а также других процессов, связанных с изменением структуры SiO_2 .

Наличие NBO дефектов в кремниевом диоксиде может приводить к изменению его электронных свойств и электрофизических параметров, таких как зарядовая ловушка, диэлектрическая проницаемость и проводимость. В частности, NBO дефекты могут служить ловушками для электронов и дырок,

что приводит к уменьшению времени жизни неосновных носителей заряда и ухудшению электрических характеристик материала. Кроме того, NBO дефекты могут вызывать изменение оптических свойств кремниевого диоксида, таких как поглощение света и люминесценция.

Еще одним важным дефектом, принимающим участие в создании зарядов, является P_{BO} -центр. P_{BO} -центр (рисунок 13), создаваемый трехкоординированным атомом кремния, представляет собой дефект на межфазной границе Si-SiO₂, образованный вследствие нехватки кислорода [122].

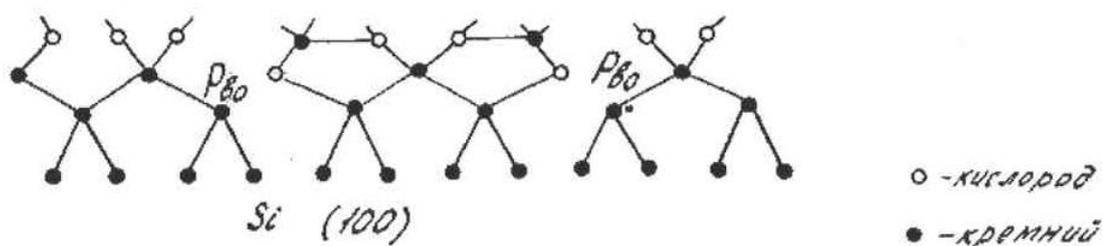


Рисунок 13 – Схематическое изображение P_{BO} -центра [122, p.4]

P_{BO} -центры считаются основным источником поверхностных состояний, т.к. способны изменять своё зарядовое состояние в зависимости от поверхностного потенциала полупроводника, и проявляют признаки как донорных, так и акцепторных состояний. Дефекты типа немостикового кислорода проявляют, однако, амфотерный характер, так как они могут также захватывать дырки на $2p$ -орбиталь кислорода, образуя донорную ловушку и создавая в запрещенной зоне уровень, близкий к краю валентной. Такой центр известен под названием не связывающего кислородного дырочного центра.

1.6 Выводы по разделу 1 и постановка задачи исследований

В первом разделе приведен обзор современных работ и описываются разные методы получения покрытий оксида цинка на поверхности иерархического пористого кремния. При помощи описанных методов возможно осаждение покрытий оксида цинка с повышенными светоизлучающими свойствами. Пористый кремний имеет большое отношение площади поверхности к объему, регулирующую шероховатость и губчатую структуру, которая уменьшает несоответствие между наноструктурами ZnO и подложкой Si. Одним из недостатков пористого кремния является нестабильность свойств вследствие деградации структур. Существует множество подходов, способных уменьшить деградацию. Среди них наиболее перспективным считается нанесение оксида металла. ZnO является одним из возможных кандидатов, который можно комбинировать с *por-Si* из-за его превосходных оптических свойств.

Иерархический пористый кремний широко применяется в качестве сенсоров и в оптоэлектронных устройствах.

В устройствах, основанных на электрических и оптических свойствах ZnO, понимание структуры дефектов имеет решающее значение для оптимизации производительности.

Интересна роль вакансий в процессе пространственного разделения зарядов в объеме образца. Данный процесс необходим для сохранения зарядов и предотвращения их рекомбинации. Вакансии разного типа (одна катионная другая анионная) захватывают электрон и дырку, при этом частицы теряют подвижность, автолокализуются. Энергетическая же связь между ними сохраняется. Однако данный вопрос для оксида цинка не был исследован.

Поэтому научно-техническую проблему, которую предстоит решить, можно принять в следующем виде:

Разработка методов синтеза образцов с иерархическо-фрактальной морфологией поверхности.

Определение механизмов образования структур различного масштаба.

Исследование частиц с нескомпенсированным зарядом при формировании вещества.

Исследование люминесцентных свойств, полученных образцов.

2 Материалы, методика эксперимента и методы исследования

2.1 Материалы подложки и его подготовка к осаждению

Тонкие покрытия оксида цинка были получены осаждением из дигидрата ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, растворенного в различных органических растворителях. В роли растворителей использовались спирты с разной длиной углеводородного радикала: изопропанол с добавлением концентрированного гидроксида аммония ($C_3H_7OH + NH_4OH$), этанол высокой очистки (C_2H_5OH), этанол с добавлением концентрированного гидроксида аммония ($C_2H_5OH + NH_4OH$) и метанол (CH_3OH).

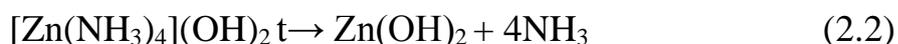
Раствор 0,1 моль/л готовился на шейкере орбитального вращения ЛАБ-ПУ-01 (скорость вращения 150 об/мин) постоянным перемешиванием при нагреве изготавливаемого раствора до $40^\circ C$ и постепенным добавлением концентрированного NH_4OH . Время полного приготовления раствора составило 1 час.

Известно что, дегидратация гидроксида цинка происходит в две стадии: на первой стадии происходит кристаллизация $Zn(OH)_2$ из аморфного геля, на второй - кристаллический $Zn(OH)_2$ разлагается с образованием ZnO .

При использовании в качестве прекурсора ацетата цинка наблюдается намного больше завершенных реакций, связанных с высоким реакционным взаимодействием ионов Ac с катионами Zn^{2+} . Гидролиз и конденсация этого прекурсора ведет к преципитации ZnO в присутствии щелочи. В слабощелочных растворах происходит выпадение осадка $Zn(OH)_2$:



При дальнейшем повышении pH уровня добавлением NH_4OH гидроксид цинка $Zn(OH)_2$ растворяется за счет присоединения ионов аммиака с образованием комплексного иона $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$, однако под действием температуры, в нашем случае уже в процессе синтеза тонкой пленки, аммиакат снова трансформируется в гидроксид цинка:



Как известно, $Zn(OH)_2$ может находиться в пяти модификациях (α , β , γ , δ , ϵ), среди которых наиболее устойчивой является ϵ - $Zn(OH)_2$, и именно эта модификация способна дегидратироваться при температуре выше $39^\circ C$ с образованием ZnO



Осаждение пленок ZnO на подложку начиналось непосредственно после приготовления раствора. В качестве подложек были выбраны нормальные микроскопные слайды с размерами $75 \times 25 \times 1$ мм.

2.1.1 Метод центрифугирования

Процесс нуклеации играет ключевую роль в задании кристалличности и микроструктуры образующихся пленок. Он особенно важен для наращивания тонких пленок с нанометровой толщиной.

Процесс нуклеации был реализован с применением метода центрифугирования. Раствор наносили на подложку, расположенную на специально разработанном столике ротора стандартной центрифуги. Равномерный слой золя получали путем нанесения нескольких капель раствора на подложку, закреплённую на горизонтальном столике, с последующим вращением столика со скоростью ~ 3400 об/мин в течение 1 минуты. При этом на поверхности оставался только такой слой, который мог удерживаться силами поверхностного натяжения, весь лишний раствор удалялся. После этого подложки сушили при температуре 130°C с последующим отжигом при температуре 450°C (1 ч.), что формировало плёнки ZnO на поверхности подложек. Такой прием обеспечивал однородный рост ZnO на всей поверхности подложки. На рисунке 14 приведена схематическое изображение метода центрифугирования.



Рисунок 14 – Схематическое изображение метода центрифугирования [123]

Свойства пленок оксида цинка зависят от однородности поверхности, стехиометрии, адгезии к поверхности подложки и других параметров. Доминирующим механизмом образования пространственных структур является самоорганизация, существенный вклад в которую вносят легирующие добавки [124]. Вместе с тем, на формирование пленок оказывает значительное воздействие метод их получения (магнетронное распыление, золь-гель метод и др.).

Чистота и скорость получения покрытий принципиально зависят от способа их нанесения на подложку. В золь-гель технологии, существует три способа нанесения пленок, это окунание, центрифугирование и спрей пиролиз.

На рисунке 15 представлена схема распределения сил, действующих на пленкообразующую систему, в зависимости от способа нанесения.

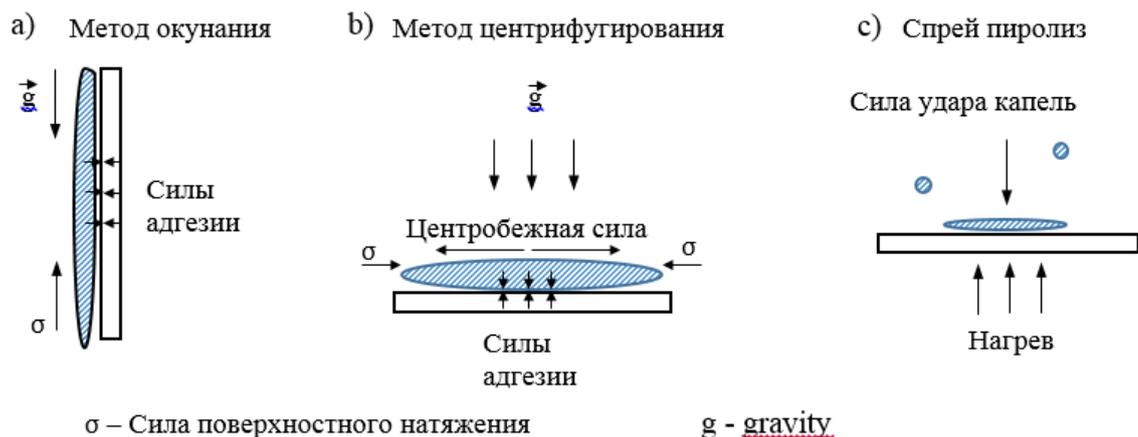


Рисунок 15 – Схема распределения сил в зависимости от способа нанесения [125]

При нанесении методом центрифугирования (рисунок 15 b) на пленкообразующую систему действуют силы адгезии, силы поверхностного натяжения и центробежные силы. Скорость и время вращения подбирались экспериментально исходя из того, что поверхность должна получиться ровной. Под действием центробежных сил часть пленкообразующей системы «улетает» с поверхности подложки. Образуется тонкий слой, который после прекращения вращения, под действием поверхностных сил с краев образца начинает стягиваться к центру. Также могут образовываться разрывы целостности пленки на небольших дефектах поверхности. Для закрепления слоя, сразу после прекращения вращения пленка прогревалась инфракрасным излучателем, затем отжигалась.

2.1.2 Получение por-Si методом электрохимического анодного травления

Скорость химической реакции жидкого травителя и твердого тела зависит от кристаллографического направления. Она минимальна в направлении ([111]), так как в перпендикулярной ему плоскости (111) максимальна плотность атомов кремния, имеющего ГЦК решетку. Плоскость (100) характеризуется значительно меньшей плотностью атомов, и скорость реакций в направлении ([100]) в 10–15 раз больше.

Рассмотрим начальную стадию — зарождение пор при электрохимическом травлении кремния. Происходящие на начальном этапе процессы идентичны для подложек с различной кристаллографической ориентацией. После приложения к электролитической ячейке внешнего напряжения начинается равномерное (при отсутствии поверхностных дефектов) травление кремния и накопление ионов Si^{2+} . Образование por-Si на этой стадии отсутствует. Это так называемый инкубационный период. Образующиеся ионы Si^{2+} могут адсорбироваться поверхностью кремния в местах их образования или диффундировать в растворе в виде комплексных

ионов $[\text{SiF}]^{2-}$ и адсорбироваться на некотором расстоянии от места их образования. По оценочным расчетам, концентрация атомов, повторно кристаллизующихся из раствора, в течение 1 секунды на поверхности кремниевой подложки превышает поверхностную концентрацию атомов исходной кристаллической подложки. В связи с этим рекристаллизованные из раствора атомы кремния не имеют реальной возможности равномерно достраивать кристаллическую решетку кремниевой подложки. Более вероятным процессом становится хаотическое распределение атомов кремния на поверхности подложки, в том числе с образованием кластеров, состоящих из некоторого количества атомов кремния. Образующиеся на поверхности кластеры кремния могут снова растворяться в электролите. Однако этому процессу препятствуют квантово-размерные эффекты, приводящие к резкому увеличению электрического сопротивления (на несколько порядков большему, чем сопротивление исходной подложки), что увеличивает устойчивость кластеров к растворению.

Таким образом, на начальном этапе травления (при умеренных плотностях тока 20–100 мА/см²) на поверхности кремния образуются статистически распределенные кластеры, устойчивые к растворению. Следует отметить, что при дальнейшем увеличении плотности тока поверхностные кластеры не смогут противостоять повторному растравливанию и произойдет переход в режим электрохимической полировки кремния. Таким образом, на поверхности кремния естественным образом образуется маска травления, состоящая из кристаллитов квантово-размерного масштаба.

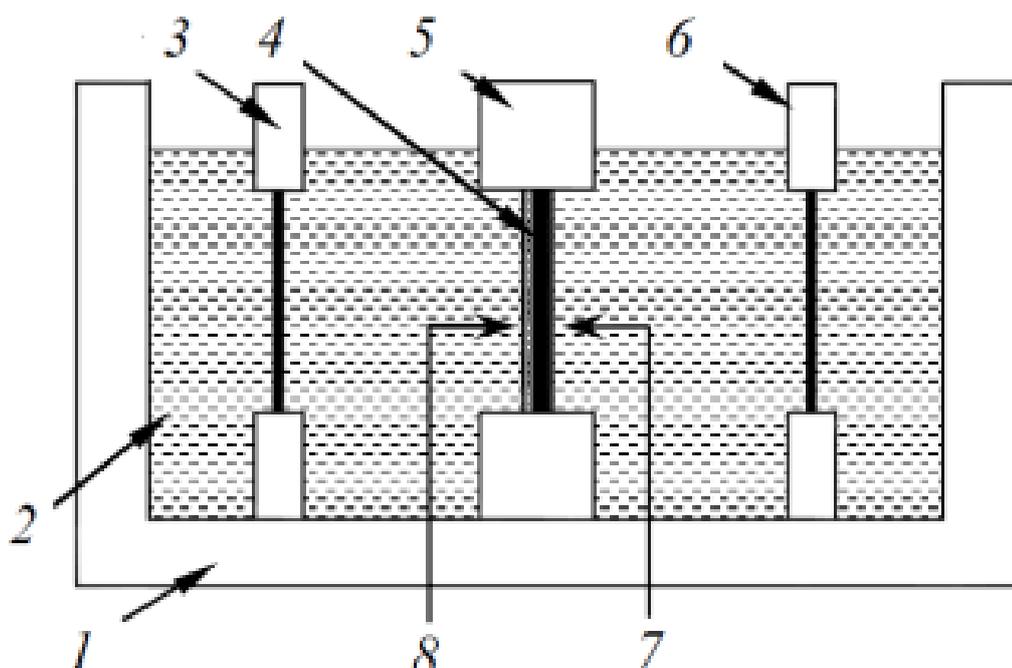
На следующем этапе кремний будет растворяться преимущественно в промежутках между поверхностными кластерами, т. е. начнутся зарождение и рост пор в глубь подложки. На этом этапе кинетику образования пор будет определять кристаллографическая ориентация подложки.

Рассмотрим процесс образования пор на подложках кристаллического кремния с ориентацией (111). В данном случае процесс роста пор вглубь кремниевой подложки замедляется тем, что направление $([111])$, перпендикулярное поверхности подложки, соответствует наименьшей скорости реакции. Поэтому образующиеся поры выбирают направления, расположенные под углом к приложенному полю. Фронт травления в данном случае продвигается медленно вглубь подложки. При этом значительная часть энергии процесса травления уходит на растравливание образовавшихся квантовых нитей, что приводит к их дроблению и соответственно к увеличению количества кластеров меньшего размера. Поэтому интенсивность ФЛ образцов por-Si , полученных на подложках с ориентацией (111), возрастает как при увеличении времени травления, так и при увеличении плотности анодного тока.

Совсем иная картина формирования пористых слоев на подложках с кристаллографической ориентацией (100). Фронт травления кристаллического кремния продвигается в глубь подложки значительно

быстрее, поскольку направлению ([100]), перпендикулярному поверхности подложки, соответствует максимальная скорость травления. При этом процесс растравливания межпоровых простенков затруднен тем, что он происходит в направлениях, характеризующихся меньшей скоростью реакции. Одновременно с нарастанием пор продолжается рекристаллизация вторичного кремния из раствора на всей поверхности por-Si , в том числе и на внутренней поверхности пор. Высокое удельное сопротивление кластеров кремния наряду с квантоворазмерными эффектами в тонких стенках пор приводит к повышенной устойчивости стенок пор к растворению и локализации электрохимического процесса на дне пор. Вследствие этого образуются глубокие поры с малым диаметром, диффузионные процессы в которых замедляются. Следовательно, процесс оттока продуктов реакции из образующихся пор и поступление в них свежего раствора затруднен. В результате травитель истощается, перенасыщается кремнием, что приводит к преобладанию процесса рекристаллизации кремния из раствора над процессом растравливания и углубления пор. Дальнейшее увеличение, как продолжительности травления, так и плотности анодного тока приводит к увеличению среднего диаметра кластеров кремния, что, в свою очередь, приводит к уменьшению интенсивности ФЛ и сдвигу максимума ФЛ в длинноволновую сторону.

Слои пористого кремния были получены методом электрохимического анодного травления из монокристаллического кремния p типа ($p\text{-Si}$ (100) с удельным сопротивлением 12 Ом/см^2 , легирующая примесь – В (бор). В качестве электролита использовались следующие реагенты: фтористый водород 45,00%, ГОСТ 10484-78, CAS: 7664-39-3, изопропиловый спирт SSPIRT-9805.F01080, ГОСТ 9805-84, CAS: 67-63-0, дистиллированная вода. На рисунке 16 приведена принципиальная схема двухкамерной электролитической ячейки Унно–Имаи [126]. При использовании водного раствора плавиковой кислоты в качестве электролита, электроды из платинородиевого сплава подключаются к источнику постоянного напряжения, работающего в режиме стабилизации тока. На анодной стороне пластины, где создаются условия для образования пористого материала, начинается процесс формирования пористого слоя кремния.



1-фторопластовая ванна; 2 – раствор электролита (водный раствор HF); 3 – электрод-катод (платинородиевый); 4 – кремниевая пластина; 5 – держатель с кремниевой пластиной; 6 – электрод-анод (платинородиевый); 7 – катодная (нерабочая) сторона кремниевой пластины; 8 – анодная (рабочая) сторона кремниевой пластины

Рисунок 16 – Принципиальная схема двухкамерной электролитической ячейки Унно–Имай: [126, p.17]

В качестве исходного материала использовали монокристаллический кремний марки КЭФ-4,5 (n-Si (111) с удельным сопротивлением 4,5 Ом/см, легирующая примесь – Р (фосфор). Перед электрохимическим травлением все кремниевые пластины были очищены путем выдержки в ацетоне, изопропиловом спирте и дистиллированной воде в ультразвуковой ванне (UZ Sapphire).

В работе [127] показано, что на поверхности макропористого кремния может формироваться гетерофазный микро-мезопористый скин-слой сложного состава. Образование поверхностного слоя в таких структурах связано с удалением и повторным осаждением продуктов реакции при электрохимическом анодировании в процессе формирования пористого кремния с учетом перераспределения напряженности электрического поля по поверхности растущего пористого слоя. В данной работе он удалялся химически в 20% водном растворе фтороводорода в течение 1-2 минуты для того, чтобы открыть доступ к макропорам. Сразу после химической обработки образцы пористого кремния использовались для синтеза ZnO.

2.1.3 Особенности образования пористого кремния при изменении плотности тока анодирования

Плотность тока анодирования (J_A) является одним из основных технологических параметров для получения пор-Si методом электрохимического травления кремния. В данной работе плотность тока анодирования изменилась с 40 мА/см^2 до 80 мА/см^2 в течение 10 мин. В работе [128] было обнаружено, что при высоких значениях J_A в Si (111) и направлении линий тока, перпендикулярных плоскости поверхности пластины, образование поровых каналов происходит не только в направлениях наиболее легкого травления, но и вдоль силовых линий тока. Данные процессы являются конкурирующими. При низких плотностях тока анодирования направление поровых каналов определяется подложкой, при этом образуется пористый слой со структурой типа "дерево". При превышении определенного порогового значения плотности тока направление распространения каналов преимущественно совпадает с направлением силовых линий электрического поля. Этот эффект имеет значительное практическое применение при формировании стержневых структур в Si (111) [129]. В данной работе сочетание условий: $J_A > \text{порог } J_A = 70 \text{ мА/см}^2$ и ориентация электродов плоскопараллельно 216 поверхности кремниевой пластины позволили добиться формирования вертикальных поровых каналов в таком же образе, как в работе [129, р.6]. Такие структуры имеют большую удельную площадь поверхности по сравнению с кремниевыми наностержнями, полученными с использованием традиционной технологии MACE [130], и являются перспективными для разработки гибридных газовых сенсорных датчиков на их основе [131].

2.1.4 Нанесение основных слоев покрытия

Основные слои покрытия наносились на подложку методом спрей пиролиза. Метод реализуется путем распыления раствора, содержащего соли металлов, с использованием пневматического аэрографа, с последующим осаждением на предварительно разогретых подложках. В данной работе в качестве газа-носителя использовался воздух при давлении 1.4 бар, контролируемом манометром. Температура подложек поддерживалась в диапазоне $350\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$. После нанесения слоя для предотвращения термического удара образцы проходили процедуру медленного охлаждения до комнатной температуры. При этом растворитель испарялся до того, как капли аэрозоля достигали поверхности. Микросталлы осаждались на подложку и разлагались на ней. В результате этого синтезировались покрытия оксида цинка со сферической и гексагональной формами кристаллитов. Уменьшение температуры синтеза изменяет механизм роста покрытия на подложке, при формировании слоистых кристаллов.

Время синтеза одного слоя составляло 30 сек, время синтеза двадцати слоев порядка 40 мин. Далее полученные образцы подвергались отжигу в течении 15 минут. Отжиг между нанесением отдельных слоев составлял 15

секунд. В данных исследованиях было нанесено 20 и 25 слоев покрытия, так как цель состояла в изучении тонких, но объемно сформированных структур. На рисунке 17 приведена принципиальная схема установки для спрей-пиролиза растворов.

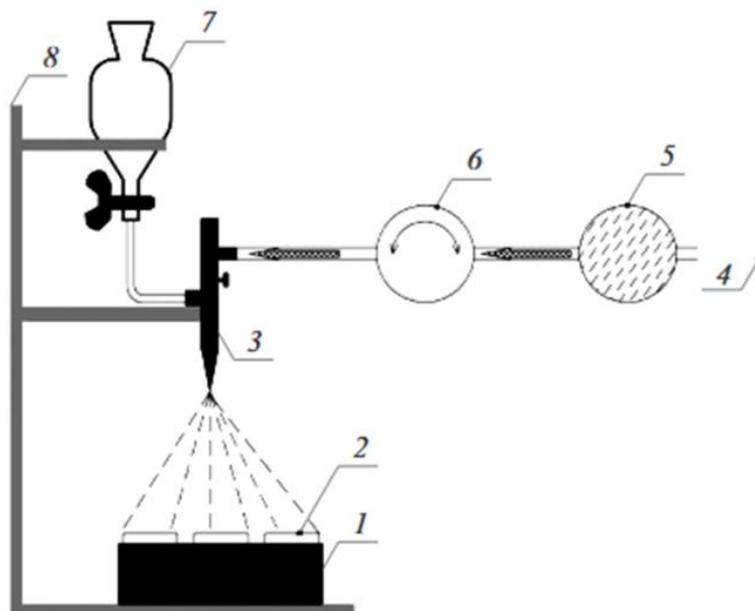


Рисунок 17 – Схема установки для спрей-пиролиза растворов [132]

На нагревательном элементе (1) расположены выбранные подложки (2), на которые с помощью пневматического аэрографа (3) происходит распыление раствора. Газ-носитель подается при помощи компрессора (4) через фильтр (5) и регулятор давления (6). Распыляемый раствор поступает из делительной воронки (7). Аэрограф и делительная воронка закреплены в штативе (8).

2.2 Роль процессов адсорбции при формировании покрытия

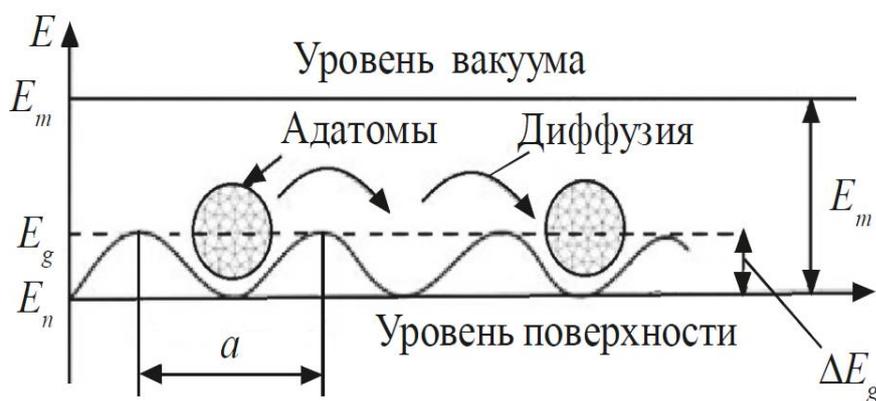
Адсорбция может происходить на любой поверхности раздела фаз, например, жидкость – газ или твердое тело – жидкость. Движущей силой процесса является наличие на поверхности (адсорбенте) некомпенсированных сил межатомного взаимодействия, за счет чего и притягиваются молекулы адсорбированного вещества – адсорбата. Происходит не только снижение поверхностной энергии, но и образование на поверхности различной по составу пленки. Термодинамическое состояние атомно-чистой поверхности способствует активному протеканию процесса адсорбции. Известно, что на далеких расстояниях между атомом и поверхностью действуют силы притяжения $E_{пр}$, которые сменяются отталкиванием $E_{от}$ на расстояниях, сравнимых с размерами атомов. Потенциальная энергия взаимодействия

падающего атома с атомами на поверхности в этом случае может быть записана в виде суммы:

$$E(r) = E_{\text{пр}}(r) + E_{\text{от}}(r) \quad (2.4)$$

Таким образом, любой атом может удерживаться вблизи поверхности на некотором равновесном расстоянии, соответствующем минимуму потенциальной энергии равнодействующей сил притяжения и отталкивания. Молекула, подлетающая к поверхности с кинетической энергией E_k , должна как минимум потерять эту энергию для того, чтобы удержаться на поверхности. Она теряет энергию (аккомодирует) за счет возбуждения решеточных фононов подложки (квантов колебательного движения атомов кристалла). После этого молекула приходит в состояние равновесия, осциллируя в потенциальной яме, глубина которой равна энергии связи, или, что, то же самое, энергии адсорбции. Кинетическая энергия, связанная с этими колебаниями, соответствует температуре подложки. Чтобы уйти с поверхности, молекула должна получить энергию, достаточную для того, чтобы преодолеть потенциальный барьер высотой E_m .

Таким образом, энергия десорбции равна энергии адсорбции. Расстояние r_0 , соответствующее минимуму потенциальной энергии E_m , является квазистабильным состоянием адсорбированного атома (адатома) на поверхности. В результате тепловых флуктуаций существует вероятность отрыва адатома от поверхности и его испарения. Естественно предположить, что десорбция возникает в моменты, соответствующие максимальному смещению адатомов из положения равновесия. При этом адатом мигрирует по поверхности из одной потенциальной ямы в другую (рисунок 18).



E_n – энергии атомов на поверхности; $\Delta E_g = E_g - E_n$ – энергия активации диффузии адатома на поверхности; E_m – энергия адсорбции; E_m – уровень энергии в вакууме; a – расстояние между атомами на поверхности

Рисунок 18 – Рельеф поверхности (сплошная линия) и возможные положения адатомов

2.3 Исследование поверхности получаемых покрытий

2.3.1 Сканирующая электронная микроскопия

Структуру поверхности полученных пленок изучали с помощью аналитического сканирующего (растрового) электронного микроскопа JSM-6490LA. СЭМ JSM-6490LA представляет собой высокопроизводительный сканирующий электронный микроскоп со встроенным энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDS), разработанным JEOL, который позволяет проводить бесшовные наблюдения и анализ EDS. Взлетный угол для JSM-6490LA составляет 35° , с аналитическим рабочим расстоянием 10 мм.

Микроскоп имеет высокое разрешение 3,0 нм. Режим низкого вакуума позволяет наблюдать образцы, которые нельзя рассматривать в высоком вакууме из-за чрезмерного содержания воды или из-за непроводящей поверхности. Стандартные автоматические функции включают Auto Focus / Auto Stigmator, Auto Gun (насыщенность, смещение и выравнивание), а также автоматический контраст и яркость. На рисунке 19 приведена принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа.



Рисунок 19 – Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа [133]

Размеры сканирования варьировались следующим образом - 25x25 мкм, 6x6 мкм, 1,5x1,5 мкм, 912x912 нм, 500x500 нм. Интервал рабочей температуры - от -100°C до 500°C , Глубина вакуума - до 10^{-6} мм.рт.ст. Так же изучались снимки оптической микроскопии, при увеличении в 125 раз (ПОЛАМ Р 312, ЛОМО).

2.3.2 Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовой микроскоп - это разновидность сканирующего зондового микроскопа, в котором топографическое изображение поверхности образца может быть получено на основе взаимодействия между наконечником и поверхностью образца. АСМ позволяет исследовать непроводящие образцы.

Типичный АСМ состоит из кантилевера с небольшим наконечником (зондом) на свободном конце, лазера, 4-квadrантного фотодиода и сканера. Характеристики поверхности могут быть исследованы с очень точным разрешением в диапазоне от 100 мкм до менее 1 мкм. На рисунке 20 приведена принципиальная схема атомно силового микроскопа.

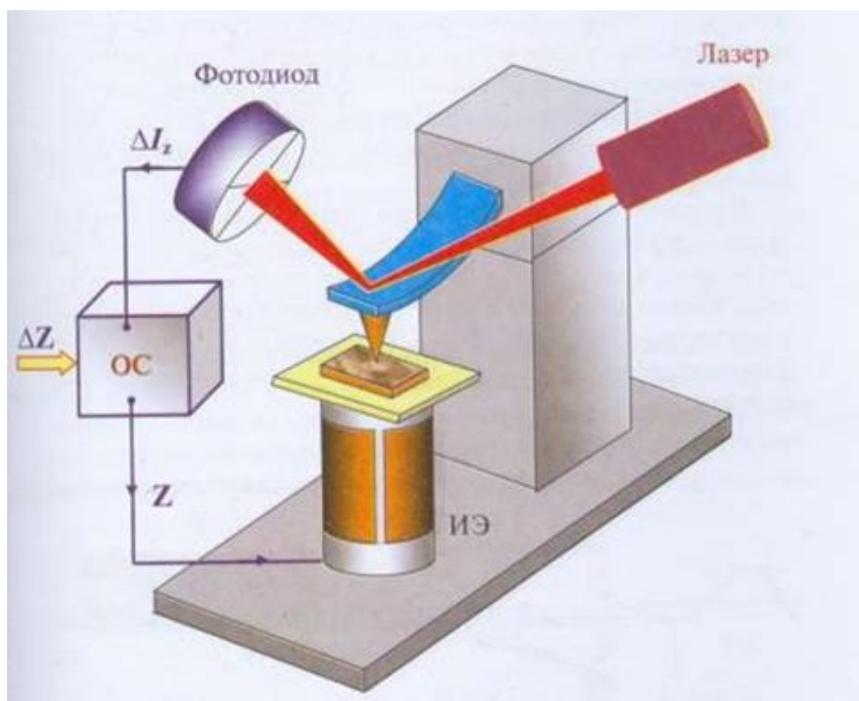


Рисунок 20 – Принципиальная схема атомно силового микроскопа [134]

Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. Основной принцип АСМ заключается в том, что наноразмерный наконечник прикреплен к небольшому кантилеверу, который образует пружину. Когда наконечник соприкасается с поверхностью, кантилевер изгибается, и изгиб обнаруживается с помощью лазерного диода и разделенного фотоприемника. Этот изгиб указывает на силу взаимодействия наконечника с образцом. В контактном режиме наконечник вдавливаются в поверхность, и электронная петля обратной связи контролирует силу взаимодействия наконечника с образцом, чтобы поддерживать отклонение постоянным на протяжении всего растрового сканирования.

2.3.3 Спектрометр электронного парамагнитного резонанса

Метод ЭПР даёт уникальную информацию о парамагнитных центрах. Выявление примесных ионов, изоморфно входящих в решётку от микровключений. Полная информация о данном ионе кристалле: валентность, координация, локальная симметрия, гибридизация электронов. Сколько и в какие структурные положения электронов входит, ориентирование осей кристаллического поля в месте расположения этого иона, полная характеристика кристаллического поля и детальные сведения о химической связи. Метод позволяет определить концентрацию парамагнитных центров в областях кристалла с разной структурой. Назначение: исследование объемных образцов методами ЭПР спектроскопии.

Спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре, спектрометр JES-FA (Jeol) в присутствии эталона $Mn^{(2+)}$ в MgO . Условия регистрации: Частота 9.445 GHz. В поле $F_c = 340$ mT. развертка 7.50 (mT). Частота и амплитуда модуляции $F_r = 100$ (kHz). $A = 0.6$ (mT).

При исследовании характера насыщения сигнала ЭПР, спектр записывался при одинаковых условиях и при изменении мощности СВЧ излучения в диапазоне от 0,4 до 7,6 mW. Данные исследования проводились для образцов с 20 слоями ($m = 4,1$ мг) и с 25 слоями ($m = 7,8$ мг) покрытия. Для выделения сигнала из шума в исходном спектре проводилось накопление 4 раза, для исследования насыщения сигнала накопление проводилось 6 раз. Во втором случае количество накоплений обусловлено сложностью идентификации постепенно растущего сигнала.

2.3.4 Метод насыщения сигнала ЭПР

Проблема при исследовании сигнала ЭПР состоит в том, что каждый радикал находится под воздействием локальных магнитных и электрических полей. Поэтому идентификация отдельных ПМЦ - сложная задача.

В целях разделения сигналов от различных ПМЦ использовано принципиальное отличие – разница во временах релаксации. Для этого изучают процессы насыщения парамагнитных центров, повышая мощность микроволнового излучения. Особенность метода насыщения сигнала ЭПР в том, что различия в структуре ПМ центра, его составе, и локализации (то есть в его окружении), влияют на релаксационные характеристики. Поэтому особенности насыщения являются критерием узнаваемости данного центра.

Релаксационные процессы в спиновых системах состоят в следующем. По причине неоднородности магнитного поля условию резонанса соответствует только часть спинов системы. Остальные же спины не будут поглощать энергию СВЧ. Внутри системы спины будут обмениваться энергией со скоростью $1/T_2$ (T_2 - время спин-спиновой релаксации) через обменное взаимодействие, при этом передача энергии другим спинам будет быстрее поглощения СВЧ излучения.

Особый интерес состоит в том, каким образом намагниченность частицы M приближается к равновесному значению после изменения магнитного поля. Данный процесс описывается кинетической кривой первого порядка.

$$dM_z/dt = -k(M_z - M_z^0) \quad (2.5)$$

Решение этого уравнения имеет следующий вид:

$$M_z = M_z^0(1 - e^{-t/T}) \quad (2.6)$$

Где T - время необходимое для увеличения от M_z^0 до значения M_z . То есть T это среднее время жизни данного спинового состояния [135].

Из уравнения видно, что изменение намагниченности частицы связано со временем ее жизни в данном спиновом состоянии. Таким образом, исследование времени релаксации парамагнитных центров при насыщении сигнала ЭПР дает информацию о свойствах их формирования. Анализ ширины линии ЭПР дает ценные сведения об зависящих от времени свойствах вещества, связанные с процессами релаксации активных частиц. На рисунке 21 приведена принципиальная схема ЭПР спектрометра.

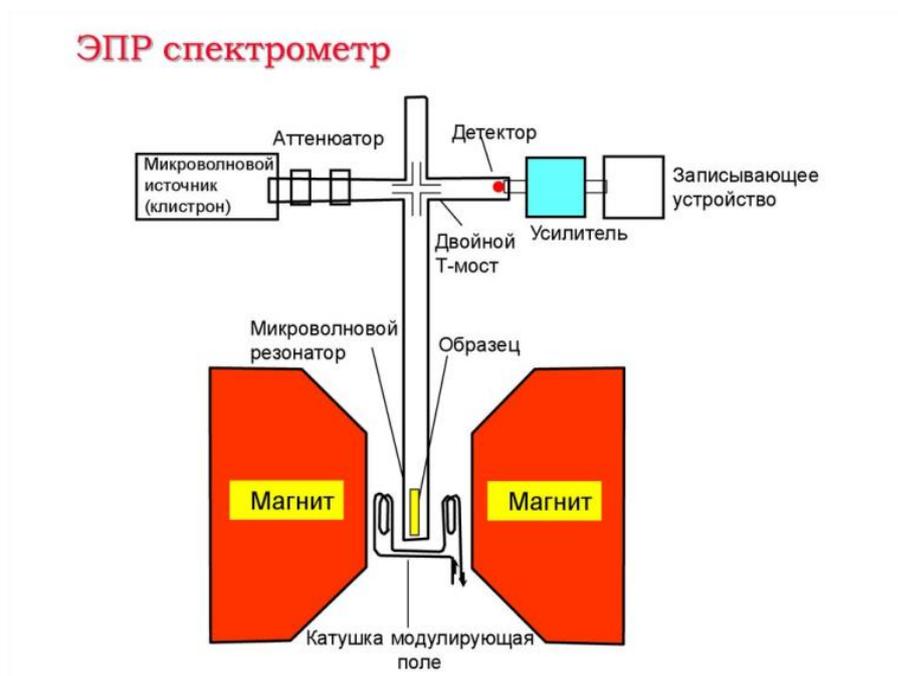


Рисунок 21 - Принципиальная схема ЭПР спектрометра [136]

2.3.5. Причины уширения линий ЭПР

Неоднородное уширение

В данном случае на неспаренный электрон действуют не одинаковые магнитные поля. Поэтому при сканировании внешнего магнитного поля

через «линию» в каждый момент резонирует лишь небольшая часть от общего числа спинов. Таким образом, наблюдаемая линия представляет собой суперпозицию большого числа индивидуальных компонент («спин-пакетов»), каждая из которых несколько сдвинута относительно других. Результирующая огибающая имеет примерно гауссову форму линии. Вот некоторые причины неоднородного уширения:

1. Неоднородное магнитное поле.
2. Анизотропные взаимодействия в беспорядочно ориентированных системах в твердой фазе. В этом случае распределение локальных магнитных полей, определяемое анизотропией g -фактора и СВЧ, приводит к неоднородности. При этом линии могут быть сильно асимметричными. Например, захваченный анионной вакансией электрон в $КС_1$. Число компонент сверхтонкой структуры от ближайших ядер столь велико, что расщепление не наблюдается, а видна только огибающая многих линий.

Однородное уширение. В случае неоднородного уширения ширина линии возникала из-за того, что не совпадали статические или усредненные магнитные поля на каждом магнитном диполе. При однородном уширении можно считать, что и статические, и усредненные по времени поля на каждом диполе одинаковы, однако мгновенные поля не совпадают. Это означает, что форма линии (т. е. зависимость вероятности перехода от магнитного поля) для каждого диполя одна и та же. При этом результирующая линия имеет обычно Лоренцеву форму. Ширина такой линии, как правило, гораздо больше, чем можно ожидать исходя из величины T_1 .

В данной работе предложен новый подход к исследованию методом ЭПР поверхностных наноструктур на этапе формирования зародышей новой фазы и дальнейшего развития процессов кристаллизации. Большое значение придается подбору комплекта условий регистрации парамагнитных центров, так как в области локализации электронных центров может наблюдаться два и более сигналов.

2.3.4 Кинетические эффекты в ЭПР

Широко распространено заблуждение, согласно которому наблюдаемый спектр ЭПР, например, спектр анион-радикала нафталина, совпадает с картиной, которая получилась бы от одного-единственного ион-радикала. Это неверно, поскольку, даже если бы можно было наблюдать спектр от одного ион-радикала, он состоял бы всего из одной линии. Например, линия, соответствующая максимальному значению поля, возникает, если все восемь протонов имеют спин α (т. е. $M_I=1/2$). Если наблюдать последовательно большое число радикалов, то по закону случая мы получили бы все линии спектра. Таким образом, наблюдаемый спектр ЭПР представляет собой статистическое среднее по ансамблю радикалов. То, что одна линия в спектре в четыре раза интенсивнее другой, означает, что четырехкратное количество радикалов резонирует в поле, соответствующем первой линии, а не второй. До сих пор мы молчаливо предполагали, что

радикалы полностью независимы и не взаимодействуют между собой. Это могло бы иметь место только в бесконечно разбавленных растворах. Настоящий раздел посвящен эффектам, возникающим вследствие взаимодействия — магнитного и химического — радикалов между собой и со средой. Основным результатом таких взаимодействий состоит в том, что линии в спектрах ЭПР имеют конечную ширину. Анализ ширины линий в спектрах может дать много ценных сведений о зависящих от времени явлениях. Однако, чтобы понять причины уширения линий, необходимо предварительно разобраться в процессах релаксации.

Время спин-решеточной релаксации

Магнитный момент электрона, рассматриваемого как изолированный магнитный диполь, должен быть направлен вдоль внешнего магнитного поля, согласно законам классической электродинамики. Однако, с учетом квантовых свойств электрона и принципов квантовой механики, в реальности магнитный момент электрона может принимать различные направления в магнитном поле. Если рассматривать ансамбль электронов в веществе, то в равновесии компоненты магнитных моментов электронов по направлению x и y могут усредняться по ансамблю, так что их векторная сумма в среднем равна нулю. Однако, компоненты магнитных моментов по направлению z могут не усредняться и создавать результирующий магнитный момент в направлении поля.

Представляет интерес, каким образом намагниченность M приближается к своему равновесному значению после внезапного изменения магнитного поля. Такая ситуация напоминает эксперимент, проводимый методом температурного скачка, когда температура первоначально равновесной химической системы внезапно повышается. В этом случае обычно оказывается, что переход к новому равновесию описывается кинетической кривой первого порядка. Аналогично можно описать и переход M к новому равновесному значению M^0 . Итак,

$$\frac{dM_z}{dt} = -k(M_z - M_z^0) \quad (2.7)$$

где M_z поставлено вместо M , так как M параллельно H . Решение этого и аналогичных ему уравнений впервые дано Блохом [137]. Решение уравнения (2.7) имеет вид:

$$M_z = M_z^0(1 - e^{-kt}) = M_z^0(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (2.8)$$

Здесь $k = 1/T_1$, где T_1 - время, необходимое для увеличения M_z до значения, отличающегося от M_z^0 на $(\frac{1}{e}) M_z^0$. Уравнение (2.8) применимо, если $M_z = 0$ при $t = 0$. Изменение M_z , при внезапном увеличении поля от нуля до

Н'. Уравнение (2.8) можно вывести следующим образом: как мы видели ранее, наложение магнитного поля на систему неспаренных электронов приводит к расщеплению каждого энергетического уровня на две компоненты, определяемые соотношением:

$$W = \pm 1/2 g\beta H \quad (2.9)$$

Здесь n_α и n_β , - заселенности верхнего и нижнего уровней соответственно, P_\downarrow и P_\uparrow - вероятности индуцированных решеткой переходов вверх и вниз. Эти переходы называются индуцированными решеткой, поскольку предполагается, что спиновая система каким-то образом связана с остальной частью образца или «решеткой». Спиновая система, находящаяся в равновесии с решеткой, должна иметь с ней одинаковую температуру, соответствующую в случае изолированных спинов распределению Больцмана.

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = e^{-\Delta W/kT} = e^{-g\beta H/kT} \quad (2.10)$$

Пусть в равновесии

$$N = n_\beta + n_\alpha \quad (2.11)$$

$$n = n_\beta - n_\alpha \quad (2.12)$$

$$n_0 = n_\beta - n_\alpha \quad (2.13)$$

Тогда,

$$n_\alpha = 1/2 (N - n) \quad (2.14)$$

И

$$n_\beta = 1/2 (N + n) \quad (2.15)$$

Поскольку спины предполагались изолированными, то ожидаемая скорость изменения n будет описываться кинетическим уравнением первого порядка

$$\frac{dn}{dt} = -2n_\beta P_\uparrow + 2n_\alpha P_\downarrow \quad (2.16)$$

Коэффициент 2 появляется из-за того, что при одном переходе вниз или вверх n меняется в 2 раза.

$$\frac{dn}{dt} = N^*(P_{\downarrow} - P_{\uparrow}) - n(P_{\downarrow} + P_{\uparrow}) = (P_{\downarrow} + P_{\uparrow})\left(N\frac{P_{\downarrow}-P_{\uparrow}}{P_{\downarrow}+P_{\uparrow}} - n\right) \quad (2.17)$$

В стационарном состоянии $\frac{dn}{dt} = 0$. Следовательно, из уравнения (2.17) получаем

$$n_0 = N\frac{P_{\downarrow}-P_{\uparrow}}{P_{\downarrow}+P_{\uparrow}} \quad (2.18)$$

Тогда уравнение (2.17) дает

$$\frac{dn}{dt} = (P_{\downarrow} + P_{\uparrow})(n_0 - n) \quad (2.19)$$

Величина $1/(P_{\downarrow} + P_{\uparrow})$ имеет размерность времени, и ее обозначают T_1 . Таким образом, среднее время жизни спина равно $2T_1$.

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{(n - n_0)}{T_1} \quad (2.20)$$

Поскольку M_z пропорционально n , уравнение (2.19) можно переписать в виде:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_z^0}{T_1} \quad (2.21)$$

Получается уравнение, совпадающее с уравнением (2.7).

На этой стадии рассмотрения целесообразно обсудить смысл T_1 . Поскольку M_z - сумма всех компонент μ_z в единице объема, M_z может изменяться, только если некоторые из магнитных диполей изменят свое спиновое состояние так, чтобы изменилось M_z . В отсутствие внешнего поля излучения это может произойти лишь путем обмена энергией с окружающей средой (решеткой). Такой обмен энергией осуществляется при индуцированных решеткой переходах между спиновыми уровнями системы; T_1 — это время, которое характеризует «спин-решеточное взаимодействие», поэтому его называют «временем спин-решеточной релаксации».

Из определения T_1 как величины, обратной сумме вероятностей переходов, ясно, что T_1 характеризует среднее время жизни данного спинового состояния. Рассмотрим принцип неопределенности Гейзенберга, записанный для энергии и времени:

$$\Delta W \Delta t \geq \frac{\hbar}{2\pi} \quad (2.22)$$

Если использовать T_1 как оценку Δt , то малым T_1 будет соответствовать большее ΔW , а следовательно, уровни энергии окажутся размазанными. По этой причине линии в спектре ЭПР уширяются. Если, например, $T_1 = 10^{-9}$ с, то $\Delta W = 10^{-18}$ эрг или $\Delta\nu = 10^8$ с⁻¹. Это соответствует ширине линии около 60 Гс. Для большинства ионов переходных металлов ширины линий определяются только малыми значениями T_1 .

2.3.7 Механизмы, участвующие в уширении линий

Диполь-дипольные взаимодействия между электронными спинами. Для твердых веществ этот механизм, по-видимому, является основной причиной уширения. Спин-спиновые взаимодействия обнаруживаются во всех образцах, кроме самых разбавленных. Магнитный момент электрона создает вокруг себя некоторое магнитное поле. Если другой неспаренный электрон находится на расстоянии r от первого, то напряженность этого поля в месте расположения второго электрона может принимать любые значения между $\pm 2\mu_e/r^3$ в зависимости от ориентации. Рассмотрим твердый раствор концентрации 0,1 мол. % парамагнитного вещества в матрице с постоянной решетки 0,2 нм. Среднее магнитное поле, созданное одним неспаренным электроном в месте расположения другого, будет равно $\sim \pm 2$ Гс. Следовательно, отклонение в положении электронных энергетических уровней приведет к ширине линии ~ 4 Гс. В жидких растворах низкой вязкости этот эффект обычно незначителен и маскируется обменными эффектами.

Взаимодействия между спинами электронов и ядер.

Эти взаимодействия по своей природе аналогичны рассмотренным выше спин-спиновым взаимодействиям электронов и отличаются от них лишь тем, что локальные магнитные поля в ближайшей окрестности радикала создаются магнитными ядрами (анизотропные взаимодействия с магнитным ядром внутри радикала в жидкостях низкой вязкости усредняются до нуля). Как правило, магнитные ядра принадлежат матрице. Пусть среднее расстояние до протонов матрицы равно 0,3 нм. При таком расстоянии магнитное поле, действующее на неспаренный электрон, будет изменяться в пределах приблизительно ± 1 Гс. Если радикал вращается медленно (как, например, в вязкой жидкости), то анизотропия g-фактора и СТВ также даст вклад в T_2 .

2.3.8 Определение площади удельной поверхности

Прибор Сорбтометр-М предназначен для определения величины общей удельной поверхности мезо- и макропористых веществ и материалов методом тепловой десорбции газа-адсорбата (аргона или азота) методом БЭТ. Использовался в исследованиях пористости материала анода

твердооксидного топливного элемента. На рисунке 22 приведена схема измерения площади поверхности с помощью БЭТ.

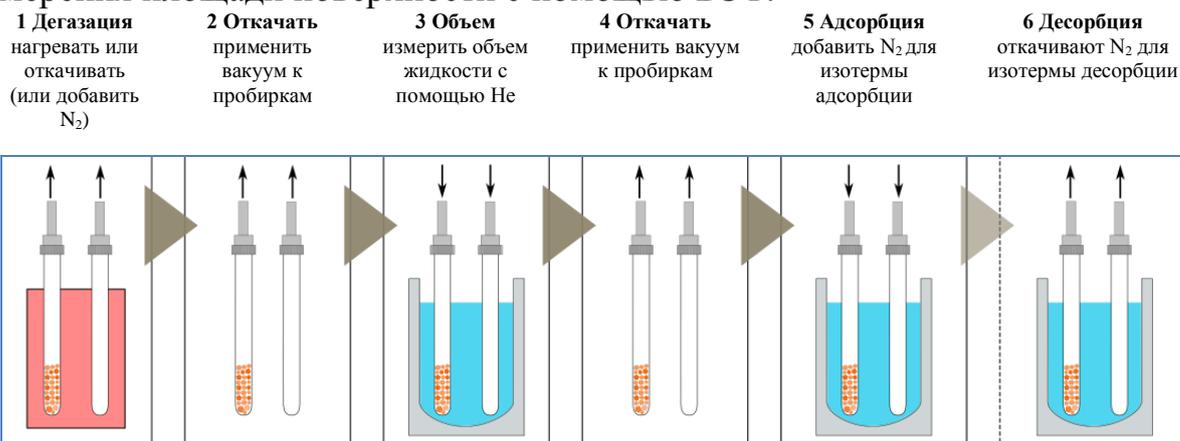


Рисунок 22 – Измерение площади поверхности с помощью БЭТ [137]

Адсорбционные методы являются одними из традиционных и информативных при изучении дисперсных материалов и для их характеристики. Среди них к классическим относится метод БЭТ измерения удельной поверхности по физической адсорбции газа.

$$S = (1 - x) \left(1 + \frac{1-x}{cx} \right) \cdot a_m N_A \cdot \frac{n}{m} \quad (2.23)$$

Имеются две разновидности метода БЭТ:

- а) многоточечный метод,
- б) одноточечный метод.

В многоточечном методе константа c , необходимая для дальнейшего расчета удельной поверхности, определяется экспериментально. Для этого производится съемка изотермы адсорбции с измерением трёх–пяти точек при варьировании давления газа p (и, соответственно, величины относительного давления $x = p/p_0$). Используется линеаризованное уравнение БЭТ:

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{cn_m} + \frac{c-1}{cn_m} \cdot x \quad (2.24)$$

В одноточечном методе пользуются известным значением константы c , взятым по литературным данным.

В обоих случаях, как для многоточечного, так и для одноточечного методов, значения размера посадочной площадки a_m берут из справочных данных. Таким образом, для определения удельной поверхности методом БЭТ используется уравнение (2.23). При этом в одноточечном методе делается допущение, что оба параметра c и a_m , т.е. теплота адсорбции и размер посадочной площадки не зависят от свойств сорбента, т.е. твердого тела, на котором происходит адсорбция. В реальности значения c и a_m могут несколько изменяться в зависимости от природы адсорбента, степени

неоднородности его поверхности и т.п. Однако в первом приближении можно использовать усредненные для всех сорбентов значения c и a_m – приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Значения константы c уравнения БЭТ и посадочной площадки a_m для различных адсорбентов

Вещество	Температура Т, К	c	a_m , нм ²	Рекомендуемое значение	
				c	a_m , нм ²
N ₂	77	50...300	0,13...0,20	100	0,162
Ar	77	40...60		50	0,176
Kr			0,17...0,23		0,202

Методика проведения анализа площади удельной поверхности образцов:

Первоначально образцы прошли процесс взвешивания. Далее колба с образцами нагревалась до 150°C в атмосфере аргона (газ адсорбтив) в течение 20 минут. Последующим шагом осуществлялся программируемый анализ удельной поверхности образцов путем адсорбции и десорбции газов с повторениями в 1 цикл.

Принцип действия анализатора базируется на динамическом (термодесорбционном) методе, который заключается в измерении объема адсорбированного аргона, находящего в условиях сорбционного равновесия и в контакте с дисперсным пористым материалом. Результаты измерений объема адсорбированного газа используются для расчета удельной поверхности на основе уравнения Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

2.3.9 Раман-спектроскопия (Универсальная автоматизированная система AFM-Raman, SNOM и TERS)

Для выявления особенностей фазового строения модифицированных образцов применялась Раман-спектроскопия. Рамановская спектроскопия комбинационного рассеяния представляет собой молекулярную спектроскопию для наблюдения за неэластично рассеянным светом и позволяет идентифицировать вибрационные состояния (фононы) молекул. На рисунке 23 приведена принципиальная схема Раман-спектроскопии.

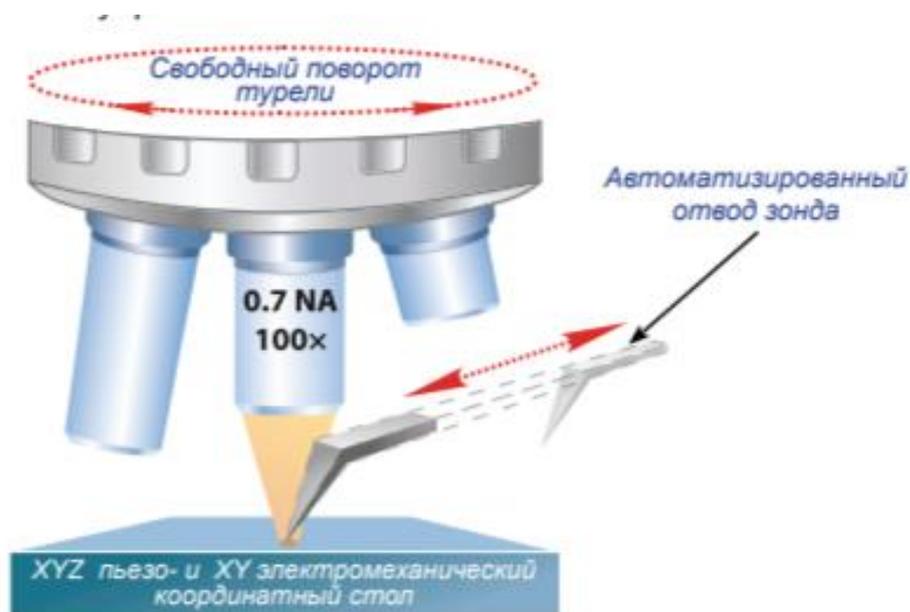


Рисунок 23 – Принципиальная схема Раман-спектроскопии [137, p.22]

Исследования были проведены на приборе ННЛОТ КазНУ им. аль-Фараби. Анализ образцов был проведен с помощью комбинированной системы: Атомно-силовой микроскоп + Рамановский спектрометр Solver Spectrum (NT- MDT, Россия). Для возбуждения спектра был использован твердотельный лазер с длиной волны 473 нм, с максимальной мощностью 35 мВт, диаметр лазерного пятна на образце примерно 2 мкм, объектив 100x. Сигнал детектировался в геометрии обратного рассеяния с помощью CCD детектора, охлаждаемого до температуры -65 градусов Цельсия. Спектральное разрешение решетки 600/600 составляет 4 см^{-1} . Время накопления сигнала 30 секунд. Образцы измерялись полуконтактным методом сканирования, зонд NSG10.

2.4 Рентгенофлуоресцентный анализ

Использовался рентгенофлуоресцентный спектрометр ФОКУС-2М для проведения анализа. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) заключается в облучении образца рентгеновским излучением и последующем анализе спектра, возбужденного веществами образца, для определения его состава. В результате облучения, атом поглощает энергию, которая приводит к переходу его электронов на более высокие энергетические уровни, что приводит к возбуждению атома. Атом находится в возбужденном состоянии лишь недолгое время, обычно не более одной микросекунды, после чего возвращается в основное состояние. В процессе возвращения в основное состояние, электроны с внешних оболочек могут заполнять вакансии на более низких уровнях энергии, при этом избыточная энергия высвобождается в виде фотона. Альтернативно, эта энергия может передаваться электрону из внешних оболочек, что называется процессом Оже-рекомбинации. При испускании фотона в результате перехода атома из возбужденного состояния

в основное состояние, энергия фотона соответствует разнице энергии между этими состояниями. Например, при облучении рентгеновскими лучами, атомы железа могут испускать фотоны с энергией 6,4 кэВ, которые называются линиями К-рентгена. Далее, на основе энергии и количества испускаемых квантов, можно сделать выводы о химическом составе и структуре вещества. На рисунке 24 представлена принципиальная схема Рентгенофлуоресцентного анализа.

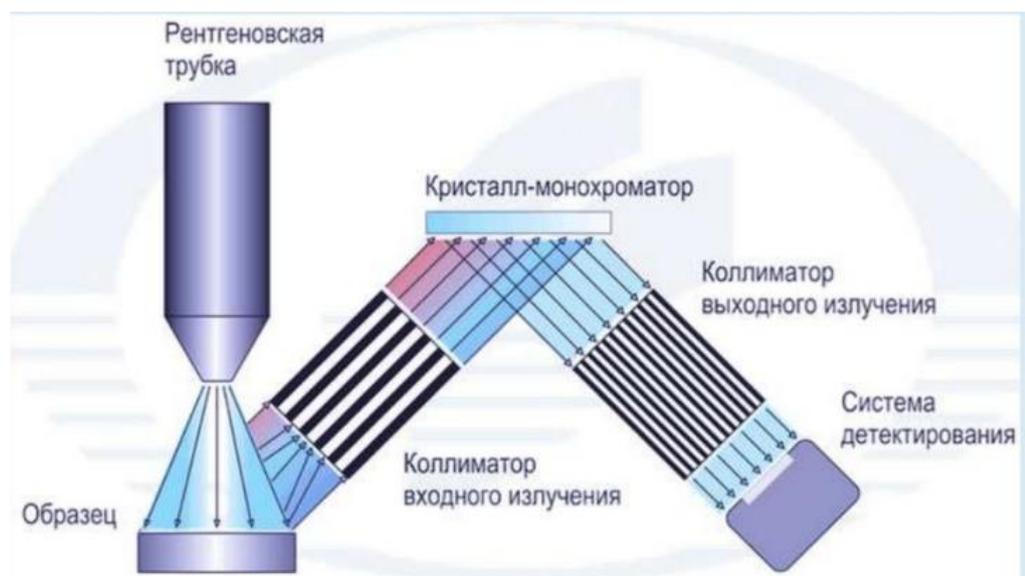


Рисунок 24 – Принципиальная схема Рентгенофлуоресцентного анализа [138]

Измерение фотолюминесценции проводилось с использованием спектрофотометра Agilent Cary Eclipse в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм. Ширина спектральной щели прибора изменяется в диапазоне от 0.5 до 2.4 нм. Оптическая схема спектрофотометра включает монохроматор с вогнутой голографической дифракционной решеткой, которая имеет плотность 1023 штр/мм. Для измерений в видимой области спектра используется вольфрамогалогенная лампа, а для измерений в ультрафиолетовой области – дейтериевая лампа. Для выполнения измерений использовалась ксеноновая лампа высокого давления в качестве источника света. Спектральный диапазон составлял 250-1000 нм, время единичного измерения равнялось 5 мс/точка. Полный спектр измерений занимал от 8 до 20 секунд. Диаметр светового пучка был равен 3 мм, а диапазон углов падения света варьировался от 45 до 90 градусов. Воспроизводимость измерений составляет $d\psi=0.02^\circ$ и $d\Delta=0.05^\circ$.

2.4.1 Рентгеновский дифрактометр «Буревестник» ДРОН-6

Предназначен для исследования структуры, текстуры и фазового состава, моно- и поликристаллических образцов. Дифрактометр оснащен высокотемпературной и низкотемпературной вакуумными камерами для изучения фазовых переходов. Режимы работы автоматизирован Q-2Q, Q-Q, а

также с фиксированной координатой. Диапазон углов гониометра: $0^\circ - 360^\circ$, Диапазон углов для детектора: $10^\circ - 230^\circ$; Размер подложки: 10 мм

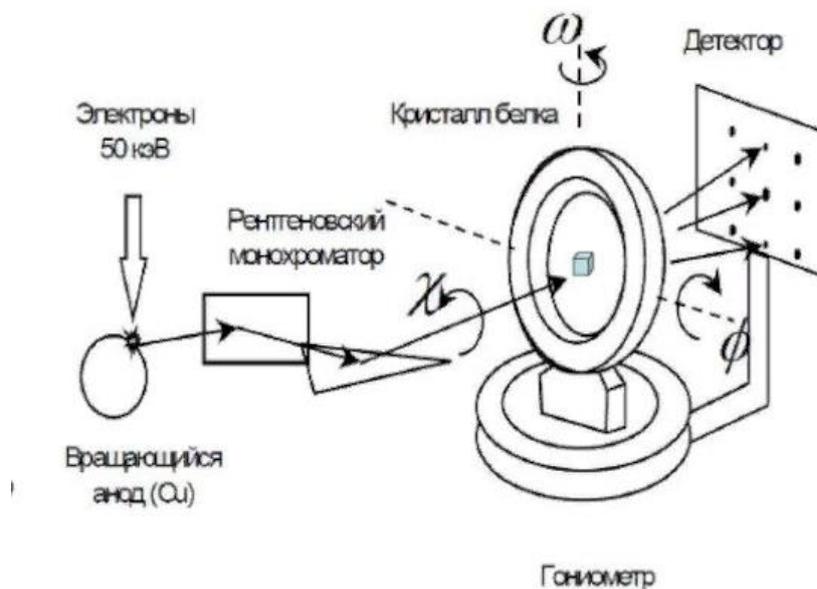


Рисунок 25 – Принципиальная схема рентгеновского дифрактометра

2.5 Выводы по разделу 2

Во втором разделе настоящей диссертационной работы описаны материалы подложки, их подготовка к осаждению покрытий. Для достижения поставленных задач в диссертационной работе произведен выбор методов исследований и анализа.

Выбор метода синтеза образцов с развитой поверхностью электрохимического анодного травления связано с эффективностью и простотой реализации. Иерархия поверхности ступенчатая поверхность была достигнута путем последовательного изменения плотности тока анодирования от 80 mA/cm^2 - 30 mA/cm^2 . Для повышения светоизлучающих свойств структур и повышения механической прочности на поверхность пористого кремния был нанесен зародышевый слой оксида цинка методом золь-гель и спрей-пиролиза. Применение данных методов обусловлено эффективностью влияния на процесс формирования наноструктур а также простотой применения, так как здесь не используется вакуум и вакуумные технологии. Также применение метода спрей пиролиза очень эффективно, исходя из того что процесс синтеза образцов очень быстрый. Применение метода люминесценции обусловлено тем, что данные структуры при модернизации и изменении меняют свои светоизлучательные характеристики. Методом ЭПР были детально изучены свойства светоизлучающих частиц, были подобраны специальные параметры съемки ЭПР, изменения амплитуды модуляции, константы времени коэффициенты усиления и также мощности СВЧ. Для детального изучения кинетики

изменения характеристик ЭПР был применен метод насыщения сигнала ЭПР в различных диапазонах СВЧ. Был применен специально разработанный циклический метод насыщения сигнала ЭПР который позволил эффективно выделить слабый растущий сигнал и определить составляющие ПМЦ в структуре образца. Примененные методы дали комплексную информацию о характеристиках получаемых покрытий.

3 Исследование формирования слоев оксида цинка на поверхности пористого кремния с дырочной проводимостью

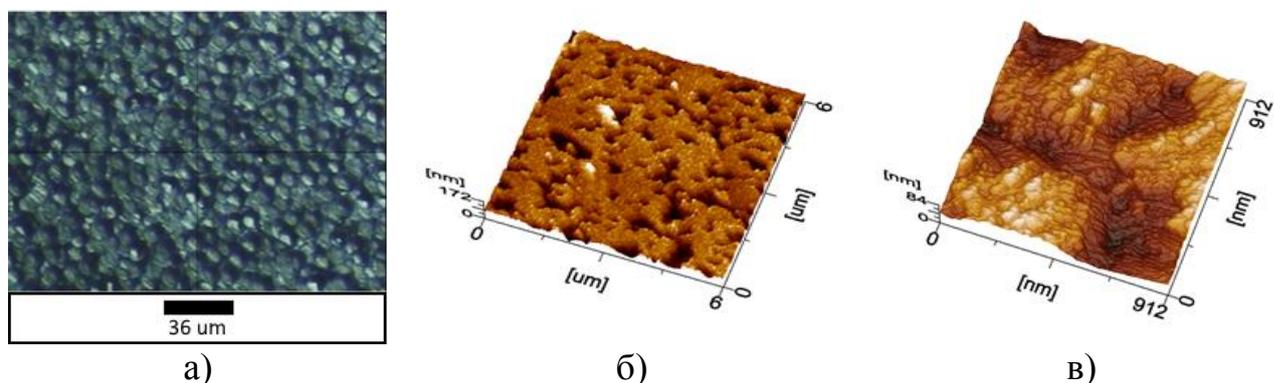
3.1 Исследование морфологии поверхности

Слои por-Si были получены методом электрохимического анодного травления p-Si (100) с удельным сопротивлением 12 Ом/см^2 , легирующая примесь- В (бор). В качестве электролита использовался водно-спиртовой раствор фтороводорода. Электрохимическое анодное травление проводилось в однокамерной электрохимической ячейке. Также, на поверхности макропористого кремния может формироваться гетерофазный микро-мезопористый скин-слой сложного состава.

Образование поверхностного слоя в таких структурах связано с удалением и повторным осаждением продуктов реакции при электрохимическом анодировании в процессе формирования пористого кремния с учетом перераспределения напряженности электрического поля по поверхности растущего пористого слоя.

Структура поверхности образцов без нанесения покрытия и с покрытием 20, 25 слоев изучались методом оптической и сканирующей зондовой микроскопии. Выбор минимального масштаба 500 на 500 нм обусловлен возможностью идентификации объектов различного уровня от трехмерных до нульмерных. Частицы ZnO с низким поверхностным натяжением способны проникать в пористый кремний с точными концентрациями Zn_2^+ .

Поверхность образца без нанесения пленки, при увеличении в оптическом микроскопе, имеет макропористую структуру (рисунок 26 а). Морфология поверхности однородная. На снимке в масштабе 25 на 25 мкм, заметны более мелкие регулярные образования. Это подтверждается при выборе масштаба 6 на 6 мкм (рисунок 26 б). Были идентифицированы мезоразмерные поры, структура которых визуализирована на снимке 912 на 912 нм (рисунок 26 в).



а – оптическая микроскопия, б – 6 x 6 мкм, в – 912 x 912 нм

Рисунок 26 – Снимки образца без нанесения покрытия

Участок структуры размером 912 x 912 нм пористого кремния отдельно сканировался с разрешением 512 на 512 точек. Здесь наблюдаются структуры, ориентированные под углом к осям воображаемой горизонтальной плоскости не имеющие четко выраженных границ, что свидетельствует о наличии как аморфной, так и кристаллической фазы. Продольные размеры указанных структур находятся в диапазоне от до 80 до 115 нм, поперечные размеры 37-64 нм.

На рисунке 27 показано изображение участка рельефа поверхности пористого кремния (Por-Si) со средней шероховатостью 14,9 нм. Видно, что рельеф поверхности Por-Si, характеризуется наличием единичных бугорков и многочисленных впадин глубиной 60 ± 10 нм. Как видно на рисунке поры не имеют преимущественной ориентации. Границы участков травления разнообразные. Площадь, занятая порами, составляет около 70 % от общей площади поверхности образца. (рисунок 27).

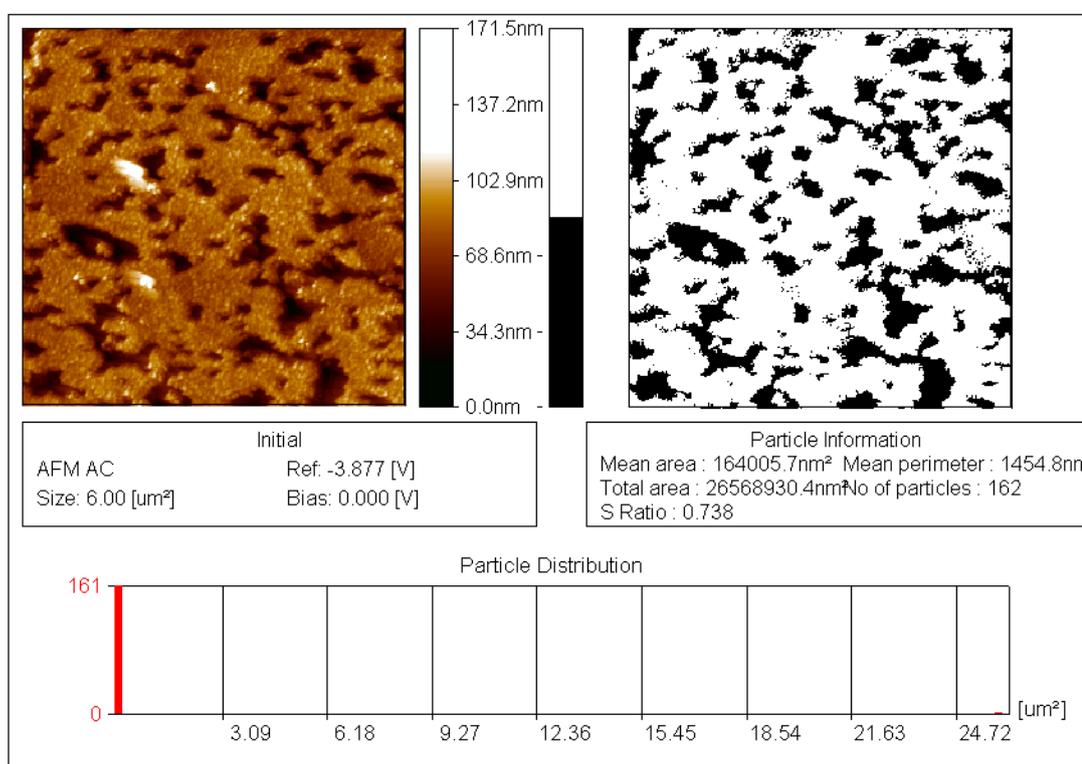
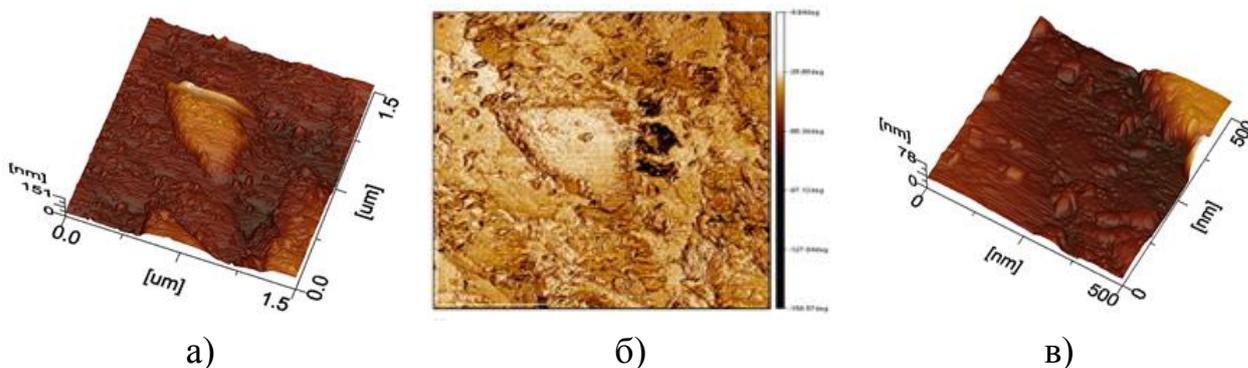


Рисунок 27 – Детализированная информация АСМ снимков образца без покрытия: соотношение площади, занимаемой порами к общей площади поверхности образца

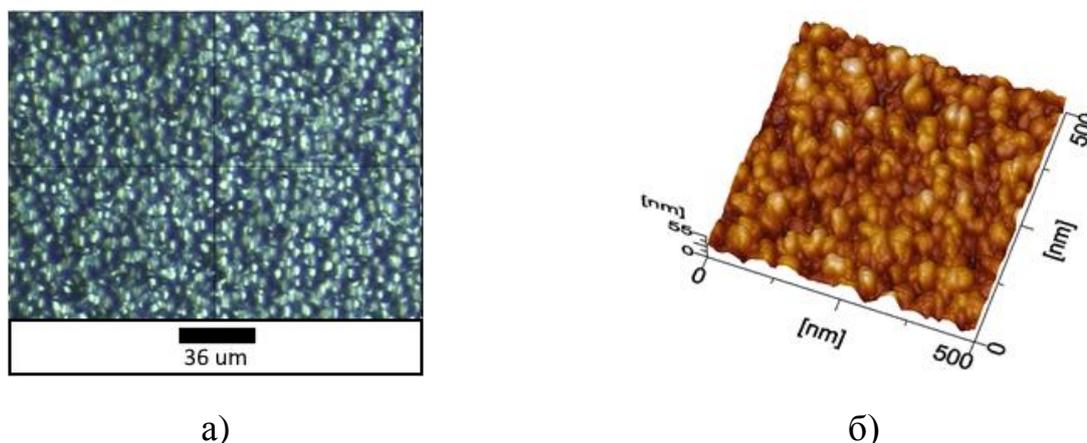
При нанесении 20 слоев покрытия оптическая микроскопия показывает уменьшение размеров макропор. На снимке 25 на 25 мкм так же заметны регулярные образования. При увеличении масштаба до 1,5 на 1,5 мкм обнаружено, что образования в основном имеют одинаковую пространственную ориентацию. Увеличение 500 на 500 нм позволило идентифицировать кластеры ZnO (рисунок 28).



а – 1,5 x 1,5 мкм, б – фазовый режим, в – 500x500 нм

Рисунок 28 – АСМ снимки образца с 20 слоями покрытия

Образования мезоразмерных пор и кластеров были идентифицированы на поверхности образцов, после нанесения 25 слоев покрытия, при увеличении 500 x 500 нм (рисунок 29). Их границы имеют структуру постепенного перехода от формирований одного типа к другому. Характерной особенностью при этом является наличие оборванных связей с нескомпенсированным зарядом.



а – оптическая микроскопия, б – 500x500 нм

Рисунок 29 – Снимки образца с 25 слоями покрытия

Различия в характере текстуры пористого кремния, наличие нескольких уровней пористости влияют на механизм роста, морфологию, фазообразование и другие свойства синтезируемой в порах фазы.

Возможные механизмы роста пленки оксида цинка схематически визуализированы на рисунке 30.

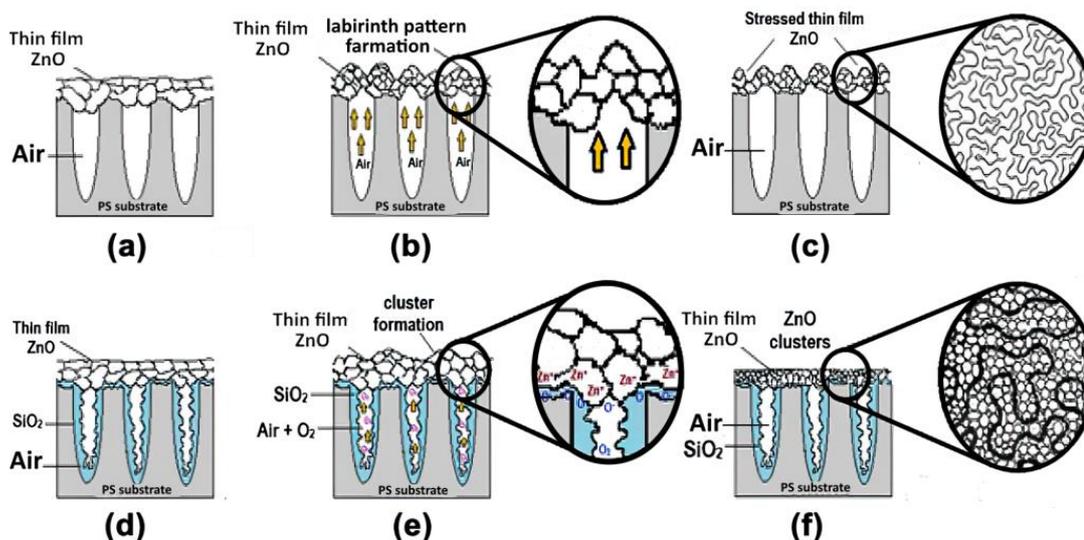


Рисунок 30 – Механизмы роста пленки оксида цинка на поверхности пористого кремния [139]

В процессе нанесения пленки на нагретую подложку (400°C), воздух присутствующий в порах воздуха расширяется и на поверхности образца образуются гребни и впадины (рисунок b). Этим объясняется формирование кластеров при нанесении 20 слоев покрытия. Увеличение количества слоев до 25 приводит к укрупнению кластеров и формированию между ними впадин. Сами же кластеры являются точками роста покрытия. Исходя из того, что нанесение покрытия происходило на открытом воздухе и на горячей подложку, в структуре образца присутствует тонкий оксид кремния.

Таким образом, сформирована композитная система, включающая кремний, оксид кремния и ZnO. Морфология поверхности кремниевого образца изменяется различным образом в процессе электрохимического травления и после нанесения пленки. Измерение площади удельной поверхности, методом физической адсорбции газов позволяет определить эти преобразования.

3.2 Зависимость площади удельной поверхности образцов от количества нанесенных слоев покрытия

Для исходного образца (por-Si) площадь удельной поверхности составляет порядка $0,87 \text{ м}^2/\text{г}$, а для образца с 20 слоями покрытия $0,54 \text{ м}^2/\text{г}$. Данный параметр практически не различается для образцов с 20 и 25 слоями покрытия ZnO. В результате исследований выявлено, что при нанесении пленки площадь удельной поверхности уменьшается, что связано с тем, что пленка закрывает поры.

Для проведения элементного анализа полученных тонкопленочных структур был применен метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии. На

рисунке 31 приведен элементный анализ образца с 25 слоями ZnO методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

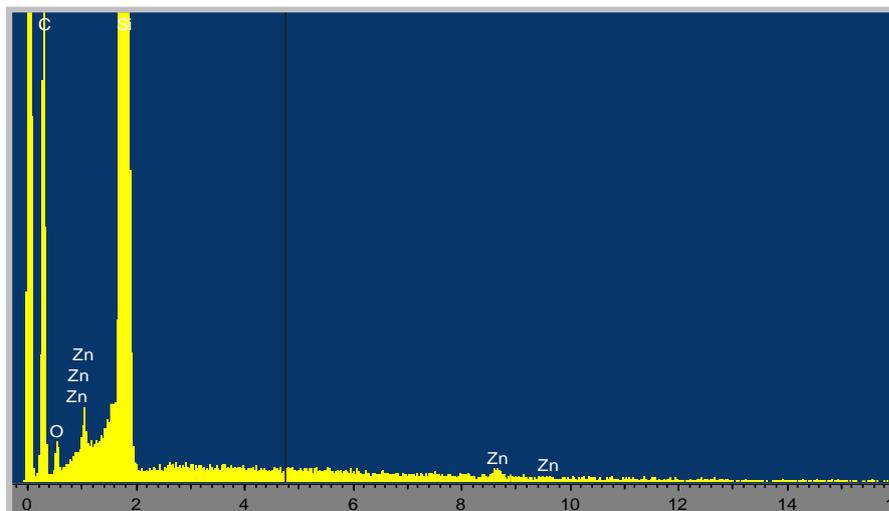


Рисунок 31 - Элементный анализ образца с 25 слоями ZnO методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии

Таблица 4 – Фазовый состав покрытия ZnO

Спектр	O	Si	Zn	Итог
Спектр 1	4,21	94,85	0,94	100,00
Спектр 2	4,18	95,08	0,74	100,00
Спектр 3	4,65	94,56	0,79	100,00
Среднее	4,35	94,83	0,82	100,00
Станд. отклонение	0,26	0,26	0,10	
Макс.	4,65	95,08	0,94	
Мин.	4,18	94,56	0,74	

Результаты анализа для образца с 25 слоями ZnO, подтвердили наличие элементов Zn, Si, O. Концентрация кислорода выше чем для цинка, что связано с формированием двух видов оксидов, ZnO и SiO₂.

3.3 ЭПР исследования

Чем более развитая поверхность образца, тем больше на ней химически активных частиц с оборванными связями - парамагнитных центров. Их идентификация методом ЭПР дает полное описание характеристик. На рисунке 32 приведены ЭПР спектры исходного образца и с покрытием ZnO.

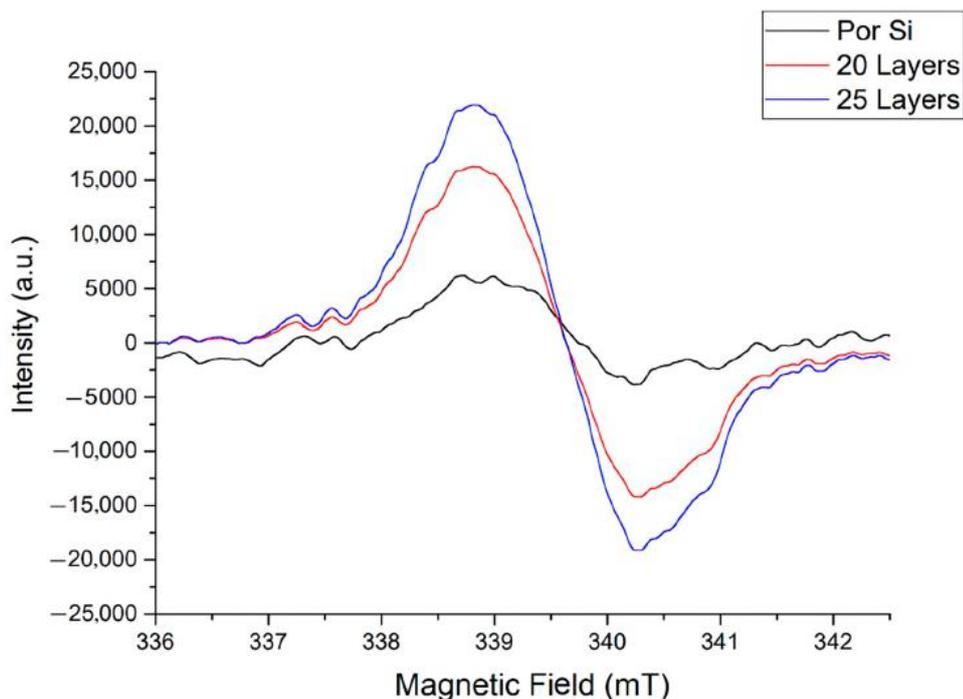


Рисунок 32 – ЭПР спектры исходного образца и с покрытием ZnO.

Исследуемые структуры дали интенсивные сигналы, что соответствует значительной концентрации парамагнитных центров. В спектре чистого пористого кремния в интервале между 3-й и 4-й линиями сопровождающего эталона зарегистрирован слабый сигнал, с признаками осевой симметрии, шириной 1,6 мТл с g -фактором 1,98 (рисунок 32). Происхождение его, связано с оборванными связями типа Si – O – O. Концентрация ПМЦ порядка 10^{16} объяснима для неупорядоченных структур.

После нанесения покрытия, сигнал полученный от образцов с 25 слоями, является анизотропным (есть отличие в площади графика под кривой в верхней и нижней части) и имеет форму синглета. Ширина сигнала 1,37 G, g -фактор $\sim 1,987$, что соответствует вакансии кислорода - V_o . Увеличение толщины покрытия приводит к росту сигнала и большей локализации ПМЦ. Это предположительно связано с ростом кластеров ZnO, то есть появлением более упорядоченных структур локализации ПМЦ.

Действительно, показано, что методом электрохимического анодного травления на поверхности кремния образованы мезо- и макропоры. Нанесение 20 и 25 слоев покрытия на основе оксида цинка формирует кластеры ZnO как прототипы кристаллических включений.

Дезориентация кристаллических зерен связана с формированием дефектов на их границах. Идентификация таких структур возможна при использовании режима насыщения сигнала ЭПР, который позволяет определить даже слабую анизотропию кристаллической решетки.

3.3.1 Влияние насыщения сигнала ЭПР на его форму

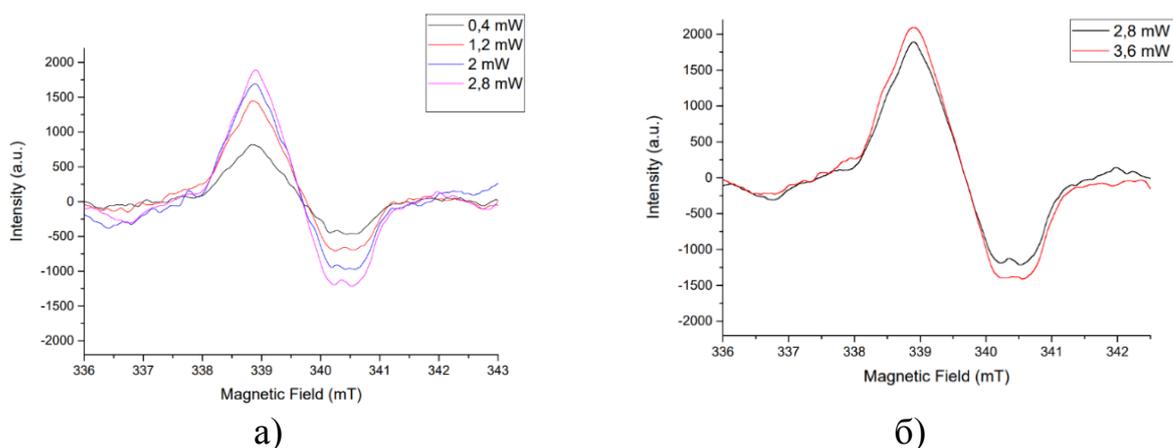
Изучено изменение сигналов с ростом мощности СВЧ излучения в диапазоне от 0,4 до 7,6 мВт, для чего выбран нестандартный алгоритм, в несколько циклов, величина мощности менялась с равным шагом 0,8 мВт в разных интервалах до 7,6 мВт.

Полученные при этом сигналы ЭПР приведены на рисунке 33, где наглядно показано изменение формы сигнала при увеличении мощности СВЧ (для образца с 25 слоями покрытия).

При низких значениях мощности СВЧ форма сигнала с признаками анизотропии проявляется и сохраняется с ее ростом до 2,8 мВт, что в целом отражает равномерное распределение одинаковых ПМЦ в образце. При дальнейшем увеличении мощности излучения признаки асимметрии сигнала становятся более явными. Эффект обусловлен анизотропией ПМЦ, то есть присутствием нескольких видов центров как источников сигналов ЭПР. Он проявляется в более сложной форме сигнала в отрицательной части спектра с увеличением мощности (рисунок 33 а, б, в).

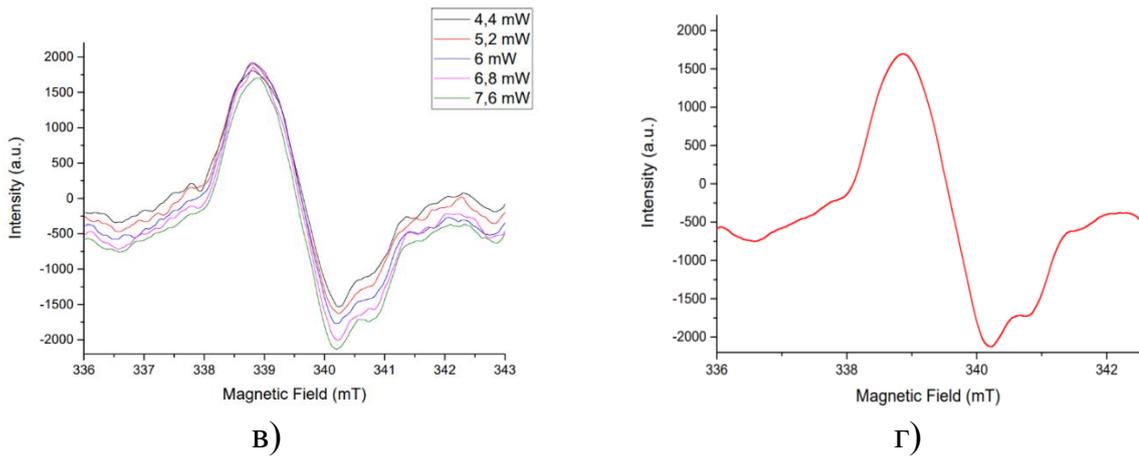
Трансформация сигнала ПМЦ происходит по механизму однородного насыщения, при этом можно заключить, что центры локализируются равномерно в структуре, а сама структура центров определяется осевой асимметрией.

При увеличении мощности поля до 3,6 мТл (рисунок 33 б) компонента в нижней части спектра продолжает уширяться (изменение магнитного поля от 2,8 до 3,6 мТл). Так же становится более выражена боковая компонента в сложном сигнале.



а) изменение мощности магнитного поля от 0,4 до 2,8 мВт,
б) изменение мощности магнитного поля от 2,8 до 3,6 мВт

Рисунок 33 – Спектры насыщения сигнала ЭПР для образца с 25 слоями покрытия ZnO, лист 1



в) изменение мощности магнитного поля от 4,4 до 7,6 mW, г) усредненный спектр ЭПР при насыщении сигнала

Рисунок 33, лист 2

На рисунке 33 в четко видна асимметрия нижней и верхней части спектра (различие ветвей производной). В нижней части с увеличением мощности магнитного поля четко проявляется сложный (анизотропный) сигнал, связанный с наличием частиц O_2^- . На рисунке 33 г приведен симулированный спектр, содержащий сигналы от нескольких парамагнитных центров. Линии, не отражающие полезный сигнал, были усреднены.

Процесс насыщения в ЭПР спектроскопии представляют в координатах «сигнал ПМЦ /квадратный корень из мощности СВЧ», основываясь на зависимости мощности от тока. На рисунке 34 изображена зависимость для образцов с 20 и 25 слоями покрытия.

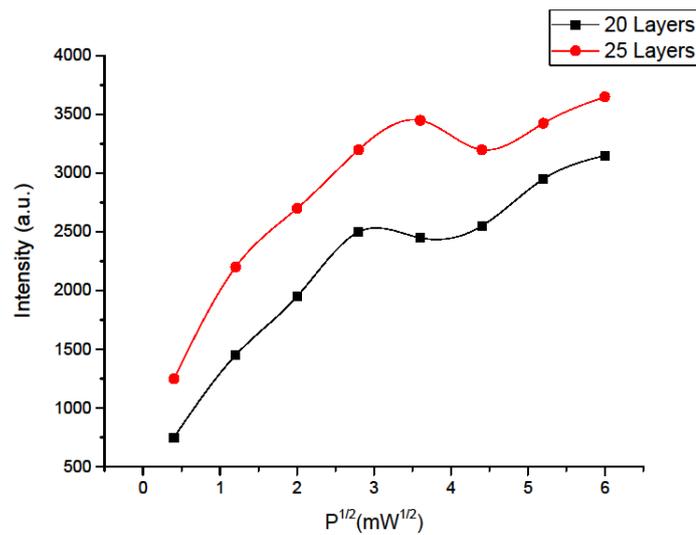
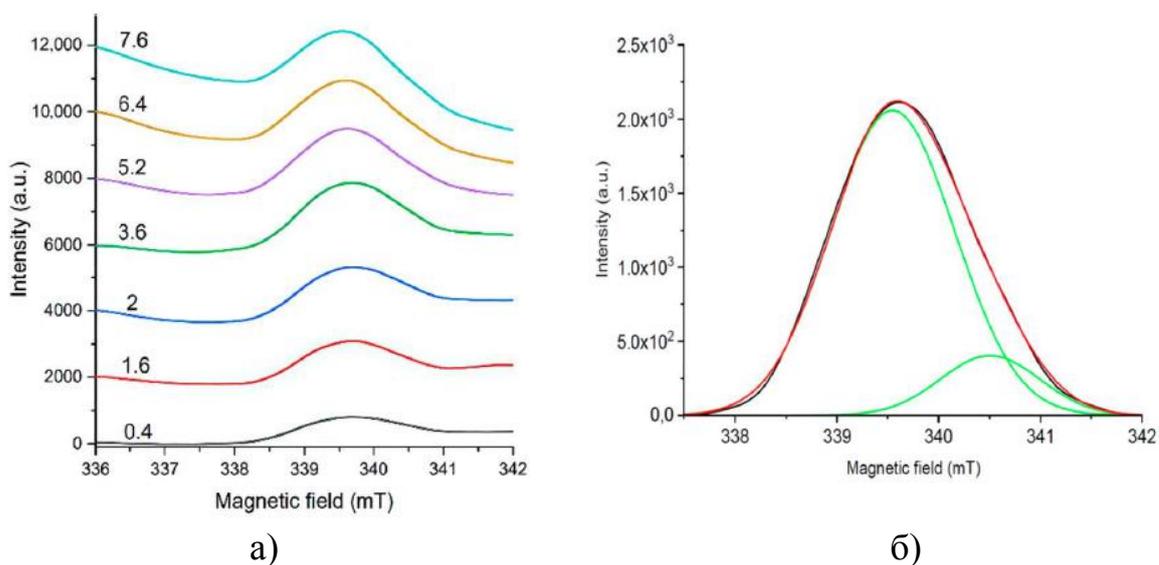


Рисунок 34 – Зависимость интенсивности ЭПР сигнала от $P^{1/2}$

В диапазоне низких уровней мощности изменение сигнала образцов с 20 слоями ZnO близко к линейному, но затем с повышением мощности снижается рост сигнала и наблюдается перегиб, обусловленный насыщением переходов спинов из спинового резервуара системы на верхний уровень. Однако при дальнейшем повышении мощности СВЧ снижение сигнала не наблюдается и сменяется опять ростом, так как далее включается реакция другого «спин-пакета», требующая поглощения большей энергии для переворота спинов. Таким образом доказано присутствие еще одного типа парамагнитных центров.

Для образцов с 25 слоями ZnO интенсивность сигнала выше, с ростом мощности СВЧ форма линии не меняется, растет амплитуда. Затем прослеживается более медленный подъем (1,2-3,6 мВт) и спад, после чего заметен вклад другого вида центров так как происходит рост сигнала. Таким образом, данный анализ позволил определить анизотропию сигнала ЭПР и наличие нескольких видов парамагнитных центров в составе исследуемых образцов. Для образца с 25 слоями пик насыщения смещен и перегиб наблюдается при большей энергии поля, следовательно, концентрация ПМЦ выше и их локализация более упорядочена. Исходя из этого, ПМЦ больше обмениваются энергией в виде тепловых ударов, теряя энергию. Время релаксации данного типа ПМЦ меньше для образца с 25 слоями, так как он быстро отдает энергию в виде колебаний и переходит из возбужденного состояния в основное. На рисунке 35 приведены интегрированные спектры насыщения сигнала ЭПР для образца с 25 слоями покрытия ZnO.



а) изменение мощности магнитного поля от 4,4 до 7,6 mW; б) разложение на гауссианы спектра при мощности магнитного поля 7,6 mW

Рисунок 35 – Интегрированные спектры насыщения сигнала ЭПР для образца с 25 слоями покрытия ZnO

Спектры ЭПР записываются в форме первой производной. Обратная операция – интегрирование, позволяет оценить площадь под кривой спектра, его форму, а также разложить спектр на составляющие. При увеличении подаваемой мощности интенсивность сигнала увеличивается, что связано повышением концентрации «активных» парамагнитных центров (рисунок 35 а). На рисунке 35 б видно, что спектр разлагается на две гауссианы. Это подтверждает предположение о наличии двух видов парамагнитных частиц, ответственных за сигнал ЭПР в данном образце. Параметры аппроксимации сигнала приведены в Таблице 5.

Таблица 5. Параметры аппроксимации сигнала ЭПР для образца с 25 слоями покрытия, при разложении спектра на составляющие

Инд екс пика	Тип пика	Площадь пика путем интегрирова нных данных	Полная ширина при половинном максимуме (FWHM)	Максимал ьная высота пика	Пиковый центр тяжести	Площадь пика путем интегрированн ых данных
1	Гаусс	3411,39144	1,50414	2132,4000 4	339,6	94,10617
2	Гаусс	213,6539	0,88195	228,48705	340,62942	5,89383

На всем интервале значений изменяющейся мощности проявляется два сигнала, форма которых близка к гауссовой. Идентифицированные дефекты могут иметь различную природу. Часть из них при возбуждении может рекомбинировать, испуская кванты света.

3.3.2 Информационно-энтропийная рекурсивная фильтрация сигналов электронно-парамагнитного резонанса в пористых полупроводниковых пленках

Для выяснения природы осцилляций различной частоты сигналов электронно-парамагнитного резонанса в пористых полупроводниковых пленках была проведена их фильтрация информационно-энтропийным рекурсивным методом. Современные алгоритмы фильтрации [140] относятся к самосогласованному методу, т.е. используются модельные эталоны, шаблоны сигналов. В настоящей работе фильтрация данных осуществлялась на основе трех информационных-энтропийных критериев I_1 , I_2 , I_0 . Данные критерии взяты на основе формул статьи [141], где представлены значения $I_2 = 0.806$ и $I_1 = 0.567$ которые являются единственными неподвижными точками информации и информационной энтропии. Если $P(x)$ является вероятностью появления величины x , то количество информации определяется как:

$$I(x) = -\ln P(x) \quad (3.1)$$

Повторяемость и неравновесность процесса учитывается условием $0 < P(x) < 1$.

После этого можно говорить о вероятности реализации значения информации $P(I)$ согласно формуле (3.1):

$$P(I) = e^{-I}, \quad 0 \leq P(I) \leq 1 \quad (3.2)$$

Для плотности вероятности $f(I)$ имеем формулы:

$$\int_0^{\infty} f(I) dI = 1, \quad P(I) = \int_I^{\infty} f(I) dI, \quad (3.3)$$

Формулам (3.3) соответствует равенство плотности информации и вероятности ее обнаружения:

$$f(I) = P(I) = e^{-I} \quad (3.4)$$

Информационное самоподобие процесса описывается существованием неподвижной точки плотности информации:

$$f(I) = I, e^{-I} = I, I = I_1 = 0.567 \quad (3.5)$$

Информационная энтропия является средним значением информации:

$$H(I) = \int_I^{\infty} f(I) I dI = \int_I^{\infty} I e^{-I} dI = (1 + I) e^{-I} \quad (3.6)$$

Используя (6) найдем неподвижную точку энтропии:

$$H(I) = I, (1 + I) e^{-I} = I, I = I_2 = 0.806 \quad (3.7)$$

Самоподобную информационно структурную среду можно описать статистикой Цаллиса, или, квазиканонической статистикой Гиббса [142]. В основе таких теорий лежит использование экспоненциальной функции вида:

$$\exp_{q-1}[x] = (1 + (q - 1)x)^{\frac{1}{q-1}}, \quad (3.8)$$

где q -степень однородности, параметр неполноты статистического ансамбля. В пределе $q \rightarrow 1$ мы получим обычную экспоненту. Для квазиравновесного процесса, характеризуемого параметром q , информацию определим в виде

$$I(x) = -\ln_{q-1} P(x) \quad (3.9)$$

Вероятность как функция информации имеет вид:

$$P(I) = \exp_{q-1}[-I] = (1 - (q - 1)I)^{\frac{1}{q-1}} \quad (3.10)$$

Функция плотности распределения вероятности реализации информации $f(I)$ определяется как:

$$f(I) = \frac{d}{dI} \exp_{q-1}[-I] = (1 - (q - 1)I)^{\frac{2-q}{q-1}}. \quad (3.11)$$

Для неподвижной точки $f(I) = I$ при $q \rightarrow 0$ имеем:

$$I(1 + I)^2 = I + 2I^2 + I^3 = 1 \quad I = I_0 = 0.465 \quad (3.12)$$

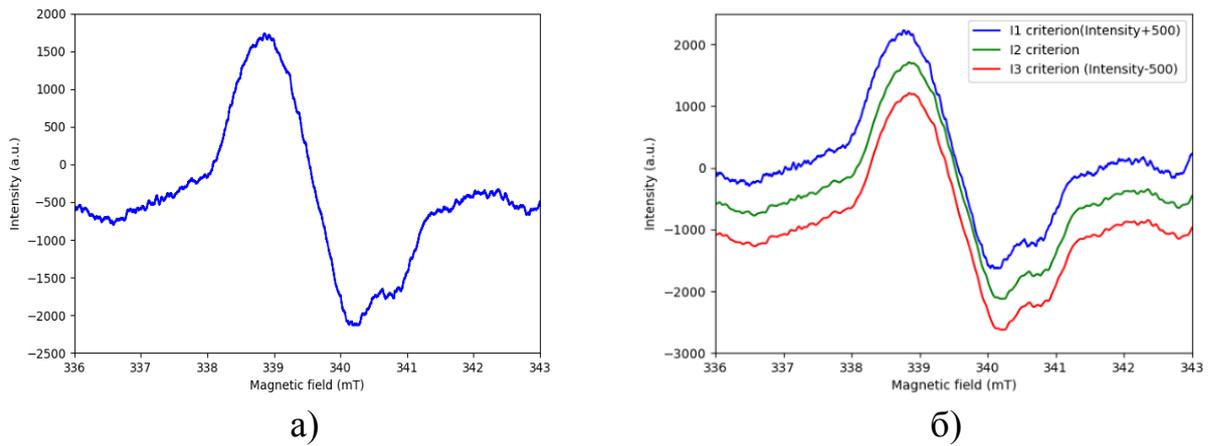
При значении параметра $q \rightarrow 0$ в статистике Цаллиса самоподобное значение информации стремится к значению $I_0 = 0.465$. Критерий I_0 соответствует предельному случаю масштабной инвариантности в динамике хаотических систем, т.е. переходу от хаоса к масштабно-инвариантной структурности (фрактальности).

Через информационные критерии I_1, I_2, I_0 запишем формулу рекурсивного фильтра в виде:

$$y_n = I_s x_n + (1 - I_s) y_{n-1}, \quad (3.13)$$

где x_n – сигнал на входе (n -порядок итераций), y_n – сигнал на выходе, I_s – критерии самоподобия (self-organization criterion) I_1, I_2, I_0

Принцип работы фильтра заключается в том, что при первых n итерациях используется значение $I_2 = 0.806$ и фильтруются стохастические помехи. В следующих n итерациях используется значение $I_1 = 0.567$, при этом исключаются хаотические шумы. В третьем по счету n итерациях используется значение $I_0 = 0.465$ при котором исключается фрактальность структуры и на выходе получаем сглаженный сигнал. В диапазоне выделяются $[I_2, 1]$ – стохастические шумы, $[I_2, I_1]$ – хаотические шумы, $[I_0, I_1]$ – фрактальные шумы, $[0, I_0]$ – тепловые шумы. На рисунке 36 а приведен спектр мощности ЭПР сигнала, 36 б приведены отфильтрованные сигналы.



а) спектр мощности ЭПР сигнала, б) отфильтрованные сигналы через критерии самоорганизации I_1, I_2, I_0

Рисунок 36 – Спектр мощности ЭПР сигнала

На рисунке 37 приведен спектр мощности ЭПР сигнала и отфильтрованный сигнал для сравнения.

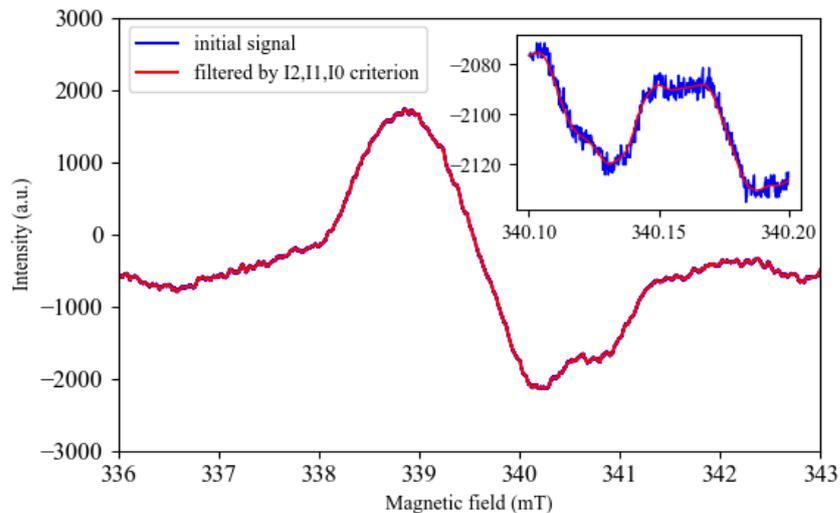


Рисунок 37 – Спектр мощности ЭПР сигнала и отфильтрованный сигнал

На рисунке 38 показано изменение среднеквадратического отклонения (σ) при наличии теплового шума интенсивности $I_s \ll I_0$.

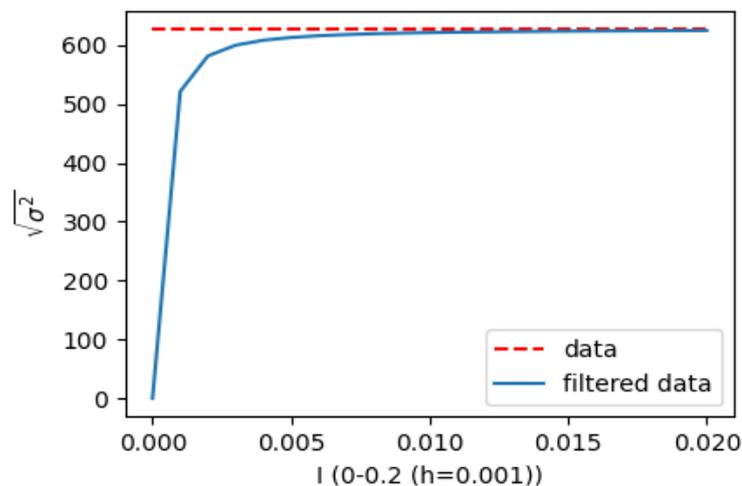


Рисунок 38 – Среднеквадратическое отклонение (σ) при $I_s \ll I_0$

Среднеквадратическое отклонение вычислено по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{X})^2}{n}} \quad (3.14)$$

где $x_i - i$ – й элемент выборки, \bar{X} – среднее арифметическое выборки, n – объём выборки. При $I_s < 0,005$ проявляется резкий спад уровня σ . Наблюдаемые в эксперименте колебания в области значений магнитного поля 340-341 могут соответствовать физическим явлениям нешумового характера.

3.4 Фотолюминесценция пористого кремния

Как правило, спектр ФЛ пористого кремния представляет собой широкую ($\Delta\lambda \sim 100\text{--}200$ нм) бесструктурную полосу, положение максимума которой может смещаться от 750 нм (красный свет) до 450 нм (голубой) при изменении режимов электрохимической обработки. Излучение формируется в наноструктурах (нитях и кластерах) кремния, электронный спектр которых модифицирован за счет квантоворазмерного эффекта [142].

При малой концентрации дефектов в объемном кристалле пористого кремния возможны два механизма излучения: прямая излучательная рекомбинация свободных электрона и дырки или аннигиляция экситона. Энергия связи носителей в экситоне при комнатной температуре очень мала, ввиду эффективной термической диссоциации. Это наряду с непрямой структурой энергетических зон кремния объясняет малое значение квантового выхода ФЛ.

Таким образом, в пористом кремнии уже при комнатной температуре фотовозбужденные носители заряда образуют две динамически связанные

подсистемы: свободных электронов, дырок и экситонов. На рисунке 39 представлены спектры образцов до и после нанесения покрытия.

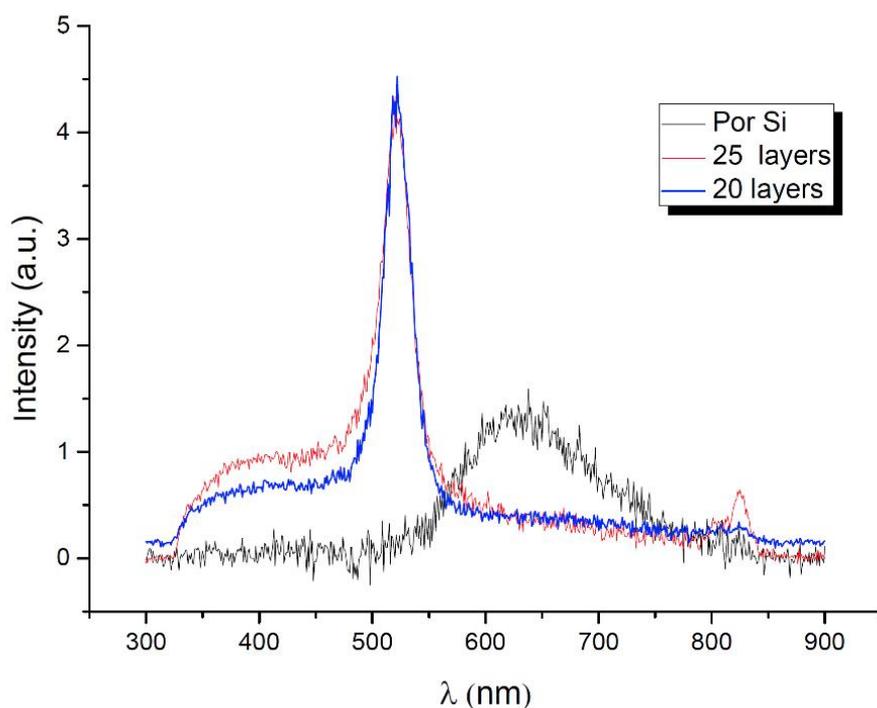


Рисунок 39 – Спектры ФЛ исходного образца и с нанесением покрытия ZnO

Спектр пористого кремния исчезает, после нанесения пленки, что связано с пассивацией поверхности слоем покрытия ZnO. Заметно, что при увеличении количества наносимых слоев, интенсивность сигнала на 380 нм растет, что связано с увеличением толщины пленки.

3.5 Вывод по разделу 3

1. Показано, что методом электрохимического анодного травления на поверхности кремния образованы макропоры, включающие в себя мезоразмерные поры. Нанесение 20 слоев покрытия оксида цинка формирует нанокристаллы ZnO. При увеличении количества слоев до 25, нанокристаллы укрупняются и между ними образуются впадины. Распределение этих образований по поверхности образца и их размер одинаковые. Определен механизм формирования структур, где важную роль играет то, что нанесение пленок происходит на горячую подложку.

2. В спектре ЭПР пористого кремния (без нанесения покрытия) зарегистрирован сигнал, с признаками осевой симметрии, происхождение которого связано с оборванными связями типа Si – O – O. Концентрация ПМЦ порядка 10^{16} , что объясняется неупорядоченной структурой образца. С увеличением количества наносимых слоев сигнал ЭПР усиливается, идентифицировано несколько его причин, однако основной вклад вносят вакансии кислорода. Исследование насыщения сигнала ЭПР показало, что образец с 25 слоями содержит одинаковые по характеристикам ПМЦ,

равномерно распределенные в объеме образца. Локализация ПМЦ с ростом числа слоев становится более упорядоченной. Время релаксации центров с увеличением количества слоев уменьшается, что связано с формированием энергетически устойчивых частиц в объеме нанокластеров ZnO.

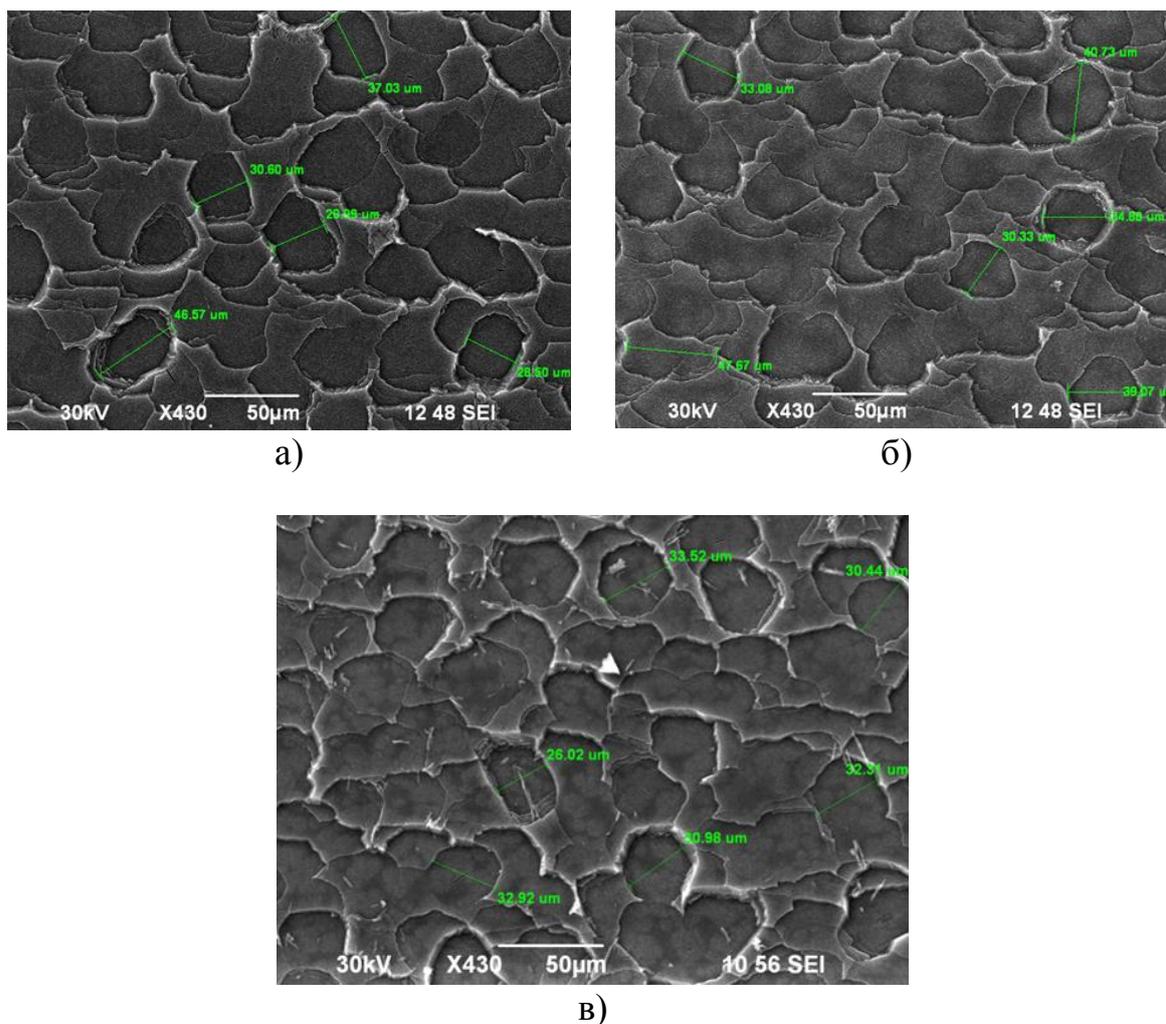
3. В исследованиях фотолюминесценции исходного образца зарегистрирована типичная для пористого кремния полоса, с низкой интенсивностью. С увеличением количества наносимых слоев ZnO ФЛ растет. Экситонное свечение максимально при формировании 25 слоев ZnO, что связано с увеличением толщины пленки. При этом сигнал ФЛ от вакансий кислорода незначительно снижается, так как количество частиц с нескомпенсированным зарядом с ростом пленки уменьшается.

Нанесение 25 слоев покрытия ZnO на поверхность пористого кремния усиливает светоизлучающие свойства и формирует энергетически устойчивые нанокристаллы.

4 Исследование формирования слоев оксида цинка на поверхности пористого кремния с электронной проводимостью

4.1 Исследование морфологии поверхности с использованием сканирующей электронной микроскопии

Исследование морфологии поверхности исследуемых образцов проводилось с использованием метода сканирующей электронной микроскопии. При увеличении в 430 раз на снимках СЭМ видна макропористая структура образцов (рисунок 40).

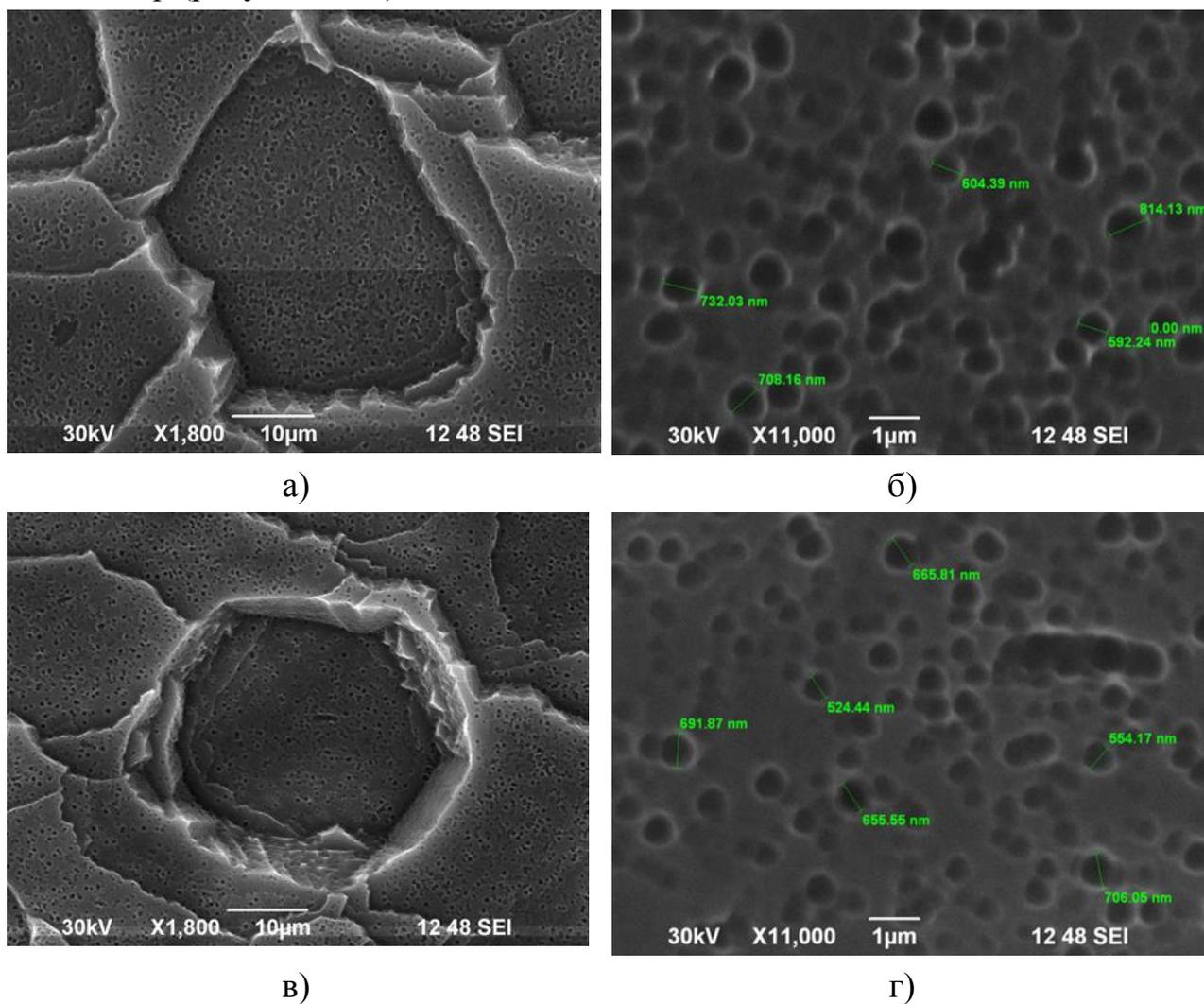


а) без нанесения покрытия ZnO; б) пористый кремний с нанесением 20 слоев ZnO; в) пористый кремний с нанесением 25 слоев ZnO

Рисунок 40 – СЭМ изображения образцов при увеличении в X430 раз

Нанесение слоев ZnO на пористый кремний привело к уменьшению диаметра макропор (рисунок 41 б, г). На рисунке 41 показаны результаты исследования СЭМ с более высоким разрешением. Изображения показывают, что поверхностные структуры имеют ступенчатую природу пористости, от макро- до микро-размеров. Также можно определить развитую структуру

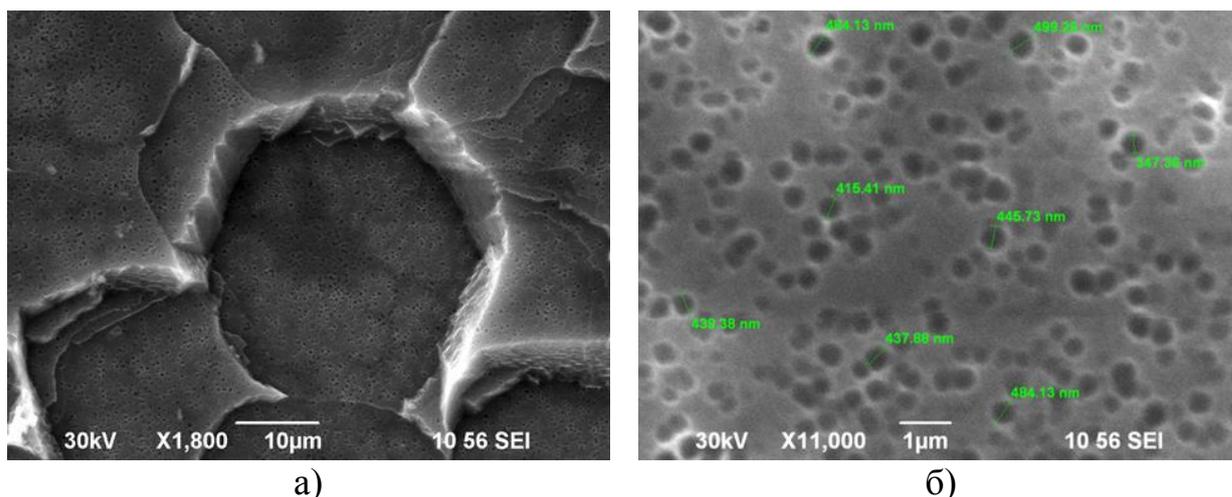
стенки пор (рисунок 41 в).



а) без покрытия ZnO при увеличении в 1800 раз; б) без покрытия ZnO при увеличении в 11000 раз; в) пористый кремний с 20 слоями ZnO при увеличении в 1800 раз; г) пористый кремний с 20 слоями ZnO при увеличении в 11000 раз

Рисунок 41 – СЭМ изображения образцов

Исходные пористые структуры не обладают механической прочностью. Осаждение слоев ZnO происходило в воздушной атмосфере, поэтому в дополнение к оксиду цинка образовался тонкий слой SiO₂. Такая структура повышает прочность образцов и образует эффективные светоизлучающие частицы. Из рисунка 42 видно, что с увеличением количества слоев покрытия стенки макропор становятся более гладкими, а размер микропор уменьшается.



а) пористый кремний с 25 слоями ZnO при увеличении в 1800 раз; б) пористый кремний с 25 слоями ZnO при увеличении в 11000 раз

Рисунок 42 – СЭМ изображения образцов

В таблице 6 приведены результаты динамики изменений морфологии поверхности образцов при увеличении X430 и X11000 имеет следующий вид.

Таблица 6 – Разброс размеров пор при увеличении X430 и X11000

	Разброс размеров пор, мкм (X430)	Разброс размеров пор, нм (X11000)
Без покрытия	25-50	600 – 800
20 слоев покрытия	30-45	520 – 705
25 слоев покрытия	25-34	350 – 500

С увеличением количества слоев поверхность становится более мелкопористой, и в то же время пористость более однородна по размеру. Это происходит потому, что покрытие локализуется на границах пор.

4.2 Исследования признаков фрактальности поверхности образцов

Перед вычислением фрактальной размерности было определено пороговое значение интенсивности пикселей, которое использовалось для выбора соответствующих структурных элементов на изображении. Этот этап важен, потому что разные пороговые значения позволяют обратить внимание на разные уровни детализации и текстур.

Для этого была получена гистограмма интенсивности пикселей на черно-белом изображении на рисунке 43, которая представляет распределение интенсивностей от низких до высоких значений. Пороговое

значение было выбрано на основе анализа гистограммы и может быть интерпретировано как точка перехода между фоном и объектами на изображении.

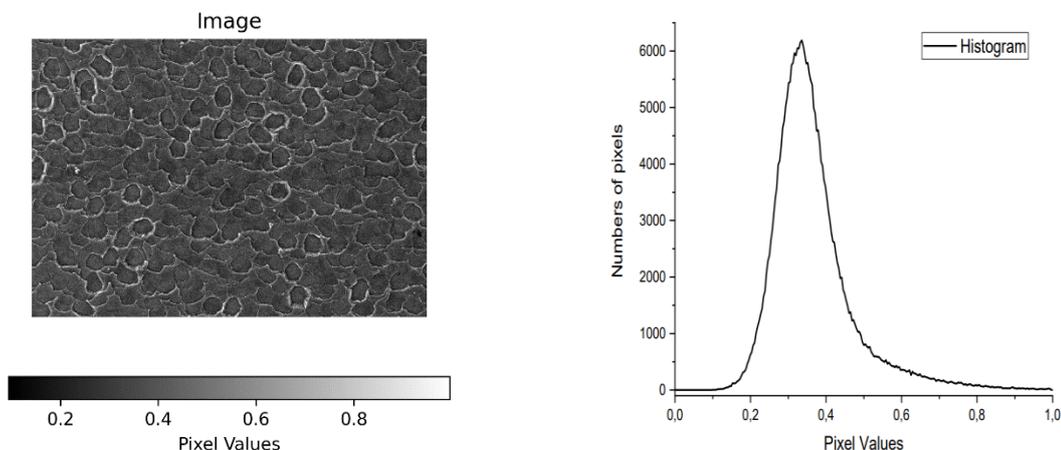


Рисунок 43 – Гистограмма образца изображения с покрытием из 20 слоев, масштаб 100 нм

Из гистограммы изображения видно, что количество пикселей достигает максимальной интенсивности при 0,4, которая была выбрана в качестве порогового значения. Затем были выделены те пиксели, интенсивность которых превышает этот порог. Таким образом, было создано подмножество пикселей, которые представляют интересующие нас структуры на изображении. Далее, это подмножество было использовано для оценки фрактальной размерности (рисунок 44).

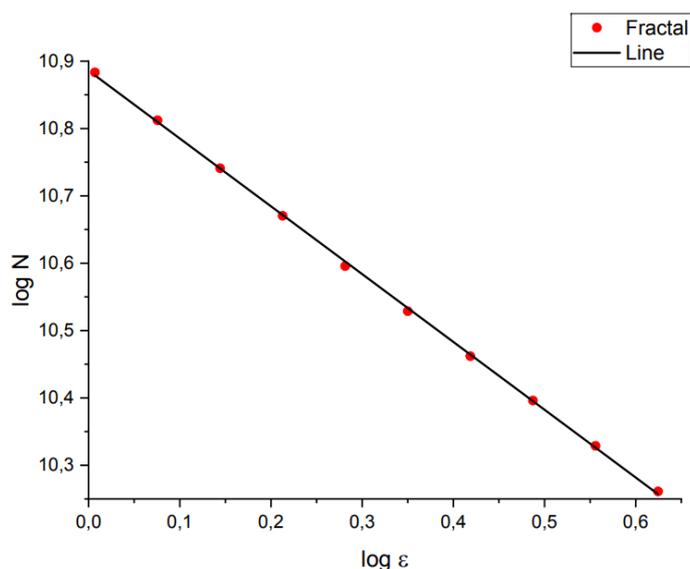
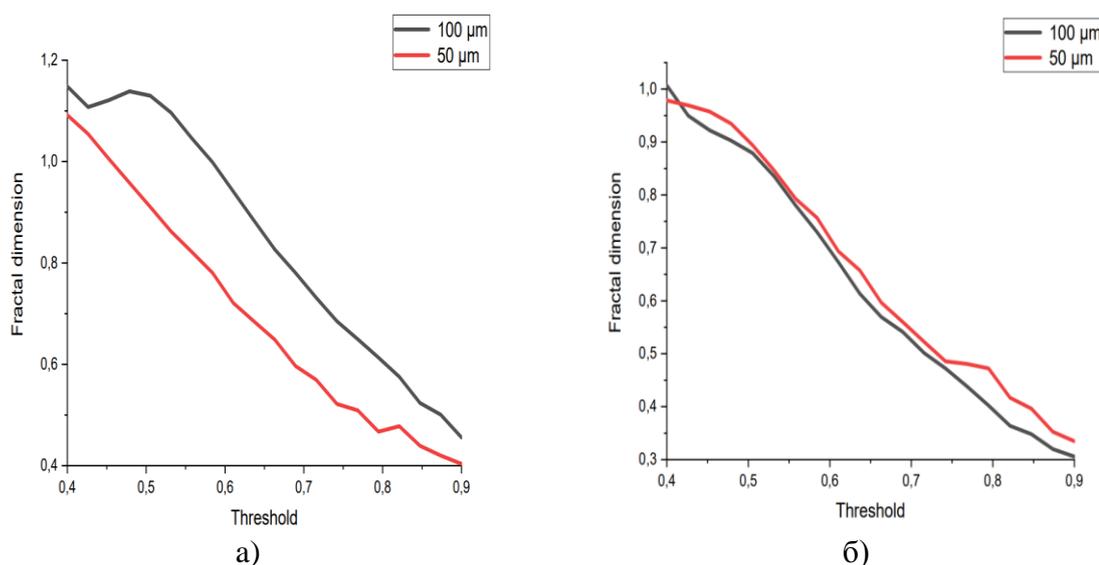


Рисунок 44 – Зависимость логарифма числа ячеек $N(\delta)$ от масштаба δ

Полученный график демонстрирует линейную зависимость. При пороговом значении интенсивности пикселя, равном 0,4, фрактальная размерность изображения образца, покрытого 20 слоями, в масштабе 100 нм составляла $D = 1$.

Далее, чтобы подтвердить наличие фрактальности для образца с 20 слоями покрытия, было проведено исследование при различных пороговых значениях интенсивности пикселей. На рисунке 45 показаны результаты этого сравнительного анализа для масштабов изображений 100 нм и 50 нм.

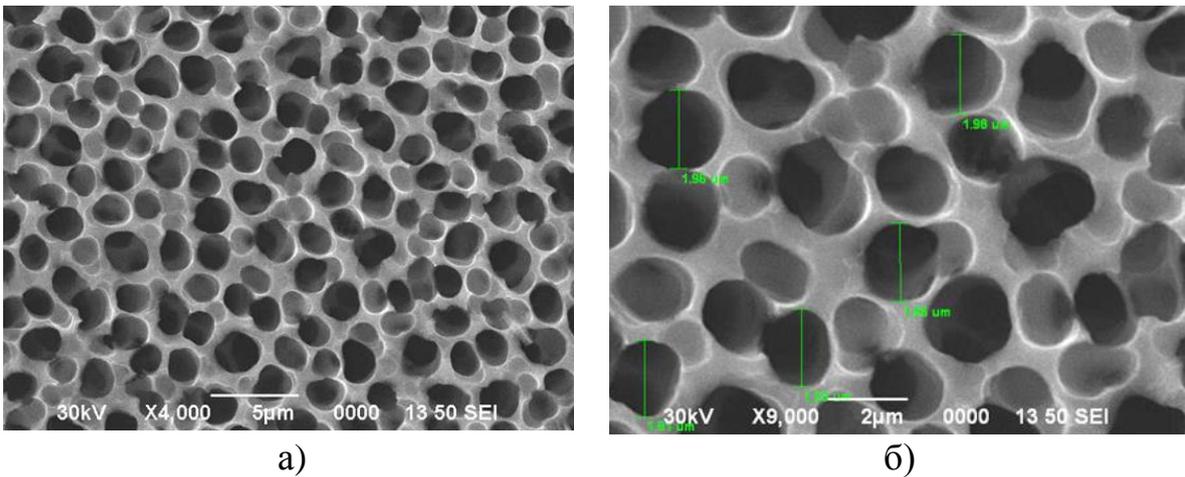


а) без покрытия; б) с нанесением 20 слоев оксида цинка

Рисунок 45 – Зависимость фрактальной размерности от изменения пороговых значений интенсивности пикселей

Изменение интенсивности пикселей приводит к выделению различных деталей и особенностей структуры, что отражается в изменении фрактальной размерности. На рисунке 45 (а) видно заметное изменение размеров структуры при изменении масштаба для образца без покрытия. Это указывает на то, что объект не имеет фрактальной природы. В отличие от этого, образец с нанесением 20 слоев покрытия при изменении масштаба позволил сохранить размер структуры (рисунок 45 б). Это связано с наличием фрактальных свойств в этой структуре. Небольшие колебания значения фрактальной размерности связаны с фактором шума.

На рисунке 46 приведены СЭМ изображение образца с 25 слоями покрытия сбоку. Заметно, что эта часть образца также имеет пористую структуру.



а) с торца, б) размеры пор

Рисунок 46 – СЭМ изображение образца с 25 слоями покрытия

4.3 Исследование морфологии поверхности с использованием атомно силовой микроскопии

Для детального изучения структур внутри макропор были получены изображения с помощью атомно-силовой микроскопии. Исходя из того факта, что наиболее развитая поверхность наблюдается у образцов без покрытия, эти исследования были проведены в первую очередь для исходных образцов. На рисунке 47 а показано равномерное распределение микропор по поверхности, а между ними образуются скопления вещества. Как показано на рисунке 48 , была сформирована фрактальная структура поверхности внутри макропоры.

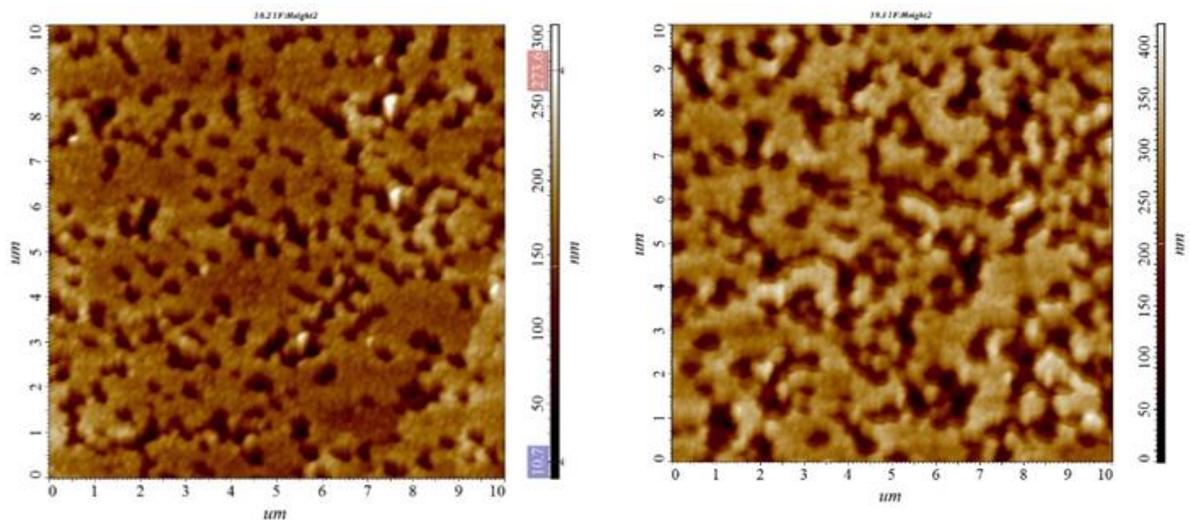


Рисунок 47 – АСМ-изображения поверхности исходных образцов внутри макропор

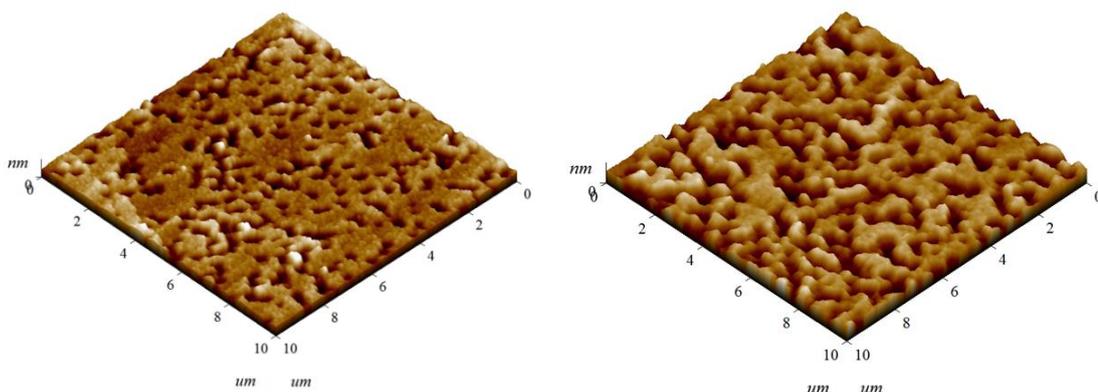


Рисунок 48 – Трехмерные АСМ-изображения фрактальной структуры образцов поверхности внутри макропор (масштаб 10 X 10 мкм)

Далее, на рисунке 49 приведено изображение размером 10 x 10 мкм , было использовано для анализа размера образовавшихся пор.

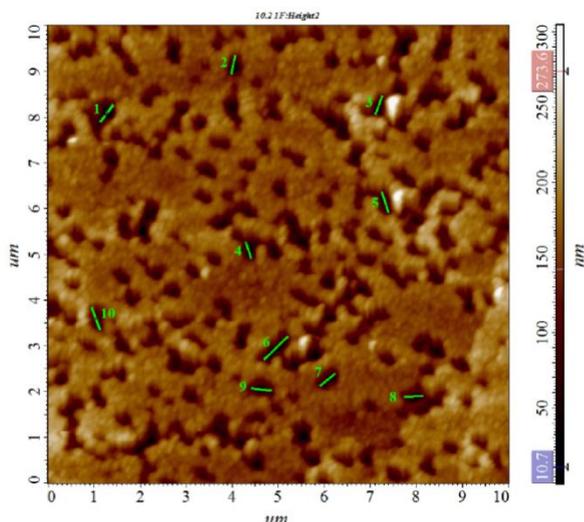


Рисунок 49 – Анализ размера и формы пор на АСМ-изображении (масштаб 10 x 10 мкм).

Размеры пор и угол их наклона относительно горизонтальной оси представлены в следующей таблице 7.

Таблица 7– Размеры пор и угол их наклона

Угол	127235	77905	69614	108970	107879	44170	39289	4119	-6593	110376
длина	0,474	0,432	0,440	0,400	0,491	0,736	0,429	0,420	0,463	0,563

Далее, чтобы определить структуру образцов между микропорами, разрешение изображений было увеличено. АСМ-изображение микропор и скоплений вещества приведен на рисунке 50.

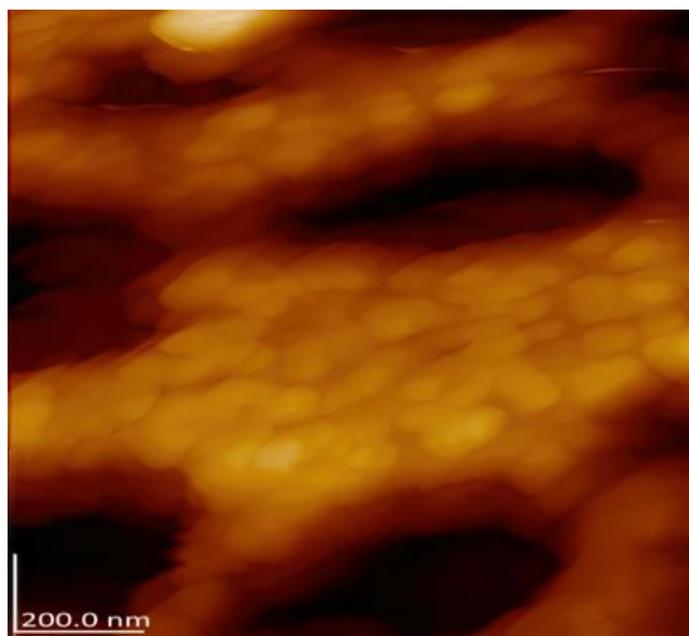


Рисунок 50 – АСМ изображение микропор и скоплений вещества.

На рисунке 51 показано, что в дополнение к равномерно расположенным порам заметны ранее упомянутые скопления вещества. Чтобы изучить структуру кластеров, разрешение было увеличено, и съемка проводилась между микропорами.

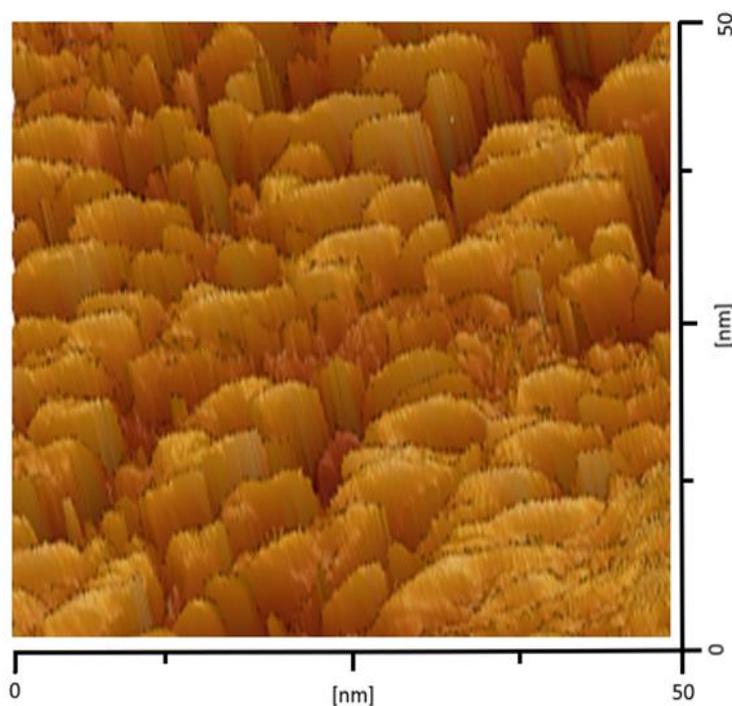
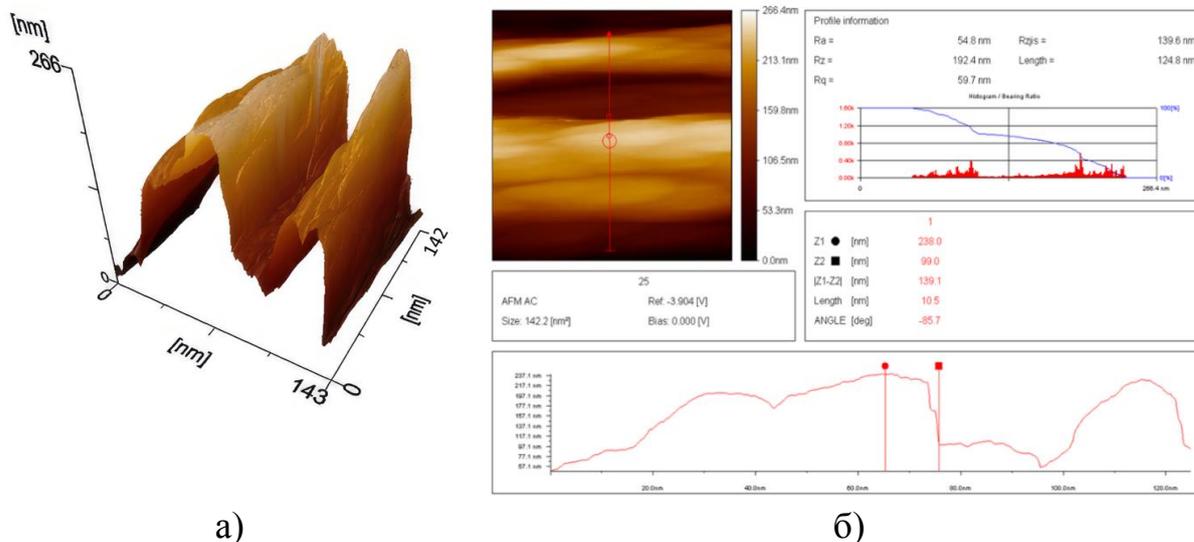


Рисунок 51 – АСМ-изображение скоплений вещества между микропорами (масштаб 50X50 нм)

На рисунке 51 видно, что скопления вещества имеют одинаковую форму, а расстояния между ними идентичны. На следующем рисунке 52 показана структура одной микропоры.



а) АСМ-изображение одиночной микропоры, б) анализ параметров микропор

Рисунок 52 – Структура одной микропоры

Заметна развитая структура поры внутри и снаружи углубления, что связано с проникновением пленкообразующего раствора в разных направлениях. Это важно при использовании пористой поверхности в качестве подложки. Таким образом, мы можем подтвердить зернистую форму поверхности. Чешуйчатые кристаллы ZnO могли образовываться благодаря пористым кремниевым подложкам, обеспечивающим центры зарождения.

В результате электрохимического травления и нанесения оксида цинка сформированы регулярно распределенные по поверхности структуры как внутри пор так и снаружи.

Рентгеноструктурные исследования показали, что в пленках оксида цинка, синтезированных золь-гель методом, наблюдается только поликристаллическая фаза ZnO. На рентгенограммах выявлено 7 линий, характерных для ZnO (рисунок 53).

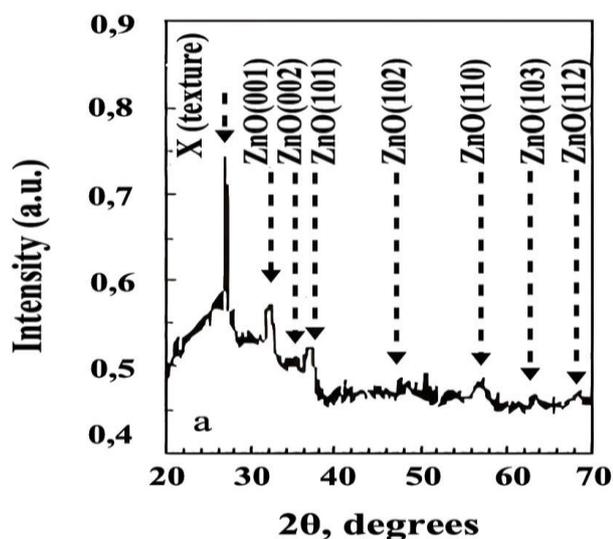


Рисунок 53 – Рентгенограмма структур пор-Si/ZnO

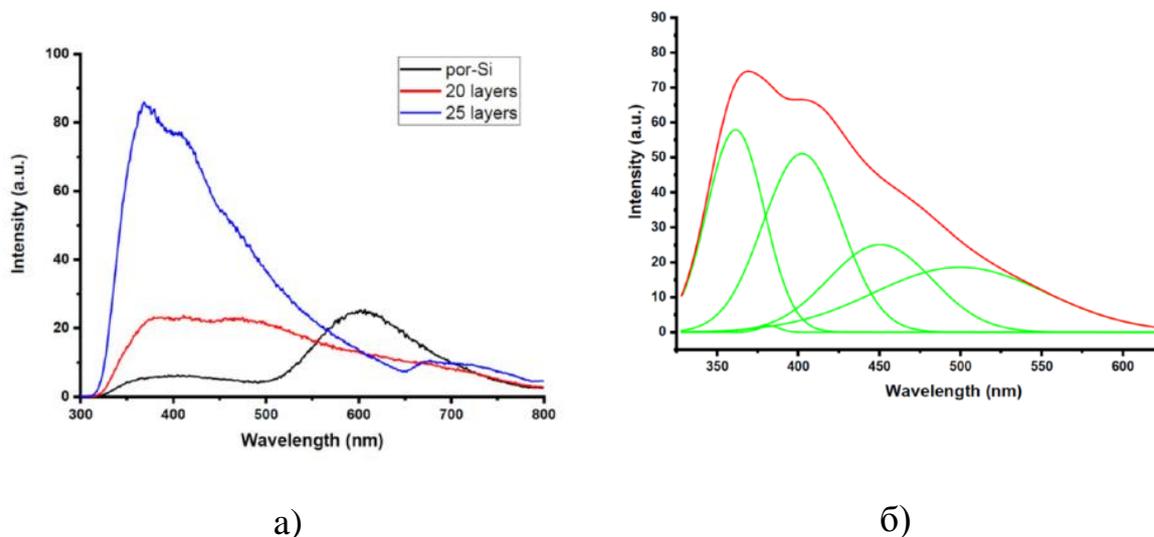
Таблица 8 - Размер кристаллитов в плоскости

Средний размер кристаллитов в плоскости, нм		
ZnO (110)	ZnO (002)	ZnO (001)
15.4	14.6	13.1

Образование наноструктур происходило на границах макро- и микропор, а также на скоплениях вещества между порами. Сложность была увеличена за счет синтеза многослойных ZnO/SiO₂/Si, которые содержат частицы с различными свойствами. В то же время, чем меньше размер структур, тем более эффективной фотолюминесценцией (ФЛ) они обладают. На рисунке 54 показаны спектры ФЛ для исходного образца и с покрытием.

Спектр исходного образца имеет низкую интенсивность, которая исчезает после нанесения пленки. Это происходит из-за пассивации поверхности образца, то есть уменьшения количества частиц с разорванными связями. Это подтверждается на основе изображений СЭМ, где видно, что уменьшение размера пор происходит в результате образования наноструктур ZnO на их границах.

Сложный спектр ФЛ после нанесения покрытия связан с наличием структур разного размера. Наиболее характерный пик для кристаллов оксида цинка при 380 нм заметен в спектре образца с 25 слоями. Его природа связана с рекомбинацией экситонов. Полоса длиной 400 нм обусловлена излучательными переходами вблизи границы основного поглощения.



а) спектры фотолюминесценции исходного образца и образцов с нанесенным оксидом цинка; б) разложенные спектры фотолюминесценции образца с 25 слоями оксида цинка

Рисунок 54 – Спектры фотолюминесценции

Широкополосное излучение ФЛ с пиком ~ 500 нм наблюдалось многими исследователями в нанокристаллических пленках ZnO, где границы имеют структуру постепенного перехода от одного типа частиц к другому. Природа ФЛ в данном случае обусловлена рекомбинацией дырок на кислородных вакансиях. С увеличением количества слоев пик на 500 нм увеличивается, что связано с увеличением концентрации нанокристаллических образований. Это подтверждается СЭМ-изображениями, на которых видны наноразмерные образования внутри и снаружи микропор после нанесения слоев покрытия.

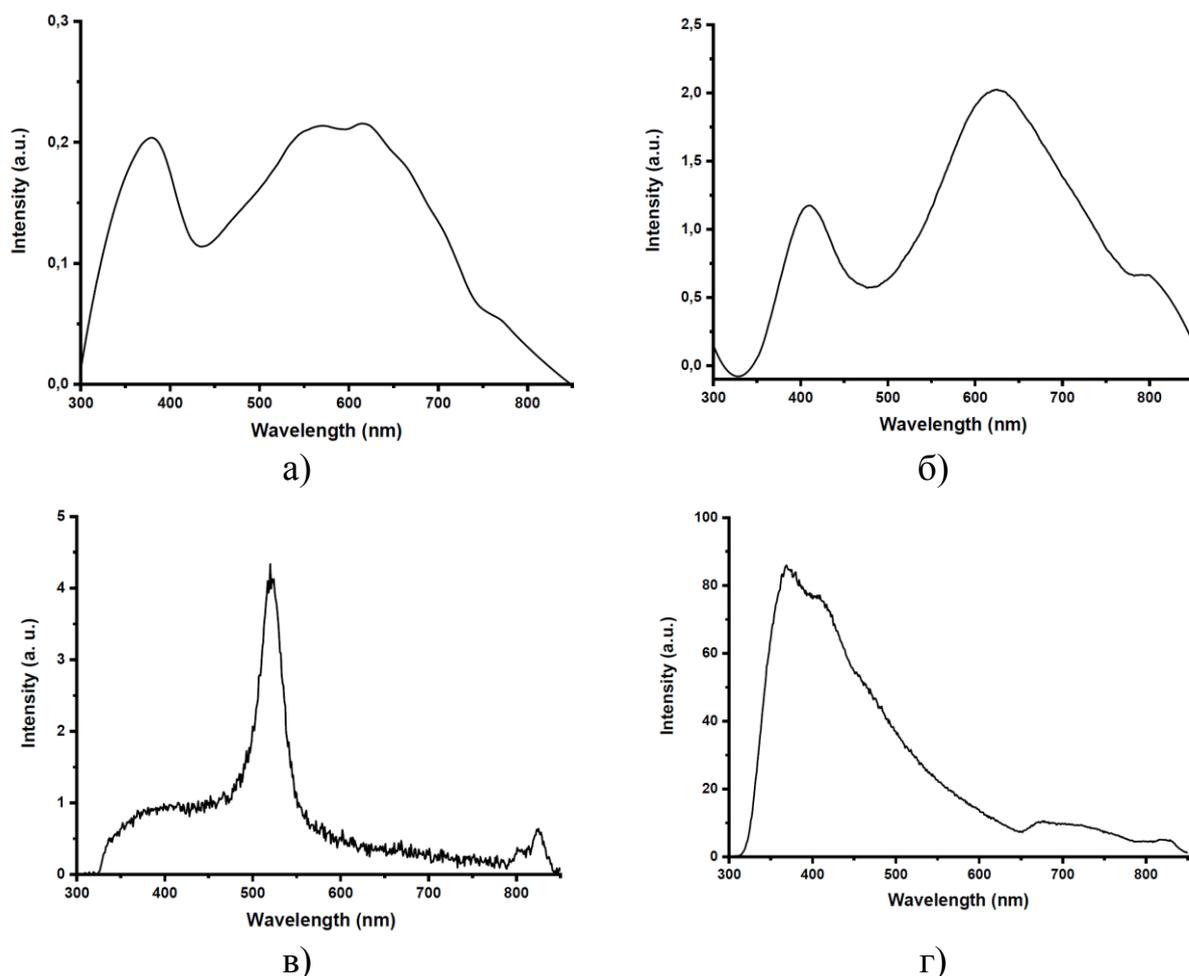
В то же время увеличение всего на 5 слоев оксида цинка, нанесенного на пористую поверхность, значительно увеличивает интенсивность пика на 380 нм по сравнению с небольшим увеличением интенсивности пика на 550 нм. Вместе с тем такой разницы в росте интенсивности данных пиков нет для спектров на подложке из полированного кремния и стекла.

Показано, что в образцах с избытком кислорода максимум полосы ЗЛ расположен при 2,35 эВ (527 нм), а за излучение отвечают вакансии цинка V_{Zn} . В образцах с избытком цинка максимум полосы ЗЛ расположен при 2,53 эВ (490 нм), а кислородные вакансии V_O служат центрами люминесценции.

4.4 Зависимость фотолюминесценции от выбора подложки

Очевидно влияние подложки на формирование структур оксида цинка и их светоизлучающие свойства [143-144]. Размеры и свойства люминесцентных структур существенно зависят от типа подложки для формирования слоев ZnO. На следующих рисунках представлены спектры

фотолюминесценции 25 слоев ZnO, нанесенных в одинаковых условиях на разные типы подложек. На рисунке 55 представлены спектры фотолюминесценции для образца с 25 слоями покрытия, нанесенными на различные типы подложек.



а) на плоском кремнии; б) на стеклянной подложке; в) на пористом кремнии с дырочной проводимостью; г) на пористом кремнии с электронной проводимостью

Рисунок 55 - Спектры фотолюминесценции для образца с 25 слоями покрытия, нанесенными на различные типы подложек

Исследования показали, что при нанесении 25 слоев оксида цинка на различные типы подложек (пористый кремний, плоский кремний, стекло) фиксируются пики, характерные для оксида цинка.

Наибольшая интенсивность наблюдается для образцов с 25 слоями ZnO, сформированными на подложке из пористого кремния с электронной проводимостью. Это связано с несколькими причинами. Во-первых, из-за насыщения нанокристаллов оксида цинка электронами подложка и покрытие обладают электронной проводимостью. Более того, происходит

перераспределение электронов из объема кремния в структуру нанокристаллов, поскольку это является энергетически выгодным направлением перемещения заряда. Электроны локализуются на поверхности нанокристаллов в результате захвата вакансий. Важно учитывать эффекты квантового удержания, возникающие в результате уменьшения размеров пор при нанесении слоев ZnO, что влияет на светоизлучающие свойства [145].

Перенос зарядов, вероятно, осуществляется с помощью механизма скачка для кислородных вакансий. Такие структуры с поверхностью, насыщенной зарядами, и их высокой подвижностью обладают повышенным уровнем фоточувствительности.

Ранее предполагалось, что наличие иерархической системы пор связано с синтезом высокой концентрации дефектов с различной структурой и свойствами.

4.5 Исследование особенностей дефектной структуры системы ZnO/SiO₂/Si методом ЭПР

В качестве исходного материала использовали монокристаллический кремний марки КЭФ -4,5 (n-Si (111) с удельным сопротивлением 4,5 Ом/см, легирующая примесь – P) с последующим нанесением слоев ZnO.

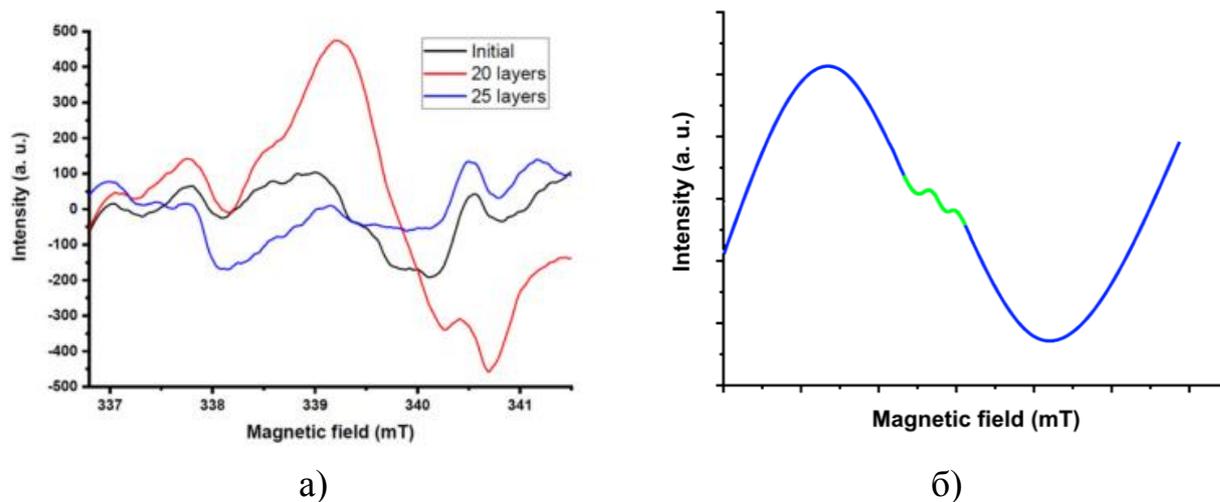
Для изучения природы дефектов, определяющих свойства полученных гетероструктур, было проведено исследование образцов ZnO/SiO₂/Si методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР были получены в присутствии стандарта Mn⁽⁺²⁾/MgO, который дает 6 линий сверхвысокочастотной (СВЧ) структуры, обусловленной взаимодействием неспаренных электронов с ядерным спином I 5/2 иона Mn⁽⁺²⁾ 3d⁵. Для идентификации парамагнитных центров были выбраны специальные условия, включая изменения мощности СВЧ и других параметров регистрации спектров. Электронные центры имеют спектральные проявления в диапазоне 3-4-й линий эталонного образца.

На рисунке 56 показаны спектры для исходного образца и с покрытием. Заметно, что центральная часть спектров содержит интенсивный сигнал, вероятно, от перекрывающихся сигналов от разных ПМЦ, и его общая форма отличается от первой производной.

При синтезе покрытия из оксида цинка на поверхности кремния с n-проводимостью на границе Si/SiO₂ образуется структура с избытком электронов путем образования отрицательно заряженных вакансий за счет захвата на них электронов.

Формирование структур на границах пор происходило в несколько этапов. Нанесение 20 слоев привело к образованию отдельных частиц ZnO, что увеличило количество дефектов и интенсивность сигнала ЭПР. Это подтверждается СЭМ изображениями, которые показывают, что структура границ пор становится более сложной для образца с 20 слоями покрытия. Кроме того, нанесение 25 слоев привело к формированию более упорядоченной структуры, что повлияло на снижение интенсивности

сигнала. Изображения СЭМ для образца с 25 слоями показывают более гладкую структуру границ пор.



а) спектры ЭПР исходного образца и образцов с 20 и 25 слоями покрытия (условия регистрации спектров: $P=10$ мВт, время развертки =2 мин, накопление спектров = 1, амплитуда =1,6 мТл, коэффициент усиления = 800); б) схематическое изображение графика первой производной, включающее проявление сверхтонкой структуры спектра ЭПР

Рисунок 56 – Спектры ЭПР

Далее, чтобы прояснить природу ПМЦ, спектры каждого образца рассматривались отдельно. Для образца с 20 слоями покрытия был получен интенсивный спектр сложной формы (g -фактор $1,99 \div 2,00$) (рисунок 57).

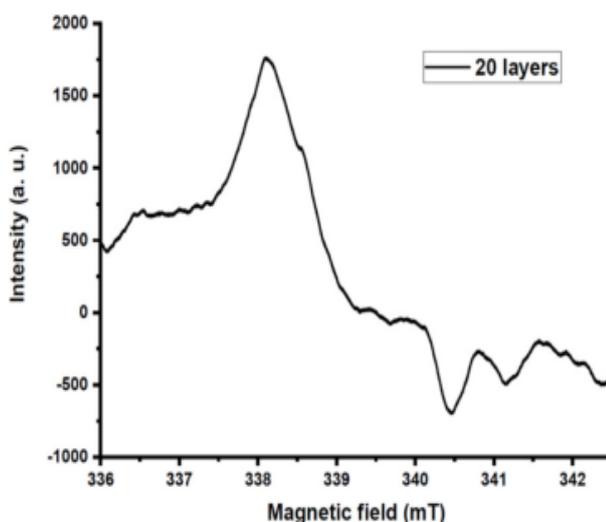


Рисунок 57 – Спектр ЭПР образца с 20 слоями ZnO

Спектр в центре развертки магнитного поля, вероятно, представляет собой суперпозицию различных типов сигналов ПМЦ. В центре сканируемого магнитного поля (~ 339 мТл) широкий сигнал с $g \sim 1,99$ может быть связан с группой локальных центров на границах макропор во время формирования на них покрытия ZnO. Насыщение сигнала начинается при относительно высокой мощности СВЧ (более 10-11 мВт) (рисунок 58) и проявляется расширение спектра. Время релаксации этих центров невелико из-за образования энергетически стабильных структур ZnO.

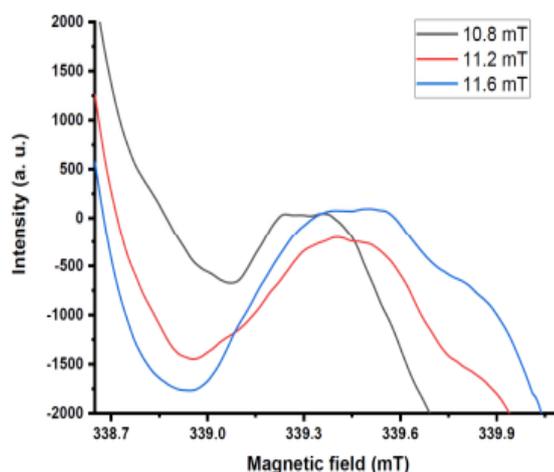


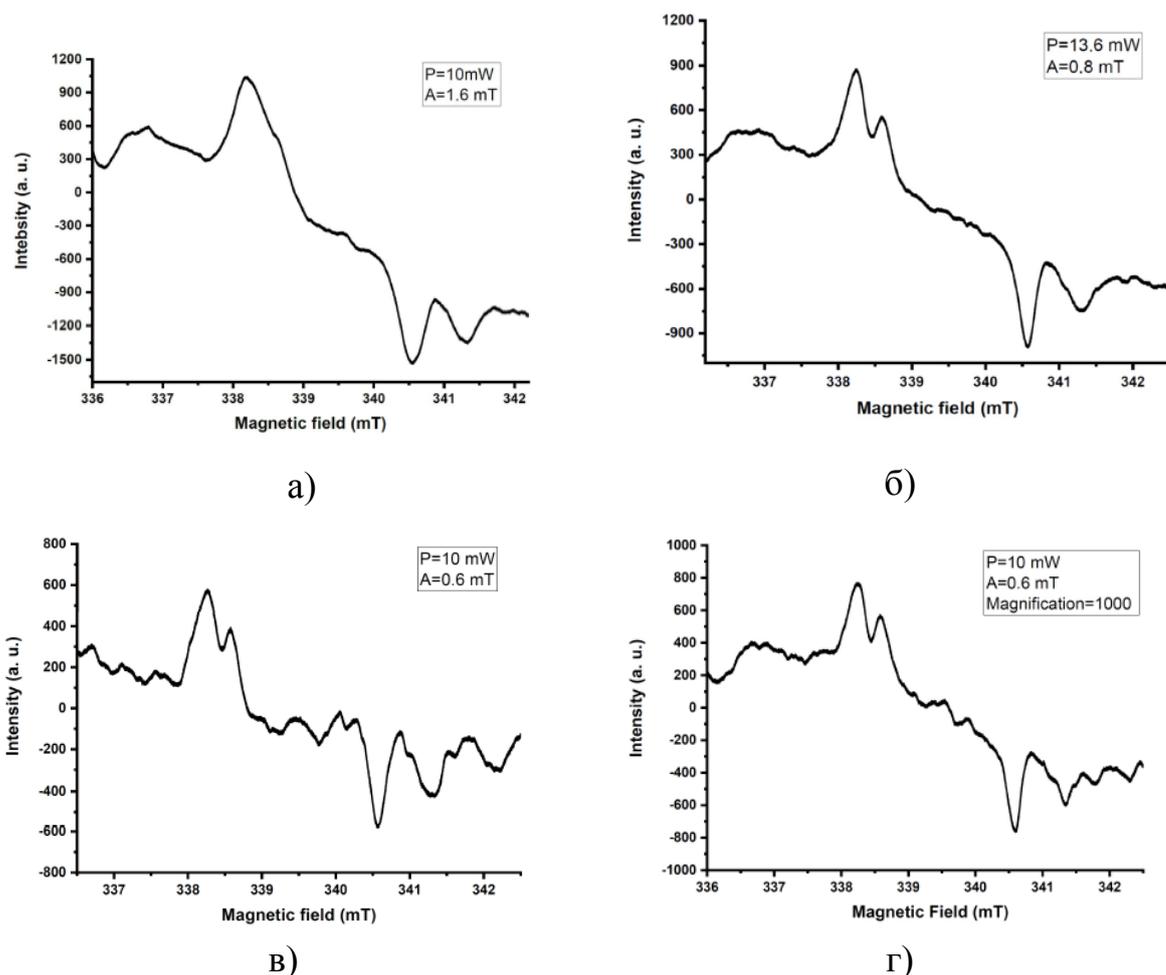
Рисунок 58 – Диапазон спектра ЭПР в области проявления дефектов на границах пор (20 слоев ZnO)

Следует отметить, что для образца пористого кремния р-типа, с покрытием ZnO, форма сигнала больше похожа на синглетный, но также можно было предположить наличие анизотропии и, вероятно, спектральных проявлений неразрешенных компонентов. Параметры сигнала: ширина магнитного поля ~1,37 мТ, значение g -фактора ~1,987. Для образца с 25 слоями интенсивность сигнала была увеличена, что связано с более упорядоченной локализацией ПМЦ.

Сигнал с g -фактором 1,99 - 2,00 был зарегистрирован в спектре ЭПР для пористого кремния n-типа с 25 слоями ZnO при мощности магнитного поля 10 мВт (рисунок 59 а). Этот образец имеет более высокий уровень кристалличности. Сложная форма сигнала была исследована при изменяющихся условиях регистрации. Во-первых, было изучено поведение сигналов в области электронных центров в диапазоне низкой СВЧ-мощности от 0,4 мВт до 10 - 13,6 мВт.

Исследование спектров ЭПР образца с 25 слоями ZnO при изменении параметров регистрации (мощность излучения, амплитуда модуляции и коэффициент усиления на приемнике) показало, что в центральной части спектра (338,5 ÷ 341,5 мТл) могут наблюдаться различные спектральные особенности. Суммарная форма спектра для образца с 25 слоями ZnO при 10

МВт показана на рисунок 59 а. Изменение условий записи сигнала (мощность излучения, амплитуда модуляции и снова на приемнике) позволило проявить дополнительные спектральные компоненты (рисунок 59 б, в, г).



а) P=10 мВт, $A_{\text{мод}} 1,6$ мТл, Коэффициент усиления ($k_{\text{ус}}$) – 800; б) P=13,6 мВт, $A_{\text{мод}} 0,8$ мТл, $k_{\text{ус}}$ – 800; в) P=10 мВт, $A_{\text{мод}} 0,6$ мТл, $k_{\text{ус}}$ – 800; г) P=10 мВт, $A_{\text{мод}} 0,4$ мТл, $k_{\text{ус}}$ – 1000

Рисунок 59 – ЭПР спектр образца с 25 слоями ZnO

Форма линии сигнала при $g \sim 2,00$ на рисунке 59 а аналогична сигналу, наблюдаемому в рисунке 56 для наноструктур оксида цинка ZnO, нанесенных на пленки, содержащие после обработки 10% графена, с g-фактором около 2,2. Как было подчеркнuto в рисунке 56, такие наноструктуры имеют большую площадь поверхности и демонстрируют высокие фотокаталитические свойства.

Из сравнения этапов преобразования спектра на рисунке 59 б,в,г с появлением дополнительных составляющих можно сделать вывод, что сигнал, также может быть разложен на составляющие.

Принимая во внимание свойства образцов Si/Por Si, такие как развитая морфология поверхности и n-типа проводимости, можно предположить влияние отрицательно заряженных вакансий на спектры Si/ZnO 25 слоев. Сигнальная составляющая с более высокими значениями g (на рисунке 59 б) в центре спектра, вероятно, может быть объяснена взаимодействием радикалов с π -электронами и отрицательно заряженными кислородными вакансиями, содержащимися в основном на поверхности наноструктур ZnO.

Основываясь на том факте, что эти развитые структуры представляют собой ZnO/SiO₂/Por-Si, обогащенные электронами, и на поверхности образовалось большое количество вакансий, вероятным энергетическим переходом является захват электронов вакансиями.

Дальнейшие изменения условий регистрации спектров позволили идентифицировать признаки сигналов различных типов ПМЦ (рисунок 59 в, г). При увеличении мощности до 13,6 мВт и уменьшении амплитуды модуляции ($A_{\text{мод}}$) до 0,8 мТл была выявлена составляющая сигнала меньшей интенсивности в низкопольной области спектра (рисунок 59 б). Дальнейшее сокращение A модуляции до 0,6 мТл позволило выявить сложную, сверхтонкую структуру спектра во всех его участках (рисунок 59 в). Увеличение коэффициента усиления приемника преобразовало спектр в более четкую дифференциальную форму на каждой части (рисунок 59 г). Центральный сигнал связан с разорванными связями, тогда как квазисимметричные дуплеты ($S^{1/2}$), вероятно, могут быть отнесены к отрицательно заряженным вакансиям в микро и нанопорах.

Далее были изучены характеристики центральной части спектра путем изменения параметров записи спектров (рисунок 60).

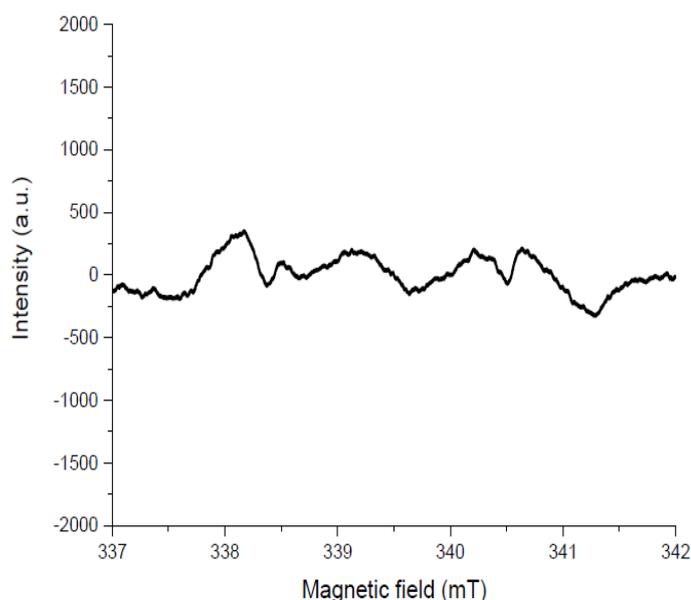
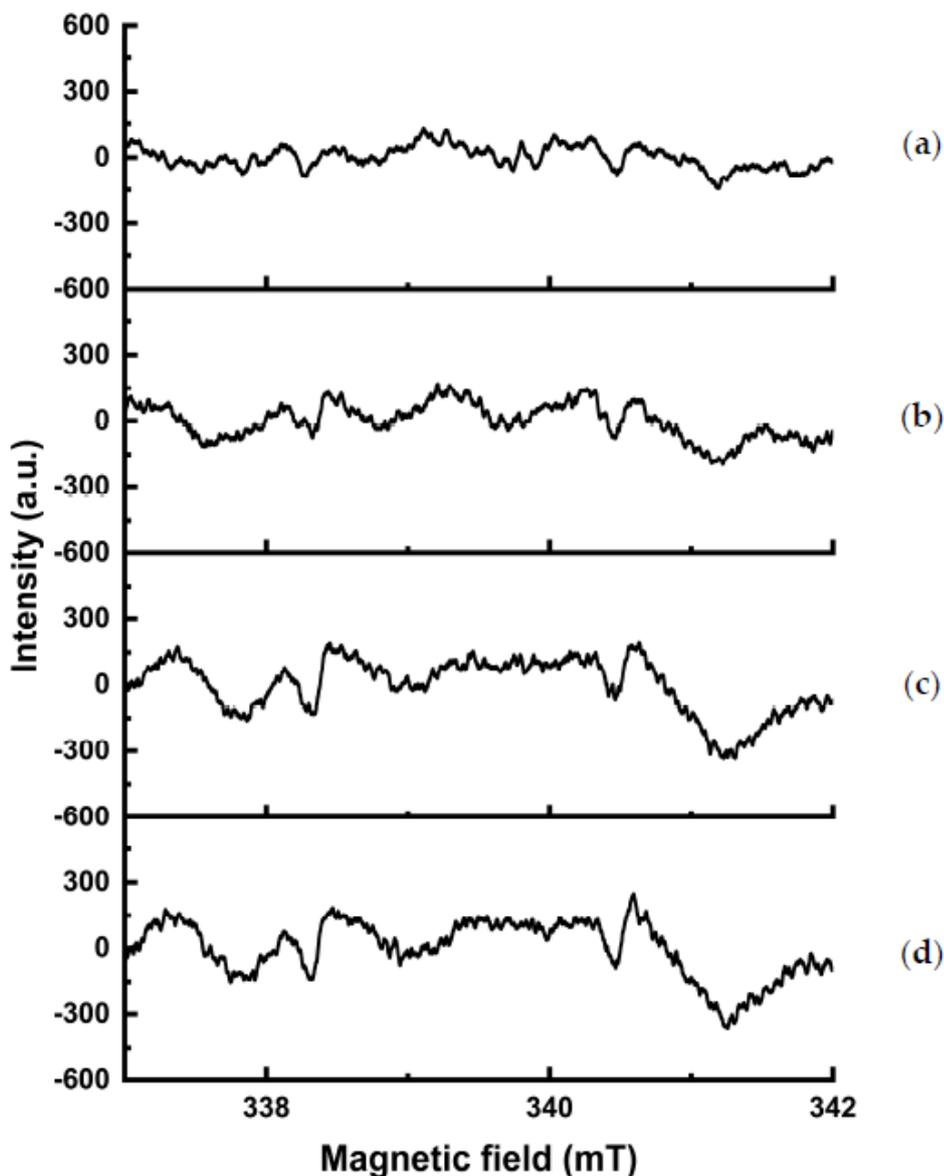


Рисунок 60 – Диапазон спектра ЭПР в области проявления дефектов на границах пор (25 слоев ZnO)

При низкой мощности СВЧ в спектрах выделяются слабые сигналы (область g-фактора, близкая к 2,00) двух типов парамагнитных центров, связанных диполь-дипольным взаимодействием. Причина этого кроется во взаимодействии неспаренного электрона с двумя соседями, имеющими ядерный спин $I \frac{1}{2}$.

Этот сигнал наблюдается в широком диапазоне мощности СВЧ, что указывает на локализацию центров в различных положениях в структуре образца. При низкой мощности СВЧ-излучения в центре развертки поля появляется наличие сигнала со слабой анизотропией (рисунок 61).



а) $P= 1$ мВт; б) $P= 3$ мВт; в) $P=7$ мВт; г) $P=7,4$ мВт

Рисунок 61 – Спектр ЭПР в центре развертки магнитного поля для образца с 25 слоями пленки

Изменения интенсивности дуплетных сигналов при изменении мощности различны, насыщение центральных составляющих происходило при большей мощности, чем для боковых. Это позволяет отнести их к парамагнитным центрам на границах микро- и нанопор разного размера, что согласуется с результатами исследования микро- и наноструктуры. Механизмом образования дефектов является захват электронов на кислородных вакансиях, аналогичный механизму образования F-центров. Идентифицированные сигналы парамагнитных центров относятся к разным уровням границ пор. Последовательное изменение мощности СВЧ-излучения позволило разделить наложенные ЭПР-сигналы из-за разницы в релаксационных характеристиках.

Формирование поликристаллической структуры частиц оксида цинка методом спрей пиролиза, которое было выявлено при SAXS исследованиях проявляется, что у каждой структуры определенное количество частиц с нескомпенсированным зарядом, имеющие индивидуальную хемисорбционную активность. При этом происходит захват зарядов и формирование сверхтонкой структуры.

4.6 Выводы по главе 4:

1. Методом электрохимического травления кремния с уменьшением плотности тока анодирования с последующим нанесением слоев ZnO была сформирована иерархическая структура поверхности образца, включающая макро-, микро- и наноразмерные объекты.

2. Нанесение слоев ZnO позволило сформировать более однородную и фрактальную структуру поверхности. С увеличением числа нанесенных слоев ZnO до 25 интенсивность ФЛ увеличивается, главным образом для пика, связанного с рекомбинацией экситонов, в то время как пик, связанный с образованием нанокристаллов ZnO, увеличивается с меньшей интенсивностью. Это подтверждает факт формирования упорядоченной структуры поверхности образцов с увеличением количества слоев с 20 до 25, что отражено на СЭМ-изображениях, где заметно, что границы макропор при этом становятся более гладкими.

3. В спектрах ЭПР для всех типов образцов были выявлены множественные проявления сверхтонкой структуры, вызванной захватом зарядов в ПМЦ. Уменьшение амплитуды модуляции и увеличение коэффициента усиления ЭПР-сигнала позволили эффективно выделить его полезную составляющую. Основываясь на различии в насыщенности сигналов ЭПР, были идентифицированы сигналы от структур ZnO, сформированных на границах пор разного размера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

1. Таким образом, показано, что методом электрохимического анодного травления на поверхности кремния образованы макропоры, включающие в себя мезоразмерные поры. Нанесение 20 слоев покрытия оксида цинка формирует нанокристаллы ZnO. При увеличении количества слоев до 25, нанокристаллы укрупняются и между ними образуются впадины. Распределение этих образований по поверхности образца и их размер одинаковые. Определен механизм формирования структур, где важную роль играет то, что нанесение пленок происходит на горячую подложку.

2. В спектре ЭПР пористого кремния (без нанесения покрытия) зарегистрирован сигнал, с признаками осевой симметрии, происхождение которого связано с оборванными связями типа Si – O – O. Концентрация ПМЦ порядка 10^{16} , что объясняется неупорядоченной структурой образца. С увеличением количества наносимых слоев сигнал ЭПР усиливается, идентифицировано несколько его причин, однако основной вклад вносят вакансии кислорода. Исследование насыщения сигнала ЭПР показало, что образец с 25 слоями содержит одинаковые по характеристикам ПМЦ, равномерно распределенные в объеме образца. Локализация ПМЦ с ростом числа слоев становится более упорядоченной. Время релаксации центров с увеличением количества слоев уменьшается, что связано с формированием энергетически устойчивых частиц в объеме нанокластеров ZnO.

3. В исследованиях фотолюминесценции исходного образца зарегистрирована типичная для пористого кремния полоса, с низкой интенсивностью. С увеличением количества наносимых слоев ZnO ФЛ растет. Экситонное свечение максимально при формировании 25 слоев ZnO, что связано с увеличением толщины пленки. При этом сигнал ФЛ от вакансий кислорода незначительно снижается, так как количество частиц с нескомпенсированным зарядом с ростом пленки уменьшается.

Таким образом, нанесение 25 слоев покрытия ZnO на поверхность пористого кремния усиливает светоизлучающие свойства и формирует энергетически устойчивые нанокристаллы.

Оценка полноты решения поставленных задач.

Таким образом, решены все задачи, поставленные в работе:

- Разработаны методы синтеза образцов с иерархическо-фрактальной морфологией поверхности.
- Определены механизмы образования структур различного масштаба.
- Исследованы частицы с нескомпенсированным зарядом при формировании вещества.
- Были исследованы люминесцентные свойства, полученных образцов.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов.

Полученные в диссертационной работе покрытия на основе por-Si/ZnO были исследованы структурные, фотолюминесцентные и ЭПР свойства синтезированных структур. Определены технологические параметры синтеза. По результатам оценки эффективности применения было доказано, что повышенными светоизлучающими свойствами обладают покрытия por-Si/ZnO , что указывает на то, что эти покрытия могут быть рекомендованы к применению в оптоэлектронике.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области.

Научный уровень выполненной работы оценивается высоко, что подтверждено публикациями в зарубежных журналах с высокими рейтингами и обсуждением результатов в журналах, рекомендованных КОКСОН и на международных конференциях. В результате проведенных исследовательских работ методом электрохимического анодного травления, на поверхности кремния образована иерархическая структура пор. Нанесение слоев оксида цинка формирует нанокристаллы на поверхности. Предложенные условия осаждения покрытий имеют экономическое преимущество перед ранее разработанными режимами за счет использования не дорогостоящих материалов и применения метода спрей-пиролиза.

Экономический эффект будет достигаться применением технологически простых и в тоже время эффективных методов, включающих золь – гель метод и метод электрохимического травления. Данные методы исключают применение вакуума, что снижает стоимость конечного продукта. Применение тонкопленочных образцов с повышенными излучательными свойствами так же обуславливают экономический эффект. При формировании пленок оксида цинка на поверхности пористого кремния с электронной проводимостью излучательные способности образцов увеличиваются в 40 раз, повышая эффективность светодиодов на их основе. Более того в предлагаемой технологии не предусматривается легирование что так же снижает стоимость продукта.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Smerdov R.S., Spivak Y.M., Levitsky V.S., Moshnikov V.A. The characterisation of nanostructured porous silicon/silver layers via Raman spectroscopy // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – Т. 1038. – № 1. – С. 012064.
- 2 Ahmad M. Z., Chang J., Ahmad M. S., Waclawik E. R., Wlodarski W. Non-aqueous synthesis of hexagonal ZnO nanopyramids: gas sensing properties //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – Т. 177. – С. 286-294.
- 3 Strukov D. B., Snider G. S., Stewart D. R., & Williams R. S. The missing memristor found //nature. – 2008. – Т. 453. – №. 7191. – С. 80-83.
- 4 Smerdov R., Spivak Y., Bizyaev I., Somov P., Gerasimov V., Mustafaev A., Moshnikov V. Advances in novel low-macroscopic field emission electrode design based on fullerene-doped porous silicon //Electronics. – 2020. – Т. 10. – № 1. – С. 42.
- 5 Myndrul V., Iatsunskyi I. Nanosilicon-based composites for (Bio) sensing applications: Current status, advantages, and perspectives //Materials. – 2019. – Т. 12. – №. 18. – С. 2880.
- 6 Yan D., Hu M., Li S., Liang J., Wu Y., Ma S., Electrochemical deposition of ZnO nanostructures onto porous silicon and their enhanced gas sensing to NO₂ at room temperature //Electrochimica Acta. – 2014. – Т. 115. – С. 297-305.
- 7 Enemu A.N., Azmand H.R., Bang P., Seo S.W. Comparative study of macroporous silicon-based photovoltaic characteristics using indium tin oxide-silicon and pn-silicon junction based devices //Microelectronic engineering. – 2018. – Т. 199. – С. 31-39.
- 8 Pronin I.A., Averin I.A., Karmanov A.A., Yakushova N.D., Komolov A.S., Lazneva E.F., Sychev M.M., Moshnikov V.A., Korotcenkov G. Control over the surface properties of zinc oxide powders via combining mechanical, electron beam, and thermal processing //Nanomaterials. – 2022. – Т. 12. – № 11. – С. 1924.
- 9 Tripathy N., Kim D. H. Metal oxide modified ZnO nanomaterials for biosensor applications //Nano convergence. – 2018. – Т. 5. – С. 1-10.
- 10 Dalvand R., Mahmud S., Alimanesh M., Vakili A. H. Optical and structural properties of well-aligned ZnO nanoneedle arrays grown on porous silicon substrates by electric field-assisted aqueous solution method //Ceramics International. – 2017. – Т. 43. – №. 1. – С. 1488-1494.
- 11 Mochalov L., Logunov A., Prokhorov I., Vshivtsev M., Kudryashov M., Kudryashova Y., Moshnikov V. Variety of ZnO nanostructured materials prepared by PECVD //Optical and Quantum Electronics. – 2022. – Т. 54. – № 10. – С. 646.
- 12 Pavlenko M., Myndrul V., Gottardi G., Coy E., Jancelewicz M., Iatsunskyi I. Porous silicon-zinc oxide nanocomposites prepared by atomic layer deposition for biophotonic applications //Materials. – 2020. – Т. 13. – №. 8. – С. 1987.

- 13 Najafabadi E., Zhou Y. H., Knauer K. A., Fuentes-Hernandez C., Kippelen B. Efficient organic light-emitting diodes fabricated on cellulose nanocrystal substrates // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Т. 105. – №. 6.
- 14 Sailor M. J. Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications. – John Wiley & Sons, 2012.
- 15 El Mir L., Ayadi Z. B., Saadoun M., Djessas K., Von Bardeleben H. J., Alaya S. Preparation and characterization of n-type conductive (Al, Co) co-doped ZnO thin films deposited by sputtering from aerogel nanopowders // *Applied Surface Science*. – 2007. – Т. 254. – №. 2. – С. 570-573.
- 16 Morales-Morales F., Benítez-Lara A., Hernández-Sebastián N., López R., Morales-Sánchez A. Study of zinc oxide/porous silicon interface for optoelectronic devices // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2022. – Т. 148. – С. 106810.
- 17 Janisch R., Gopal P., Spaldin N.A. Transition metal-doped TiO₂ and ZnO—present status of the field // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – Т. 17. – №. 27. – С. R657.
- 18 Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Kuznezov V.V., Maximov A.I., Karpova S.S., Ponomareva A.A. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors // *Journal of non-crystalline solids*. – 2010. – Т. 356. – №. 37-40. – С. 2020-2025.
- 19 Li Y., Xu L., Li X., Shen X., Wang A. Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method // *Applied Surface Science*. – 2010. – Т. 256. – №. 14. – С. 4543-4547. doi:10.1016/j.apsusc.2010.02.044.
- 20 Frantz J. A., Myers J. D., Bekele R. Y., Sanghera J. S. Microstructured ZnO Coatings for Improved Performance in Cu (In, Ga) Se₂ Photovoltaic Devices : заяв. пат. 16512450 США. – 2019.
- 21 Willander M., Nur O., Sadaf J. R., Qadir M. I., Zaman S., Zainelabdin A., Hussain, I. Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices // *Materials*. – 2010. – Т. 3. – №. 4. – С. 2643-2667.
- 22 Демьянец Л.Н., Ли Л.Е., Уварова Т.Г., Мининзон Ю.М. Генерация лазерного излучения в нанокристаллах ZnO, полученных методом гидротермального синтеза // *Неорганические материалы*. – 2008. – Т. 44. – №. 1. – С. 45-49.
- 23 Lin, C. F., Yang, Z. J., Zheng, J. H., & Dai, J. J. High-efficiency InGaN light-emitting diodes via sidewall selective etching and oxidation // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2005. – Т. 153. – №. 1. – С. G39.
- 24 Mishra S.K., Tripathi U.K., Awasthi R.R., Dubey K.C., Shukla R.K., Kumar I., Naik R.M., Mishra D.P. Sol-gel derived Al-doped ZnO nanoplates: Structural and optical properties // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Т. 46. – С. 2197-2200.
- 25 Rosli N., Halim M.M., Hashim M.R. Effect of CBD growth times on the ZnO microrods prepared on macroporous silicon // *Applied Physics A*. – 2021. – Т. 127. – №. 9. – С. 712.

- 26 Bedia A., Bedia F. Z., Aillerie M., Maloufi N., Benyoucef B. Influence of the thickness on optical properties of sprayed ZnO hole-blocking layers dedicated to inverted organic solar cells //Energy Procedia. – 2014. – T. 50. – C. 603-609. doi:10.1016/j.egypro.2014.06.074.
- 27 Zhou F., Huang Y. M. Fractal microstructures of light-emitting porous silicon films // Applied surface science. – 2007. – T. 253. – №10. – C. 4507-4511. doi:10.1016/j.apsusc.2006.10.004.
- 28 Ghosh K., Pandey R. K. Assessment of fractal and multifractal features of sol-gel spin coated ZnO thin film surface //Materials Research Express. – 2019. – T. 6. – №. 8. – C. 086454. doi:10.1088/2053-1591/ab25d7.
- 29 Spivak Y. M., Gagarina A. Y., Portnova M. O., Zaikina A. V., Moshnikov V. A. One-step electrochemical synthesis of Ag/por-Si composite from monocrystalline Si //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – T. 1697. – №. 1. – C. 012126. doi:10.1088/1742-6596/1697/1/012126.
- 30 Nomura K., Ohta H., Ueda K., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. Thin-film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor //Science. – 2003. – T. 300. – №. 5623. – C. 1269-1272.
- 31 Karpova S.S., Moshnikov V.A., Mjakin S.V., Kolovangina E.S. Surface functional composition and sensor properties of ZnO, Fe₂O₃, and ZnFe₂O₄ //Semiconductors. – 2013. – T. 47. – C. 392-395.
- 32 Ryabko A.A., Bobkov A.A., Nalimova S.S., Maximov A.I., Levitsky V.S., Moshnikov V.A., Terukov Y.I. Gas sensitivity of nanostructured coatings based on zinc oxide nanorods during combined activation //J. Tech. Phys. – 2022. – T. 92. – C. 758-764.
- 33 Nadupalli S., Repp S., Weber S., Erdem E. About defect phenomena in ZnO nanocrystals //Nanoscale. – 2021. – T. 13. – №. 20. – C. 9160-9171.
- 34 Savchenko D., Vasin A., Kuz O., Verovsky I., Prokhorov A., Nazarov A., Lančok J., Kalabukhova E. Role of the paramagnetic donor-like defects in the high n-type conductivity of the hydrogenated ZnO microparticles //Scientific Reports. – 2020. – T. 10. – № 1. – C. 17347.
- 35 Martínez L., García-Salgado G., Morales-Morales F., Campillo B., Hernández A. G., Karthik T. V. K., Jimenez-Vivanco M. R., Campos-Álvarez J. ZnO Films Incorporation Study on Macroporous Silicon Structure //Materials. – 2021. – T. 14. – №. 13. – C. 3697.
- 36 Verma D., Kharkwal A., Singh S. N., Singh P. K., Sharma S. N., Mehdi S. S., Husain M. Application of ZnO nanoparticles to enhance photoluminescence in porous silicon and its possible utilization for improving the short wavelength quantum efficiency of silicon solar cell //Solid state sciences. – 2014. – T. 37. – C. 13-17.
- 37 Snow P. A., Squire E. K., Russell P. S. J., Canham L. T. Vapor sensing using the optical properties of porous silicon Bragg mirrors //Journal of applied physics. – 1999. – T. 86. – №. 4. – C. 1781-1784. doi:10.1063/1.370968

- 38 Rodnyi P. A., Chernenko K. A., Venevtsev I. D. Mechanisms of ZnO luminescence in the visible spectral region // *Optics and Spectroscopy*. – 2018. – T. 125. – C. 372-378. doi:10.1134/s0030400x18090205.
- 39 Spivak Yu.M., Myakin S.V., Moshnikov V.A., Panov M.F., Belorus A.O., Bobkov A.A. Surface functionality features of porous silicon prepared and treated in different conditions // *Journal of Nanomaterials*. – 2016. – T. 2016. – C. 2629582.
- 40 Bobkov A.A., Pronin I.A., Moshnikov V.A., Yakushova N.D., Karmanov A.A., Averin I.A., Somov P.A., Terukov E.I. Creating lithographic pictures using faceted zinc oxide microparticles on a silicon substrate // *Technical Physics Letters*. – 2018. – T. 44. – C. 694-696.
- 41 Prabakaran R., Peres M., Monteiro T., Fortunato E., Martins R., Ferreira I. The effects of ZnO coating on the photoluminescence properties of porous silicon for the advanced optoelectronic devices // *Journal of non-crystalline solids*. – 2008. – T. 354. – №. 19-25. – C. 2181-2185. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.09.105.
- 42 Mamat M. H., Sahdan M. Z., Amizam S., Razaie H. A., Khusaimi Z., Ahmed A. Z., Abdullah S., Rusop M. The effect of annealing temperatures on zinc oxide thin films properties for electronic devices application // *2008 IEEE International Conference on Semiconductor Electronics*. – IEEE, 2008. – C. 566-570. doi:10.1109/smelec.2008.4770389
- 43 Hourdakis E., Bardakas A., Segkos A., Tsilivaki S., Gardeli S., Tsamis C. Tunable and white light photoluminescence from ZnO on porous Si with the addition of carbon quantum dots // *Nanotechnology*. – 2023. – T. 34. – №. 45. – C. 455202. doi: 10.1088/1361-6528/aced0f.
- 44 Wahabaalla E. A., El-Menyawy E. M., Abdallah T., Youssef G. M. Improving the photoelectrical conversion efficiency of silicon solar cells using ZnO: Al/porous silicon double antireflective layers // *Applied Physics A*. – 2019. – T. 125. – №. 12. – C. 842.
- 45 Ge D., Wang Y., Hu Z., Babangida A.A., Zhang L. Porous silicon composite ZnO nanoparticles as supercapacitor electrodes // *Journal of Electronic Materials*. – 2022. – T. 51. – №. 6. – C. 2964-2970.
- 46 Marin O., Grinblat G., Gennaro A. M., Tirado M., Koropecki R. R., Comedi D. On the origin of white photoluminescence from ZnO nanocones/porous silicon heterostructures at room temperature // *Superlattices and Microstructures*. – 2015. – T. 79. – C. 29-37.
- 47 Ahmed G., Hanif M., Mahmood K., Yao R., Ning H., Jiao D., Wu M., Khan J., Liu Z. Lattice defects of ZnO and hybrids with GO: Characterization, EPR and optoelectronic properties // *AIP Advances*. – 2018. – T. 8. – №. 2. doi:10.1063/1.5011356.
- 48 Thongam D. D., Gupta J., Sahu N. K. Effect of induced defects on the properties of ZnO nanocrystals: surfactant role and spectroscopic analysis // *SN Applied Sciences*. – 2019. – T. 1. – №. 9. – C. 1030.

- 49 Myung S.C., Ali M., Jae H.B., Wansik O., Yong Jung K., Jae-Hun K., Sun-Woo C., Sang S.K., Hyoun W.K. Selective H₂S-sensing performance of Si nanowires through the formation of ZnO shells with Au functionalization //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2019. – T. 289. – C. 1-14.
- 50 Lenshin A.S., Kashkarov V.M., Spivak Y.M., Moshnikov V.A. Investigations of nanoreactors on the basis of p-type porous silicon: Electron structure and phase composition //Materials Chemistry and Physics. – 2012. – T. 135. – №. 2-3. – C. 293-297.
- 51 Gratzel M. Photoelectrochemical cells //nature. – 2001. – T. 414. – №. 6861. – C. 338-344.
- 52 Ebrahimifard R., Abdizadeh H., Golobostanfard M.R. Controlling the extremely preferred orientation texturing of sol–gel derived ZnO thin films with sol and heat treatment parameters //Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2020. – T. 93. – C. 28-35.
- 53 Mwema F. M., Akinlabi E. T., Oladijo O. P., Fatoba O. S., Akinlabi S. A., Tălu S. Advances in manufacturing analysis: Fractal theory in modern manufacturing //Modern manufacturing processes. – Woodhead Publishing, 2020. – C.13-39. doi:10.1016/b978-0-12-819496-6.00002-6.
- 54 Belorus A.O., Bukina Y.V., Pastukhov A.I., Stebko D.S., Spivak Yu.M., Moshnikov V.A. Investigation of porous silicon obtained under different conditions by the contact angle method //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2017. – T. 929. – №. 1. – C. 012051.
- 55 Bobkov A., Luchinin V., Moshnikov V., Nalimova S., Spivak Y. Impedance spectroscopy of hierarchical porous nanomaterials based on por-Si, por-Si incorporated by Ni and metal oxides for gas sensors //Sensors. – 2022. – T. 22. – №. 4. – C. 1530. doi:10.3390/s22041530
- 56 Arora M., Zargar R.A., Khan S.D. EPR spectroscopy of different sol concentration synthesized nanocrystalline-ZnO thin films //International Journal of Spectroscopy. – 2015. – T. 2015. – C. 1-7.
- 57 Korotcenkov G., Cho B. K. Silicon porosification: state of the art //Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2010. – T. 35. – №. 3. – C. 153-260. doi:10.1080/10408436.2010.495446.
- 58 Moshnikov V.A., Maksimov A.I., Aleksandrova O.A., Pronin I.A., Karmanov A.A., Terukov E.I., Yakushova N.D., Averin I.A., Bobkov A.A., Permyakov N.V. Nanolithographic self-assembly of colloidal nanoparticles //Technical Physics Letters. – 2016. – T. 42. – №. 9.
- 59 Hosseinabadi S., Shirazi M. Contour loop analysis of multi-affine nanostructure AZO rough surfaces //Surface Topography: Metrology and Properties. – 2019. – T. 7. – №. 3. – C. 035007. doi:10.1088/2051-672x/ab326f.
- 60 Jakes P., Erdem E. Finite size effects in ZnO nanoparticles: An electron paramagnetic resonance (EPR) analysis //physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters. – 2011. – T. 5. – №. 2. – C. 56-58.

- 61 Len'shin A.S., Kashkarov V.M., Spivak Y.M., Moshnikov V.A. Study of electronic structure and phase composition of porous silicon //Glass physics and chemistry. – 2012. – T. 38. – C. 315-321.
- 62 Zhou H., Hofstaetter A., Hofmann D.M., Meyer B.K. Magnetic resonance studies on ZnO nanocrystals //Microelectronic engineering. – 2003. – T. 66. – №. 1-4. – C. 59-64.
- 63 Martínez L., Kumar Y., Mayorga D., Goswami N., Agarwal V. Labyrinth patterns of zinc oxide on porous silicon substrate //Superlattices and Microstructures. – 2014. – T. 67. – C. 72-81.
- 64 Ivannikov A., Toyoda S., Hoshi M., Zhumadilov K., Fukumura A., Apsalikov K., Zhumadilov Z., Bayankin S., Chumak V., Ciesielski B. Interlaboratory comparison of tooth enamel dosimetry on Semipalatinsk region: Part 1, general view //Radiation measurements. – 2007. – T. 42. – №. 6-7. – C. 1005-1014.
- 65 Castro R., Spivak Y., Shevchenko S., Moshnikov V. Low-frequency dielectric relaxation in structures based on macroporous silicon with meso-macroporous skin-layer //Materials. – 2021. – T. 14. – №. 10. – C. 2471.
- 66 Husairi F. S., Eswar K. A., Guliling M., Khusaimi Z., Rusop M., Abdullah S. Porosity and thickness effect of porous silicon layer on photoluminescence spectra //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing. – 2018. – T. 1963. – №. 1. doi:10.1063/1.5036906.
- 67 Mukhamedshina D., Mit' K., Chuchvaga N., Tokmoldin N. Fabrication and study of sol-gel ZnO films for use in Si-based heterojunction photovoltaic devices //Modern Electronic Materials. – 2017. – T. 3. – №. 4. – C. 158-161.
- 68 Sun Y., Ndifor-Angwafor N.G., Riley D.J., Ashfold M.N. Synthesis and photoluminescence of ultra-thin ZnO nanowire/nanotube arrays formed by hydrothermal growth //Chemical Physics Letters. – 2006. – T. 431. – №. 4-6. – C. 352-357.
- 69 Bobkov A., Kononova (Grachova) I., Moshnikov V. Materials science of micro- and nanosystems. Hierarchical structures; Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI": Saint-Petersburg, Russia, 2017.
- 70 Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications //Journal of physics: condensed matter. – 2004. – T. 16. – №. 25. – C. R829.
- 71 Kozhemiako A.V., Evseev A.P., Spivak Y.M., Muratova E.N., Balakshin Y.V., Nazarov A.V., Shemukhin A.A., Chernysh V.S. The Effect of Argon Ion Irradiation Parameters on the Photoluminescence Spectrum of Porous Silicon //Moscow University Physics Bulletin. – 2020. – T. 75. – №. 5. – C. 465-468.
- 72 Kozhemiako A.V., Shemukhin A.A., Nazarov A.V., Spivak Y.M., Muratova E.N., Chernysh V.V. The Influence of the Energy of Ar Ion Implantation on the Photoluminescence of Porous Silicon //Moscow University Physics Bulletin. – 2020. – T. 75. – №. 6. – C. 590-595.

- 73 Rodnyi P.A., Khodyuk I.V. Optical and luminescence properties of zinc oxide //Optics and Spectroscopy. – 2011. – T. 111. – C. 776-785.
- 74 Sahoo B., Behera D., Pradhan S.K., Kumar Mishra D., Sahoo S.K., Nayak R.R., Sekhar K.P. Analysis of structural, optical and electrical properties of nano-particulate indium doped zinc oxide thin films //Materials Research Express. – 2019. – T. 6. – №. 11. – C. 1150a6.
- 75 Bobkov A., Varezchnikov A., Plugin I., Fedorov F.S., Goffman V., Sysoev V., Trouillet V., Geckle U., Sommer M. The multisensor array based on grown-on-chip zinc oxide nanorod network for selective discrimination of alcohol vapors at sub-ppm range //Sensors. – 2019. – T. 19. – №. 19. – C. 4265.
- 76 Salem J.K., Hammad T.M., Harrison R.R. Synthesis, structural and optical properties of Ni-doped ZnO micro-spheres //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2013. – T. 24. – C. 1670-1676.
- 77 Pavesi L., Ceschini M., Rossi F. Photoluminescence of porous silicon //Journal of luminescence. – 1993. – T. 57. – №. 1-6. – C. 131-135.
- 78 Vlasenko L.S. Magnetic resonance studies of intrinsic defects in ZnO: Oxygen vacancy //Applied Magnetic Resonance. – 2010. – T. 39. – №. 1-2. – C. 103-111.
- 79 Zhapakov R., Begunov M., Seredavina T., Murzalinov D., Serikkanov A., Dmitriyeva E., Zhantuarov S., Ibraimova, S. Defect Formation of Light-Emitting Particles during the Synthesis of a Hierarchical Porous Surface of ZnO/SiO₂/Si Structures //Engineering Proceedings. – 2023. – T. 37. – №. 1. – C. 43.
- 80 Savoyant A., Pilon O., Bertaina S., Delorme F., Giovannelli F. Electronic and nuclear magnetic anisotropy of cobalt-doped ZnO single-crystalline microwires //Superlattices and Microstructures. – 2019. – T. 125. – C. 113-119.
- 81 Galdámez-Martinez, A.; Santana, G.; Güell, F.; Martínez-Alanis, P.R.; Dutt, A. Photoluminescence of ZnO nanowires: a review //Nanomaterials. – 2020. – T. 10. – №. 5. – C. 857.
- 82 Pivovarov S., Rukhin A., Seredavina T. ESR of environmental objects from Semipalatinsk Nuclear Test Site //Applied Radiation and Isotopes: Including Data, Instrumentation and Methods for use in Agriculture, Industry and Medicine. – 2000. – T. 52. – №. 5. – C. 1255-1258.
- 83 Li C., Fang G., Fu Q., Su F., Li G., Wu X., Zhao X. Effect of substrate temperature on the growth and photoluminescence properties of vertically aligned ZnO nanostructures //Journal of Crystal Growth. – 2006. – T. 292. – №. 1. – C. 19-25.
- 84 Vanheusden K., Warren W.L., Seager C.H., Tallant D.R., Voigt J.A., Gnade B.E. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders //Journal of applied physics. – 1996. – T. 79. – №. 10. – C. 7983-7990.
- 85 Spivak Y.M., Castro R.A., Sevryugina M.P., Kuznetsova M.A., Moshnikov V.A. Dielectric relaxation in por-Si layers at low frequencies //Phys. Chem. Asp. Study Clust. Nanostruct. Nanometer. – 2020. – T. 12. – C. 170-179.

- 86 Camarda P., Messina F., Vaccaro L., Agnello S., Buscarino G., Schneider R., Popescu R., Gerthsen D., Lorenzi R., Gelardi F.M. Luminescence mechanisms of defective ZnO nanoparticles //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – T. 18. – №. 24. – C. 16237-16244.
- 87 Lashkova N.A., Maximov A.I., Ryabko A.A., Bobkov A.A., Moshnikov V.A., Terukov E.I. Synthesis of ZnO-based nanostructures for heterostructure photovoltaic cells //Semiconductors. – 2016. – T. 50. – C. 1254-1260.
- 88 Leiter F.H., Alves H.R., Hofstaetter A., Hofmann D.M., Meyer B.K. Rapid research notes-the oxygen vacancy as the origin of a green emission in undoped ZnO //Physica Status Solidi-B-Basic Research. – 2001. – T. 226. – №. 1. – C. R4.
- 89 Hruška P., More-Chevalier J., Novotný M., Čížek J., Melikhova O., Fekete L., Fitl P. Effect of roughness and nanoporosity on optical properties of black and reflective Al films prepared by magnetron sputtering //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – T. 872. – C. 159744.
- 90 Doi T., Marinescu I.D., Kurokawa S. Advances in CMP polishing technologies. – William Andrew, 2011.
- 91 Ahn C.H., Kim Y.Y., Kim D.C., Mohanta S.K., Cho H.K. A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods //Journal of Applied Physics. – 2009. – T. 105. – №. 1.
- 92 Mil'vidskii M. G., Chaldyshev V. V. Nanometer-size atomic clusters in semiconductors—a new approach to tailoring material properties //Semiconductors. – 1998. – T. 32. – №. 5. – C. 457-465. doi:10.1134/1.1187418.
- 93 Elhouichet H., Oueslati M. Photoluminescence properties of porous silicon nanocomposites //Materials Science and Engineering: B. – 2001. – T. 79. – №. 1. – C. 27-30.
- 94 Dalvand R, Mahmud S, Rouhi J, Raymond Ooi CH. Well-aligned ZnO nanoneedle arrays grown on polycarbonate substrates via electric field-assisted chemical method //Materials Letters. – 2015. – T. 146. – C. 65-68.
- 95 Cheng A-J, Tzeng Y, Zhou Y, Park M, Wu T-h, Shannon C. Thermal chemical vapor deposition growth of zinc oxide nanostructures for dye-sensitized solar cell fabrication //Applied Physics Letters. – 2008. – T. 92. – №. 9.
- 96 Spivak, Y. Atomic-molecular design of nanostructured materials and nanocompositions. Synthesis, technology control, properties and application. Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences, Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI," Saint-Petersburg, Russia, 03.10.2022.
- 97 Liu Y., Liu Y., Yang H., Wang W., Ma J., Zhang J., Lu Y., Shen D., Fan X. The optical properties of ZnO films grown on porous Si templates //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2003. – T. 36. – №. 21. – C. 2705.
- 98 Lu K. Hybrid materials—a review on co-dispersion, processing, patterning, and properties //International Materials Reviews. – 2020. – T. 65. – №. 8. – C. 463-501. doi:10.1080/09506608.2019.1653569

- 99 Shilova O. A. Fractals, morphogenesis and triply periodic minimal surfaces in sol-gel-derived thin films //Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2020. – T. 95. – C. 599-608. doi:10.1007/s10971-020-05279-y.
- 100 Mortezaali A., Sani S. R., Jooni F. J. Correlation between porosity of porous silicon and optoelectronic properties //J. Non-Oxide Glasses. – 2009. – T. 1. – C. 293-299.
- 101 Mitra P., Mukhopadhyay A. K. ZnO thin film as methane sensor //Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences. – 2007. – C. 281-285-281-285.
- 102 De Angelis F., Armelao L. Optical properties of ZnO nanostructures: a hybrid DFT/TDDFT investigation //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – T. 13. – №. 2. – C. 467-475.
- 103 Priya V. L., Prithvikumaran N. Influence of Ni-doping in ZnO thin films coated on porous silicon substrates and ZnO|PS based hetero-junction diodes //Semiconductors. – 2020. – T. 54. – C. 634-640.
- 104 Ozdemir S., Gole J. L. A phosphine detection matrix using nanostructure modified porous silicon gas sensors // Sensors and actuators B CHEMICAL. – 2010. – Vol. 151. – P. 274–280.
- 105 Kumar Y., Herrera-Zaldivar M., Olive-Méndez S.F., Singh F., Mathew X., Agarwal V. Kumar Y. Modification of optical and electrical properties of zinc oxide-coated porous silicon nanostructures induced by swift heavy ion //Nanoscale research letters. – 2012. – T. 7. – C. 1-7.
- 106 Ye J.D., Gu S.L., Qin F., Zhu S.M., Liu S.M., Zhou X., Liu W., Hu L., Zhang R., Shi Y. Correlation between green luminescence and morphology evolution of ZnO films //Applied Physics A. – 2005. – T. 81. – C. 759-762.
- 107 Gallach-Pérez, D.; Muñoz-Noval, A.; García-Pelayo, L.; Manso-Silván, M.; Torres-Costa, V. Tunnel conduction regimes, white-light emission and band diagram of porous silicon-zinc oxide nanocomposites //Journal of Luminescence. – 2017. – T. 191. – C. 107-111.
- 108 Vlasenko L. S. Magnetic resonance studies of intrinsic defects in ZnO: Oxygen vacancy //Applied Magnetic Resonance. – 2010. – T. 39. – №. 1-2. – C. 103-111. doi:10.1007/s00723-010-0140-1.
- 109 Sharma S., Periasamy C., Chakrabarti P. Thickness dependent study of RF sputtered ZnO thin films for optoelectronic device applications //Electronic Materials Letters. – 2015. – T. 11. – C. 1093-1101.
- 110 Husairi F., Rouhi J., Eswar K., Zainurul A., Rusop M., Abdullah S. Electrochemical impedance spectroscopy analysis of porous silicon prepared by photo-electrochemical etching: current density effect //Applied Physics A. – 2014. – T. 116. – C. 2119-2124.
- 111 Shaoqiang C., Jian Z., Xiao F., Xiaohua W., Iaiqiang L., Yanling S., Qingsong X., Chang W., Jianzhong Z., Ziqiang Z., Nanocrystalline ZnO thin films on porous silicon/silicon substrates obtained by sol-gel technique //Applied Surface Science. – 2005. – T. 241. – №. 3-4. – C. 384-391.

- 112 Cao B., Cai W., Zeng H. Temperature-dependent shifts of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays //Applied physics letters. – 2006. – T. 88. – №. 16.
- 113 Murzalinov D., Dmitriyeva E., Lebedev I., Bondar E., Fedosimova A., Kemelbekova A. The Effect of pH Solution in the Sol–Gel Process on the Structure and Properties of Thin SnO₂ Films //Processes. – 2022. – T. 10. – №. 6. – C. 1116.
- 114 Kayahan E. White light luminescence from annealed thin ZnO deposited porous silicon //Journal of Luminescence. – 2010. – T. 130. – №. 7. – C. 1295-1299.
- 115 Basu K., Jana S.K., Saha H., Basu S., Basu P. K. et al. Low temperature methane sensing by electrochemically grown and surface modified ZnO thin films //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2008. – T. 135. – №. 1. – C. 81-88.
- 116 Yang X.Y., Chen L.H., Li Y., Rooke J. C., Sanchez C., Su B.L. Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design //Chemical Society Reviews. – 2017. – T. 46. – №. 2. – C. 481-558. doi:10.1039/c6cs00829a.
- 117 Hu H., Huang X., Deng C., Chen X., Qian Y. Hydrothermal synthesis of ZnO nanowires and nanobelts on a large scale //Materials Chemistry and Physics. – 2007. – T. 106. – №. 1. – C. 58-62.
- 118 Wasan R.S., Nada M.S., Wesam A.T., Mohammed A. Synthesis sol-gel derived highly transparent ZnO thin films for optoelectronic applications //Advances in Materials Physics and Chemistry. – 2012. – T. 2012.
- 119 Rezgui B., Sibai A., Nychporuk T., Lemiti M., Brémond G. Photoluminescence and optical absorption properties of silicon quantum dots embedded in Si-rich silicon nitride matrices //Journal of Luminescence. – 2009. – T. 129. – №. 12. – C. 1744-1746.
- 120 Martín-Palma R., Pascual L., Herrero P., Martínez-Duart J. Monte Carlo determination of crystallite size of porous silicon from x-ray line broadening //Applied Physics Letters. – 2005. – T. 87. – №. 21.
- 121 Klini A., Mourka A., Dinca V., Fotakis C., Claeysens F. ZnO nanorod micropatterning via laser-induced forward transfer //Applied Physics A. – 2007. – T. 87. – C. 17-22.
- 122 Ramadan R., Manso-Silván M., Martín-Palma R. J. Hybrid porous silicon/silver nanostructures for the development of enhanced photovoltaic devices //Journal of Materials Science. – 2020. – T. 55. – №. 13. – C. 5458-5470.
- 123 Rahman F. Zinc oxide light-emitting diodes: a review //Optical Engineering. – 2019. – T. 58. – №. 1. – C. 010901-010901.
- 124 Wang Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications //Journal of physics: condensed matter. – 2004. – T. 16. – №. 25. – C. R829.

- 125 Herynková K., Šlechta M., Šimáková P., Fučíková A., Cibulka O. Agglomeration of luminescent porous silicon nanoparticles in colloidal solutions // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – Т. 11. – С. 1-5.
- 126 Бобков А.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Сомов П.А., Теруков Е.И. Наноструктурированные материалы на основе оксида цинка для гетероструктурных солнечных элементов // *Физика и техника полупроводников*. – 2015. – Т. 49. – №. 10. – С. 1402-1406.
- 127 Nalimova S. S., Bobkov A. A., Moshnikov V. A. Fractal structure and electrical properties of percolation sensor layers // *Smart Nanocomposites*. – 2016. – Т. 7. – №. 1. – С. 21-26
- 128 Shabannia R., Abu Hassan H. Controllable vertically aligned ZnO nanorods on flexible polyethylene naphthalate (PEN) substrate using chemical bath deposition synthesis // *Applied Physics A*. – 2014. – Т. 114. – С. 579-584.
- 129 Pietruszka R., Witkowski B. S., Zielony E., Gwozdz K., Placzek-Popko E., Godlewski M. ZnO/Si heterojunction solar cell fabricated by atomic layer deposition and hydrothermal methods // *Solar Energy*. – 2017. – Т. 155. – С. 1282-1288.
- 130 Movsesyan L., Maijenburg A. W., Goethals N., Sigle W., Spende A., Yang F., Toimil-Molares M. E. ZnO Nanowire networks as photoanode model systems for photoelectrochemical applications // *Nanomaterials*. – 2018. – Т. 8. – №. 9. – С. 693
- 131 Ponomareva A. A., Moshnikov V. A., Suchanek G. Evaluation of the fractal dimension of sol-gel deposited oxide films by means of the power spectral density // *Glass Physics and Chemistry*. – 2014. – Т. 40. – С. 203-207.
- 132 Chang S. B. et al. Structural, optical, electrical and morphological properties of different concentration sol-gel ZnO seeds and consanguineous ZnO nanostructured growth dependence on seeds // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Т. 729. – С. 571-582
- 133 Bobkov A. A., Gorshanov V. I. Gas sensing properties of nanocomposites with ZnO nanowires // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2018. – Т. 1038. – №. 1. – С. 012047.
- 134 Лучинин В. В. Химические методы получения керамических и полимерных наноматериалов из жидкой фазы. – 2013. – С. 218.
- 135 Murzalinov D., Seredavina T., Kemelbekova A., Spivak Y., Moshnikov V., Mukhamedshina D., Mit' K., Ussipov N., Dmitriyeva E., Zhantuarov S. Investigation of Surface Nanoclusters and Paramagnetic Centers of ZnO/Por-Si Structures as the Basis of Sensory Properties // *Processes*. – 2023. – Т. 11. – №. 12. – С. 3332. <https://doi.org/10.3390/pr11123332>
- 136 Vybornyi O., Yakunin S., Kovalenko, M. V. Polar-solvent-free colloidal synthesis of highly luminescent alkylammonium lead halide perovskite nanocrystals // *Nanoscale*. – 2016. – Т. 8. – №. 12. – С. 6278-6283.
- 137 Juwhari H. K., Ikhmayies S. J., Lahlouh B. Room temperature photoluminescence of spray-deposited ZnO thin films on glass substrates

//International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – T. 42. – №. 28. – C. 17741-17747.

138 Chew J. Zh., Li L. A Discrete Memristor Made of ZnO Nanowires Synthesized on Printed Circuit Board // Material letters. – 2013. – T. 91. – C. 248-300.

139 Martínez L. Martínez, L., Kumar, Y., Mayorga, D., Goswami, N., & Agarwal, V. Labyrinth patterns of zinc oxide on porous silicon substrate // Superlattices and Microstructures. – 2014. – T. 67. – C. 72-81.

140 Murzalinov D., Kemelbekova A., Seredavina T., Spivak Y., Serikkanov A., Shongalova A., Zhantuarov S., Moshnikov V., Mukhamedshina D. Murzalinov D. et al. Self-Organization Effects of Thin ZnO Layers on the Surface of Porous Silicon by Formation of Energetically Stable Nanostructures // Materials. – 2023. – T. 16. – №. 2. – C. 838. doi:10.3390/ma16020838.

141 Belorus A. O., Bepalova K., Spivak Y. M. Morphology and internal structure of porous silicon powders in dependence on the conditions of post-processing // 2016 IEEE NW Russia Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference (EIconRusNW). – IEEE, 2016. – C. 23-28. doi: 10.1109/EIconRusNW.2016.744810

142 Starkov V.V., Gosteva E., Sedlovets D., Kah M., Silicon structures with variable morphology of pores methods of obtaining physical and optical properties // Journal of The Electrochemical Society. – 2018. – T. 165. – №. 11. – C. E534.

143 Vybornyi O., Yakunin S., Kovalenko M. V. Polar-solvent-free colloidal synthesis of highly luminescent alkylammonium lead halide perovskite nanocrystals // Nanoscale. – 2016. – T. 8. – №. 12. – C. 6278-6283.

144 Kemelbekova A., Dmitrieva E. A., Lebedev I. A., Grushevskaya E. A., Murzalinov D. O., Fedosimova A. I., Temiraliyev A. T. The effect of deposition technique on formation of transparent conductive coatings of SnO₂ // Physical Sciences & Technology. – 2022. – T. 9. – №. 1. <https://doi.org/10.26577/phst.2022.v9.i1.05>

145 Fedorov F., Vasilkov M., Lashkov A., Varezhnikov A., Fuchs D., Kübel C., Sysoev V. Toward new gas-analytical multisensor chips based on titanium oxide nanotube array // Scientific reports. – 2017. – T. 7. – №. 1. – C. 9732.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Список опубликованных работ

По материалам диссертационной работы опубликовано 16 печатных работ, из них 3 статьи в международных рецензируемых научных журналах, входящие в БД Scopus/Web of Science:

1. Abdullin K. A., **Kemel'bekova** A. E., Lisitsyn V. M., Mukhamedshina D. M., Nemkaeva R. R., Tulegenova A. T. Aerosol Synthesis of Highly Dispersed $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ Phosphor with Intense Photoluminescence //Physics of the Solid State. – 2019. – Т. 61. – С. 1840-1845. (Q4, Percentile 34, Cites score 1.6) <https://doi.org/10.1134/S1063783419100020>
2. Murzalinov D., Dmitriyeva E., Lebedev I., Bondar E. A., Fedosimova A. I., **Kemelbekova** A. The Effect of pH Solution in the Sol–Gel Process on the Structure and Properties of Thin SnO_2 Films //Processes. – 2022. – Т. 10. – №. 6. – С. 1116. <https://doi.org/10.3390/pr10061116> (Q2, Percentile 66, IF=3.352)
3. Murzalinov D., **Kemelbekova** A., Seredavina T., Spivak Y., Serikkanov A., Shongalova A., Zhantuarov S., Moshnikov V., Mukhamedshina D.. Self-Organization Effects of Thin ZnO Layers on the Surface of Porous Silicon by Formation of Energetically Stable Nanostructures //Materials. – 2023. – Т. 16. – №. 2. – С. 838. <https://doi.org/10.3390/ma16020838> (Q3, Percentile 64, IF=3.7)

статьи в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере образования и науки МОН РК:

1. Кемелбекова А.Е., Мухамедшина Д.М. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка легированных редкоземельными элементами (обзор), Комплексное Использование Минерального Сырья. №4.2019, Алматы, стр. 12-18, ISSN 2224-5243
2. Кемелбекова А.Е., Мухамедшина Д.М., Мить К.А., Мошников В.А.// Обзор современных методов получения тонких пленок $ZnO:Eu$ /Вестник КазНУТУ №6.2019, Алматы, стр. 824-829, ISSN 1680-9211 (химико-металлургические науки)
3. Kemelbekova A., Dmitrieva E. A., Lebedev I. A., Grushevskaya E. A., Murzalinov D. O., Fedosimova A. I., Temiraliyev A. T. The effect of deposition technique on formation of transparent conductive coatings of SnO_2 // Physical Sciences and Technology (KazNU). – 2022. – Vol. 9. <https://doi.org/10.26577/phst.2022.v9.i1.05>
4. Кемелбекова А.Е., Шонғалова А.Қ., Шегебай С.Қ., Карибаев М., Сайлау Ж., Серикканов А.С. / Проведение скрининговых расчетов кристаллической структуры ZnO и изучение применения в перовскитных солнечных элементах, «Вестник НАН РК», № 2, 2022 г. Стр. 122-133

9 трудов международных научно-практических конференций:

1. Мухамедшина Д.М., Кемелбекова А.Е. Получение пленок оксида цинка легированных оксидом европия методом золь-геля, РДРЗ-19, V- всероссийская конференция с международным участием, «V-российский день редких земель», 2019 г, стр.78.
2. Кемелбекова А.Е. ZnO:Eu құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу, Ғылымының өзекті мәселелері-Халықаралық практикалық конференция материалдары, 22 қараша, 2018ж, <https://doi.org/10.31643/2018.061>
3. Кемелбекова А.Е. Мухамедшина Д.М., Мить К.А., Мошников В. А., Синтез и исследование антиотражающих пленок ZnO:Eu для увеличения КПД солнечных фотоэлементов. Печатное II международный научный форум «Ядерная наука и технологии», 24-27 июня 2019 г. Алматы: РГП ИЯФ. стр. 126
4. Кемелбекова А.Е. Мухамедшина Д.М., Мить К.А., Синтез, строение и люминесцентные свойства комплекса оксида цинка легированные РЗМ, «Нанопизика и Наноматериалы», Сборник научных трудов международного симпозиума, 27-28 ноября, 2019. Санкт-Петербург. стр. 116-121.
5. Кемелбекова А.Е., Обзор синтеза наностержней ZnO, выращенных химическим путем на пористой кремниевой подложке, IX Научно – практическая конференция с международным участием «Наука настоящего и будущего», (Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова). ННБ IX, Санкт-Петербург, 13 – 15 мая 2021, стр.80-83
6. А.Е.Кемелбекова, Д.М.Мухамедшина, Д.О.Мурзалинов, Н.В. Идрисов Эффекты самоорганизации тонких слоев zno на поверхности пористого кремния //X международная научно- практическая конференция «НАУКА НАСТОЯЩЕГО И БУДУЩЕГО» (Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова). – 2022 https://nnb.etu.ru/assets/files/rezultaty/mag/2022/nnb-x_2022_tom-1.pdf
7. Murzalinov D, Kemelbekova A Formation of light-emitting particles with different parameters by coating ZnO on a silicon surface with several porosity levels / The 4th International Conference on Materials: Advanced and Emerging Materials (Barcelona,Spain).–P.33 https://icm2022.sciforum.net/events_files/642/customs/fba04cb7bfb982480fdb838031250a49.pdf
8. М.А. Бегунов, Е.А. Дмитриева, **А.Е. Кемелбекова**, Д.О. Мурзалинов Дефектообразование светоизлучающих частиц при формировании иерархической пористой поверхности ZnO/SiO₂/Si структур / XI международная научно- практическая конференция «Наука настоящего и будущего» (Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова). – 2023

9. Т.А. Середавина, Д.О. Мурзалинов, Р.М. Жапаков, **А.Е. Кемелбекова**, Е.А. Дмитриева, С.Р. Жантуаров Формирование сверхтонких светоизлучающих структур ZnO путем захвата вещества на границах пор иерархического кремния / XIII Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 3-5 июля, Москва. – 2023