

Учреждение образования
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

Объект авторского права
УДК 544.653.1; 621.315.592

ЧУБЕНКО
Евгений Борисович

**ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА
НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук
по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы
(материалы для электроники и фотоники)**

Минск 2023

Научная работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Научный консультант **Борисенко Виктор Евгеньевич**, профессор кафедры микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Маскевич Сергей Александрович**, профессор Международного государственного экологического института имени А. Д. Сахарова Белорусского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор

Гасенкова Ирина Владимировна, главный научный сотрудник лаборатории микро- и наносенсорики государственного научно-производственного объединения «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», доктор физико-математических наук, доцент

Гайдук Петр Иванович, профессор кафедры физической электроники и нанотехнологий Белорусского государственного университета, доктор физико-математических наук, доцент

Оппонирующая организация Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»

Защита состоится 21 декабря 2023 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.07 при учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, корп. 1, ауд. 232, тел. 293-89-89, e-mail: dissovet@bsuir.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Автореферат разослан «21» ноября 2023 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
доктор физико-математических наук, доцент



С. К. Лазарук

ВВЕДЕНИЕ

Среди полупроводниковых материалов, находящих применение в электронике и фотонике, оксид цинка (ZnO) выделяется уникальным набором физико-химических свойств. Высокий коэффициент пропускания в оптическом и ближнем инфракрасном диапазоне, интенсивная люминесценция, проявление пьезо- и термоэлектрического эффектов, приемлемая электропроводность при нормальных условиях определяются большой шириной запрещенной зоны ($\sim 3,37$ эВ при 300 К) этого материала, прямой структурой энергетических зон, собственными точечными дефектами кристаллической решетки и сочетаются с его выраженной фотокаталитической активностью, температурной стабильностью и малой растворимостью в воде. Однако ограниченный ближним ультрафиолетовым (УФ) диапазоном спектр поглощения света и обусловленная дефектами устойчивая электронная проводимость снижают потенциал применения ZnO в оптоэлектронике, фотовольтаике и фотокатализе. Данные недостатки могут быть компенсированы путем формирования гетероструктур и наноструктурированных покрытий, включающих ZnO и другие полупроводники с меньшей шириной запрещенной зоны и/или дырочным типом электропроводности. Это позволяет увеличить эффективность фотоэлектронного преобразования энергии излучения и фотокаталитического действия за счет управляемого изменения спектральных характеристик поглощения, разделения фотогенерируемых носителей заряда, увеличения площади активной поверхности полупроводников и образуемых ими гетероконтактов.

Среди методов получения наноструктурированных композитов большой практический интерес представляет химическое и электрохимическое осаждение благодаря простоте в управлении составом и структурой синтезируемых материалов, экономичности и совместимости с процессами микроэлектронного производства. Разработка конкретных технологических подходов и способов формирования указанными методами фоточувствительных, светоизлучающих и фотокаталитических покрытий на основе наноструктурированных пленок и объемных структур из нанокompозитных материалов, включающих ZnO в качестве основного компонента, а также другие полупроводники, оксиды и металлы, является актуальной научно-практической задачей. Для ее решения требуется установить закономерности и физико-технологические особенности данных процессов осаждения, позволяющие получать нанокompозиты заданного состава и, таким образом, управлять их оптическими, электрофизическими и фотокаталитическими свойствами.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа посвящена развитию актуального научного направления в области нанотехнологий и наноматериалов, которое заключается в разработке физико-технологических принципов получения и использования тонкопленочных и объемных нанокompозитных материалов, включающих оксид цинка и другие полупроводники, углерод или металлы и формируемых химическим гидротермальным и электрохимическим осаждением, золь-гель методом, термостимулированным разложением/синтезом, для изготовления элементов функциональной электроники и фотокаталитически активных покрытий.

Связь работы с научными программами и темами

Диссертационная работа соответствует приоритетным направлениям научной, научно-технической и инновационной деятельности в Республике Беларусь на 2021–2025 гг., утвержденным Указом Президента Республики Беларусь № 156 от 7 мая 2020 г. (п. 4 «Машиностроение, машиностроительные технологии, приборостроение и инновационные материалы: микро-, опто- и СВЧ-электроника, фотоника, микросенсорика; композиционные и многофункциональные материалы; наноматериалы и нанотехнологии, нанодиагностика»). Работа выполнена на кафедре микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» в рамках заданий: 1.13 «Разработать технологию формирования и исследовать свойства полупроводниковых пленок оксида цинка на кремниевых пластинах с буферными слоями пористого кремния» ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» подпрограммы «Кристаллические и молекулярные структуры» 2011–2013 гг. (ГБЦ 11-3019, № ГР 20115141); 1.2.01 «Разработать технологию формирования пленочных структур оксида цинка для создания конкурентоспособных фотовольтаических преобразователей энергии» ГПНИ «Электроника и фотоника» подпрограммы «Электроника 2015» 2011–2013 гг. (ГБЦ 11-3075, № ГР 20115147); 1.2.08 «Разработка процесса осаждения тонких пленок оксида цинка, легированного редкоземельными элементами, для фотоэлектрических преобразователей энергии» ГПНИ «Электроника и фотоника» подпрограммы «Электроника 2015» 2014–2015 гг. (ГБЦ 14-3032, № ГР 20142652); 1.09 «Разработка фотоэлектрических детекторов ультрафиолетового диапазона на основе наноструктурированного оксида цинка» ГПНИ «Функциональные и композитные материалы, наноматериалы» подпрограммы «Кристаллические и молекулярные структуры» 2014–2015 гг. (ГБЦ 14-3040, № ГР 20142663); 2.4.16 «Разработка процесса формирования

массивов нанопроводов оксида цинка в пористых полупроводниковых и диэлектрических матрицах электрохимическими методами для создания перспективных оптоэлектронных приборов» ГПНИ «Функциональные и композитные материалы, наноматериалы» подпрограммы «Нанотехнологии и наноматериалы» 2014–2015 гг. (ГБЦ 14-3066, № ГР 20142668); 2.1.02 «Разработка методов формирования сцинтилляционных покрытий на основе легированных пленок оксида цинка для медицинской и спецтехники» ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника» подпрограммы «Оптоэлектроника» 2016–2020 гг. (ГБЦ 16-3026, № ГР 20162689); 1.15 «Полупроводниковые магнитные материалы на основе тонких пленок и наноструктур оксида цинка для перспективных устройств функциональной электроники» ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы «Материаловедение и технологии материалов» (ГБЦ 16-3062, № ГР 20163518); 1.56 «Разработать физико-химические основы технологии формирования и исследовать фотокаталитические свойства покрытий из нитрида углерода на наноструктурированных подложках» ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы «Материаловедение и технологии материалов» (ГБЦ 19-3045, № ГР 20191704); 2.21 «Формирование композитов на основе нанокристаллов оксида цинка с перспективой их использования в светоизлучающих приборах» ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы «Наноматериалы и нанотехнологии» (ГБЦ 16-3069, № ГР 20163584); а также гранта Х14МВ-009 для молодых ученых БРФФИ – Минобразование М-2014 «Закономерности влияния условий химического синтеза на оптические свойства массивов нанокристаллов оксида цинка» 2014–2016 гг. (ГБЦ 14-7035, № ГР 20150126); гранта Министерства образования Республики Беларусь 2019 г. для докторантов «Получение и свойства нанокомпозитных материалов на основе нитрида углерода и пористого кремния» (ГБЦ 19-3135, № ГР 20190556); гранта Х18М-107 для молодых ученых БРФФИ Наука М «Закономерности формирования и фотокаталитические свойства наногетероструктур на основе оксидов металлов» 2018–2020 гг. (ГБЦ 18-7027, № ГР 20181518).

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы является установление закономерностей и физико-технологических особенностей формирования химическим гидротермальным и электрохимическим осаждением, золь-гель методом и термостимулированным разложением/синтезом нанокомпозитных материалов в форме тонких пленок и объемных структур, включающих оксид цинка в качестве основного компонента, а также другие полупроводники, углерод

или металлы, установление их структурных, оптических, электрофизических и фотокаталитических свойств для создания фоточувствительных, светоизлучающих и фотокаталитических покрытий с улучшенными параметрами.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи.

1. Обосновать актуальность цели и задач диссертационной работы на основе анализа состояния исследований по получению, свойствам и применению нанокompозитных материалов, включающих оксид цинка в качестве основного компонента.

2. Разработать методики исследования процессов формирования и свойств нанокompозитных материалов на основе оксида цинка в форме тонких пленок и объемных структур, получаемых методами химического гидротермального, катодного электрохимического и золь-гель осаждения, термостимулированного разложения/синтеза.

3. Установить закономерности формирования тонких пленок нанокompозитных материалов оксид цинка/металл (никель, кобальт) методом химического гидротермального осаждения с использованием зародышевых слоев нелегированного оксида цинка на полупроводниковых и диэлектрических подложках.

4. Установить закономерности формирования электрохимическим методом нанокompозитных тонкопленочных структур, включающих оксид цинка, оксид металла или металл (никель, кобальт, медь), с развитой морфологией поверхности.

5. Разработать модель формирования электрохимическим методом нанокompозитных материалов, представляющих собой заполненный оксидом цинка мезопористый кремний, характеризующихся высоким коэффициентом заполнения и повышенной удельной площадью образованного указанными компонентами гетероконтакта.

6. Предложить способы и механизмы формирования в одностадийном процессе нанокompозитных материалов оксид цинка/аморфный углерод золь-гель методом и оксид цинка/сульфид цинка/графитоподобный нитрид углерода методом термостимулированного разложения/синтеза с возможностью управления спектром поглощения и люминесценции.

7. Установить люминесцентные, электрофизические и фотокаталитические свойства полученных нанокompозитных материалов, включающих оксид цинка, углерод, металлы или другие полупроводники, и определить перспективы их использования в фоточувствительных структурах, светоизлучающих приборах и фотокаталитических покрытиях с повышенной эффективностью.

Объектом исследования являются нанокompозитные материалы на основе оксида цинка, включающие другие полупроводники, углерод или металлы. *Предмет исследования* – закономерности формирования данных нанокompозитных материалов, их структурные, оптические, электрофизические и фотокаталитические свойства.

Научная новизна

В диссертационной работе установлены следующие новые закономерности и разработаны механизмы, описывающие физико-технологические особенности получения и использования нанокompозитных материалов на основе оксида цинка.

1. Показано, что наследование структуры кристаллической решетки зародышевого слоя из нелегированного оксида цинка формируемыми на его поверхности химическим гидротермальным методом кристаллитами легированного кобальтом или никелем оксида цинка позволяет получить на полупроводниковых и диэлектрических подложках сплошные тонкопленочные поликристаллические покрытия, морфология которых определяется толщиной зародышевого слоя, а также температурой и продолжительностью процесса осаждения.

2. Установлено, что направление роста и плотность расположения на подложке кристаллитов, образующих пленки нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, включающих оксиды и частицы никеля, кобальта или меди, при электрохимическом осаждении контролируются введением в электролит сульфатов этих металлов и изменением плотности катодного тока осаждения, что позволяет получать наноструктурированные покрытия с удельной площадью поверхности, на два–три порядка превышающей геометрическую площадь исходной планарной подложки.

3. Разработана феноменологическая модель процесса токопереноса при электрохимическом осаждении оксида цинка в мезопористый кремний, учитывающая влияние размера кристаллитов скелета пористого кремния в низкопористом обедненном носителями заряда тонком слое вблизи поверхности подложки, что позволило сформировать нанокompозитные материалы пористый кремний/оксид цинка с коэффициентом заполнения пор до 60 об. %.

4. Определен механизм формирования золь-гель методом нанокompозитных материалов, состоящих из матрицы аморфного углерода с инкорпорированными в ее объем наноразмерными частицами кристаллического оксида цинка, из золя на основе изопропилового спирта, моноэтаноламина и ацетата цинка с добавлением хлорида цинка.

5. Предложены оригинальный метод получения и механизм формирования трехкомпонентных нанокompозитных материалов, включающих оксид цинка, сульфид цинка и графитоподобный нитрид углерода, путем пиролитического разложения твердофазной смеси диспергированных дигидрата ацетата цинка и тиомочевины с последующим термостимулированным взаимодействием и полимеризацией продуктов разложения.

6. Экспериментально подтверждена возможность повышения эффективности экситонной фотолюминесценции оксида цинка при комнатной температуре в тонких пленках, полученных золь-гель методом, за счет увеличения отношения площади поверхности к объему составляющих их кристаллитов.

7. Дано объяснение взаимосвязи спектрального распределения интенсивности фотолюминесценции со структурой и температурой синтеза нанокompозитных материалов из оксида цинка, сульфида цинка и графитоподобного нитрида углерода, сформированных методом термостимулированного разложения/синтеза.

8. Определены значения физико-технологических параметров процесса химического гидротермального осаждения наноструктурированных пленок оксида цинка, легированного никелем или кобальтом, позволяющие получать покрытия, обладающие низким удельным сопротивлением, контролируемым концентрацией примесных атомов и плотностью структурных дефектов в оксиде цинка, и фоточувствительностью к ультрафиолетовому излучению с длиной волны 310–400 нм.

9. Получены фотокаталитические покрытия из нанокompозитных материалов оксид цинка/оксид меди и оксид цинка/аморфный углерод, демонстрирующие по сравнению с покрытиями из нелегированного оксида цинка повышенную фотокаталитическую активность в видимом и ультрафиолетовом диапазоне по отношению к находящимся в воде органическим загрязнителям.

10. Определены значения физико-технологических параметров процесса формирования объемных нанокompозитных материалов, включающих оксид цинка, сульфид цинка и графитоподобный нитрид углерода и обладающих по сравнению с беспримесным графитоподобным нитридом углерода повышенным фотокаталитическим цитотоксическим действием на грамотрицательные микроорганизмы (кишечную палочку) под воздействием ультрафиолетового излучения.

Положения, выносимые на защиту

1. Структура и толщина нанесенного на подложку зародышевого слоя из нелегированного оксида цинка определяют морфологию осаждаемой на его поверхность химическим гидротермальным методом пленки оксида цинка, позволяя переходить от формирования массивов гексагональных кристаллов этого полупроводника размером от 1 до 2 мкм на зародышевых слоях мономолекулярной толщины к получению сплошных поликристаллических покрытий толщиной до 1,5 мкм, состоящих из плотноупакованных кристаллитов с размером основания 50–300 нм, при толщине зародышевого слоя 15–20 нм, что обусловлено организацией расположения осаждаемых атомов в соответствии с порядком и структурой кристаллической решетки зародышевого слоя, а добавление в раствор нитратов никеля или кобальта приводит к замещению цинка атомами этих металлов в узлах кристаллической решетки непосредственно в процессе осаждения оксида цинка.

2. Структура и морфология покрытий из оксида цинка и нанокompозитных материалов на его основе, содержащих атомы металлов (никеля, кобальта или меди), формируемых катодным электрохимическим осаждением на токопроводящих подложках в водных растворах нитрата цинка, определяются концентрацией и типом ионов, находящихся у поверхности подложки, что позволяет формировать в беспримесных растворах слои из нелегированного оксида цинка, состоящие из гексагональных кристаллитов с размером основания 100–250 нм, а при добавлении в раствор сульфатов этих металлов – получать слои наноструктурированного композитного материала из оксида цинка с концентрацией примеси от 0,1 до 7,0 ат. % в составе оксидов или частиц соответствующих металлов.

3. Структура нанокompозитных материалов, формируемых электрохимическим катодным осаждением оксида цинка в мезопористый кремний, контролируется электропроводностью поверхностного низкопористого слоя, которая определяет пути протекания электрического тока в процессе осаждения, что позволяет при размере составляющих его кремниевых кристаллитов 5–8 нм, обедненных носителями заряда, заполнять до 60 % объема пористого кремния оксидом цинка в форме нанокристаллитов размером от 20 до 70 нм и увеличивать за счет этого площадь границы раздела кремний/оксид цинка в таких нанокompозитах по сравнению с планарными структурами.

4. Добавление хлорида цинка в золь на основе изопропилового спирта, ацетата цинка и моноэтаноламина позволяет в процессе термообработки при 500 °С нанесенных из него покрытий ограничить в них испарение углеродсодержащих продуктов разложения за счет образования расплава хлорида цинка и, таким образом, обеспечить одностадийное формирование

нанокompозитных материалов, состоящих из углеродной матрицы со встроенными в нее кристаллитами оксида цинка размером 50–150 нм.

5. Термообработка при температуре 450–625 °С твердофазной смеси диспергированных дигидрата ацетата цинка и тиомочевины обеспечивает образование трехкомпонентных полупроводниковых нанокompозитных материалов на основе графитоподобного нитрида углерода, оксида цинка и сульфида цинка с размерами составляющих их кристаллитов 100–500 нм за счет локального синтеза и кристаллизации продуктов одновременного пиролитического разложения компонентов этой смеси.

6. Кристаллиты оксида цинка в наноструктурированных тонких пленках, сформированных золь-гель методом, при комнатной температуре демонстрируют доминирующую экситонную фотолуминесценцию в диапазоне длин волн 375–380 нм, определяемую локализацией связанных с акцепторными поверхностными состояниями экситонов, концентрация которых по отношению к образующим глубокие донорные центры излучательной рекомбинации структурным точечным дефектам в объеме полупроводника увеличивается при уменьшении размера кристаллитов, что обусловлено ростом соотношения площади поверхности последних к их объему.

7. Нанокompозитные материалы из оксида цинка, сульфида цинка и графитоподобного нитрида углерода, сформированные методом термостимулированного разложения/синтеза, демонстрируют фотолуминесценцию в широком диапазоне длин волн (420–690 нм), спектр которой определяется следующими факторами: глубокими центрами излучательной рекомбинации в оксиде и сульфиде цинка, связанными с междоузельными атомами и вакансиями кислорода и серы в них; эффективной шириной запрещенной зоны нитрида углерода, уменьшающейся с ростом температуры синтеза в диапазоне 450–600 °С вследствие повышения степени полимеризации молекул три-сим-триазина в нем; перераспределением фотовозбужденных электронов между зонами проводимости контактирующих кристаллитов из этих полупроводников, что позволяет создавать люминофоры, излучающие белый свет с различной цветовой температурой.

8. Легирование наноструктурированных пленок оксида цинка никелем или кобальтом при химическом гидротермальном осаждении этих пленок на кремниевые подложки с изолирующим подслоем оксида кремния и зародышевым слоем из нелегированного оксида цинка способствует уменьшению с 3,23 Ом·см до $2,47 \cdot 10^{-2}$ Ом·см и стабилизации их удельного сопротивления, которое определяется концентрацией примесных атомов и плотностью точечных дефектов и снижается под воздействием ультрафиолетового излучения, что позволяет создавать тонкопленочные фоточувствительные резистивные структуры.

9. Нанокompозитные покрытия, включающие оксид цинка, оксид меди или углерод, а также гетеросистемы, состоящие из оксида цинка, сульфида цинка и графитоподобного нитрида углерода, по сравнению соответственно с гомогенными покрытиями из нелегированного оксида цинка и частицами графитоподобного нитрида углерода имеют повышенную на 16 % фотокаталитическую активность при разложении тестовых органических красителей (родамина Б и метиленового синего) и повышенную до 75–76 % эффективность цитотоксического действия на грамотрицательные микроорганизмы (кишечная палочка), что обусловлено наноструктурированием этих покрытий и расширением спектра их поглощения в длинноволновую область за счет включения полупроводниковых соединений с меньшей шириной запрещенной зоны (оксид меди, графитоподобный нитрид углерода) и может быть использовано для обеззараживания и очистки водных сред от органических загрязнений.

Личный вклад соискателя ученой степени

Диссертация является обобщением результатов научных исследований, выполненных непосредственно автором, личный вклад которого заключается в постановке задач исследований, обосновании способов их осуществления, выполнении основных экспериментальных работ, систематизации и анализе полученных результатов, подготовке материалов публикаций. Научный консультант профессор В. Е. Борисенко принимал участие в обсуждении и формулировании задач исследований, анализе полученных результатов, подготовке материалов публикаций. Задачи, касающиеся экспериментальных работ по осаждению легированного оксида цинка и формированию пористого кремния, обсуждались с В. П. Бондаренко, А. В. Бондаренко, Б. П. Азередо, С. Л. Прищепой и А. Л. Долгим. Процессы обработки поверхности пористого кремния в плазме для удаления поверхностного слоя проводились при участии Д. А. Котова. Получение образцов покрытий из оксида цинка химическим гидротермальным методом осуществлялось при участии И. И. Герасименко и М. В. Ясин Альхама. Экспериментальные работы по исследованию процессов электрохимического осаждения оксида цинка осуществлялись совместно с В. А. Петровичем, С. В. Редько, М. И. Долматовичем, А. И. Шерстнёвым, С. А. Невзоровым, К. О. Янушкевичем, Н. М. Ткачёнком. Исследование фазового состава образцов проводилось по инициативе автора в Государственном научно-производственном объединении «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению» при участии К. И. Янушкевича, а также в Белорусском государственном университете при участии В. В. Углова и А. А. Малашевича. Исследование элементного состава и морфологии образцов осуществлялось в филиале Научно-технический центр

«Белмикросистемы» открытого акционерного общества «Интеграл» совместно с В. В. Цыбульским, Д. В. Жигулиным, В. А. Пилипенко и в Римском университете Ла Сапиенца (Рим, Италия) при участии М. Балукани. Нанесение оксида цинка методом послойного атомного осаждения проводилось в университете Билкент (Анкара, Турция) при участии А. К. Окяя, К. Топали, А. Гобади, Г. Улюсой. Синтез золь-гель методом пленок оксида цинка и нанокompозитных материалов на его основе проводился совместно с Н. М. Денисовым и Т. А. Шевцовой. Образцы нанокompозитных материалов, включающих графитоподобный нитрид углерода и оксид цинка, получены при участии С. Е. Максимова, А. В. Баглова, А. А. Гнитько, Е. С. Лисимовой. Измерение спектров низкотемпературной фотолюминесценции проводилось в Государственном научном учреждении «Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси» по инициативе автора совместно с М. С. Леоненей, Б. Д. Урмановым и Г. П. Яблонским. Исследование процессов термического разложения материалов методами термогравиметрии и дифференциального термического анализа проводилось в Государственном научном учреждении «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси» при участии А. И. Кулака и С. В. Злоцкого. Антибактериальная активность нанокompозитных материалов на основе оксида цинка и нитрида углерода изучалась в Республиканском унитарном предприятии «Научно-практический центр гигиены» совместно с Н. В. Дудчик, Е. В. Дроздовой и О. А. Емельяновой.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов

Результаты диссертации представлены на следующих научных конференциях: Международная конференция «Nanomeeting – 2013» (Минск, Беларусь, 2013 г.); Международная научная конференция E-MRS Fall Meeting&Exhibit 2014 (Варшава, Польша, 2014 г.); Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо'2014) (Севастополь, Украина, 2014 г.); Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина (НАНО – 2014) (Минск, Беларусь, 2014 г.); VI Международная научная конференция «Материалы и структуры современной электроники» (Минск, Беларусь, 2014 г.); 2nd International Conference on Modern Applications of Nanotechnology (Минск, Беларусь, 2015 г.); Международная конференция «Nanomeeting – 2015» (Минск, Беларусь, 2015 г.); 17th International Conference-School Advanced Materials and Technologies 2015 (Паланга, Литва, 2015 г.); Международная научная конференция E-MRS Fall Meeting&Exhibit 2015 (Варшава, Польша, 2015 г.); 10th International Conference Porous Semiconductors Science and Technology

(PSST-2016) (Таррагона, Испания, 2016 г.); Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина (НАНО – 2016) (Минск, Беларусь, 2016 г.); Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела ФТТ-2016» (Минск, Беларусь, 2016 г.); 18th International Conference-School Advanced Materials and Technologies 2016 (Паланга, Литва, 2016 г.); International Conference 2016 MRS Fall Meeting&Exhibit (Бостон, США, 2016 г.); Научная конференция «Материалы и структуры современной электроники» (Минск, Беларусь, 2016 г.); International Conference 2017 MRS Spring Meeting&Exhibit (Бостон, США, 2017 г.); International Conference 2017 MRS Fall Meeting&Exhibit (Бостон, США, 2017 г.); International Conference Porous Semiconductors Science and Technology (PSST-2018) (Ла Гран Мот, Франция, 2018 г.); International Conference on Nanosciences& Nanotechnologies (NN18) (Салоники, Греция, 2018 г.); E-MRS Spring Meeting and Exhibit 2018 (Страсбург, Франция, 2018 г.); IEEE International Conference on Nanomaterials: Applications&Properties (Затока, Украина, 2018 г.); Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела ФТТ-2018» (Минск, Беларусь, 2018 г.); Международная научно-практическая конференция «Мокеровские чтения» (Москва, Россия, 2019 г.); Международная конференция «Nanomeeting – 2019» (Минск, Беларусь, 2019 г.); 21st International Conference-School Advanced Materials and Technologies 2019 (Паланга, Литва, 2019 г.); International Conference 2019 MRS Fall Meeting&Exhibit (Бостон, США, 2019 г.); E-MRS Spring Meeting and Exhibit 2021 (Страсбург, Франция, 2021 г.); IX Международная научная конференция Actual Problems of Solid State Physics (Минск, Беларусь, 2021 г.).

Опубликованность результатов диссертации

По материалам диссертации опубликованы 32 научные работы, в том числе: 2 главы в монографиях, 24 статьи в рецензируемых научных журналах, 6 статей в сборниках материалов конференций. Общий объем публикаций по теме диссертации, соответствующих пункту 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий, составляет 18,2 авторского листа.

По данным Google Академия¹, на 39 печатных работ, опубликованных в период с 2018 г. по 2023 г. в рецензируемых научных изданиях, сделано 204 ссылки в работах других авторов, индекс Хирша составляет 8. По данным SCOPUS, на 42 печатные работы в рецензируемых научных изданиях сделано 159 ссылок в работах других авторов, индекс Хирша составляет 7. По данным РИНЦ, на 80 печатных работ в рецензируемых научных изданиях сделано 190 ссылок в работах других авторов, индекс Хирша составляет 7.

¹По состоянию на 30 января 2023 г.

Структура и объем диссертации

Диссертация включает введение, перечень сокращений и условных обозначений, общую характеристику работы, девять глав с описанием результатов исследований и выводами, заключение, список использованных источников и приложение. Материал в главах диссертации изложен в следующем порядке: анализ опубликованных сведений по физико-химическим свойствам, методам формирования и применению оксида цинка и композитных материалов на его основе; описание использованных методик исследования; результаты исследования процессов химического, электрохимического, золь-гель и пиролитического формирования нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, включающих также другие полупроводниковые оксиды, пористый кремний, металлы, углерод и графитоподобный нитрид углерода; результаты исследования структурных, оптических и электрофизических свойств полученных нанокompозитных материалов; описание конструкций и характеристик созданных на их основе приборных структур и функциональных покрытий.

Общий объем диссертации составляет 249 страниц, из них 137 страниц основного текста, 99 рисунков на 73 страницах, 4 таблицы на 2 страницах, список использованных источников, включающий библиографический список из 451 наименования и список публикаций соискателя ученой степени из 32 наименований, на 35 страницах и 1 приложение на 2 страницах.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В первой главе диссертации рассмотрены основные свойства ZnO как полупроводникового материала, приведено их сравнение с характеристиками других подобных и широко используемых в микро- и наноэлектронике полупроводников. Описаны преимущества и ограничения основных лабораторных и промышленных способов получения и модификации ZnO, а также нанокompозитных материалов на его основе. Показано, что электрохимические и химические методы синтеза принципиально позволяют создавать на подложках различного состава тонкие пленки и наноструктуры из этого материала с контролируемой морфологией при температуре, не превышающей 100 °С, легировать и получать в едином процессе нанокompозитные материалы на его основе, включающие другие полупроводники и частицы металлов. Это дает потенциальную возможность повысить эффективность наиболее востребованных и близких к практической реализации устройств на основе ZnO – фотовольтаических и светоизлучающих приборов, а также люминесцентных и фотокаталитических покрытий. Вместе с тем остаются актуальными исследования, направленные на установление

физико-технологических особенностей формирования данными методами нанокompозитных материалов с определенным составом, включающих ZnO и другие полупроводники, углерод или металлы, а также на изучение свойств этих материалов. Исходя из этого сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** дано описание использованных в диссертации методик исследования процессов формирования и свойств тонких пленок, массивов наноструктур и нанокompозитных материалов на основе ZnO, среди которых – сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная и фотоэлектронная рентгеновская спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, оптическая спектроскопия, рентгеновская дифрактометрия.

В **третьей главе** диссертации представлены результаты исследования закономерностей формирования методом химического гидротермального осаждения наноструктурированных пленок ZnO, включающих переходные металлы (ПМ), такие как никель и кобальт. Показано, что тонкий зародышевый слой нелегированного ZnO толщиной (d) от 2 до 20 нм, нанесенный на поверхность подложки методом послойного атомного осаждения, при последующем химическом гидротермальном осаждении ZnO из водных эквимольных растворов $Zn(NO_3)_2$ и гексаметилентетрамина (ГМТА) с концентрацией от 0,05 до 0,1 М позволяет получать пленки данного полупроводника как на подложках монокристаллического кремния, так и на аморфных диэлектрических слоях оксида кремния (SiO_2). При этом независимо от выбранного типа подложки морфология пленок ZnO определяется только толщиной зародышевого слоя, что дает возможность переходить от образования отдельных кристаллов ZnO размером от 1 до 2 мкм при близкой к мономолекулярной толщине зародышевого слоя (около 1–2 нм) к формированию компактных однородных пленок ZnO толщиной до 1,5 мкм при достижении толщины зародышевого слоя 15–20 нм (рисунок 1).

Введение ПМ в пленки ZnO осуществляется добавлением нитратов никеля или кобальта в водный раствор для гидротермального осаждения. Содержание ионов ПМ в исходном растворе (0,025–0,1 М) определяет концентрацию примеси в формируемых пленках ZnO, которая может достигать $5,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Смещение максимума и снижение интенсивности колебательной моды кристаллической решетки ZnO E_2^{high} в сторону бóльших волновых чисел с увеличением концентрации ионов никеля и кобальта (рисунок 2) свидетельствуют о снижении упорядоченности расположения атомов в кристаллической решетке ZnO, обусловленном внедрением атомов переходных металлов. Далее такие легированные пленки обозначены как ZnO:Ni и ZnO:Co. При высокой концентрации никеля в пленках наблюдается

выделение кристаллической фазы NiO вследствие низкой растворимости этого металла в ZnO.

Полученные на зародышевых слоях толщиной 15–20 нм пленки нелегированного и легированного никелем или кобальтом ZnO являются поликристаллическими с преобладающей кристаллографической ориентацией (0002). Они состоят из плотноупакованных нанокристаллитов ZnO с размером основания от 50 до 300 нм. Наблюдаемый рост кристаллитов ZnO вдоль направления [0001] обусловлен кристаллографической ориентацией зародышевого слоя, которая становится достаточно выраженной при достижении им толщины 15–20 нм (рисунок 3), а также преимущественным формированием новых слоев полупроводника именно на полярной кристаллографической плоскости (0002), образованной катионами Zn^{2+} и потому электростатически нестабильной и требующей перераспределения поверхностного заряда для минимизации свободной энергии, что достигается адсорбцией на ней ионов из раствора.

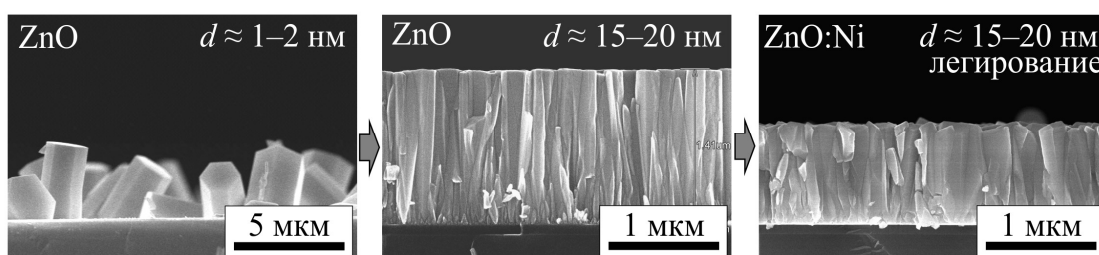


Рисунок 1 – СЭМ-фотографии поперечного скола пленок ZnO и ZnO:Ni, сформированных на зародышевом слое различной толщины

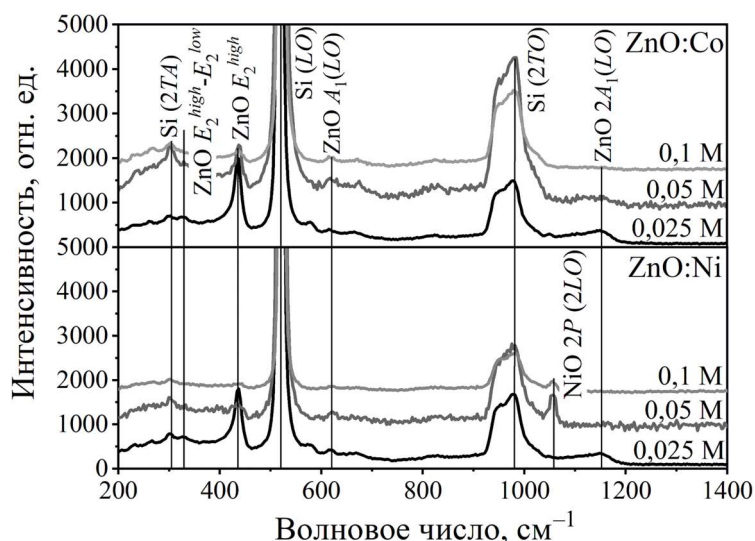


Рисунок 2 – Спектры комбинационного рассеяния пленок ZnO:Ni и ZnO:Co, сформированных химическим гидротермальным методом из растворов с различной концентрацией нитратов никеля и кобальта

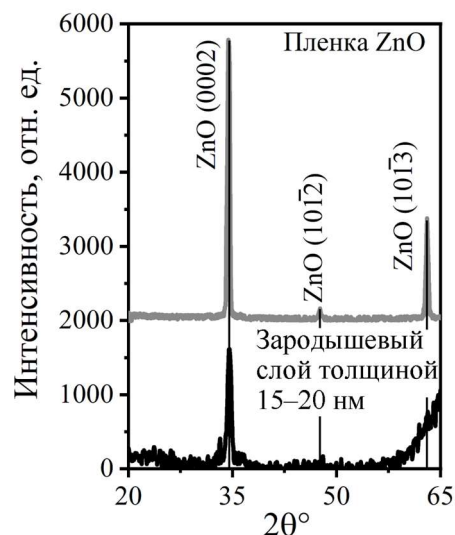


Рисунок 3 – Рентгеновские дифрактограммы зародышевого слоя и пленки ZnO, сформированной химическим гидротермальным методом на его поверхности

Когда толщина зародышевого слоя невелика, он имеет островковую морфологию. Островки образованы аморфным материалом с отдельными включениями, имеющими кристаллическую структуру. Они являются центрами зарождения кристаллов ZnO, которые оказываются ориентированными в различных направлениях и хаотично разбросанными по поверхности подложки. Однако даже тонкий зародышевый слой позволяет осуществить осаждение кристаллитов на поверхности аморфного SiO₂. Без зародышевого слоя осаждение ZnO химическим гидротермальным методом на стекло или кварц не происходит.

В четвертой главе описаны закономерности формирования электрохимическим методом нанокomпозитных материалов на основе ZnO, включающих никель, кобальт и медь. Структура пленок из нелегированного ZnO, полученных электрохимическим методом в гальваностатическом режиме в водных растворах Zn(NO₃)₂ (0,1–0,5 М), определяется плотностью катодного тока (0,5–5 мА/см²). Ее увеличение приводит к уменьшению критического радиуса зародышей ZnO и возрастанию их концентрации на поверхности подложки. Это сопровождается переходом от образования массива отдельных кристаллов ZnO с размером основания от 100 до 250 нм к росту сплошной пленки, состоящей из плотноупакованных кристаллитов размером 250–400 нм, ориентированных вдоль кристаллографического направления [0001] (рисунок 4).

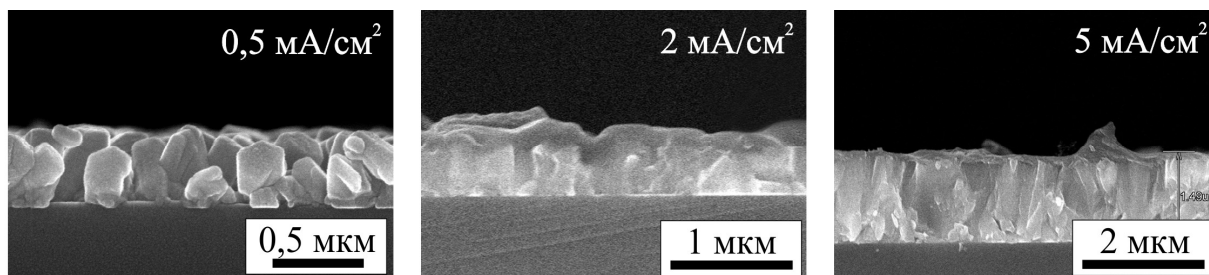


Рисунок 4 – СЭМ-фотографии поперечного скола пленок нелегированного ZnO, сформированных электрохимическим методом на высоколегированной кремниевой подложке при различных плотностях катодного тока

Направленный рост кристаллитов ZnO в процессе электрохимического осаждения связан, как и в случае химического гидротермального осаждения, с преимущественной адсорбцией ионов на положительно заряженной полярной плоскости (0002) ZnO. Добавление сульфатов металлов в раствор для электрохимического осаждения приводит к образованию нанокomпозитных пленок, включающих ZnO и оксиды соответствующих металлов: CoO, NiO или CuO (рисунок 5). Их доля увеличивается с ростом концентрации ионов металлов в исходном растворе, но, как правило, уменьшается при возрастании плотности катодного тока.

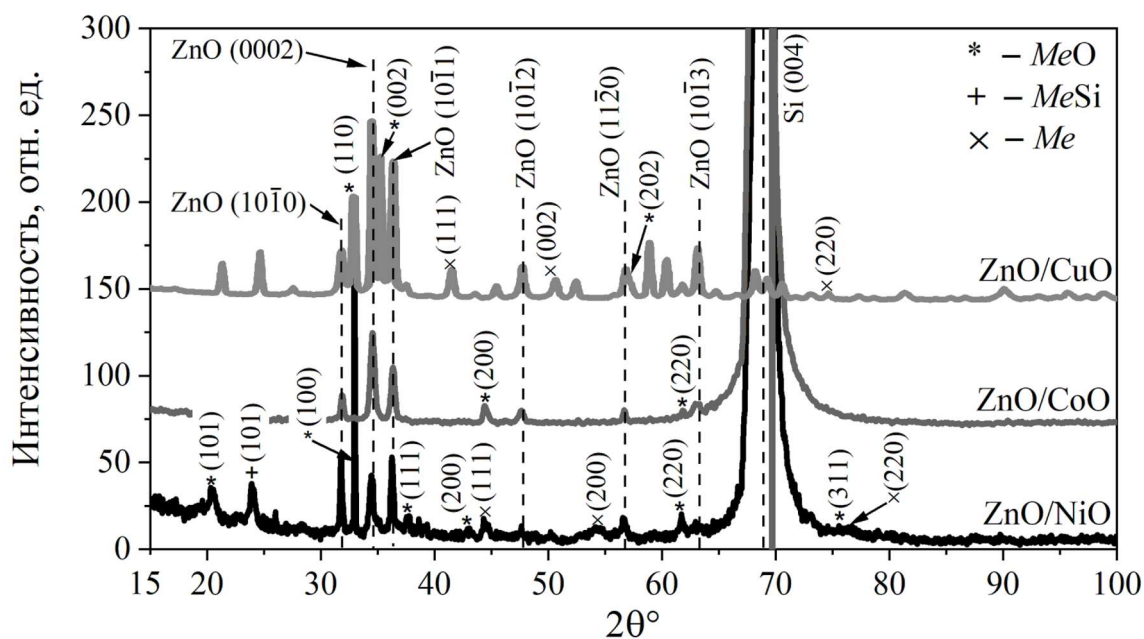


Рисунок 5 – Рентгеновские дифрактограммы пленок ZnO/MeO, полученных электрохимическим осаждением, где Me – Ni, Co или Cu

Наноккомпозитные пленки ZnO/CoO, ZnO/NiO и ZnO/CuO состоят из пластинчатых кристаллитов (рисунок 6), структура и ориентация которых относительно поверхности подложки определяются не только плотностью катодного тока, как в случае пленок ZnO без примесей, но и концентрацией анионов SO_4^{2-} в растворе (0,035–0,1 М), пассивирующих полярную плоскость (0001) ZnO и замедляющих кристаллизацию полупроводника в данном направлении. При плотностях тока 5–10 mA/cm^2 это способствует образованию вертикально ориентированных пластинчатых кристаллитов ZnO и увеличению за счет этого удельной площади покрытий, превышающей на два–три порядка геометрическую площадь исходной подложки.

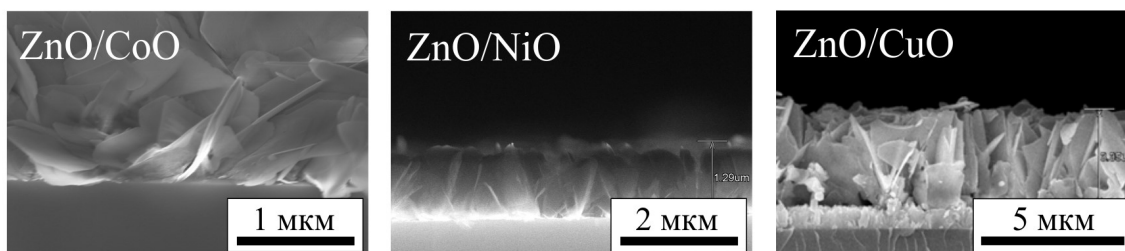


Рисунок 6 – СЭМ-фотографии поперечного скола наноккомпозитных материалов, полученных электрохимическим осаждением

Термообработка наноккомпозитных материалов ZnO/CoO и ZnO/NiO при 700–750 °С приводит к удалению из них серосодержащих компонентов, упорядочиванию структуры и компенсации кислородных дефектов кристаллической решетки. При высокой концентрации атомов никеля наноккомпозитный материал ZnO/NiO при комнатной температуре приобретает ферромагнитные свойства, что связано с образованием в нем

металлических частиц никеля, обусловленным более низким пределом растворимости этого элемента в ZnO по сравнению с содержащими кобальт пленками ZnO/CoO, проявляющими только парамагнитные свойства.

В пятой главе описаны метод электрохимического формирования и свойства нанокompозитных материалов на основе пористого кремния (ПК) и ZnO. Предложенный метод основан на разработанной феноменологической модели, учитывающей влияние размера кристаллитов скелета ПК на процесс транспорта носителей заряда при катодном осаждении ZnO в мезопористый кремний (мезоПК).

Модель разработана для мезоПК, получаемого методом электрохимического анодирования пластин монокристаллического кремния в водных растворах HF. Структура матрицы ПК представляет собой систему каналов пор, ориентированных от поверхности в глубину кремниевой пластины. Благодаря наличию обедненной области пространственного заряда (ОПЗ) вблизи поверхности исходной кремниевой подложки формируется тонкий поверхностный слой из кристаллитов меньшего размера, чем в основном объеме ПК (рисунок 7). Этот слой имеет меньшую пористость. Его толщина определяется плотностью анодного тока при получении мезоПК и варьируется в пределах от 5 до 100 нм при изменении плотности тока от 1 до 140 мА/см².

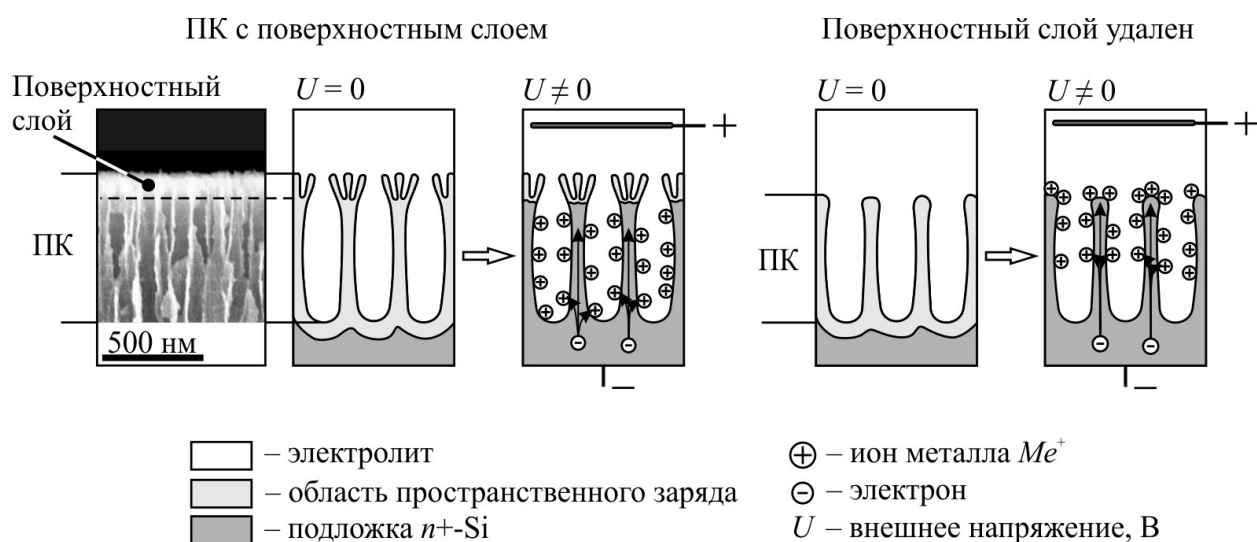


Рисунок 7 – Схематическое изображение процесса электрохимического катодного восстановления ионов металла в мезоПК при различном состоянии поверхностного слоя

В водных растворах электроды из ПК имеют плавно уменьшающийся во времени отрицательный (коррозионный) потенциал, поэтому при отсутствии внешнего смещения в ПК образуется ОПЗ, обедненная носителями заряда. При этом наибольшая глубина обеднения кристаллитов скелета ПК достигается в поверхностном слое, образованном кристаллитами размером

5–8 нм, обладающими за счет проявления квантового ограничения бóльшей шириной запрещенной зоны, чем у объемного кремния. Поэтому поверхностный слой не только характеризуется более высоким удельным сопротивлением, но и может оставаться обедненным даже при катодной поляризации в процессе электрохимического осаждения ZnO и выполнять роль изолятора, препятствующего формированию кристаллов ZnO на внешней поверхности ПК.

На электродах из ПК с удаленным поверхностным слоем осаждение ZnO, наоборот, преимущественно происходит на внешней поверхности ПК, так как при отсутствии ОПЗ при катодной поляризации сопротивление кремниевого скелета оказывается меньше сопротивления электролита в порах (см. рисунок 7). Это позволяет контролировать процесс электрохимического осаждения различных материалов, в том числе и ZnO, в матрицу мезоПК.

Предложенный метод и разработанная модель позволили получить нанокompозитные материалы на основе мезоПК и ZnO с коэффициентом заполнения пор, достигающим 60 об. %, что обеспечило бóльшую площадь гетероконтакта между ZnO и кремниевыми кристаллитами (рисунок 8).

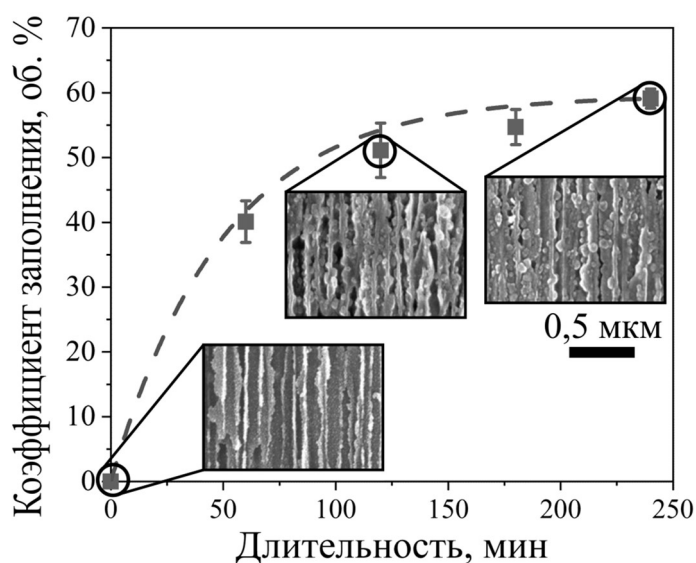


Рисунок 8 – Зависимость коэффициента заполнения пор матрицы мезоПК от продолжительности электрохимического осаждения в нее ZnO с представленными на вставках СЭМ-фотографиями поперечного скола нанокompозитных материалов мезоПК/ZnO, полученных при различной продолжительности процесса осаждения

В шестой главе представлены новые подходы и результаты исследования закономерностей процесса синтеза многокомпонентных нанокompозитов на основе ZnO и углеродсодержащих материалов, получение которых методом катодного электрохимического или гидротермального осаждения в одностадийном процессе затруднительно.

Последовательное нанесение нескольких слоев золя на основе изопропилового спирта, моноэтаноламина и ангидрата ацетата цинка на стеклянные подложки с промежуточной сушкой при 200 °С и последующей термообработкой при 500 °С на воздухе приводит к образованию пленки ZnO, имеющей поликристаллическую структуру, образованную преимущественно квазисферическими частицами кристаллического ZnO размером от 50 до 150 нм. Введение ZnCl₂ в золь позволяет получить после термообработки отличающуюся черной окраской пленку нанокompозитного материала ZnO/C, состоящего из матрицы аморфного углерода с толщиной стенок менее 10 нм со встроенными в нее наночастицами кристаллического ZnO (рисунок 9). Содержание углерода в нанокompозитном материале увеличивается вместе с ростом концентрации ZnCl₂ в исходном золе (рисунок 10). Источником углерода являются углеродсодержащие компоненты золя, которые подвергаются каталитическому разложению в присутствии расплава ZnCl₂. Полученные таким способом покрытия также включают примесь хлора, влияющую на их оптические свойства.

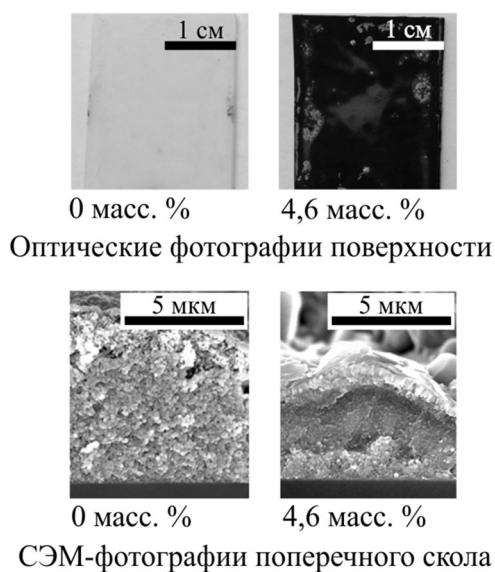


Рисунок 9 – Изображения нанокompозитных материалов ZnO/C, полученных золь-гель методом при различной массовой концентрации ZnCl₂ в исходном золе

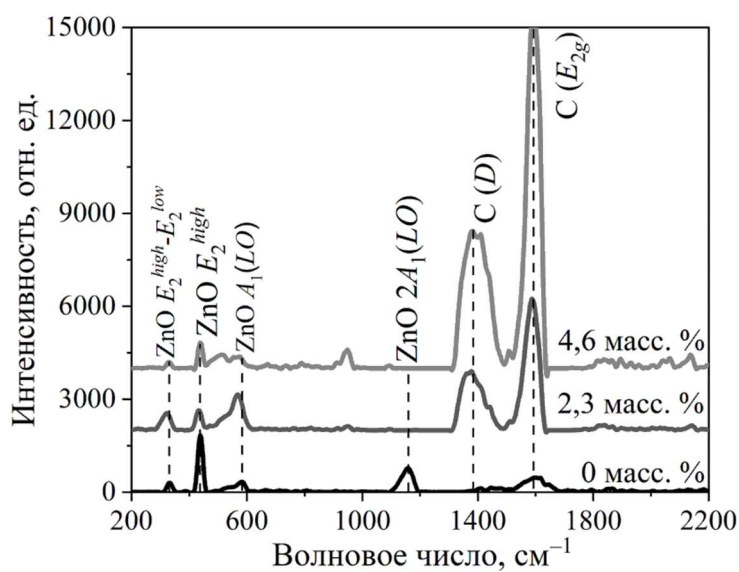


Рисунок 10 – Спектры комбинационного рассеяния нанокompозитных материалов ZnO/C, полученных золь-гель методом при различной массовой концентрации ZnCl₂ в исходном золе

Трехкомпонентные нанокompозитные материалы, содержащие ZnO, сульфид цинка (ZnS) и графитоподобный нитрид углерода (g-C₃N₄), получены термообработкой твердофазной смеси диспергированных тиомочевины и дигидрата ацетата цинка, взятых в массовом соотношении 1 : 9, при температуре от 450 до 625 °С в закрытом объеме керамического тигля,

заполненного воздушной атмосферой. Одновременное локализованное в замкнутом объеме пиролитическое разложение этих компонентов и последующие полимеризация и кристаллизация продуктов их разложения в соответствии с физико-химической моделью, графически представленной на рисунке 11, приводят к образованию нанокompозитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{ZnS}$, состоящего из кристаллов неорганических полупроводниковых соединений размером от 100 до 500 нм, встроенных в матрицу $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Термическое разложение $g\text{-C}_3\text{N}_4$ по мере увеличения температуры синтеза приводит к возрастанию доли ZnO и ZnS в нанокompозите.

В результате термообработки при температуре 450–625 °С смеси тиомочевины и ацетата цинка, взятых в количестве, соответствующем эквимольному соотношению цинка и серы, образуется двухкомпонентный нанокompозитный материал $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnS}$, что указывает на возможность управления составом трехкомпонентных гетеросистем $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{ZnS}$ путем изменения соотношения концентрации исходных компонентов.

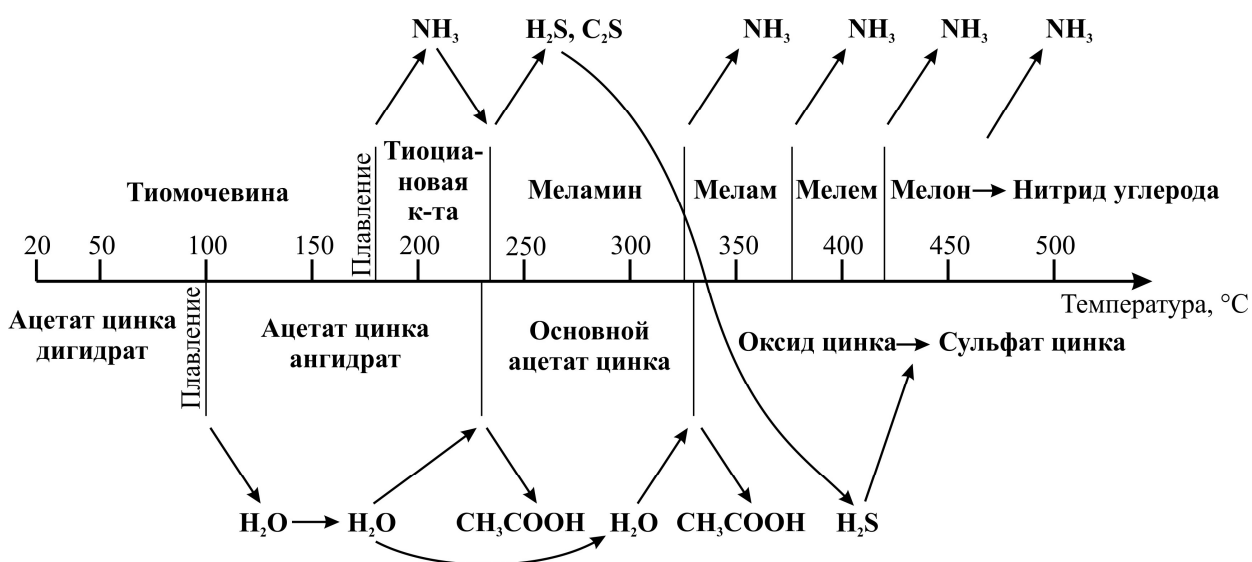
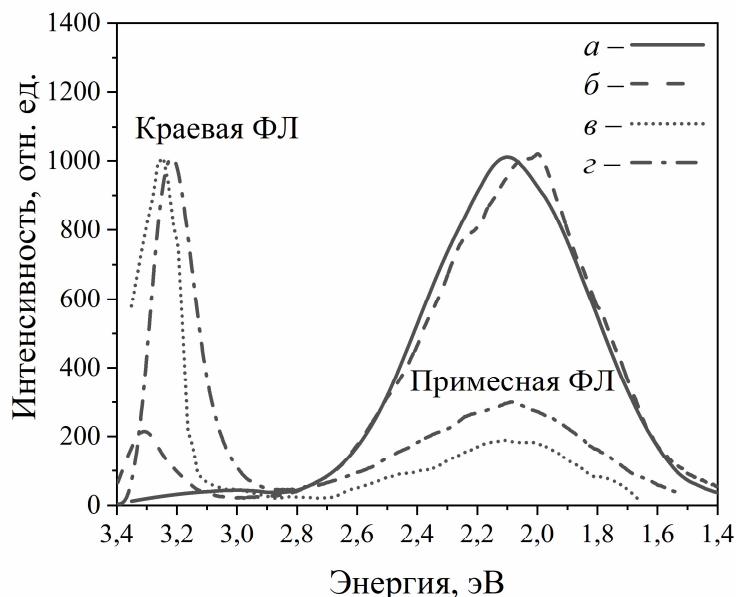


Рисунок 11 – Последовательность образования продуктов реакций, протекающих в процессе синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{ZnS}$ путем термического разложения твердофазной смеси диспергированных тиомочевины и дигидрата ацетата цинка при повышении температуры

В **седьмой** главе описаны оптические свойства полученных нанокompозитных материалов на основе ZnO. Показано, что интенсивность и спектр фотолюминесценции (ФЛ) определяются способом получения нанокompозитных материалов, их структурой, размерностью образующих их кристаллитов, а также наличием и концентрацией примесей. По сравнению с нанокompозитными и легированными поликристаллическими пленками, у покрытий, состоящих их массивов наночастиц и нанокристаллов нелегированного ZnO, наблюдаются рост интенсивности краевой ФЛ

в области ближнего УФ-диапазона с максимумом около 3,3 эВ и снижение вклада широкополосной примесной ФЛ в области 1,6–2,6 эВ (рисунок 12). Это обусловлено как снижением плотности точечных дефектов кристаллической решетки ZnO, так и возрастанием отношения площади поверхности к объему наночастиц этого полупроводника с уменьшением их размеров, что сопровождается увеличением роли излучательных процессов в интегральном спектре ФЛ, протекающих с участием именно поверхностных состояний.



***a* – нанокompозитный материал ZnO/CuO, электрохимическое осаждение;
б – тонкая пленка ZnO:Ni, химическое гидротермальное осаждение;
в – массив нанокристаллов ZnO, химическое гидротермальное осаждение;
г – наночастицы ZnO в матрице аморфного углерода, золь-гель осаждение**
Рисунок 12 – Спектры ФЛ материалов на основе ZnO, сформированных различными методами

Полученные электрохимическим методом нанокompозитные материалы на основе ZnO, включающие также оксиды никеля, кобальта, меди или ПК, демонстрируют только примесную ФЛ в видимом диапазоне, обусловленную высокой концентрацией собственных точечных дефектов кристаллической решетки ZnO, таких как междоузельные атомы (O_i) и вакансии кислорода (V_O).

В свою очередь, сильнолегированные пленки ZnO:Ni и ZnO:Co, осажденные химическим гидротермальным методом на зародышевый слой нелегированного ZnO, демонстрируют краевую ФЛ. Положение ее максимума определяется концентрацией примеси и смещается в область бóльших энергий благодаря эффекту Бурштейна – Мосса, который проявляется в вырожденных полупроводниках, а также за счет возрастания роли излучательных переходов между уровнями свободных электронов и нейтральных акцепторов (вакансий цинка V_{Zn} , рисунок 13). Широкий спектр ФЛ и катодолюминесценции таких структур, охватывающий ближний УФ- и оптический диапазон, делает

их полезными для применения в оптоэлектронике в качестве люминофоров как для светоизлучающих устройств, так и для сцинтилляционных покрытий.

Наночастицы ZnO, полученные золь-гель методом, при комнатной температуре демонстрируют эффективную экситонную ФЛ в диапазоне длин волн

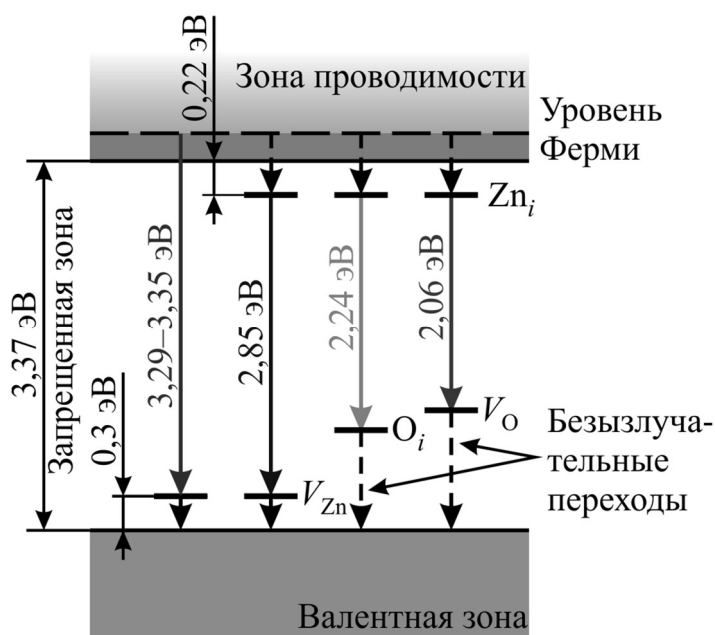


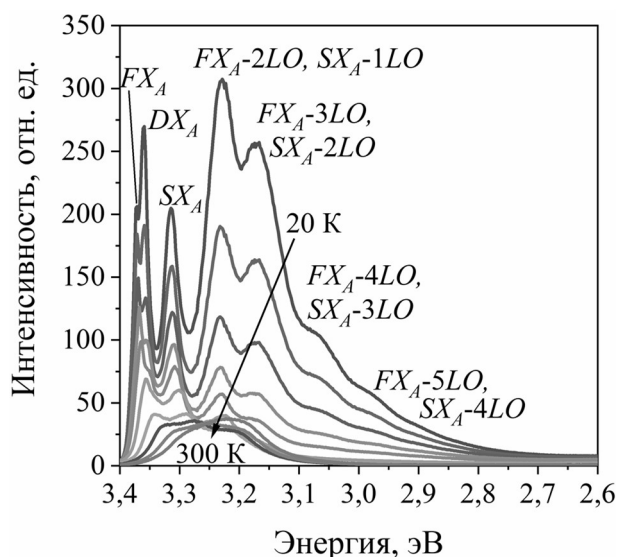
Рисунок 13 – Структура запрещенной зоны сильнолегированного ZnO с указанием возможных процессов рекомбинации носителей заряда

375–380 нм, обусловленную как свободными (FX_A), так и связанными на примесных уровнях (мелких донорах (DX_A) и акцепторных поверхностных (SX_A) состояниях) экситонами. При этом SX_A -экситоны играют доминирующую роль в интегральной интенсивности люминесценции. Их концентрация по отношению к объемным дефектам увеличивается с уменьшением размера наночастиц, составляющих полупроводниковую пленку (рисунок 14).

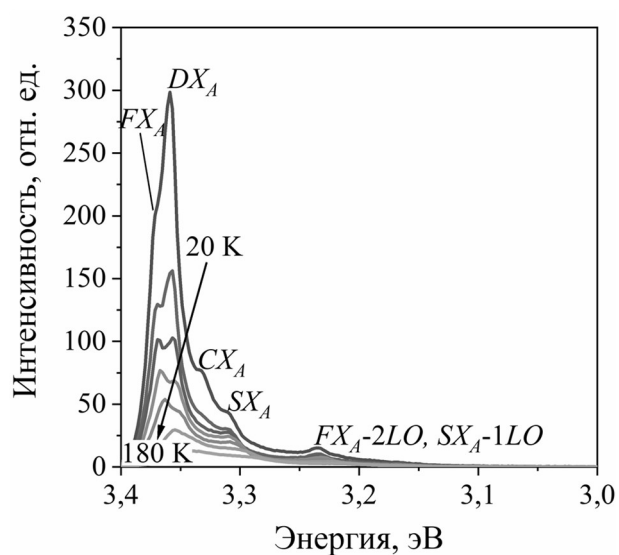
На спектрах ФЛ нанокompозитов ZnO/C появляется полоса, характерная для экситонов,

связанных на примеси хлора (CX_A), а пассивация поверхности наночастиц ZnO углеродом снижает эффективность ФЛ DX_A - и SX_A -экситонов (рисунок 15).

Положение максимума интенсивности ФЛ нанокompозитных материалов $g-C_3N_4/ZnO/ZnS$ меняется в широком спектральном диапазоне длин волн (420–690 нм), зависит от температуры их синтеза и определяется соотношением интенсивности свечения $g-C_3N_4$ и ZnO/ZnS при одновременном возбуждении излучением с энергией, достаточной для генерации ФЛ компонентами такой системы (рисунок 16). Интегральный спектр ФЛ обусловлен глубокими центрами излучательной рекомбинации в кристаллитах ZnO и ZnS, связанными с дефектами кристаллической решетки – междуузельными атомами и вакансиями, а также эффективной шириной запрещенной зоны $g-C_3N_4$, увеличивающейся с повышением температуры синтеза в диапазоне от 450 до 600 °C вследствие повышения степени полимеризации молекул три-сим-триазина в нем. В совокупности это позволяет получать люминофоры, излучающие белый свет с различной цветовой температурой (рисунок 17).



Стрелкой указано направление возрастания температуры регистрации
Рисунок 14 – Спектры ФЛ сформированных золь-гель методом наночастиц ZnO, зарегистрированные при температурах 20–300 К



Стрелкой указано направление возрастания температуры регистрации
Рисунок 15 – Спектры ФЛ сформированного золь-гель методом нанокompозитного материала ZnO/C, зарегистрированные при температурах 20–180 К

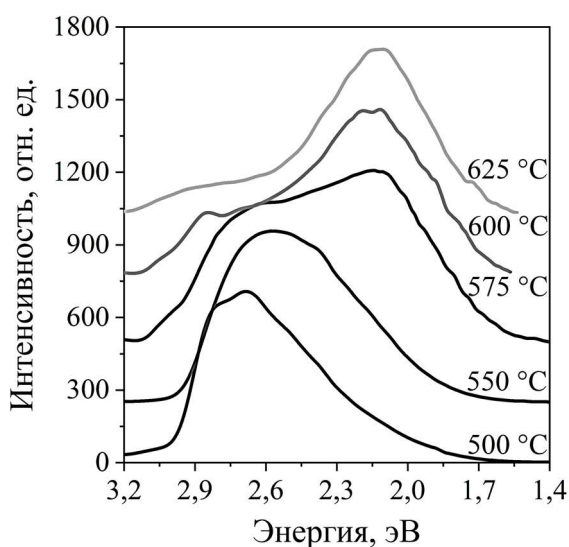


Рисунок 16 – Спектры ФЛ синтезированных при различных температурах нанокompозитных материалов g-C₃N₄/ZnO/ZnS, зарегистрированные при комнатной температуре (300 К)

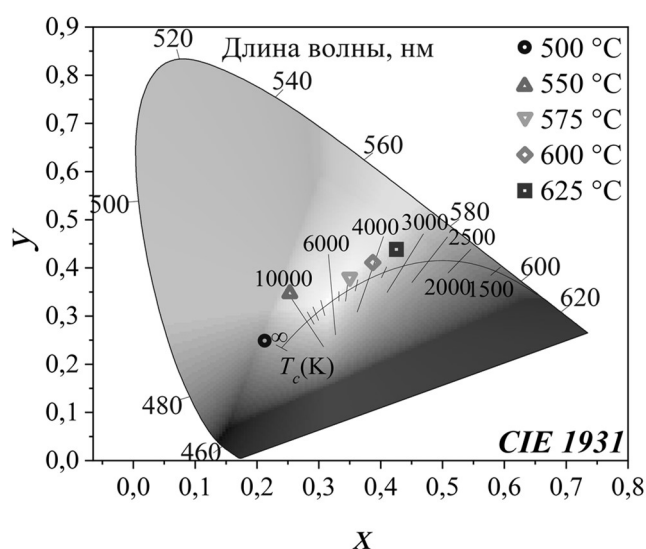


Рисунок 17 – Диаграмма цветности CIE 1931 с точками, представляющими цветовую температуру ФЛ синтезированных при различных температурах нанокompозитных материалов g-C₃N₄/ZnO/ZnS

В **восьмой** главе приведены результаты исследования электрофизических свойств синтезированных нанокompозитных материалов. При измерении удельного сопротивления пленок нелегированного ZnO, сформированных химическим гидротермальным методом на поверхности зародышевого слоя, нанесенного на подложку из монокристаллического кремния с изолирующим

слоем SiO_2 , установлено, что оно, во-первых, существенно выше, чем удельное сопротивление зародышевого слоя, которое равно $2,82 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, а во-вторых, возрастает с 0,73 до 3,23 $\text{ Ом}\cdot\text{см}$ с увеличением от 120 до 420 мин продолжительности процесса формирования. Это связано с уменьшением концентрации дефектов в пленке по мере увеличения ее толщины и их пассивацией при более длительном нахождении в растворе для осаждения при температуре 80 °С.

Удельное сопротивление полученных в аналогичных условиях легированных пленок ZnO:Ni и ZnO:Co ниже и равно $2,47 \cdot 10^{-2}$ – $3,21 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и $6,02 \cdot 10^{-2}$ – $6,74 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ соответственно. Его величина слабо зависит от продолжительности процесса формирования пленок, так как их проводимость обусловлена высокой концентрацией легирующей примеси, которая при длительном осаждении может снижаться в приповерхностной области пленки за счет образования оксидов используемых металлов.

У нанокompозитных материалов на основе ZnO , полученных методом электрохимического осаждения с использованием примеси меди или никеля, после отжига при температуре 450–700 °С удельное сопротивление уменьшается с $3,69 \cdot 10^3$ до 8,4 или 12,5 $\text{ Ом}\cdot\text{см}$ соответственно, что обусловлено внедрением и активацией атомов металлов в решетке ZnO .

На основе пленок нелегированного и легированного ZnO , полученных химическим гидротермальным методом, изготовлены фоточувствительные структуры металл/полупроводник/металл. Установлено, что они способны регистрировать излучение в диапазоне длин волн 310–400 нм (4,0–3,1 эВ). Их максимальная чувствительность достигается при легировании никелем, что обеспечивает уменьшение в 2,4 раза их удельного сопротивления под воздействием УФ-излучения относительно темнового сопротивления. Соответственно, возрастает ток, протекающий через них при заданном внешнем напряжении (рисунок 18). У таких структур по сравнению со структурами на основе нелегированного ZnO край спектральной характеристики сдвигается в более длинноволновой диапазон с 3,27 до 3,13 эВ, что обусловлено высокой концентрацией примесных атомов ($5,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), приводящей к уменьшению ширины запрещенной зоны полупроводника.

Время отклика ($t_{\text{откл}}$) структуры на основе полученных химическим гидротермальным методом пленок ZnO:Ni при воздействии на нее модулированного монохроматического излучения с длиной волны 365 нм и частотой следования импульсов 10 Гц составляет 8–9 мс (рисунок 19). Время восстановления темнового сопротивления ($t_{\text{восст}}$) структуры достигает 28 мс после прекращения воздействия на нее излучения, что обусловлено временем рассасывания фотогенерированных носителей заряда. Чувствительность отклика тонкопленочной структуры ZnO:Ni при длине волны падающего излучения 365 нм и постоянном внешнем напряжении 5 В составляет 0,34–0,36 А/Вт.

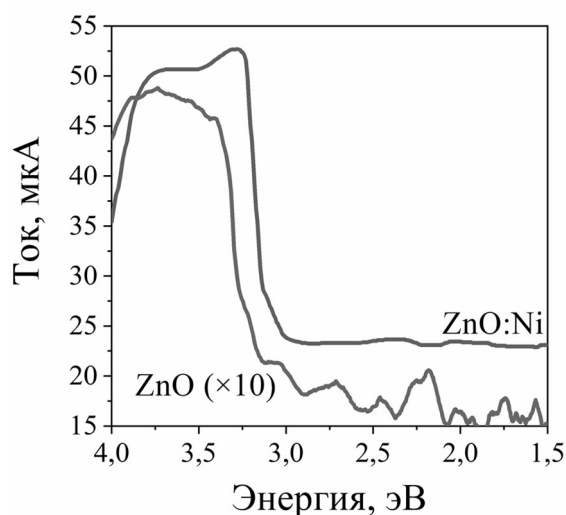


Рисунок 18 – Спектральные зависимости тока, протекающего через структуры на основе нелегированного и легированного ZnO, полученные при постоянном напряжении 5 В

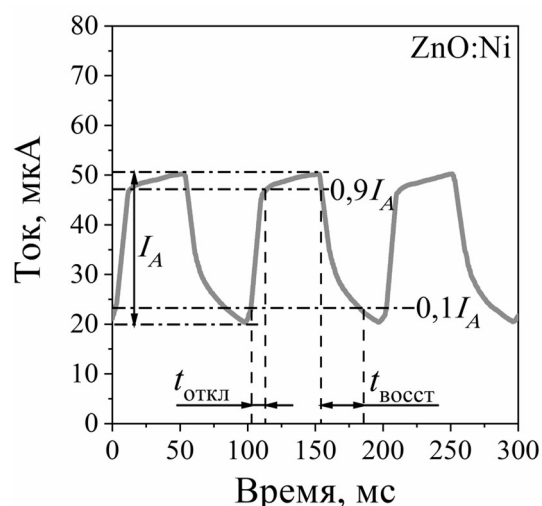


Рисунок 19 – Изменение во времени тока, протекающего через структуру на основе пленки ZnO:Ni, при воздействии модулированного монохроматического излучения с длиной волны 365 нм и частотой следования импульсов 10 Гц

Значения быстродействия других подобных устройств со структурой металл/полупроводник/металл на основе наноструктурированных покрытий из ZnO, полученных без дополнительной обработки золь-гель методом, гидротермальным методом или пиролизом и характеризующихся сопоставимой чувствительностью отклика, как правило, лежат в секундном диапазоне.

В **девятой главе** диссертации описаны фотокаталитические свойства нанокompозитных материалов на основе ZnO. Установлено, что фотокаталитическая активность у покрытий из нанокompозитов ZnO/CuO, полученных методом электрохимического осаждения, при разложении модельного органического красителя метиленового синего под воздействием излучения в диапазоне длин волн 310–1000 нм на 10–12 % выше, чем у покрытий из нелегированного ZnO аналогичной толщины, полученных тем же методом (рисунок 20). Это обеспечивается за счет большей удельной площади поверхности, образованной пластинчатыми кристаллами ZnO, формирование которых происходит благодаря наличию в растворе для осаждения ионов SO_4^{2-} , более широкого спектра поглощения, связанного с присутствием частиц CuO, имеющего соответствующую энергии излучения видимого диапазона ширину запрещенной зоны (1,35 эВ), а также за счет эффективного разделения фотогенерированных носителей заряда на гетеропереходе ZnO/CuO, подавляющего процессы излучательной рекомбинации.

Нанокompозитные материалы ZnO/C, полученные золь-гель методом из содержащего $ZnCl_2$ золя, при воздействии на них излучения с длиной волны 365 нм демонстрируют на 16 % более высокую эффективность разложения

модельного красителя (родамина Б) по сравнению с покрытиями из нелегированного ZnO, полученными тем же методом при аналогичных условиях (рисунок 21). Это достигается за счет высокой адсорбционной способности аморфного углерода к органическому красителю и эффективного разделения гетеропереходом ZnO/C носителей заряда, фотогенерированных в ZnO, что способствует уменьшению потерь на рекомбинацию.

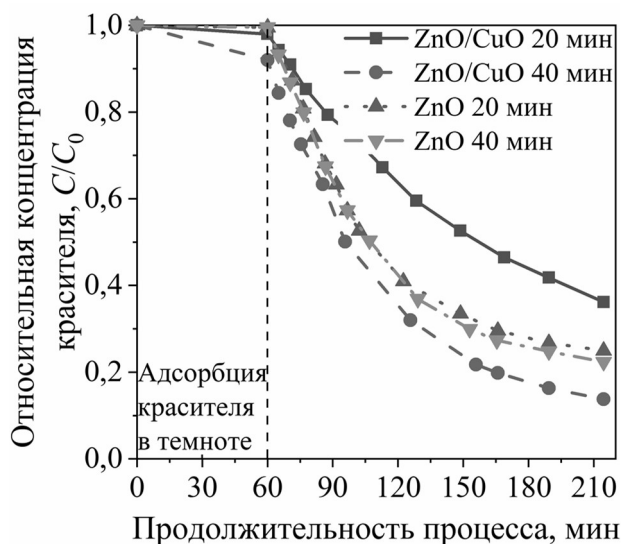


Рисунок 20 – Изменение относительной концентрации красителя в растворе при его разложении на фотокаталитических покрытиях из нанокompозитного материала ZnO/CuO и нелегированного ZnO, полученных при различной длительности осаждения

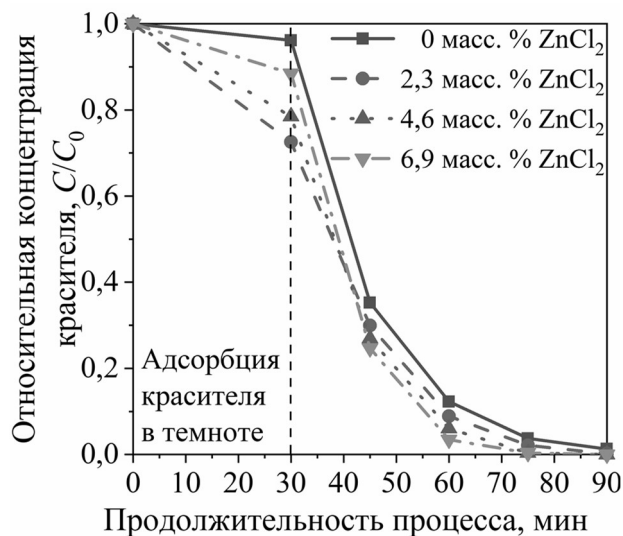


Рисунок 21 – Изменение относительной концентрации красителя в растворе при его разложении на фотокаталитических покрытиях из нанокompозитного материала ZnO/C, полученных золь-гель методом при различной массовой концентрации ZnCl₂ в исходном золе

На примере кишечной палочки показано, что нанокompозитные материалы $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{ZnS}$, полученные методом термостимулированного разложения/синтеза при температуре 500 °C, при воздействии на них УФ-излучения демонстрируют более высокую эффективность фотокаталитического цитотоксического воздействия на граммотрицательные микроорганизмы по сравнению с беспримесным $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученным тем же методом в аналогичных условиях. Достигнутая эффективность составляет 75–76 % при концентрации фотокатализатора 0,3 г/л. Она обусловлена гетерогенным характером фотокаталитического процесса на поверхности кристаллов широкозонных полупроводников ZnO и ZnS, а также их цитотоксическим воздействием на бактерии при прямом контакте с их протеиновыми оболочками, который приводит к обмену электронами, сопровождающемуся окислительным стрессом микроорганизмов или фосфатным истощением их оболочек.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Установлено, что зародышевый слой из нелегированного оксида цинка, нанесенный на поверхность полупроводниковой или диэлектрической подложки методом послойного атомного осаждения, позволяет исключить влияние химического состава этой подложки на процесс химического гидротермального осаждения на нее покрытий из нелегированного и легированного оксида цинка. Увеличение толщины зародышевого слоя от мономолекулярной до 15–20 нм приводит к изменению структуры формируемого покрытия от массива отдельных гексагональных кристаллов с размером 1–2 мкм до поликристаллических пленок толщиной до 1,5 мкм, состоящих из плотноупакованных кристаллитов с размером основания от 50 до 300 нм, что обусловлено возрастанием плотности центров зародышеобразования и направленным ростом кристаллитов оксида цинка, наследующих структуру зародышевого слоя, степень кристалличности которого увеличивается с ростом толщины [3–А; 7–А – 9–А; 27–А; 30–А].

2. Показано, что в процессе электрохимического осаждения оксида цинка из водных растворов нитрата или ацетата цинка при плотностях тока менее 1 мА/см² формируются наноструктурированные покрытия из нелегированного полупроводника, состоящие из отдельных нанокристаллов размером 100–250 нм, за счет уменьшения концентрации в прикатодной области гидроксид-ионов и плотности центров зародышеобразования на поверхности подложки. Введение в водный раствор сульфата никеля, кобальта или меди приводит к образованию нанокompозитного материала, состоящего из гексагональных пластинчатых кристаллитов оксида цинка толщиной от 10 до 100 нм, а также оксидов и частиц соответствующих металлов, что происходит вследствие пассивации сульфат-ионами полярной плоскости (0002) оксида цинка и сопровождается разрастанием кристаллов полупроводника вдоль неполярных кристаллографических направлений [20–А; 21–А; 27–А; 31–А].

3. Разработана феноменологическая модель, обобщающая экспериментально обнаруженные закономерности электрохимического осаждения оксида цинка в мезопористый кремний (с размерами пор 75–110 нм и пористостью 60–75 %) и учитывающая влияние структуры и концентрации носителей заряда в низкопористом тонком слое, расположенном вблизи поверхности исходной кремниевой пластины. С использованием разработанной модели получены нанокompозитные материалы пористый кремний/оксид цинка, характеризующиеся коэффициентом заполнения пор, достигающим 60 об. %,

и обладающие повышенной площадью гетероконтакта, образованного указанными компонентами [1–А; 2–А; 4–А – 6–А; 10–А; 28–А; 29–А].

4. Впервые в одностадийном процессе золь-гель методом с использованием золя на основе ацетата цинка, моноэтаноламина и изопропилового спирта с добавлением хлорида цинка получены покрытия из нанокompозитного материала, состоящего из матрицы аморфного углерода со встроенными кристаллитами оксида цинка размером 50–150 нм, и исследованы структурные и оптические свойства таких покрытий. Установлено, что термообработка золя при температуре 500 °С сопровождается каталитическим разложением входящих в его состав углеродсодержащих компонентов с выделением аморфного углерода, обусловленным образованием расплава хлорида цинка, с одновременным зарождением и ростом кристаллитов оксида цинка [11–А; 13–А].

5. Разработан оригинальный одноступенчатый метод получения и предложен механизм формирования трехкомпонентных полупроводниковых нанокompозитных материалов, состоящих из оксида цинка, сульфида цинка и графитоподобного нитрида углерода, путем пиролитического разложения твердофазной смеси диспергированных тиомочевины и ацетата цинка, сопровождающегося полимеризацией и кристаллизацией продуктов разложения при 450–625 °С. Данный метод позволяет получать объемные нанокompозитные материалы, образованные кристаллитами оксида и сульфида цинка с размерами 100–500 нм, заключенными в поликристаллическую матрицу из графитоподобного нитрида углерода [14–А; 16–А – 19–А; 22–А – 24–А].

6. Показано, что фотолюминесценция в диапазоне длин волн 375–380 нм наночастиц и кристаллитов оксида цинка, сформированных золь-гель и гидротермальным методом, определяется локализацией экситонов, связанных с акцепторными поверхностными состояниями, относительная концентрация которых увеличивается с уменьшением размера кристаллитов. В кристаллитах полученного химическим гидротермальным и электрохимическим методами оксида цинка, легированного атомами металла (никеля, кобальта или меди), происходит гашение как экситонной, так и обусловленной дефектами фотолюминесценции, что связано с образованием каналов безызлучательной рекомбинации [3–А; 7–А; 12–А; 13–А; 15–А; 26–А].

7. Обнаружено, что при комнатной температуре спектр интенсивной фотолюминесценции в диапазоне длин волн от 420–690 нм впервые синтезированного методом термостимулированного разложения/синтеза объемного трехкомпонентного нанокompозитного материала из оксида цинка, сульфида цинка и графитоподобного нитрида углерода определяется оптическими свойствами каждого из входящих в него полупроводников и соотношением их концентрации. В синтезированных при 500–550 °С нанокompозитных материалах люминесценция обуславливается главным образом графитоподобным

нитридом углерода, эффективная ширина запрещенной зоны которого уменьшается с повышением температуры синтеза за счет увеличения степени полимеризации молекул три-сим-триазина в нем. При больших температурах синтеза увеличивается вклад в интегральный спектр фотолюминесценции процессов с участием глубоких центров излучательной рекомбинации в кристаллитах оксида и сульфида цинка, связанных с дефектами их кристаллических решеток – междоузельными атомами и вакансиями кислорода или серы [14–А; 16–А – 19–А; 22–А; 23–А].

8. Предложен способ получения люминофорного покрытия на основе нанокompозитных материалов из оксида цинка, сульфида цинка и графитоподобного нитрида углерода, обеспечивающего преобразование ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона длин волн, спектральным составом которого можно управлять путем изменения температуры формирования этого покрытия, от которой зависит количественное соотношение входящих в его состав полупроводниковых компонентов [22–А; 23–А].

9. Установлено, что удельное сопротивление покрытия из нелегированного оксида цинка, сформированного гидротермальным методом на подложке из монокристаллического кремния с зародышевым слоем из оксида цинка, увеличивается от $2,8 \cdot 10^{-5}$ до $3,23 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ с ростом толщины этого покрытия и при увеличении продолжительности процесса его формирования. Это указывает на снижение концентрации дефектов кристаллической решетки оксида цинка, являющихся основными источниками электронов проводимости в нелегированном материале. Легирование переходными металлами позволяет снизить до $2,47 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ удельное сопротивление и уменьшить его зависимость от продолжительности процесса формирования [15–А; 26–А].

10. Разработан способ получения чувствительных к ультрафиолетовому излучению с длиной волны 310–400 нм структур, представляющих собой тонкие пленки оксида цинка, легированного никелем или кобальтом, сформированные химическим гидротермальным осаждением на кремниевой подложке с изолирующим подслоем из оксида кремния и зародышевым слоем из нелегированного оксида цинка. Чувствительность данных структур составляет 0,34–0,36 А/Вт при постоянном внешнем напряжении 5 В, что на порядок выше, чем у структур из нелегированного оксида цинка, и обусловлено электронным типом проводимости и более низким удельным сопротивлением [32–А].

11. Разработаны физико-технологические принципы формирования фотокаталитических покрытий с развитой поверхностью на основе нанокompозитных материалов оксид цинка/оксид меди и оксид цинка/аморфный углерод, демонстрирующих повышенную на 16 %

фотокаталитическую активность по сравнению с планарными покрытиями из нелегированного оксида цинка, достигаемую за счет бóльшей эффективной площади поверхности и поглощения излучения в видимом диапазоне длин волн. Разработаны фотокаталитические нанокompозитные материалы из оксида цинка, сульфида цинка и графитоподобного нитрида углерода, обладающие по сравнению с беспримесным графитоподобным нитридом углерода усиленным цитотоксическим действием на граммотрицательные микроорганизмы, такие как кишечная палочка, с эффективностью, достигающей 75–76 % и обусловленной гетерогенным характером фотокаталитического процесса на поверхности кристаллов широкозонных оксида и сульфида цинка, а также их прямым контактом с протеиновыми оболочками бактерий, приводящим к обмену электронами [11–А; 21–А; 25–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Технологические режимы химического гидротермального осаждения нелегированных и легированных атомами никеля и кобальта тонких наноструктурированных пленок из оксида цинка, проводимость которых изменяется под воздействием излучения, рекомендуются для создания тонкопленочных фотодетекторов ультрафиолетового излучения резистивного типа [32–А].

Разработанные подходы к созданию тонкопленочных покрытий оксид цинка/оксид меди и оксид цинка/углерод, а также нанокompозитных материалов из оксида цинка, сульфида цинка и графитоподобного нитрида углерода, способных разлагать органические вещества за счет фотокаталитической активности и обладающих цитотоксическим действием на микроорганизмы, могут быть применены для обеззараживания и очистки воды от органических загрязнений [11–А; 21–А; 25–А].

Физико-технологические основы получения нанокompозитных материалов из оксида цинка, сульфида цинка и графитоподобного нитрида углерода, спектральный состав излучения которых при оптическом возбуждении контролируется температурными условиями этого процесса, могут быть использованы для создания люминесцентных источников белого света с различной цветовой температурой [22–А; 23–А].

Тонкие пленки оксида цинка, легированного никелем или кобальтом, сформированные гидротермальным осаждением и проявляющие интенсивную фото- и катодолюминесценцию при комнатной температуре в ближнем ультрафиолетовом и видимом диапазоне длин волн, рекомендуется использовать в сцинтилляционных детекторах излучений [26–А].

Научные результаты выполненных исследований используются при подготовке студентов, получающих углубленное высшее образование по специальностям «Микро- и нанoeлектроника» и «Нанотехнологии и наноматериалы» в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», а также рекомендуются для использования в других университетах и научных центрах, ведущих разработки и выполняющих подготовку специалистов в области нанотехнологий и наноматериалов.

Обобщение свойств и перспектив применения полученных нанокompозитных материалов приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Методы получения, характеристики и области применения полученных и исследованных нанокompозитных материалов на основе оксида цинка

Метод получения	Полученные нанокompозитные материалы	Характеристики и параметры	Преимущества и область применения
1	2	3	4
Химическое гидротермальное осаждение	ZnO:Ni ZnO:Co	Толщина: 1–2 мкм. Концентрация примеси: $1,0 \cdot 10^{19}$ – $5,5 \cdot 10^{20}$ см ⁻³ . Удельное сопротивление: $2,47 \cdot 10^{-2}$ – $6,74 \cdot 10^{-2}$ Ом·см. Спектральная область фотolumинесценции: ближний ультрафиолетовый и видимый диапазон длин волн	Высокая электропроводность и интенсивность люминесценции, возможность нанесения на полупроводниковые и диэлектрические подложки. Люминесцентные и сцинтилляционные покрытия, фотодетекторы ультрафиолетового излучения
Электрохимическое осаждение	ZnO/NiO ZnO/CoO	Толщина: 0,6–1,5 мкм. Удельное сопротивление: 12,5–148,3 Ом·см. Спектральная область фотolumинесценции: видимый диапазон длин волн	Высокая удельная площадь поверхности и небольшое удельное сопротивление. Люминесцентные покрытия, ферромагнитные пленки

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
	ZnO/CuO	Толщина: 2–6 мкм. Удельное сопротивление: 8,4 Ом·см. Спектральная область фотолюминесценции: видимый диапазон длин волн. Фотокаталитическая активность	Высокая удельная площадь поверхности и небольшое удельное сопротивление. Фотокаталитические и люминесцентные покрытия
	ZnO/пористый кремний	Толщина: до 10 мкм. Аспектное соотношение до 500 : 1. Спектральная область фотолюминесценции: видимый диапазон длин волн	Большая толщина слоя нанокompозитного материала и площадь гетероконтакта. Люминофоры, фотовольтаические приборы
Золь-гель	ZnO/C	Толщина: 2–7 мкм. Спектральная область фотолюминесценции: ближний ультрафиолетовый и видимый диапазон длин волн. Фотокаталитическая активность	Интенсивная фотолюминесценция в ближнем ультрафиолетовом диапазоне длин волн. Фотокаталитические и люминесцентные покрытия
Термостиму- лированное разложение/ синтез	g-C ₃ N ₄ /ZnO/ZnS	Спектральная область фотолюминесценции: ближний ультрафиолетовый и видимый диапазон длин волн. Фотокаталитическая активность и цитотоксичность	Возможность изменения спектрального диапазона свечения. Фотокаталитические и антибактериальные покрытия, люминофоры для источников белого света с различной цветовой температурой

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Главы в монографиях

1–А. Porous silicon as substrate for epitaxial films growth / E. Chubenko, S. Redko, A. Dolgiy, H. Bandarenka, V. Bondarenko // Porous Silicon: from formation to applications : in 3 vol. / ed.: G. Korotchenkov. – Boca Raton : CRC Press, Taylor and Francis Group, 2016. – Vol. 3. – P. 141–162.

2–А. Porous silicon as host and template material for fabricating composites and hybrid materials / E. Chubenko, S. Redko, A. Dolgiy, H. Bandarenka, S. Prischepa, V. Bondarenko // Porous Silicon: from formation to applications : in 3 vol. / ed.: G. Korotchenkov. – Boca Raton : CRC Press, Taylor and Francis Group, 2016. – Vol. 3. – P. 181–206.

Статьи в рецензируемых научных журналах

3–А. Чубенко, Е. Б. Гидротермальное осаждение нанокристаллов оксида цинка на кремниевые подложки / Е. Б. Чубенко // Докл. БГУИР. – 2013. – № 2 (72). – С. 64–68.

4–А. Формирование пористого кремния методом импульсного электрохимического анодирования / Е. Б. Чубенко, С. В. Редько, А. И. Шерстнёв, В. А. Петрович, В. П. Бондаренко // Докл. БГУИР. – 2015. – № 3 (89). – С. 11–17.

5–А. Влияние приповерхностного слоя на электрохимическое осаждение металлов и полупроводников в мезопористый кремний / Е. Б. Чубенко, С. В. Редько, А. И. Шерстнёв, В. А. Петрович, Д. А. Котов, В. П. Бондаренко // ФТП. – 2016. – Т. 50, вып. 3. – С. 377–381.

6–А. Формирование нанокompозитных материалов на основе пористого кремния и оксида цинка электрохимическим методом / А. И. Шерстнёв, Е. Б. Чубенко, С. В. Редько, В. А. Петрович, В. А. Пилипенко, В. П. Бондаренко // Докл. БГУИР. – 2016. – № 1 (95). – С. 82–88.

7–А. Формирование массивов наноструктур из легированного и нелегированного оксида цинка методами осаждения из жидкой фазы / Е. Б. Чубенко, С. В. Редько, В. А. Петрович, В. П. Бондаренко // Докл. БГУИР. – 2016. – № 2 (96). – С. 18–24.

8–А. Формирование тонких пленок оксида цинка комбинированным методом гидротермального и послойного атомного осаждения / Е. Б. Чубенко, В. П. Бондаренко, В. А. Пилипенко, К. Топали, А. К. Окяй // Докл. БГУИР. – 2016. – № 4 (98). – С. 28–34.

9–А. Seed layer assisted hydrothermal deposition of low-resistivity ZnO thin films / E. Chubenko, V. Bondarenko, A. Ghobadi, G. Ulusoy, K. Topalli, A. K. Okyay // *MRS Advances*. – 2017. – Vol. 2, iss. 14. – P. 799–804.

10–А. Morphology dependent optical properties of ZnO/SiNWs nanocomposites / A. Sharstniou, S. Niauzorau, E. Chubenko, B. P. Azeredo, V. Bondarenko // *MRS Advances*. – 2017. – Vol. 2, iss. 58–59. – P. 3667–3672.

11–А. Black ZnO/C nanocomposite photocatalytic films formed by one-step sol-gel technique / N. Denisov, E. Chubenko, V. Bondarenko, V. Borisenko // *J. of Sol-Gel Science and Technology*. – 2018. – Vol. 85, iss. 2. – P. 413–420.

12–А. Оптические свойства многослойных золь-гель пленок оксида цинка / Н. М. Денисов, Е. Б. Чубенко, В. П. Бондаренко, В. Е. Борисенко // *ФТП*. – 2018. – Т. 52, вып. 6. – С. 575–580.

13–А. Фотолюминесценция нанокompозитов ZnO/C, сформированных золь-гель методом / Н. М. Денисов, Е. Б. Чубенко, Т. А. Шевцова, В. П. Бондаренко, В. Е. Борисенко // *ЖПС*. – 2018. – Т. 85, № 3. – С. 413–418.

14–А. Синтез легированного кислородом графитоподобного нитрида углерода из тиомочевины / Н. М. Денисов, Е. Б. Чубенко, В. П. Бондаренко, В. Е. Борисенко // *Письма в ЖТФ*. – 2019. – Т. 45, вып. 3. – С. 49–51.

15–А. Zinc oxide nanostructures doped with transitional metals: fabrication and properties / E. Chubenko, I. Gerasimenko, V. Bondarenko, D. Zhigulin // *Int. J. of Nanoscience*. – 2019. – Vol. 18, iss. 3–4. – P. 1940045.

16–А. Synthesis of graphitic carbon nitride in porous silica glass / E. Chubenko, A. Baglov, E. Lisimova, V. Borisenko // *Int. J. of Nanoscience*. – 2019. – Vol. 18, iss. 3–4. – P. 1940042.

17–А. Структурные и фотолюминесцентные свойства графитоподобного нитрида углерода / А. В. Баглов, Е. Б. Чубенко, А. А. Гнисько, В. Е. Борисенко, А. А. Малашевич, В. В. Углов // *ФТП*. – 2020. – Т. 54, вып. 2. – С. 176–180.

18–А. Структура спектров фотолюминесценции легированного кислородом графитоподобного нитрида углерода / Е. Б. Чубенко, А. В. Баглов, М. С. Леоненя, Г. П. Яблонский, В. Е. Борисенко // *ЖПС*. – 2020. – Т. 87, № 1. – С. 14–20.

19–А. Recovery behaviour of the luminescence peak from graphitic carbon nitride as a function of the synthesis temperature / E. Chubenko, N. Denisov, A. Baglov, V. Bondarenko, V. Uglov, V. Borisenko // *Crystal Res. and Technology*. – 2020. – Vol. 55, iss. 3. – P. 1900163.

20–А. Янушкевич, К. О. Формирование и оптические свойства осажденного электрохимическим методом легированного никелем оксида цинка / К. О. Янушкевич, Е. Б. Чубенко, В. П. Бондаренко // *Докл. БГУИР*. – 2020. – № 18 (2). – С. 37–44.

21–А. Ткачёнок, Н. М. Формирование электрохимическим методом композитных материалов на основе оксида цинка и меди / Н. М. Ткачёнок, Е. Б. Чубенко, В. П. Бондаренко // Докл. БГУИР. – 2020. – № 18 (5). – С. 17–25.

22–А. Chubenko, E. One-Step synthesis of visible range luminescent multicomponent semiconductor composites based on graphitic carbon nitride / E. Chubenko, A. Baglov, V. Borisenko // Advanced Photonics Res. – 2020. – Vol. 1. – 2000004.

23–А. Broad band photoluminescence of g-C₃N₄/ZnO/ZnS composite towards white light source / E. Chubenko, A. Baglov, M. Leania, B. Urmanov, V. Borisenko // Materials Science and Engineering: B. – 2021. – Vol. 267. – P. 115109.

24–А. Структурные и фазовые превращения в системе тиомочевина/ацетат цинка / Е. Б. Чубенко, А. В. Баглов, А. А. Гнитько, С. Е. Максимов, В. Е. Борисенко, А. И. Кулак, С. В. Злоцкий // Неорганич. материалы. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 125–131.

25–А. Оценка интегральной токсичности фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода в люминесцентном тесте / Е. Б. Чубенко, А. В. Баглов, Н. В. Дудчик, Е. В. Дроздова, О. А. Емельянова, В. Е. Борисенко // Кинетика и катализ. – 2022. – Т. 63, № 2. – С. 187–192.

26–А. Chubenko, E. Optical properties of hydrothermally deposited Ni and Co doped nanostructured ZnO thin films as scintillating coatings for beta-particles detection / E. Chubenko, M. W. Alhamd, V. Bondarenko // J. of Luminescence. – 2022. – Vol. 247. – P. 118860.

Статьи в сборниках материалов конференций

27–А. Chubenko, E. Doped and undoped zinc oxide nanostructures on silicon wafer / E. Chubenko, V. Bondarenko // Nanomeeting-2013: Physics, chemistry and applications of nanostructures : proc. of the Intern. conf., Minsk, May 28–31, 2013 / Belarus. State Univ. of Informatics and Radioelectronics ; ed.: V. Borisenko [et al.]. – Minsk, 2013. – P. 562–565.

28–А. Формирование пористого кремния в импульсном гальваностатическом режиме / Е. Б. Чубенко, С. В. Редько, А. И. Шерстнёв, В. А. Петрович, В. П. Бондаренко // Материалы и структуры современной электроники : сб. науч. тр. VI Междунар. науч. конф., Минск, 8–9 окт. 2014 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. Б. Оджаяев (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2014. – С. 102–105.

29–А. Electrochemical deposition of zinc oxide nanostructures into porous silicon template / A. Sherstnyov, S. Redko, V. Petrovich, E. Chubenko // Nanomeeting-2015: Physics, chemistry and applications of nanostructures : proc.

of the Intern. conf., Minsk, May 26–29, 2015 / Belarus. State Univ. of Informatics and Radioelectronics ; ed.: V. Borisenko [et al.]. – Minsk, 2015. – P. 276–279.

30–А. Chubenko, E. Hydrothermal deposition of zinc oxide nanostructures on silicon substrates under different conditions / E. Chubenko // Nanomeeting-2015: Physics, chemistry and applications of nanostructures : proc. of the Intern. conf., Minsk, May 26–29 2015 / Belarus. State Univ. of Informatics and Radioelectronics ; ed.: V. Borisenko [et al.]. – Minsk, 2015. – P. 369–372.

31–А. Шерстнёв, А. И. Влияние высокотемпературного отжига на свойства тонких пленок оксида цинка, легированного атомами переходных металлов // А. И. Шерстнёв, Е. Б. Чубенко, В. П. Бондаренко // Материалы и структуры современной электроники : сб. науч. тр. VII Междунар. науч. конф., посвящ. 50-летию каф. физики полупроводников и нанoeлектроники, Минск, 12–13 окт. 2016 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2016. – С. 306–310.

32–А. Chubenko, E. UV photodetectors based on nanostructured ZnO thin films / E. Chubenko, V. Bondarenko // Actual Problems of Solid State Physics: proc. of the IX Intern. sci. conf., Minsk, Nov. 22–26, 2021 / SSPA «Sci.-Pract. Materials Res. Centre of NAS of Belarus» ; ed.: V. Fedosyuk [et al.]. – Minsk, 2021. – P. 26–29.



РЭЗІЮМЭ

Чубенка Яўген Барысавіч

Фарміраванне і ўласцівасці нанакампазітных матэрыялаў на аснове аксіду цынку

Ключавыя словы: аксід цынку, нанакампазітны матэрыял, электрахімічнае асаджэнне, хімічнае гідратэрмальнае асаджэнне, золь-гель, люмінесцэнцыя, электраправоднасць, фотакаталіз

Мэта працы: усталяванне агульных заканамернасцяў і развіццё фізіка-тэхналагічных асноў працэсаў фармавання хімічнымі і электрахімічнымі метадамі, золь-гель сінтэзам і термастымуліраваным раскладаннем/сінтэзам нанакампазітных матэрыялаў у плёнкавым і аб'ёмным стане, якія ўключаюць аксід цынку ў якасці асноўнага кампанента, а таксама іншыя паўправаднікі, вуглярод і металы, усталяванне іх структурных, аптычных, электрафізічных і фотакаталітычных уласцівасцяў для стварэння фотапрымальнікаў ультрафіялетавага дыяпазону, святловыпрамяняльных і фотакаталітычных пакрыццяў з палепшанымі параметрамі.

Метады даследавання: сканавальная электронная мікраскапія, энергадысперсійная і фотаэлектронная рэнтгенаўская спектраскапія, спектраскапія камбінацыйнага рассеявання святла, аптычная спектраскапія, рэнтгенаўская дыфрактаметрыя.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: усталяваны заканамернасці працэсаў фарміравання нанакампазітных матэрыялаў на аснове аксіду цынку, якія ўключаюць іншыя паўправаднікі, вуглярод і металы (нікель, кобальт, медзь), метадамі электрахімічнага і хімічнага гідратэрмальнага асаджэння. Распрацаваны новыя спосабы атрымання і вывучаны заканамернасці сінтэзу нанакампазітных матэрыялаў аксід цынку/вуглярод шляхам золь-гель асаджэння і аксід цынку/сульфід цынку/графітападобны нітрыд вугляроду метадам термастымуліраванага раскладання/сінтэзу. Атрыманыя нанакампазітныя матэрыялы валодаюць пашыраным спектрам фоталюмінесцэнцыі, падвышанымі электраправоднасцю і фотакаталітычнай актыўнасцю ў параўнанні з гамагеннымі матэрыяламі.

Рэкамендацыі па выкарыстанні: атрыманыя вынікі могуць быць скарыстаны пры распрацоўцы новых элементаў функцыянальнай электронікі і фотакаталітычна актыўных пакрыццяў з выкарыстаннем нанакампазітных матэрыялаў на аснове аксіду цынку.

Вобласці ужывання: оптаэлектроніка, фотавальтаіка, фотакаталіз.

РЕЗЮМЕ

Чубенко Евгений Борисович

Формирование и свойства нанокompозитных материалов на основе оксида цинка

Ключевые слова: оксид цинка, нанокompозитный материал, электрохимическое осаждение, химическое гидротермальное осаждение, золь-гель, люминесценция, электропроводность, фотокатализ

Цель работы: установление закономерностей и физико-технологических особенностей формирования химическим гидротермальным и электрохимическим осаждением, золь-гель методом и термостимулированным разложением/синтезом нанокompозитных материалов в форме тонких пленок и объемных структур, включающих оксид цинка в качестве основного компонента, а также другие полупроводники, углерод или металлы, установление их структурных, оптических, электрофизических и фотокаталитических свойств для создания фоточувствительных, светоизлучающих и фотокаталитических покрытий с улучшенными параметрами.

Методы исследования: сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная и фотоэлектронная рентгеновская спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, оптическая спектроскопия, рентгеновская дифрактометрия.

Полученные результаты и их новизна: установлены закономерности процессов формирования нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, включающих другие полупроводники, углерод или металлы (никель, кобальт, медь), методами электрохимического и химического гидротермального осаждения. Разработаны новые способы получения и установлены закономерности синтеза нанокompозитных материалов оксид цинка/углерод путем золь-гель осаждения и оксид цинка/сульфид цинка/графитоподобный нитрид углерода методом термостимулированного разложения/синтеза. Полученные нанокompозитные материалы обладают расширенным спектром фотолюминесценции, повышенными электропроводностью и фотокаталитической активностью по сравнению с гомогенными материалами.

Рекомендации по использованию: полученные результаты могут быть использованы при разработке новых элементов функциональной электроники и фотокаталитически активных покрытий с использованием нанокompозитных материалов на основе оксида цинка.

Области применения: оптоэлектроника, фотовольтаика, фотокатализ.

SUMMARY

Chubenka Eugene Barysavich

Formation and properties of nanocomposite materials based on zinc oxide

Keywords: zinc oxide, nanocomposite material, electrochemical deposition, chemical hydrothermal deposition, sol-gel, luminescence, electrical conductivity, photocatalysis

Objective of the work: determination of general regularities and development of the physical and technological basis of the processes of formation of nanocomposite materials in the film and bulk state, including zinc oxide as the main component, as well as other semiconductors, carbon and metals by chemical and electrochemical deposition, sol-gel synthesis and thermally stimulated decomposition/synthesis, the establishment of their structural, optical, electrophysical and photocatalytic properties to create ultraviolet range photodetectors, light-emitting and photocatalytic coatings with improved parameters.

Research methods: scanning electron microscopy, energy dispersive and photoelectron X-ray spectroscopy, Raman spectroscopy, optical spectroscopy, X-ray diffractometry.

The results obtained and their novelty: regularities of the formation of nanocomposite materials based on zinc oxide, including other semiconductors, carbon and metals (nickel, cobalt, copper), by electrochemical and chemical hydrothermal deposition were studied. New methods of fabrication of zinc oxide/carbon nanocomposites by sol-gel deposition and zinc oxide/zinc sulfide/graphitic carbon nitride nanocomposites by thermally stimulated decomposition/synthesis were developed and their regularities have been revealed. The obtained nanocomposite materials have extended photoluminescence spectra, increased electrical conductivity and photocatalytic activity compared to homogeneous materials.

Recommendations for use: the results obtained can be used in the development of novel functional electronics components and photocatalytic coatings using nanocomposite materials based on zinc oxide.

Scope: optoelectronics, photovoltaics, photocatalysis.

Научное издание

Чубенко Евгений Борисович

**ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА
НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук
по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы
(материалы для электроники и фотоники)**

Подписано в печать 15.11.2023. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 2,50. Уч. изд. л. 2,5. Тираж 60. Заказ 240.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий №1/238 от 24.03.2014,
№2/113 от 07.04.2014, №3/615 от 07.04.2014.
Ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск