

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Факультет
информационных технологий
и электроники
наименование факультета

Кафедра
Нано – и микроэлектроника
наименование кафедры

Направление подготовки 11.03.04. Электроника и нанoeлектроника
код и наименование

Профиль «Микроэлектроника и твердотельная электроника»
наименование профиля

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

ПензГУ 02. 11.03.04. 013 ПЗ
обозначение, присваиваемое кафедрой

на тему

Спектроскопические исследования золь-гель пленок оксида цинка
тема бакалаврской работы

Студент группы 21ПД1
номер группы

Першин О.А.
подпись, дата фамилия, иниц.

Руководитель доцент НиМЭ
должность

Якушова Н.Д.
подпись, дата фамилия, иниц.

ПГУ
наименование организации

Нормоконтролер ст. преподаватель
должность

Рыжова Т.Н.
подпись, дата фамилия, иниц.

Работа допущена к защите в ГЭК (протокол заседания кафедры от 9.06.25 № 10)

Заведующий кафедрой

Пронин И.А.
подпись, дата фамилия, иниц.

Работа защищена с оценкой хор. (протокол ГЭК от 17.06 № 2)

Секретарь ГЭК

Вольсков А.А.
подпись, дата фамилия, иниц.

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка содержит: 55 страниц, 33 рисунка, 2 таблицы, списка использованных источников из 40 наименований и 3 приложения.

ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИЯ, РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, ЗОЛЬ-ГЕЛЬ, ОКСИД ЦИНКА, МЕДЬ, АЛЮМИНИЙ.

Цель исследования: установление взаимосвязи между качественным составом поверхности и объема, а также условиями золь-гель синтеза пленок оксида цинка, используемых в устройствах нанoeлектроники нового поколения.

Объект исследований: золь-гель пленки чистого оксида цинка и модифицированного атомами металла (Al и Cu).

Предмет исследований: качественный состав поверхности и объема пленок, определенный на основании исследований материала методами ИК-Фурье спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Актуальность: ИК-Фурье спектроскопия позволяет исследовать локальную структуру и фононные моды, выявляя влияние легирования на кристаллическую решетку оксида цинка. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия дает информацию о химическом состоянии элементов, степени окисления модифицирующих добавок, а также о дефектах поверхности. Комбинация этих методов позволяет глубже понять механизмы модификации ZnO и оптимизировать его свойства для практического применения в сенсорах и прозрачных проводящих покрытиях.

Проведен синтез образцов чистого и модифицированного атомами металла (Al и Cu) оксида цинка методом золь-гель. Исследован качественный состав объема полученных материалов методом ИК-Фурье спектроскопии. Состав поверхности проанализирован на основе результатов исследования образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Полученные результаты могут быть использованы для создания устройств нанoeлектроники нового поколения.

					ПГУ 2. 11.03.04. 013 ПЗ	Лист
						2
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

СОДЕРЖАНИЕ

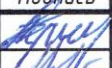
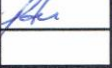
Введение	4
1 Основные методы и область применения спектроскопического анализа для исследования широкозонных полупроводников	6
1.1 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	7
1.2 Оптическая спектроскопия	16
1.3 ИК-Фурье спектроскопия	22
2 Золь-гель синтез и исследование пленок оксида цинка	33
2.1 Синтез пленок оксида цинка, содержащих медь и алюминий	33
2.2 Анализ ИК-Фурье спектров наноматериалов на основе оксида цинка	33
2.3 Анализ РФЭ-спектров пленок оксида цинка	35
3 Охрана труда в химической лаборатории	47
Заключение	51
Список использованных источников	52
Приложение А. Задание на выпускную квалификационную работу	56
Приложение Б. Заявление и протокол проверки ВКР на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ»	60
Приложение В. Презентация ВКР	64

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии, такие как нанотехнологии и материаловедение, открывают новые возможности для создания высокотехнологичных устройств. Широкозонные полупроводники, например, оксид цинка (ZnO), занимают особое место в этих областях благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, таким как высокая подвижность носителей заряда и широкая запрещенная зона. Эти материалы находят применение в электронике, оптоэлектронике и энергетике, что делает их изучение крайне актуальным.

Для достижения цели исследования были поставлены следующие задачи: провести анализ литературы, посвященной основным методам и областям применения спектроскопического анализа для исследования широкозонных полупроводников; провести синтез пленок чистого и модифицированного алюминием и медью оксида цинка методом золь-гель; провести исследование полученных материалов методом ИК- Фурье спектроскопии; провести анализ результатов исследования материалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; установить корреляцию между условиями синтеза и качественным составом поверхности и объема материала.

Спектроскопический анализ является одним из ключевых подходов к исследованию свойств широкозонных полупроводников. Основные методы, такие как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рамановская спектроскопия, оптическая спектрофотометрия и ИК-Фурье спектроскопия, позволяют детально изучать структуру, состав и свойства материалов на наноуровне.

					ПГУ 2. 11.03.04. 013 ПЗ		
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата			
Разраб.		Першин О.А.			Введение	Лит.	Лист
Провер.		Якушова Н.Д.					Листов
							4
							55
Н. Контр.		Рыжова Т.Н.		09.06.25	Гр.21ПД1		
Утверд.							

Применение спектроскопического анализа обусловлено необходимостью точного контроля свойств наноструктурированных материалов на различных этапах их синтеза. Стабильность и воспроизводимость их характеристик критически важны для практического применения, которое охватывает разработку полупроводниковых приборов, солнечных элементов, сенсоров и др.

					ПГУ 2. 11.03.04. 013 ПЗ	Лист
						5
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

1 Основные методы и область применения спектроскопического анализа для исследования широкозонных полупроводников

Спектроскопические методы представляют собой один из ключевых инструментов современной науки о материалах, особенно в области нанотехнологий и полупроводников. Их универсальность и высокая чувствительность позволяют получать информацию о свойствах вещества, которые невозможно наблюдать напрямую. В частности, спектроскопия играет важную роль в исследовании тонкопленочных структур, наночастиц, квантовых точек, а также в анализе дефектов, фазовых переходов и электронной структуры материалов [1].

Под спектром в широком смысле понимается распределение физической величины (частоты, энергии, длины волны и др.), которое характеризует исследуемую систему или процесс. В наномасштабных объектах, таких как оксидные нанопленки или гетероструктуры на основе полупроводников, спектры чаще всего анализируются в терминах частот и соответствующих квантов электромагнитного излучения. Выделяют несколько спектральных диапазонов, согласно рисунку 1.1 [1]:

- гамма-излучение 0,0001-0,01 нм;
- рентгеновское излучение 0,01-10 нм;
- ультрафиолетовое излучение 10-350 нм;
- видимое излучение 350-750 нм;
- инфракрасное излучение 750-14000 нм;
- радар 0,01-1 см.

					ПГУ 2. 11.03.04. 013 ПЗ		
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата			
Разраб.		Першин О.А.					
Провер.		Якушова Н.Д.					
Н. Контр.		Рыжова Т.Н.		09.06.25			
Утверд.							
Основные методы и область применения спектроскопического анализа для исследования широкозонных полупроводников					Лит.	Лист	Листов
						6	55
					Гр.21ПД1		

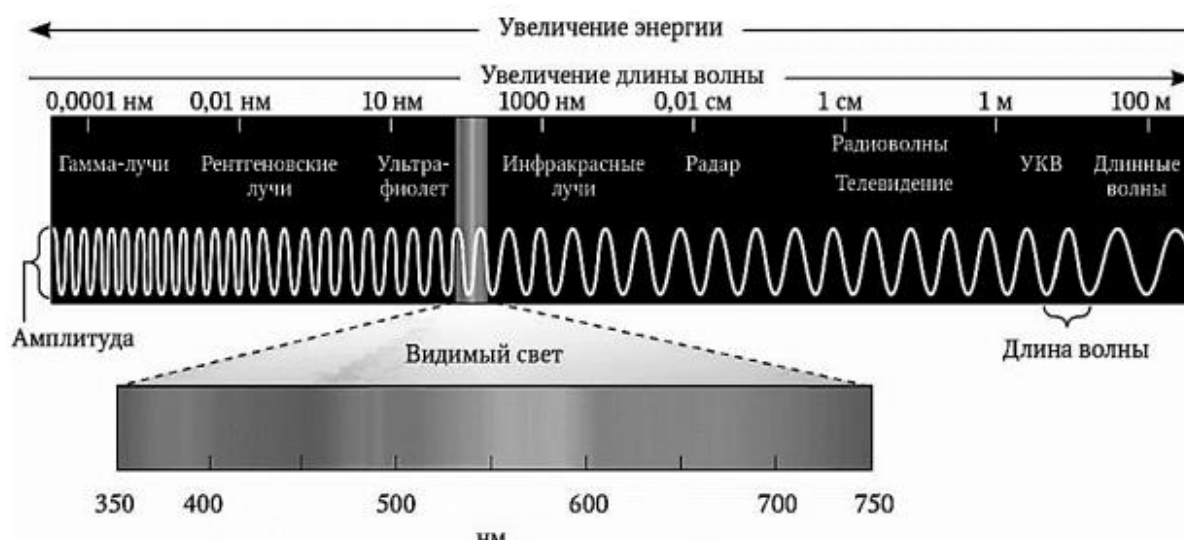


Рисунок 1.1 – Спектральный диапазон электромагнитного излучения в зависимости от длины волны и изменения энергии

Особенно важно применение спектроскопии в тех диапазонах, где находятся характерные переходы в материалах – инфракрасной, видимой, ультрафиолетовой и рентгеновской областях. Методы оптической спектрофотометрии, фотолюминесценции, инфракрасной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволяют не только определить ширину запрещенной зоны, структуру зон, наличие дефектов и примесей, но и глубоко исследовать взаимодействие света с веществом на наноуровне [2].

1.1 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является одним из основных методов химического анализа поверхности материалов. Спектры РФЭС получают путем облучения твердой поверхности пучком рентгеновских лучей и измерения кинетической энергии электронов, испускаемых с поверхности материала с глубины порядка 1 - 10 нм. Метод обладает высокой чувствительностью – вплоть до 0,1% атомного процента, и позволяет идентифицировать все присутствующие элементы, кроме водорода и гелия [5].

РФЭС эффективно применяются для анализа самых разных типов материалов: керамики, стекла, полимеров, полупроводников, металлов, композитов, а также сильно адсорбированных жидкостей и газов на поверхности. Это делает метод универсальным как для проводящих, так и для изолирующих образцов. В промышленности РФЭС широко используется для решения задач, связанных с контролем чистоты поверхности, обнаружением загрязнений, примесей и дефектов, таких как пятна пластмасс и полимеров. Анализ подобных проблем позволяет отслеживать источник дефекта и устранять его на стадии производства.

Важно отметить значимость РФЭС как инструмента мониторинга за производственным процессом или изучения характеристик новых материалов в научной среде. Для более глубокого анализа структуры и свойств материалов могут применяться в сочетании с РФЭС могут применяться математические методы и численные методы, такие как: глубинное профилирование, проецирование изображений, аппроксимация экспериментальных данных, послойное моделирование и метод наименьших квадратов. Эти подходы обеспечивают высокую точность в описании распределения элементов и химических состояний по глубине исследуемого слоя [6].

Принцип функционирования РФЭС основан на явлении фотоэлектрического эффекта. В процессе облучения вещества рентгеновским излучением электроны выбиваются с различных энергетических уровней атомов. На рисунке 1.2 [3] приведена схема возникновения серий рентгеновского излучения [6].

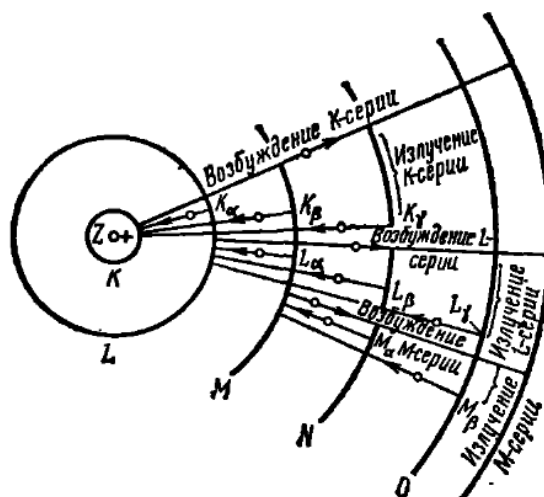


Рисунок 1.2 – Схема происхождения K-, L-, M-, серий излучения

При поглощении кванта света веществом происходит выбивание электронов, согласно рисунку 1.3 [4], сопровождающееся высвобождением энергии этого кванта, равная $h\nu$, согласно закону сохранения энергии, расходуется на энергию ионизации этого атома $E_{св}$ и передачу выбитому электрону кинетической энергии по формуле (1.1):

$$E_{кин} = \frac{mv^2}{2}. \quad (1.1)$$

Процесс фотоэлектронной эмиссии описывается уравнением (1.2),

$$h\nu = E_{св} + E_{кин} + \varphi, \quad (1.2)$$

где $h\nu$ – энергия падающего кванта; $E_{св}$ – энергия связи валентного электрона; $E_{кин}$ – кинетическая энергия вылетевшего электрона после фотоэффекта; φ – работа выхода материала.

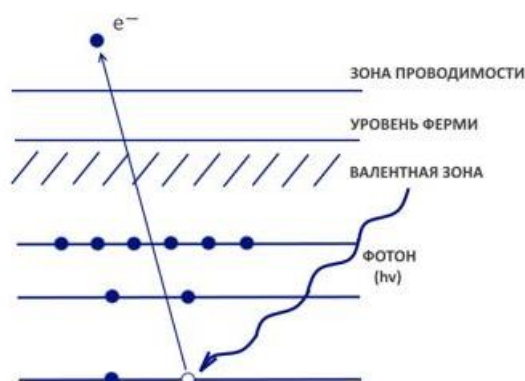


Рисунок 1.3 – Процесс выбивания электронов

Процесс выброса электронов начинается с того, что рентгеновский фотон поглощается атомом на поверхности образца, передавая свою энергию электрону внутренней оболочки (например, $1s$, $2s$, $2p$ и т.д.). Если энергия фотона превышает энергию связи электрона в атоме, этот электрон покидает атом, становясь фотоэлектроном. Для возбуждения фотоэлектронов используются рентгеновские лучи с фиксированной энергией, которые генерируются анодами из алюминия ($Al K_{\alpha}$, энергия фотонов 1486,6 эВ) или магния ($Mg K_{\alpha}$, 1253,6 эВ).

Энергия фотоэлектронов, покидающих поверхность, напрямую связана с характеристиками атомов, из которых они были выбиты, что делает РФЭС мощным инструментом для изучения поверхностных реакций. Изменение состава тонкой пленки (<10 нм) по ее толщине можно анализировать с помощью РФЭС, для этого можно варьировать угол вылета электронов с поверхности пленки или используя различные энергии возбуждающего рентгеновского излучения, не разрушая при этом материал. Метод РФЭС позволяет исследовать характеристики плёнок, такие как их устойчивость к разрушению в водной среде, адгезию, процессы массопереноса, а также особенности селективного окисления [7].

Проводя анализ энергетического спектра электронов, испускаемых из образца при заданных значениях энергии фотона $h\nu$ и работы выхода ϕ , возможно получение сведений о его элементном составе, типе химических

связей, распределении элементов по поверхности и других характеристиках. Такие аналитические возможности основываются на следующих факторах:

- рентгеновское излучение способно ионизировать внутренние электронные уровни, обладающие четко определенными потенциалами ионизации, что позволяет уверенно идентифицировать различные атомы;
- значения ионизационного потенциала чувствительны к химическому окружению (химический сдвиг), благодаря чему можно судить о конфигурации электронной оболочки и типе ближайших связей.

Кроме того, чрезвычайно малое время, характерное для элементарных процессов при рентгеновском воздействии (порядка 10^{-15} секунды), открывает возможность исследования стремительно протекающих стадий, нестабильных состояний и промежуточных соединений, возникающих в сложных многостадийных реакциях. Это определяет высокую научную значимость и широкую применимость рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в задачах структурного и аналитического анализа. Энергии фотоэлектронов, как правило, лежат в интервале от нескольких десятков до сотен электрон-вольт (эВ). В этом диапазоне наблюдается минимум длины свободного пробега электронов в твердых телах – она составляет доли нм. Следовательно, регистрируемые фотоэлектроны преимущественно исходят из нескольких верхних атомных слоев, что делает данный метод исключительно чувствительным к поверхностному состоянию материала [7,8].

Тонкие пленки оксида цинка, полученные методом золь-гель, стали объектом пристального внимания в исследовании, авторов [9]. Эти материалы, перспективные для применения в устройствах памяти с резистивным переключением (*ReRAM*), были тщательно изучены с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии – метода, который позволяет проанализировать химическую природу поверхности и понять, как структура материала влияет на его функциональные свойства. В этой работе авторы не просто собрали данные, но и раскрыли, как дефекты в

пленках ZnO определяют их пригодность для технологий энергонезависимой памяти нового поколения [9].

В своей статье авторы [9] применили РФЭС, чтобы получить обзорный спектр поверхности своих образцов. Этот спектр, представленный на рисунке 1.4, выявил три основных элемента: цинк, кислород и углерод. Присутствие углерода на поверхности является типичным следом адсорбированного из атмосферы CO₂. Более того, углерод сыграл практическую роль, послужив эталоном для калибровки энергетической шкалы спектров, что является стандартной процедурой в таких исследованиях. Однако основное внимание в этом обзорном спектре, показанном на рисунке 1.4, было уделено Zn и O – ключевым компонентам [9].

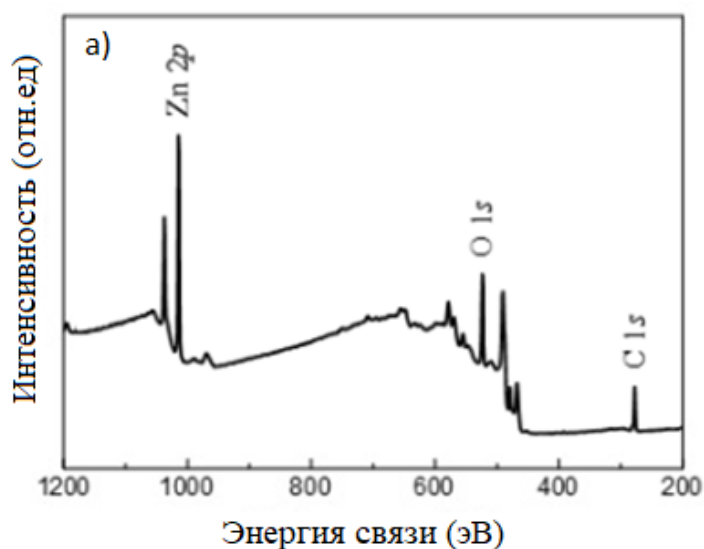


Рисунок 1.4 – Обзорный спектр РФЭС, демонстрирующий присутствие Zn, O и C в пленках ZnO

Следующим шагом авторов [9] стал более детальный анализ состояния цинка. Спектры высокого разрешения для Zn 2p, которые можно увидеть на рисунке 1.5, продемонстрировали два отчетливых пика: один при энергии связи 1044,14 эВ (соответствующий Zn 2p 1/2), а другой при 1021,09 эВ (Zn 2p 3/2). Разница между этими значениями, известная как спин-орбитальное расщепление, составила ровно 23,05 эВ - это значение характерное для ионов двухвалентного цинка (Zn²⁺), что убедительно подтверждает, что в структуре

ZnO цинк находится в стабильной химической форме, ожидаемой для этого соединения [9].

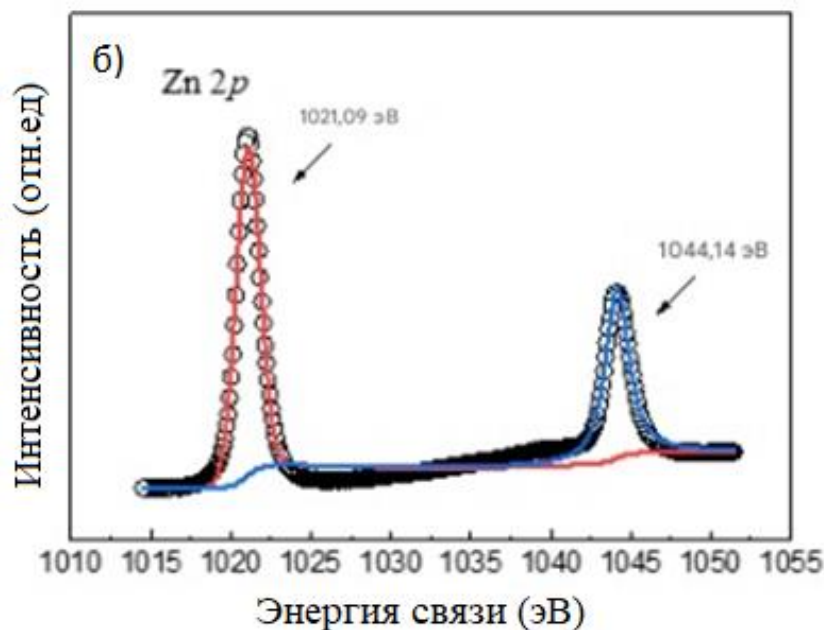
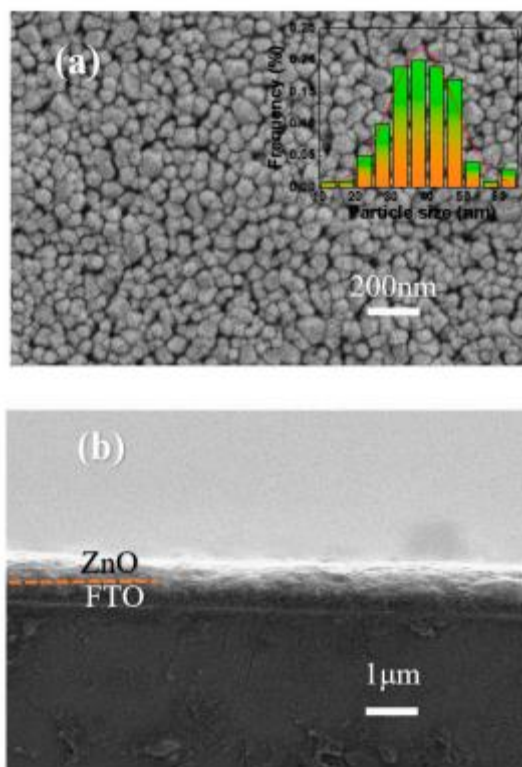


Рисунок 1.5 – Спектры Zn 2p высокого разрешения, подтверждающие наличие Zn^{2+} с характерным спин-орбитальным расщеплением

Такие результаты, проиллюстрированные на рисунке 1.5, подчеркивают, что метод золь-гель позволил сформировать пленки с правильной кристаллической организацией. Более того, эти данные согласуются с результатами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представленные на рисунке 1.6, где топографическое изображение поверхности (а) и поперечное сечение (б) демонстрируют равномерность и плотность зерен ZnO со средним размером 40 нм, а также их хорошие адгезионные свойства к подложке, которая покрытая тонким слоем фторированного оксида олова, который действует как прозрачный проводящий материал (FTO) [9].



a – топографическое изображение поверхности; *b* – поперечное сечение.

Рисунок 1.6 – Изображение поверхности оксида цинка

При анализе спектров кислорода O 1s, представленных на рисунке 1.7 имеется асимметричный пик, который был разложен на три составляющие, каждая из которых соответствует своему значению энергии состояния кислорода в материале. Первый компонент, с энергией связи 529,36 эВ, отражает кислород, встроенный в кристаллическую решетку ZnO, и составляет 59,5% от общей интенсивности сигнала. Второй пик, при 531,36 эВ, по мнению авторов [9] указывает на кислородные вакансии – дефекты, где кислород отсутствует в структуре, - и его доля составляет: 40,3%. Третий пик, при 532,39 эВ связан с адсорбированными гидроксильными группами [9].

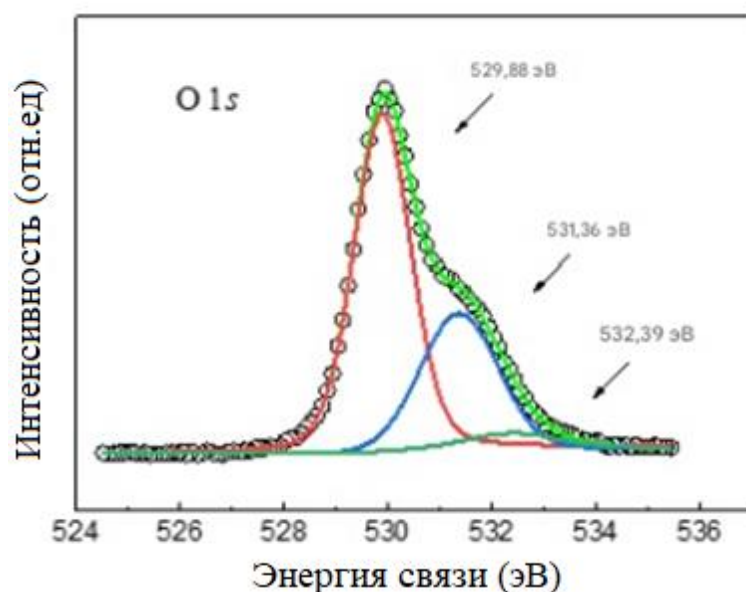


Рисунок 1.7 – Спектры O 1s, показывающие разложение пика на три компонента

Высокая концентрация кислородных вакансий (40,3%), выявленная в спектрах O 1s, имеет прямое отношение к резистивному переключению, лежащему в основе работы *ReRAM*. Авторы объясняют, что эти вакансии действуют как ловушки для носителей заряда, способствуя образованию проводящих нитей в структуре ZnO. Именно эти нити позволяют устройству переключаться между состояниями высокого и низкого сопротивления, что и делает материал пригодным для памяти. Таким образом, дефектная структура, проанализированная через РФЭС, оказывается преимуществом для создания *ReRAM* [9].

В ходе РФЭС анализа были зафиксированы пики, соответствующие цинку (Zn 2p) и кислороду (O 1s), что подтвердило образование ZnO. Также был зафиксирован как пик углерода (C 1s), обусловленный поверхностными загрязнениями – его использовали для калибровки спектров. Анализ пиков O 1s позволил отличить атомарный кислород в кристаллической решетке кислорода, связанного с поверхностными дефектами или гидроксильными группами. Это, в свою очередь, дало возможность судить о наличии кислородных вакансий – дефектов, которые играют ключевую роль в

механизме резистивного переключения [9].

Таким образом, метод РФЭС подтвердил химическую чистоту пленок ZnO и дал представление о дефектной структуре материала, которая непосредственно влияет на электрические свойства и устойчивость переключения в устройствах *ReRAM* [9].

1.2 Оптическая спектрофотометрия

Оптическая спектрофотометрия представляет собой метод оптического анализа, основанный на измерении поглощения света в ультрафиолетовом (200-400 нм) и видимом (400-800 нм) диапазонах излучения. Диапазоны приведены на рисунке 1.8 [1]. Этот метод особенно широко применяется в исследованиях наноматериалов и полупроводников благодаря его способности точно характеризовать оптические свойства веществ, таких как коэффициент поглощения и ширина запрещенной зоны. Благодаря высокой чувствительности и возможности быстрого анализа оптическая спектрофотометрия активно используется при контроле качества наноструктурированных пленок, коллоидных наночастиц, полупроводниковых слоев и квантовых точек, что делает ее важным инструментом в материаловедении [10].



Рисунок 1.8 – Диапазоны ультрафиолетового излучения

Принцип метода основан на способности молекул и материалов поглощать свет определенной длины волны. Схематическое изображение системы оптической спектрофотометрии представлено на рисунке 1.9 [11].

Ключевое уравнение, описывающее процесс поглощения, - закон Бугера – Ламберта – Бера:

$$A = \varepsilon cl; \quad (1.3)$$

где A – оптическая плотность; ε – молярный коэффициент ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$); c – концентрация вещества (моль/л); l – толщина светопоглощающего слоя (см.)

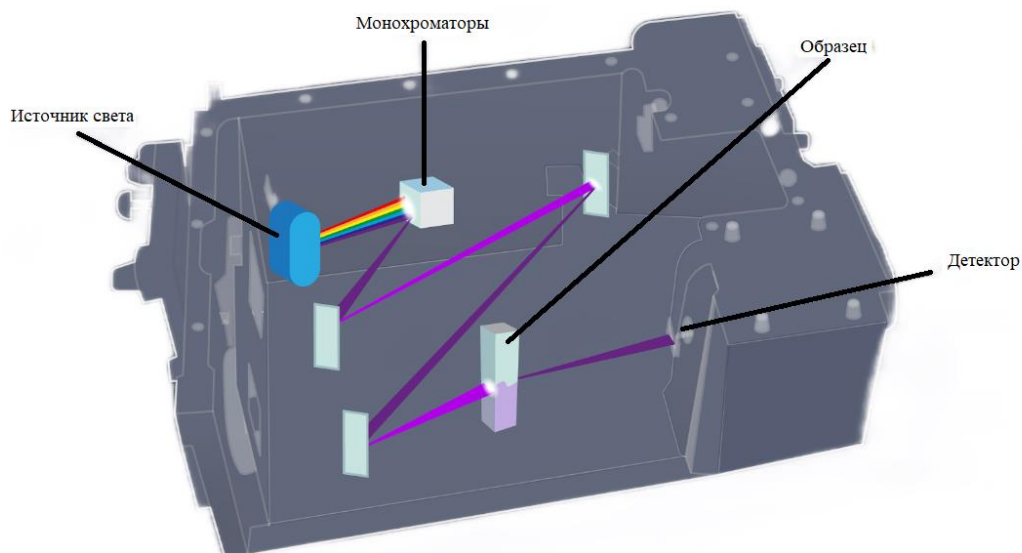


Рисунок 1.9 – Схематичное изображение системы оптической спектрофотометрии

Это уравнение позволяет проводить количественный анализ растворов, определяя концентрацию вещества по интенсивности его поглощения на определенной длине волны. Для проведения измерений используется спектрофотометр, состоящий из источника света (обычно дейтериевой и вольфрамовой лампы), монохроматора для выделения нужной длины волны, кюветы с образцом и фотодетектора [12,13].

Преимущества метода включают простоту, быстроту анализа, высокую чувствительность (вплоть до микромолярных концентраций), возможность неразрушающего анализа, а также широкую область применения. Вместе с тем, оптическая спектрофотометрия имеет и ограничения – например, она малоприменима для твердых образцов без предварительной подготовки,

чувствительна к наличию посторонних поглощающих веществ и не дает полной информации о молекулярной структуре [13].

Применение этого метода в нанотехнологиях особенно актуально в связи с необходимостью изучения оптических свойств наноматериалов. Например, спектроскопия широко используется для анализа квантовых точек, наночастиц металлов (например, золота или серебра), тонких пленок золь-гель композиции. В наночастицах переходы между энергетическими уровнями становятся квантовыми, что приводит к характерным изменениям в спектре поглощения. Это позволяет оценивать размер частиц, степень агрегации и стабильность нанодисперсий [14,15].

Кроме того, в полупроводниковых материалах метод оптической спектрофотометрии применяется для определения ширины запрещенной зоны, что критически важно для создания новых оптоэлектронных устройств, таких как солнечные элементы, светодиоды, сенсоры и транзисторы. Для таких измерений используется анализ края поглощения и построение графика *Tauc* (*tauc plot*), с помощью которого можно определить тип перехода (прямой или непрямой) и величину энергетического разрыва [16].

Также оптическая спектроскопия применяется для контроля качества тонких пленок (например, оксидов металлов, таких как ZnO, TiO₂), оценки дефектов, наличия примесей или остаточных органических компонентов после термообработки. В золь-гель технологии, которая широко используется в создании наноматериалов, оптическая спектроскопия помогает отслеживать стадии гидролиза и конденсации золь, а также контролировать оптические свойства полученных покрытий [17].

Таким образом, оптическая спектроскопия – мощный, универсальный и чувствительный инструмент, играющий важную роль не только в традиционной аналитической химии, но и в передовых направлениях нанотехнологий и полупроводниковой физики. Ее способность быстро и

точно выявлять изменения в электронной структуре и составе исследуемых материалов делает ее незаменимой при разработке новых функциональных наноструктур и компонентов современной электроники [17,18].

В своем исследовании [19] авторы применили метод Тауца для определения ширины оптической запрещенной зоны (E_g) в тонких пленках оксида цинка (ZnO). Этот метод широко используется для анализа оптических свойств полупроводников и наноматериалов, так как позволяет установить тип электронного перехода (прямой и непрямой) и численно определить значение запрещенной зоны. Это особенно важно для характеристики функциональных тонкопленочных структур, используемых, например, в фотонике, сенсорах и электронике [19].

Метод Тауца основан на зависимости коэффициента поглощения (α) от энергии фотонов ($h\nu$) и описывается следующим выражением 1.4:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A (h\nu - E_g), \quad (1.4)$$

где α – коэффициент поглощения; $h\nu$ – энергия фотона; A – постоянная, зависящая от материала; n – показатель степени, зависящий от типа перехода ($n = 1/2$ для прямого разрешенного перехода, характерного для ZnO); E_g – ширина запрещенной зоны [19].

Для анализа авторы построили графики зависимости $(\alpha h\nu)^{1/n}$ от энергии фотонов ($h\nu$) на рисунке 1.10 [19]. Экстраполяция линейного участка зависимости на ось энергии позволила определить значения ширины запрещенной зоны. Для образцов с четко выраженным линейным участком графика было получено среднее значение $E_g = 3,276 \pm 0,033$ эВ, что хорошо согласуется с литературными данными для монокристаллического ZnO [28].

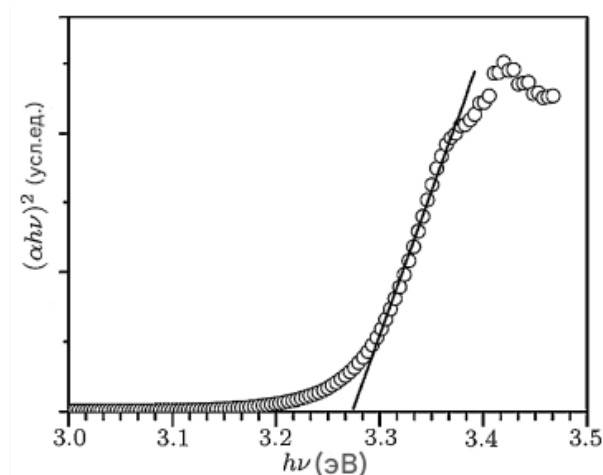


Рисунок 1.10 – Спектр, построенный в координатах Тауца

Таким образом, авторы подтвердили применимость метода Тауца для тонкопленочных наноструктур и продемонстрировали его эффективность при правильной интерпретации экспериментальных данных. Работа подчеркивает значимость детального подхода к анализу данных, особенно при исследовании полупроводниковых материалов [19].

Продолжая исследование оптических характеристик тонких пленок ZnO, авторы обратили внимание на наличие экспоненциального хвоста поглощения ниже края запрещенной зоны, известного как хвост Урбаха на рисунке 1.11 [19].

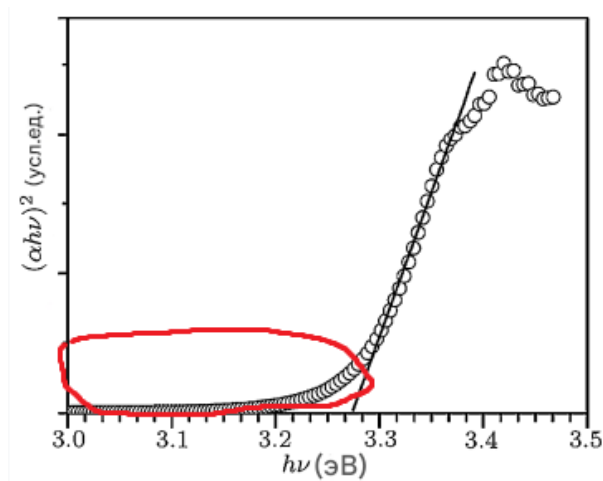


Рисунок 1.11 – Хвост Урбаха

Этот хвост возникает из-за присутствия локализованных состояний в зоне запрещенных энергий, которые обусловлены структурными беспорядками, дефектами или термическими колебаниями кристаллической решетки. Наличие хвоста Урбаха важно учитывать при анализе реальных полупроводниковых и наноструктурированных материалов, поскольку он может искажать значения E_g по методу Тауца, особенно в случае аморфных или частично упорядоченных пленок [19].

Для количественного описания хвоста Урбаха используется следующая экспоненциальная зависимость по выражению 1.5:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E_U), \quad (1.5)$$

где $\alpha(h\nu)$ – коэффициент поглощения; E_U – энергия хвоста Урбаха, характеризующая степень структурного беспорядка [19].

В результате анализа множества Тауц-графиков было определено, что значения E_U для тонких пленок ZnO варьируются в пределах 60-80 мэВ, что говорит о достаточно высокой степени кристалличности образцов и умеренном уровне дефектности [19].

Переходя от анализа хвоста Урбаха к характеристике резкости края поглощения, авторы предложили ввести дополнительный безразмерный параметр – *NEAR* (*Near-Edge Absorptivity Ratio*), предназначенный для оценки того, насколько резко коэффициент поглощения возрастает вблизи энергии запрещенной зоны. Этот коэффициент рассчитывается по формуле 1.6 [28].

$$NEAR = 1,02 \left\{ \frac{(\alpha h\nu)^2|_{h\nu=E_{gap}}}{(\alpha h\nu)^2|_{h\nu=E_{gap}+2\%}} \right\}^{1/2} \quad (1.6)$$

Данная формула основана на сравнении коэффициентов поглощения при энергии, равной E_{gap} , и при энергии, превышающей ее на 2%. Коэффициент *NEAR* позволяет оценить крутизну спектрального края и может служить дополнительной характеристикой качества и упорядоченности материала, представлен график на рисунке 1.12 [19]. Более высокое значение *NEAR* свидетельствует о резком крае поглощения и, следовательно, о

меньшем влиянии дефектных состояний, а значит – о более качественной кристаллической структуре [19].

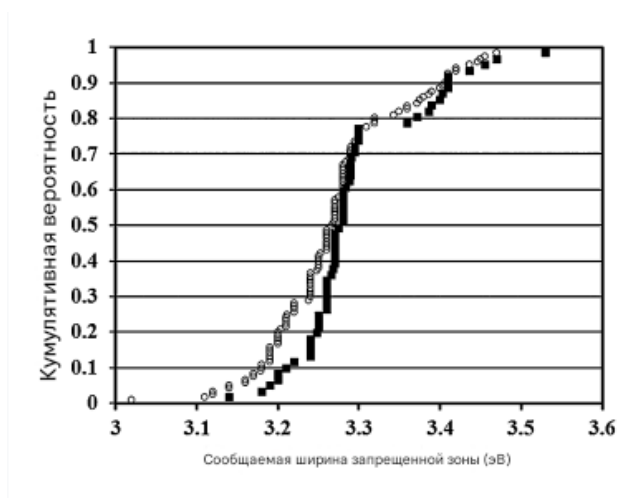


Рисунок 1.12 – Определения ширины запрещенной зоны с использованием коэффициента *NEAR*

Таким образом, совокупный анализ параметров E_U и *NEAR* дает комплексную картину: E_U указывает на наличие и степень беспорядка в структуре, а *NEAR* – на качество края оптического перехода. Использование обоих подходов позволяет не только уточнить физические характеристики материала, но и повысить надежность интерпретации оптических спектров при исследовании тонкопленочных полупроводников [19].

1.3 ИК-Фурье спектроскопия

ИК-Фурье спектроскопия представляет высокоточный метод анализа, использующий инфракрасное излучения молекулярных спектров в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} , что соответствует длинам волн от 2,5 до 25 мкм. Этот подход позволяет исследовать колебательные и вращательные переходы в молекулах, что делает его незаменимым инструментом для исследования полупроводников. В отличие от традиционных дисперсионных спектрометров, где длины волн сканируются последовательно, ИК-Фурье спектроскопия опирается на интерферометрию и математическое преобразование Фурье, обеспечивая высокую скорость, точность и

возможность одновременной регистрации всего спектрального диапазона [20,21].

В основе метода лежит интерферометр Майкельсона представленный на рисунке 1.13 [20]. Он преобразует инфракрасное излучение в интерферограмму – сигнал, зависящий от разности оптических путей. Разность путей определяется по формуле 1.7;

$$\Delta Z = 2d, \quad (1.7)$$

где d – расстояние смещения подвижного зеркала. Процесс начинается с генерации широкополосного инфракрасного света источником, содержащим все длины волн в рабочем диапазоне прибора [22].

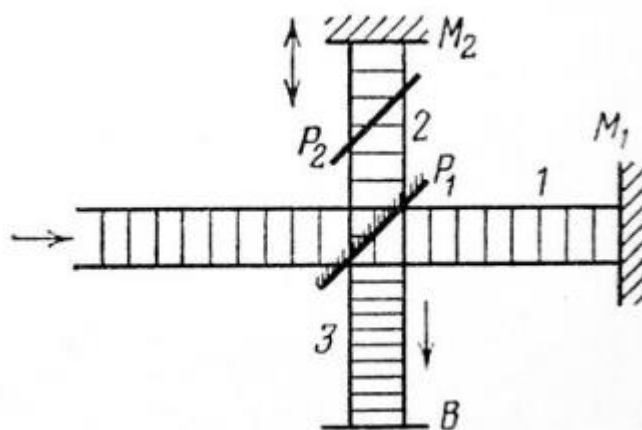
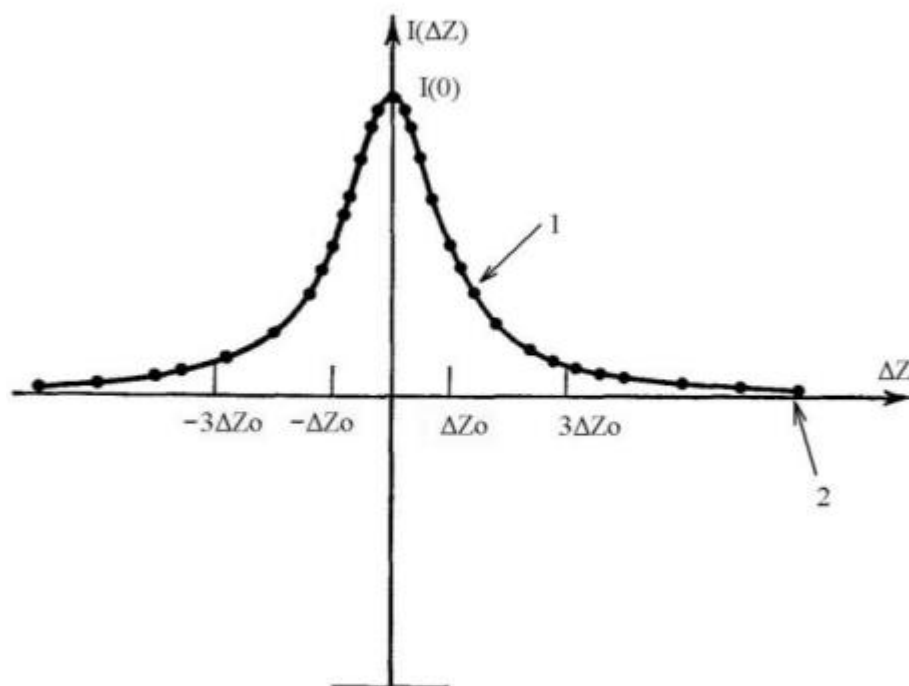


Рисунок 1.13 - Интерферометр Майкельсона

Этот свет направляется на полупрозрачное зеркало, разделяющее его на два когерентных пучка равной интенсивности. Один пучок отражается от неподвижного зеркала, а другой - от подвижного, которое перемещается с высокой точностью, изменяя разность путей между пучками (ΔZ). После отражения пучки возвращаются к делителю, где рекомбинируются, образуя интерференционный сигнал, зависящий от положения зеркала и длины волны света. Затем этот сигнал поступает на детектор, фиксирующий интенсивность как функцию разности хода (ΔZ). В результате формируется интерферограмма, согласно рисунку 1.14 [20], отражающая вклад всех частот,

с максимальной интенсивностью в центре, где разность путей равна нулю ($\Delta Z = 0$), и сложной интерференцией по мере ее увеличения [22,23].



$$1 - 1/(1+(\Delta Z/\Delta Z_0)^2), 2 - \Delta Z = 0.$$

Рисунок 1.14 – Типичная интерферограмма

Для получения спектра в привычной форме, где интенсивность зависит от волнового числа, интерферограмма подвергается преобразованию Фурье. Волновое число (ν), связанное с длиной волны (λ), определяется формулой 1.8 [24]:

$$\nu = 1/\lambda, \quad (1.8)$$

где ν измеряется в см^{-1} , а λ – в сантиметрах. Это удобно, так как ν пропорционально энергии колебательных переходов. Этот математический процесс, реализованный через алгоритм быстрого преобразования, позволяет за миллисекунды преобразовать сигнал в спектр поглощения или пропускания, согласно рисунку 1.15 [20], который показывает, какие частоты были поглощены образцом. Эти частоты связаны с колебательными переходами в молекулах, что дает возможность идентифицировать

химические связи и функциональные группы. Волновое число, обратное длине волны и пропорциональное энергии переходов, удобно для описания спектров благодаря своей линейной связи с частотой. Интерферограмма, в свою очередь, представляет собой сумму косинусоидальных функций, где каждая частота соответствует определенной длине волны, а ее форма зависит от свойств образца и источника света [23].

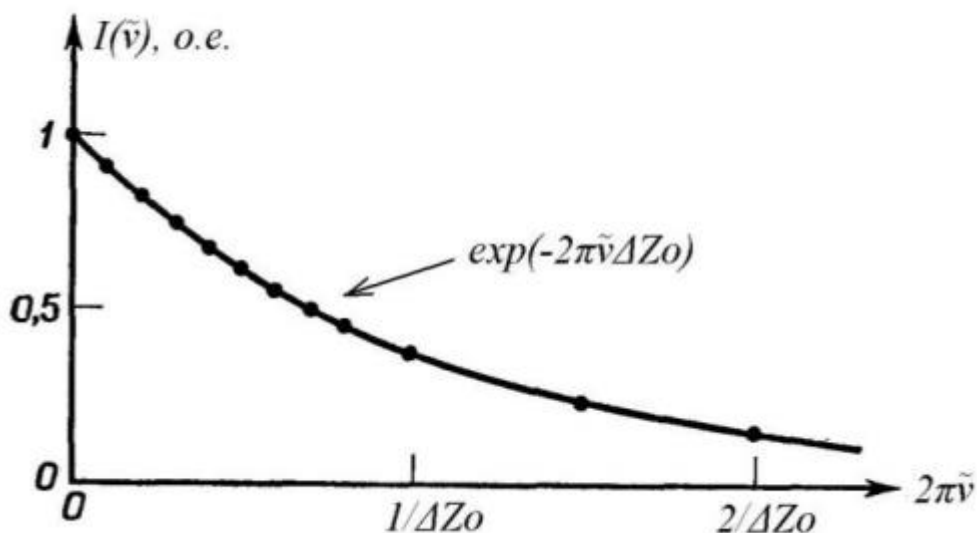


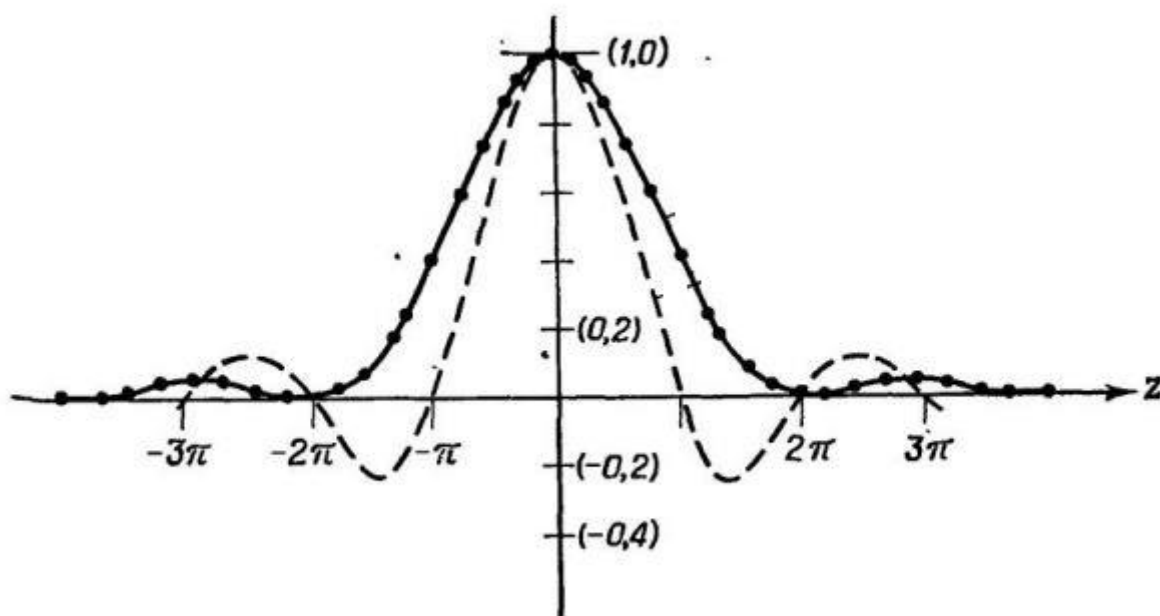
Рисунок 1.15 – Нормированный спектр источника

Спектральное разрешение, определяющее способность прибора различать близкие линии, зависит от максимального хода подвижного зеркала (L) и выражается по формуле 1.9:

$$\delta\lambda = 1/L. \quad (1.9)$$

Чем больше (L), тем выше разрешение, хотя это увеличивает время сканирования. Поскольку интерферограмма обрывается на конечной длине, в спектре могут возникать артефакты, которые устраняются с изменением интенсивности в дифракционном изображении, согласно рисунку 1.16 [20] – обработка сигнала весовыми функциями для сглаживания искажений. Отношение сигнал/шум, характеризующее качество спектра, улучшается в ИК-Фурье спектроскопии благодаря одновременному измерению всех частот, что дает мультиплексное преимущество. Точность измерения разности хода

обеспечивается лазерной калибровкой, обычно с использованием монохроматического источника, синхронизирующего движение зеркала и сбор данных [24,25].



“—” - сигнал, “- - -” – шум

Рисунок 1.16 – Отношение сигнал/шум

Интерферометр, лежащий в основе метода, работает за счет интерференции света, возникающей из-за разности фаз между пучками. Полупрозрачное зеркало, выполненное из материалов с высокой прозрачностью в инфракрасном диапазоне, разделяет свет под оптимизированным углом, а прецизионный привод подвижного зеркала обеспечивает стабильность сигнала. Современные системы включают динамическую юстировку, компенсирующую вибрации и деформации, что повышает надежность измерений. Общая схема работы спектрометра представлена на рисунке 1.17 [26]. ИК-Фурье выделяется скоростью, так как весь спектр регистрируется за одно сканирование, чувствительностью благодаря высокому пропусканию и точностью, обеспеченной строгой калибровкой. Однако сложность обработки данных и чувствительность к качеству оптики требуют тщательного контроля [27].

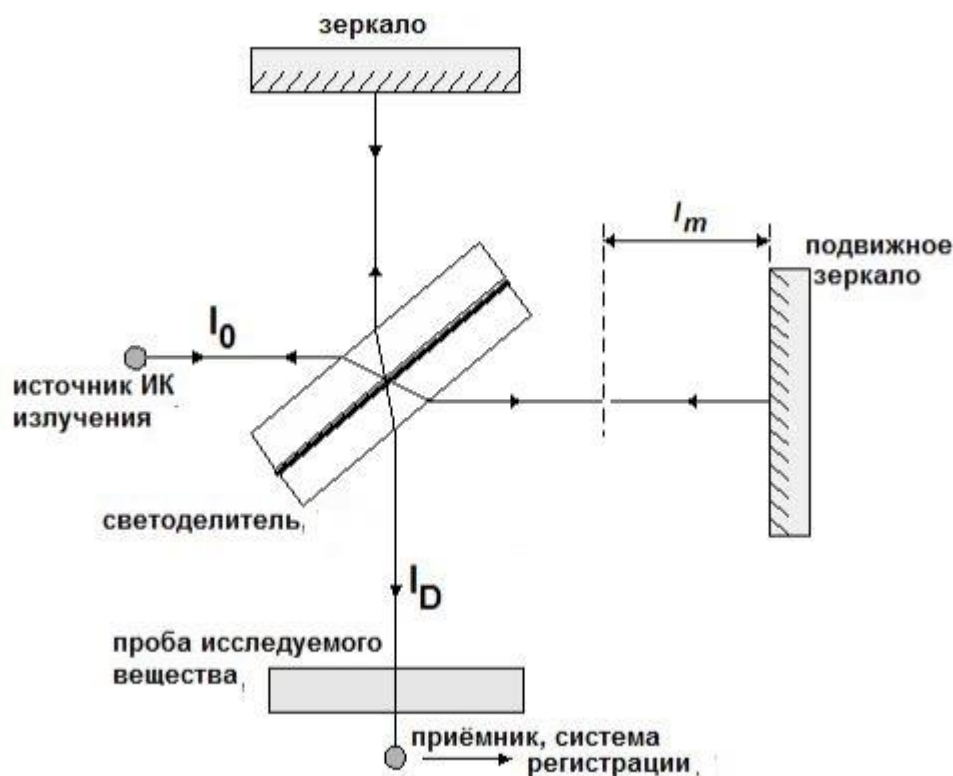


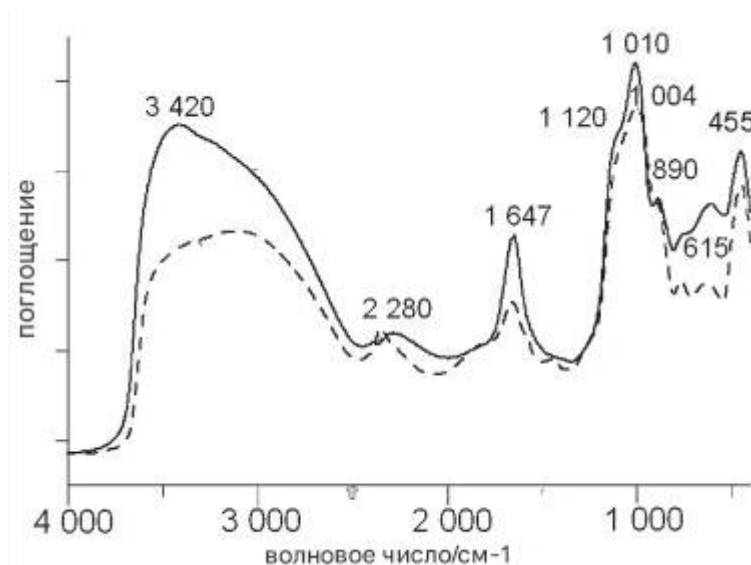
Рисунок 1.17 – Общая схема спектрометра

ИК–Фурье – спектроскопия сочетает физические принципы интерферометрии и математическую строгость преобразования Фурье, предоставляя мощный инструмент для анализа сложных систем. Глубокое понимание процессов, лежащих в основе метода, позволяет эффективно применять его самых разных областях науки и технологий, где он продолжает находить новые применения благодаря своей универсальности и точности [27,28].

В своем исследовании [29] авторы рассматривают применение натриевого стекла в качестве связующего материала в литейном производстве и исследуют, как добавление наночастиц ZnO в виде коллоидной суспензии в этаноле влияет на его физико-химические свойства. Авторы сосредоточились на изучении структуры стекла с помощью метода инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием, анализируя изменения в спектрах как до и после затвердевания образцов (через 24 часа после подготовки).

В экспериментах использовались концентрации ZnO в 3 и 5 масс.%, что позволило выявить зависимость структурных изменений от количества добавленных наночастиц [29].

Для начала авторы изучили базовые характеристики немодифицированного натриевого стекла. ИК-Фурье спектры показали наличие нескольких ключевых полос поглощения, которые отражают химический состав материала. В частности, полоса при 1010 см^{-1} соответствует колебаний связей Si-O-Si, что указывает на присутствие силикатной структуры – основного компонента стекла. Кроме того, полосы при 3440 см^{-1} и 1647 см^{-1} связаны с молекулами воды и гидроксильными (ОН) группами, что отражает гидратированную природу материала. Эти данные подробно представлены на рисунке 1.18 [29], где сравниваются спектры до и после затвердевания немодифицированного стекла [29].



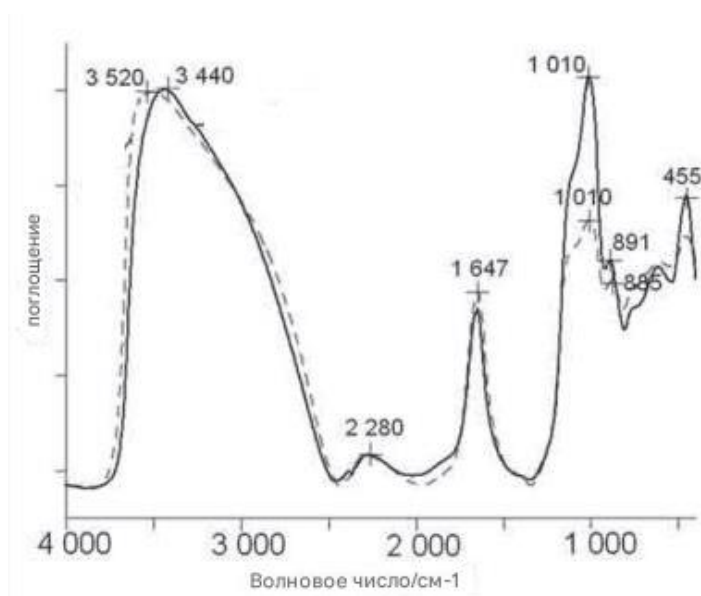
“—” — до затвердевания; “- - -” — после затвердевания

Рисунок 1.18 – Сравнение спектров до и после затвердевания немодифицированного стекла

После затвердевания в течение 24 часов в спектрах наблюдались заметные изменения. Например, произошло небольшое смещение вышеупомянутых полос, а также появление новой полосы при 1435 см^{-1} .

Авторы объясняют это взаимодействием стекла с углекислым газом (CO_2) из воздуха, что приводит к образованию карбонатов. Этот процесс является естественным для щелочных силикатов и подтверждает химическую активность материала даже в отсутствие модификаторов. Все эти изменения четко видны на рисунке 1.18 [29], который служит отправной точкой для сравнения с модифицированными образцами [29].

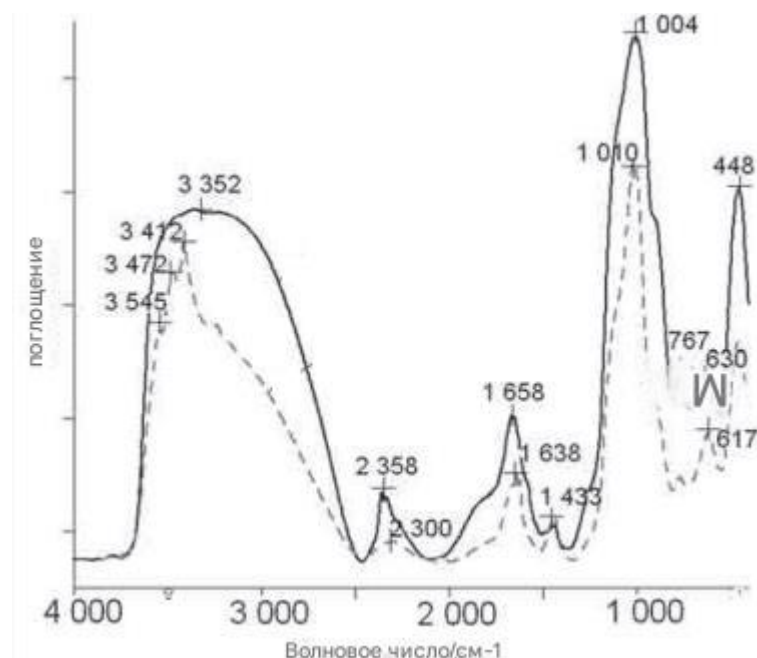
Далее авторы перешли к анализу стекла, модифицированного добавлением 3 масс.% наночастиц ZnO. Уже до затвердевания были зафиксированы первые изменения в структуре. Например, полоса, связанная с OH-группами, сместилась с 3440 см^{-1} , что может указывать на взаимодействие наночастиц ZnO с водой в составе стекла. Одновременно интенсивность полосы Si-O-Si при 1010 см^{-1} заметно уменьшилось, что говорит о частичном нарушении силикатной структуры под воздействием модификатора. Эти эффекты наглядно демонстрируются на рисунке 1.19 [29], где представлены спектры до затвердевания немодифицированного стекла и образца с 3 масс.% ZnO [29].



“—” — до затвердевания; “- - -” — модифицированный 3 масс.% ZnO

Рисунок 1.19 - Спектры стекла до затвердевания и модифицированного 3 масс.% ZnO

После затвердевания изменения стали более выраженными. В спектрах затвердевшего модифицированного образца появилась новая полоса при 1813 см^{-1} , которую авторы интерпретируют как свидетельство образования карбонатов, связанных с металлами (например, с цинком). Это предполагает, что ZnO не только влияет на процесс дегидратации, но и участвует в формировании новых соединений в структуре материала. Сравнение спектров затвердевшего немодифицированного стекла и образца с 3 масс.% ZnO представлено на рисунке 1.20 [29], что позволяет визуально оценить степень изменений, вызванных добавлением наночастиц [29].

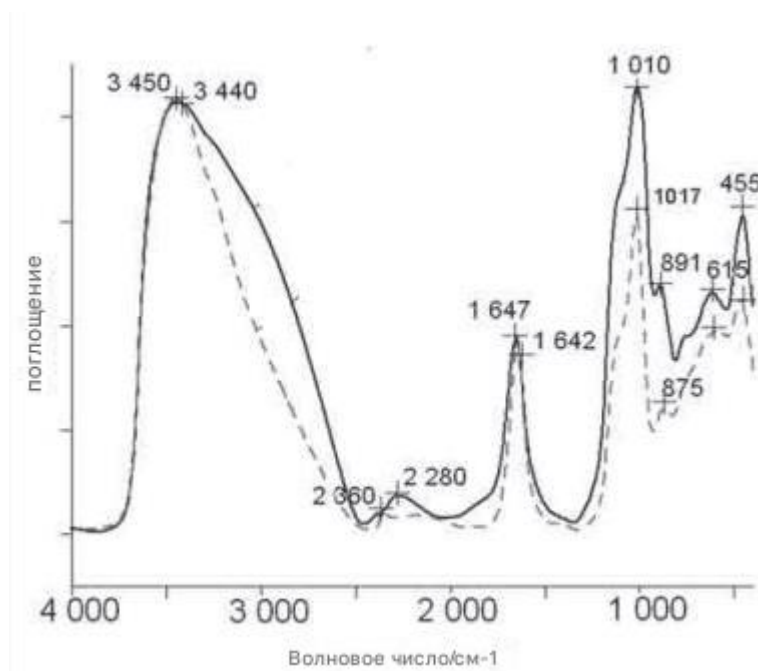


“—” — после затвердевания; “- - -” — модифицированный 3 масс.% ZnO

Рисунок 1.20 – Спектры затвердевшего стекла и модифицированного 3 масс.% ZnO

Увеличение концентрации ZnO до 5 масс.% привело к еще более значительным изменениям в структуре стекла. До затвердевания наблюдалось дальнейшее снижение интенсивности полос, связанных с водой (3440 см^{-1}) и связями Si-O-Si (1010 см^{-1}), что указывает на более интенсивное взаимодействие наночастиц с силикатной матрицей. Эти изменения подробно

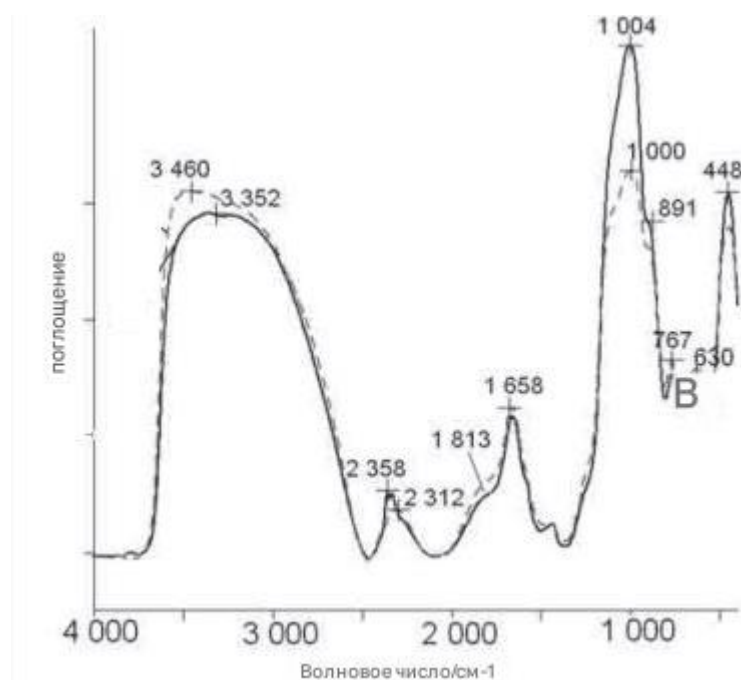
иллюстрируются на рисунке 1.21 [29], где представлены спектры до затвердевания немодифицированного стекла и образца с 5 масс.% ZnO [29].



“—” — до затвердевания; “- - -” — модифицированный 5 масс.% ZnO

Рисунок 1.21 – Спектры стекла до затвердевания и модифицированного 5 масс.% ZnO

После затвердевания эффект стал еще более заметным: интенсивность полос, связанных с водой и силикатными связями, снизилась еще сильнее, что свидетельствует об ускоренной дегидратации и изменении структуры материала. На рисунке 1.22 [29] можно увидеть сравнение спектров затвердевшего немодифицированного стекла и образца с 5 масс.% ZnO, где эти различия особенно видны. Авторы отмечают, что столь значительные изменения могут быть связаны с увеличением количества ZnO, которое активно участвует в химических реакциях с компонентами стекла [29].



“—” – после затвердевания; “- - -” – модифицированный 3 масс.% ZnO

Рисунок 1.22 – Спектры затвердевшего стекла и модифицированного 5 масс.% ZnO

На основании полученных данных авторы сделали вывод, что наночастицы ZnO оказывают существенное влияние на процесс затвердевания натриевого стекла. Они ускоряют дегидратацию, что подтверждается снижением интенсивности полос, связанных с водой и OH-группами, как показано на рисунках 1.18-1.22. Предполагаемый механизм действия включает взаимодействие ZnO с водой, в результате чего образуется $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который затем реагирует с силикатами, формируя новые соединения. Это объясняет появление дополнительных полос, таких как 1813 см^{-1} , в спектрах модифицированных образцов [29].

2 Золь-гель синтез и исследование пленок оксида цинка

2.1 Синтез пленок оксида цинка, содержащих медь и алюминий

Для изготовления пленок на основе оксида цинка, а также модифицированных медью и алюминием был использован стандартный золь-гель метод. Для приготовления золь были смешаны цинк уксуснокислый, 2-аминоэтанол и 2-метоксиэтанол. Затем в исходный раствор добавлялись нитраты алюминия и меди. Итого было получено три типа пленок: чистый оксид цинка (ZnO), а также модифицированный медью ZnO:Cu (6 ат.%) и алюминием ZnO:Al (6 ат.%). Перемешивание происходило при нагреве до 60°C в течение 5 часов до полного растворения солей металлов. Созревание золь происходило в течение суток. В связи с особенностями методов исследования, рассматриваемых в данной работе, нанесение пленок проводилось методом центрифугирования на кремниевые подложки с последующим отжигом в течение получаса при 550°C.

2.2 Анализ ИК-Фурье спектров наноматериалов на основе оксида цинка

В рамках настоящего исследования методом ИК-Фурье-спектроскопии была проведена свойств наноматериалов на основе оксида цинка. Анализ спектров был проведен для трёх образцов: чистого оксида цинка, а также оксида цинка, модифицированного медью (6 ат.%) и алюминием (6 ат.%).

Исследование проводилось на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201 (ООО «Инфраспек», Россия) с приставкой зеркального отражения ПЗО10. Спектры пропускания регистрировались в диапазоне волновых чисел от 450 до 4500 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} . Полученные спектры представлены на рисунке 2.1.

					ПГУ 2. 11.03.04. 013 ПЗ			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разраб.		Першин О.А.						
Провер.		Якушова Н.Д.						
Н. Контр.		Рыжова Т.Н.		09.06.15				
Утверд.								
Золь-гель синтез и исследование пленок оксида цинка					Лит.	Лист	Листов	
							33	54
					Гр.21ПД1			

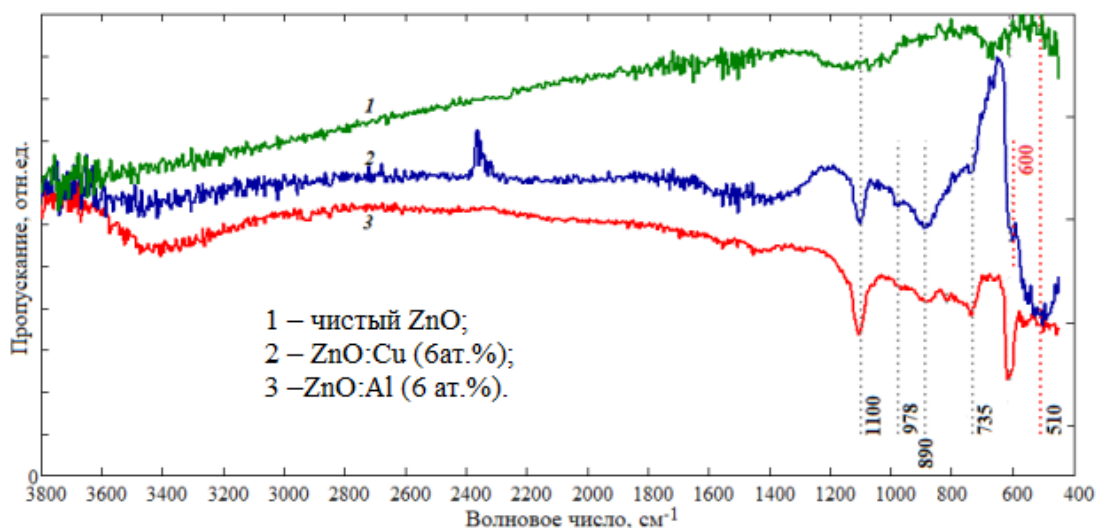


Рисунок 2.1 – ИК-спектры пропускания наноматериалов на основе модифицированного оксида цинка

Для чистого оксида цинка в спектре фиксируется интенсивная полоса при 510 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям связи Zn–O в кристаллической решётке. Помимо этого, отмечается слабая полоса около 1620 см^{-1} , возможно обусловленная деформационными колебаниями молекул воды, адсорбированных на поверхности материала. Также наблюдается широкая полоса в районе 3430 см^{-1} , связанная с валентными колебаниями гидроксильных групп (O–H).

При модификации оксида цинка медью спектр претерпевает значительные изменения. В спектре образца наблюдаются более заметные полосы в области от 610 до 1100 см^{-1} ($735, 890, 978, 1100\text{ см}^{-1}$), отличающие этот спектр от чистого ZnO.

Аналогичные изменения наблюдаются в спектре оксида цинка, модифицированного алюминием, однако их выраженность ниже. Вероятнее всего в данном случае образование новых химических соединений не происходит.

В таблице 2.1 приведены результаты анализа всех спектров с указанием возможных типов колебаний.

Таблица 2.1 – Анализ ИК-спектров

Волновое число, см ⁻¹	Типы колебаний
510	Деформационные колебания Zn-Ов кристаллической решетке
600	Деформационные колебания Cu-О
735	Деформационные колебания С-О-Н
890	Валентные С-С, внеплоскостные N-H
978	Валентные симметричные колебания Si-ОН
1100	Ассиметричные колебания мостикового кислорода Si-O-Si, валентные симметричные колебания С-О
2360	Атмосферный CO ₂
3100-3600	Валентные симметричные колебания ОН

Сравнительный анализ спектров трёх образцов показывает, что модификация оксида цинка медью приводит к наиболее выраженным изменениям спектральных характеристик. Особенно следует отметить возникновение пика на 600 см⁻¹, расшифровка которого также приведена в таблице 2.1. В случае с модификацией алюминием образование новых химических соединений не наблюдается.

2.3 Анализ РФЭ-спектров пленок оксида цинка

В рамках выполнения выпускной квалификационной работы был проведен анализ результатов исследования материалов на основе оксида цинка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для исследования использовались три образца оксида цинка: чистый ZnO и модифицированные медью ZnO:Cu (6 ат.%) и алюминием ZnO:Al (6 ат.%). Ввиду особенностей работы метода РФЭС материалы должны быть сформированы на проводящей подложке. В данном случае использовались спектры образцов, нанесенных на подложки из кремния монокристаллического КЭФ (111). Это кремниевые подложки с электронным

					ПГУ 2. 11.03.04. 013 ПЗ	Лист
						35
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

типом электропроводности, легированные фосфором. Обозначение (111) означает, что кристаллографическая ориентация плоскости торцевого среза – (111) [30]. При использовании данного метода исследования важным уточнением является тип подложки, поскольку материал может вносить вклад в получаемые спектры. Проведем анализ состава поверхности рассматриваемых материалов.

Для анализа спектров РФЭС была применена программа *CasaXPS*.

Для корректного анализа результатов исследования в качестве образца сравнения будем использовать чистый оксид цинка. На рисунке 2.2 приведён обзорный спектр для образца ZnO, нанесённого на кремниевую подложку.

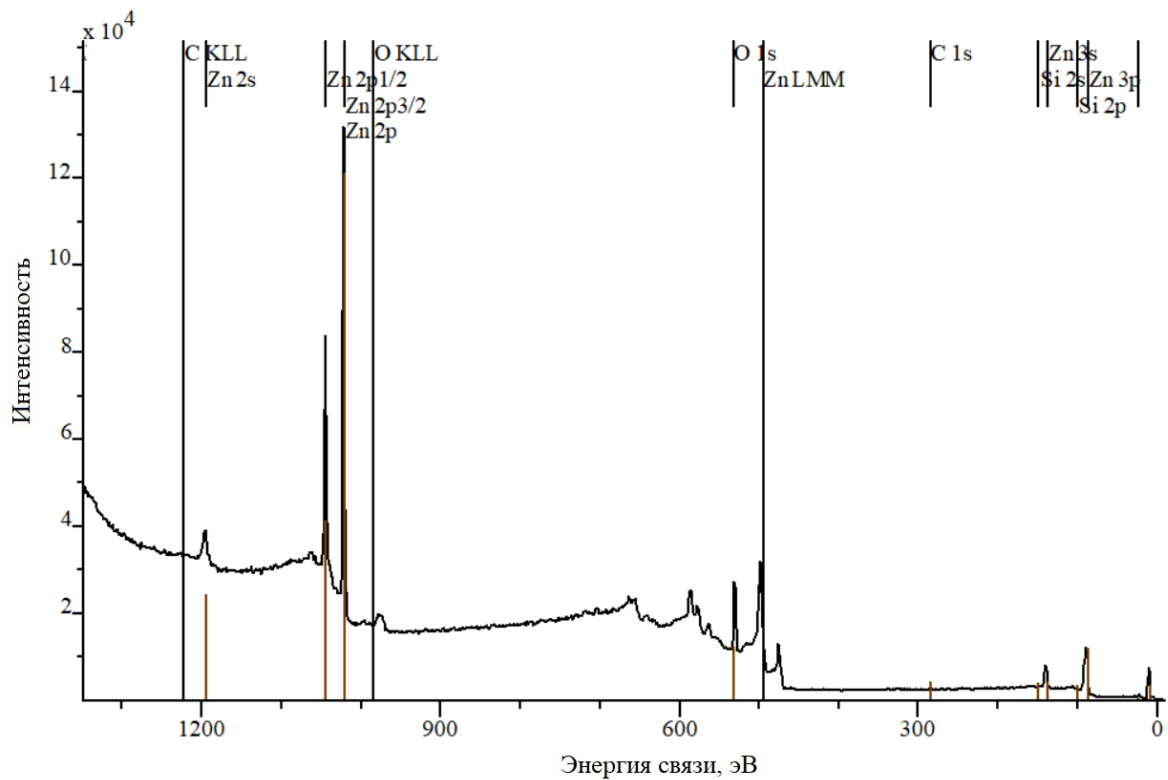


Рисунок 2.2 – Обзорный спектр для золь-гель плёнки чистого оксида цинка, нанесённой на кремниевую подложку

Из анализа данного спектра видно, что поверхность материала представлена в основном цинком, кислородом, углеродом и кремнием.

Кремний, вероятнее всего, присутствует из-за кремниевой подложки, на которую нанесена плёнка ZnO.

Рассмотрим спектры отдельных элементов. На рисунке 2.3 приведён спектр кислорода.

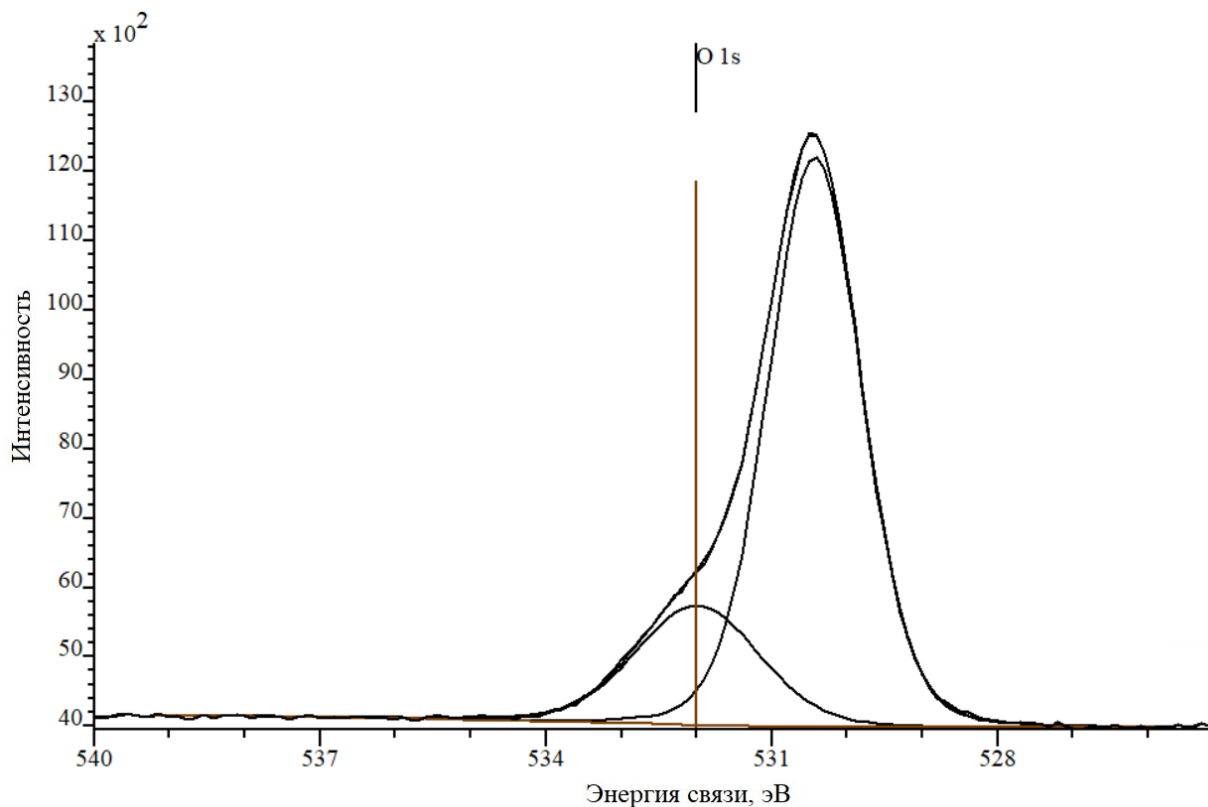


Рисунок 2.3 – РФЭ-спектр кислорода O1s для чистого ZnO

Деконволюция спектра показывает, что в случае данного материала кислород представлен несколькими формами. Первая форма с энергией связи 530 эВ, соответствует кислороду в решеточной форме, ее содержится 78,25%. Вторая форма с энергией связи порядка 532 эВ, которой содержится 21,75%.

На рисунке 2.4 приведён спектр цинка для образца оксида цинка, нанесённого на кремниевую подложку.

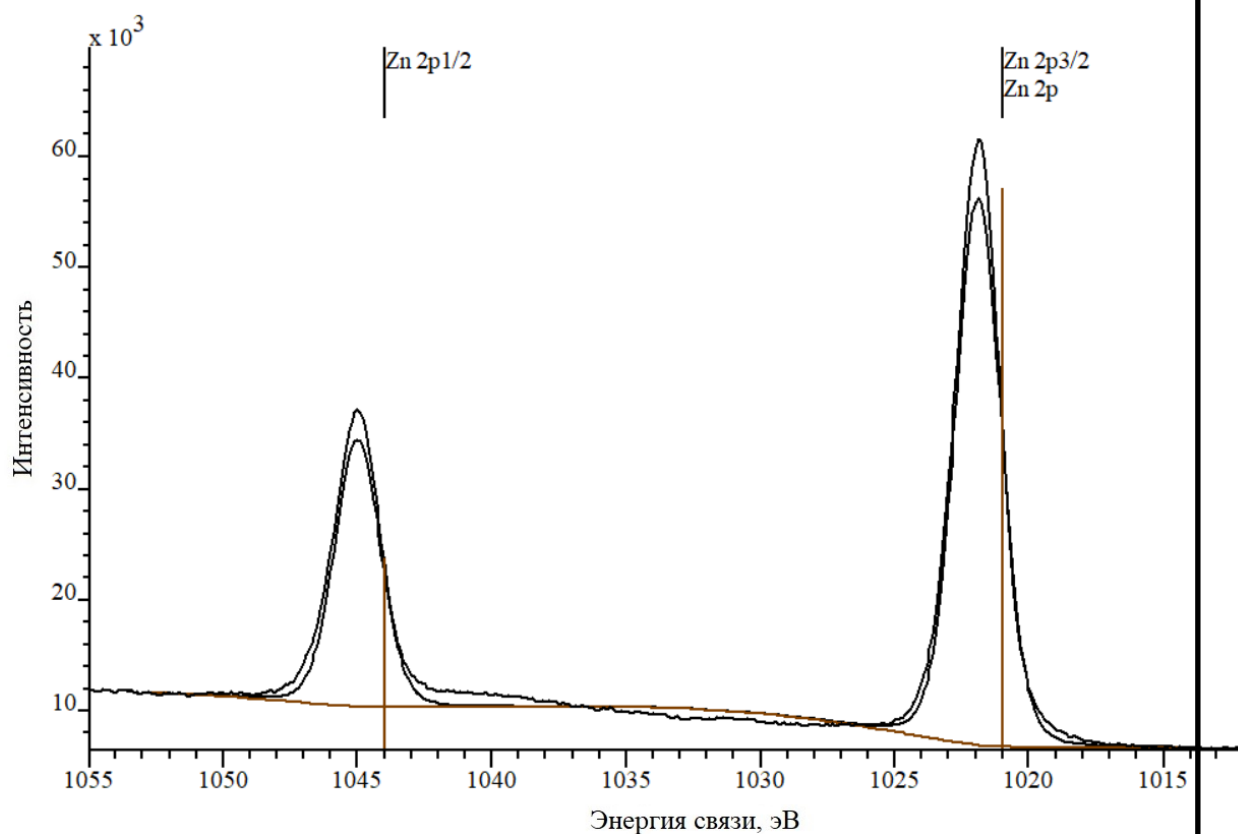


Рисунок 2.4 – РФЭ-спектр цинка для материала ZnO

Спектр цинка представлен $Zn2p$ с энергиями связи 1021,8 эВ и 1044,8 эВ. В данном образце цинк существует только в решёточной форме оксида цинка, что подтверждается энергией связи 1021,8 эВ, характерной для ZnO.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ПГУ 2. 11.03.04. 013 ПЗ

Лист

38

На рисунке 2.5 приведён спектр кремния.

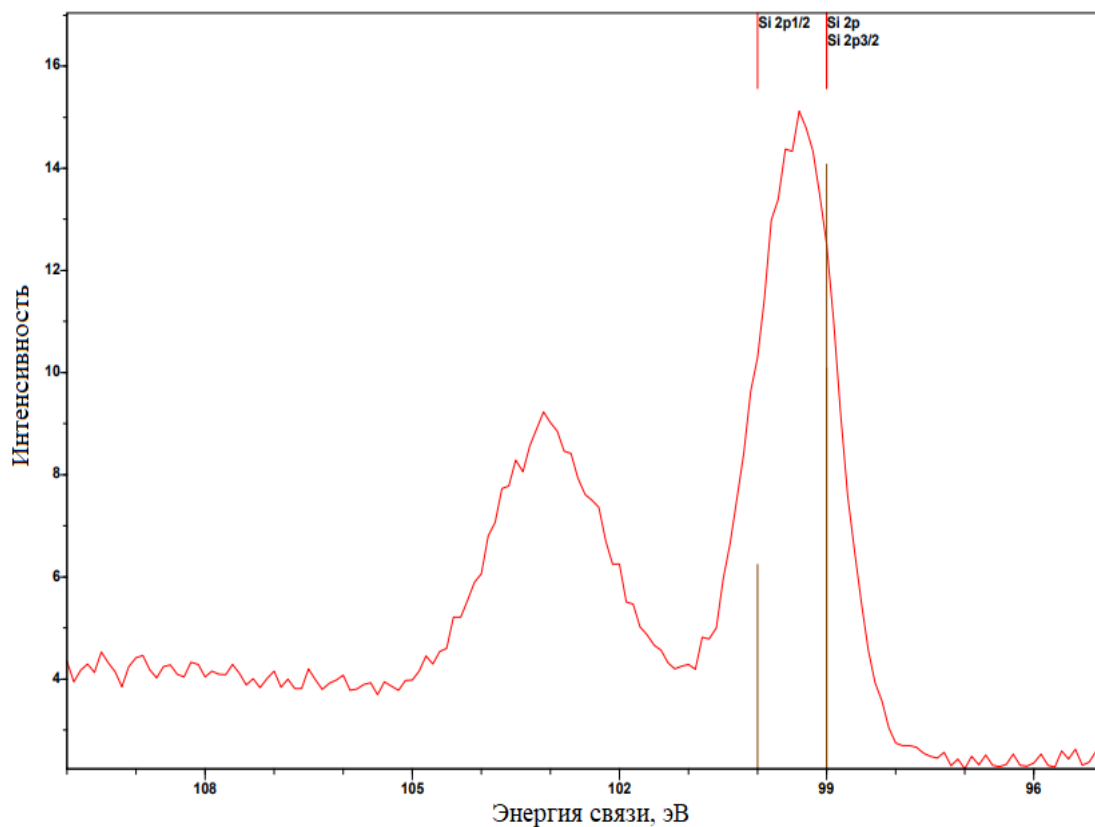


Рисунок 2.5 – РФЭ-спектр кремния

Спектр кремния показывает два пика: первый на 99–100 эВ, соответствующий элементарному кремнию подложки, и второй на 102–103 эВ, соответствующий оксиду кремния SiO_2 , что указывает на наличие нанесённого оксидного слоя на подложке.

На рисунке 2.6 приведен обзорный спектр для образца ZnO:Al (6 ат.%).

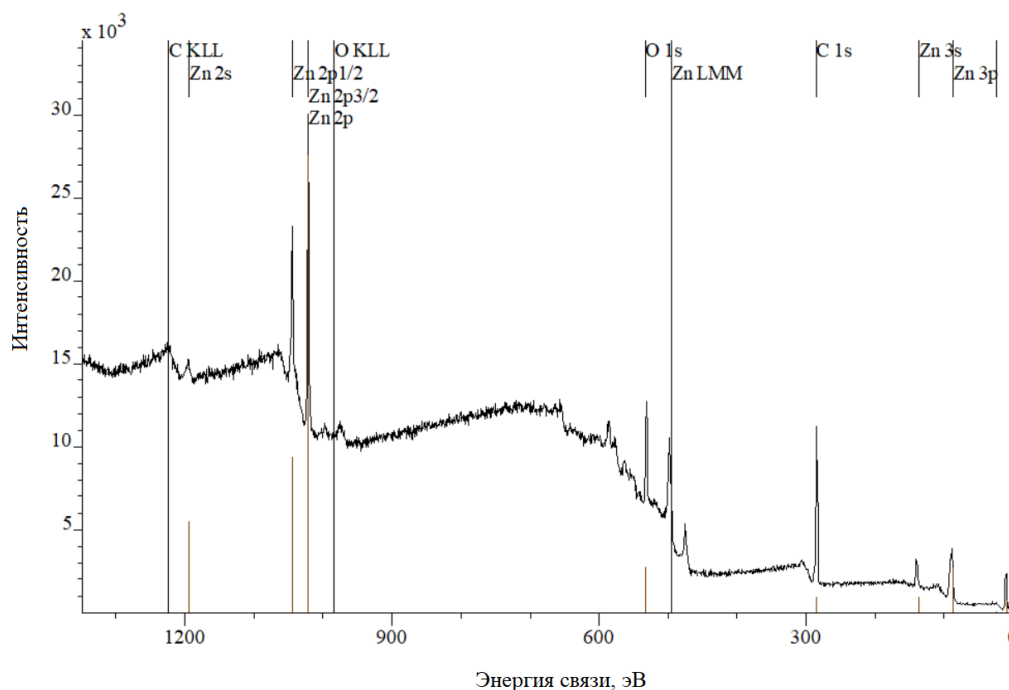


Рисунок 2.6 – Обзорный спектр для золь-гель пленки оксида цинка, модифицированного алюминием (6 ат.%)

Из анализа данного спектра видно, что поверхность материала представлена в основном цинком, кислородом, углеродом. При этом не было достоверно идентифицировано следов алюминия. Вероятно, модификация золь-гель пленок алюминием в относительно малой концентрации не определяется при исследовании, поскольку находится за гранью чувствительности метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Существование углерода на поверхности золь-гель пленок, вероятно, может быть связано с тем, что при золь-гель синтезе используются органические растворители, которые не до конца удаляются из материала при его высокотемпературном отжиге.

Рассмотрим спектры отдельных элементов. На рисунке 2.7 приведен спектр кислорода.

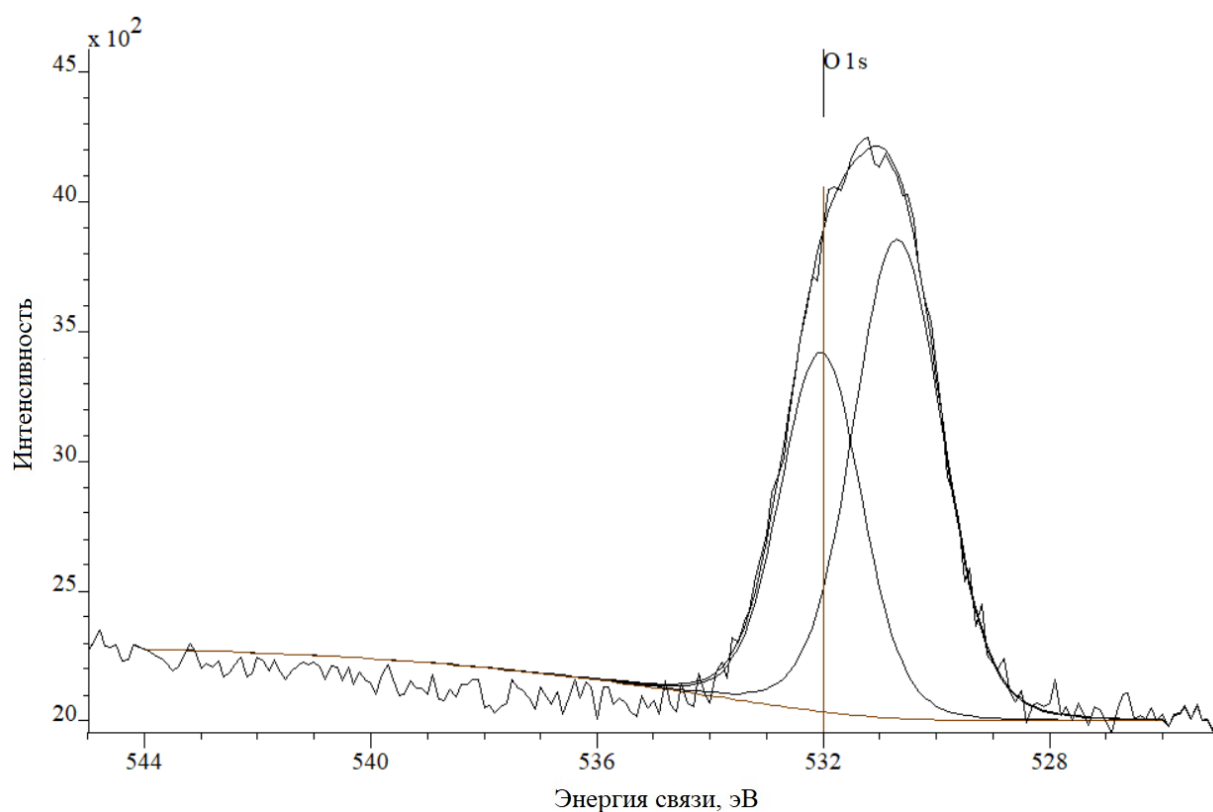


Рисунок 2.7 – РФЭ-спектр кислорода O1s для материала ZnO:Al (6 ат.%)

Деконволюция спектра показывает, что в случае материала ZnO:Al (6 ат.%) кислород представлен двумя формами. Первая форма с энергией связи 532 эВ вероятнее всего соответствует кислороду, адсорбированному на поверхности золь-гель пленки [31]. Вторая форма имеет энергию связи порядка 530,7 эВ и соответствует кислороду в решеточной форме [32]. При этом кислород в обоих формах по результатам исследования содержится практически в одинаковом количестве. Для низкоэнергетической формы (кислород в решеточной форме) 59,3% для высокоэнергетической – 40,7 %. Результаты приведены в таблице 2.2.

На рисунке 2.8 приведен спектр цинка для образцов оксида цинка, модифицированных алюминием с концентрацией 6 ат.%.

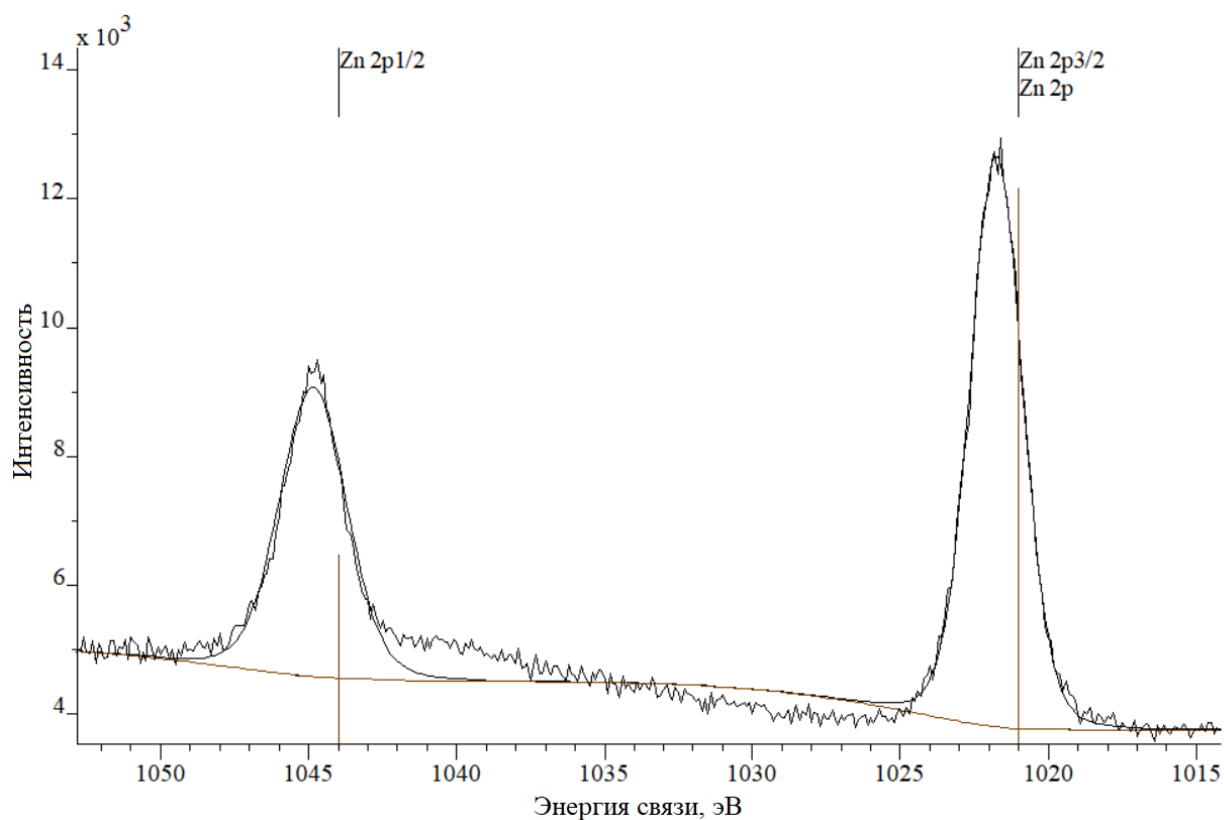


Рисунок 2.8 – РФЭ-спектр цинка для материала ZnO:Al (6 ат.%)

Спектр цинка представлен $Zn2p$ с энергиями связи 1022 эВ и 1045 эВ. В данного рода образцах цинк существует только в решеточной форме.

На рисунке 2.9 приведен обзорный спектр материала ZnO:Cu (6 ат.%).

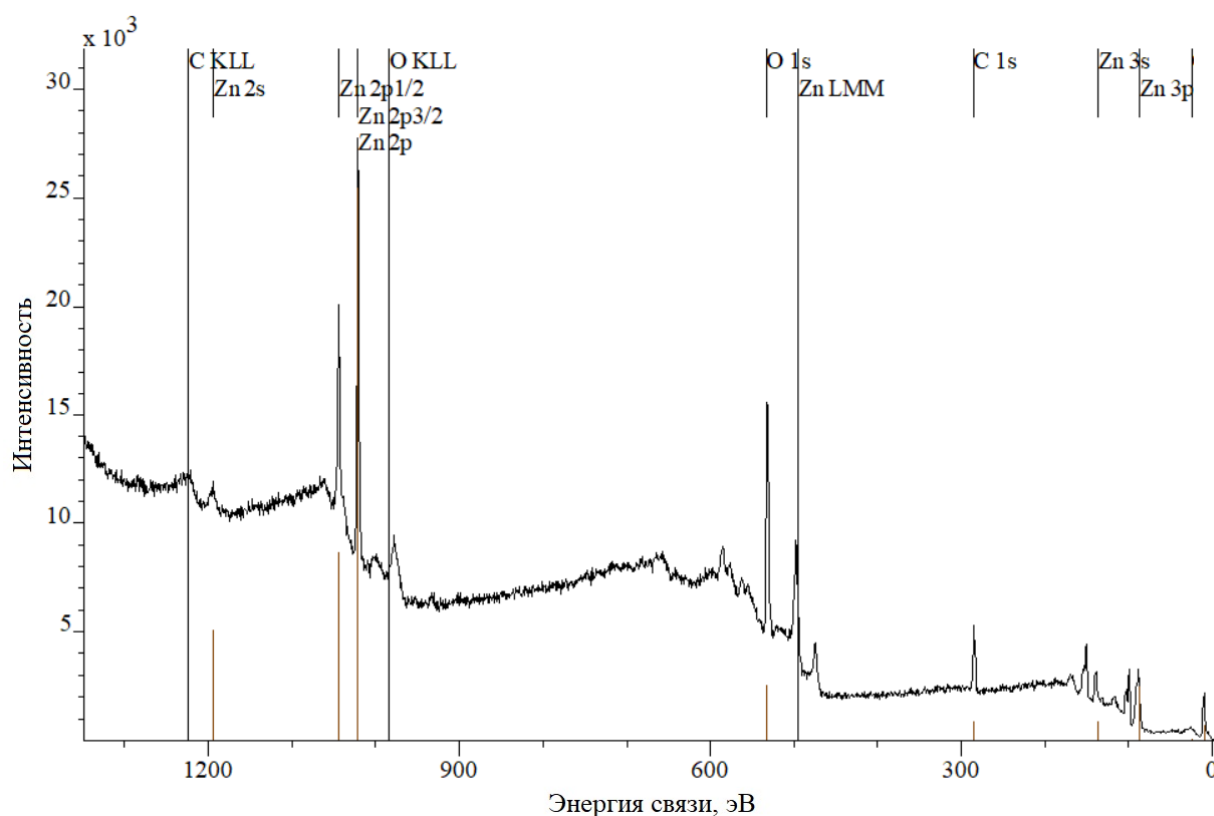


Рисунок 2.9– Обзорный спектр материала ZnO:Cu (6 ат.%)

Для РФЭ-спектра рассматриваемого материала также характерно обнаружение цинка, кислорода и углерода на поверхности. Пики меди имеют слабую интенсивность и представляют собой дуплет вблизи 930 эВ. В работе [31] указывается, что обнаружение меди в различных формах возможно в диапазоне энергий связи 932,2–932,4 эВ.

Рассмотрим подробнее отдельные спектры некоторых элементов. На рисунке 2.10 приведены спектры кислорода для ZnO:Cu (6 ат.%).

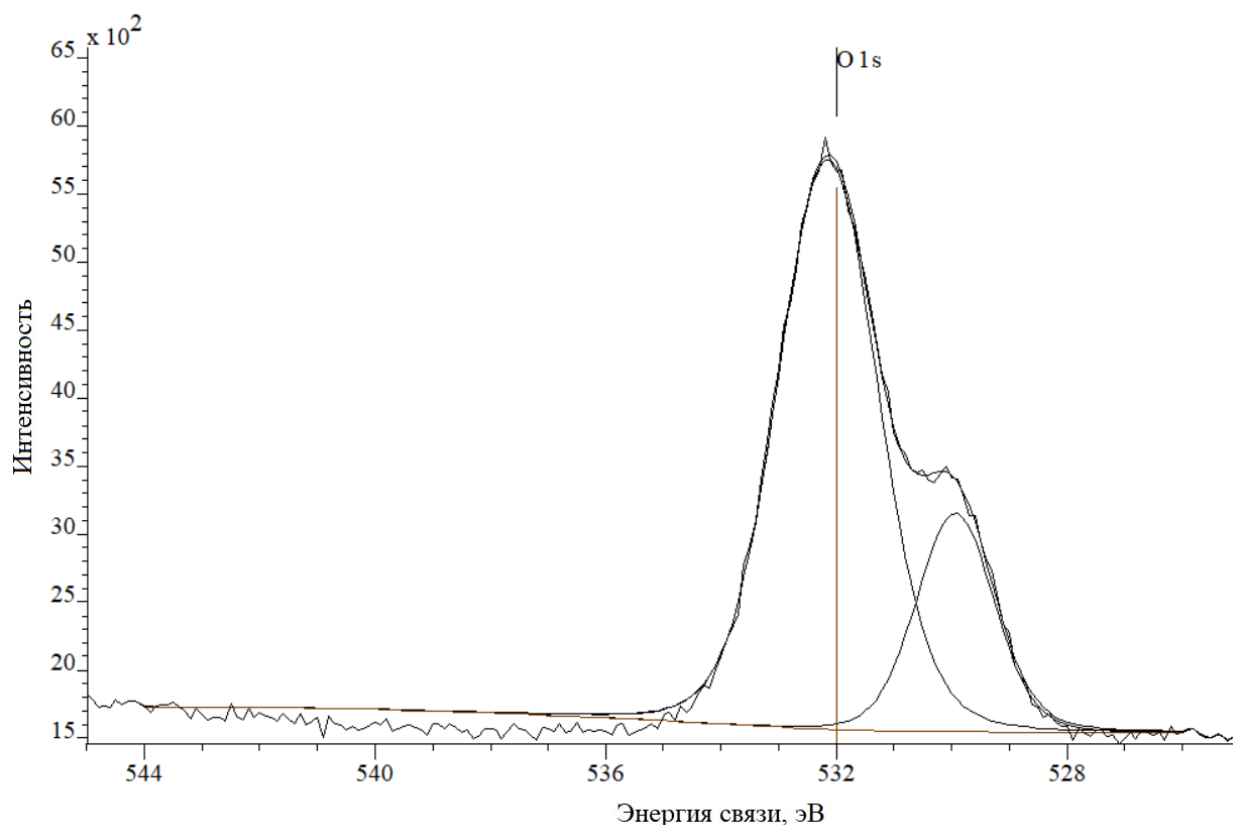


Рисунок 2.10 – Спектр O1s для материала ZnO:Cu (6 ат.%)

При рассмотрении спектра очевидно, что его можно описать двумя функциями, которые также как и в случае материала ZnO:Al (6 ат.%) показывают, что кислород представлен двумя формами. Первая форма с энергией связи 532 эВ также соответствует кислороду, адсорбированному на поверхности материала. Вторая форма имеет энергию связи порядка 530 эВ и соответствует кислороду в решеточной форме [33]. Согласно полученным результатам, в этом случае кислород в адсорбированной форме составляет 77,15%, в свою очередь решеточный кислород 22,85%. Результаты приведены в таблице 2.2.

На рисунке 2.11 приведен спектр цинка для образцов оксида цинка, модифицированных медью с концентрацией 6 ат.%.

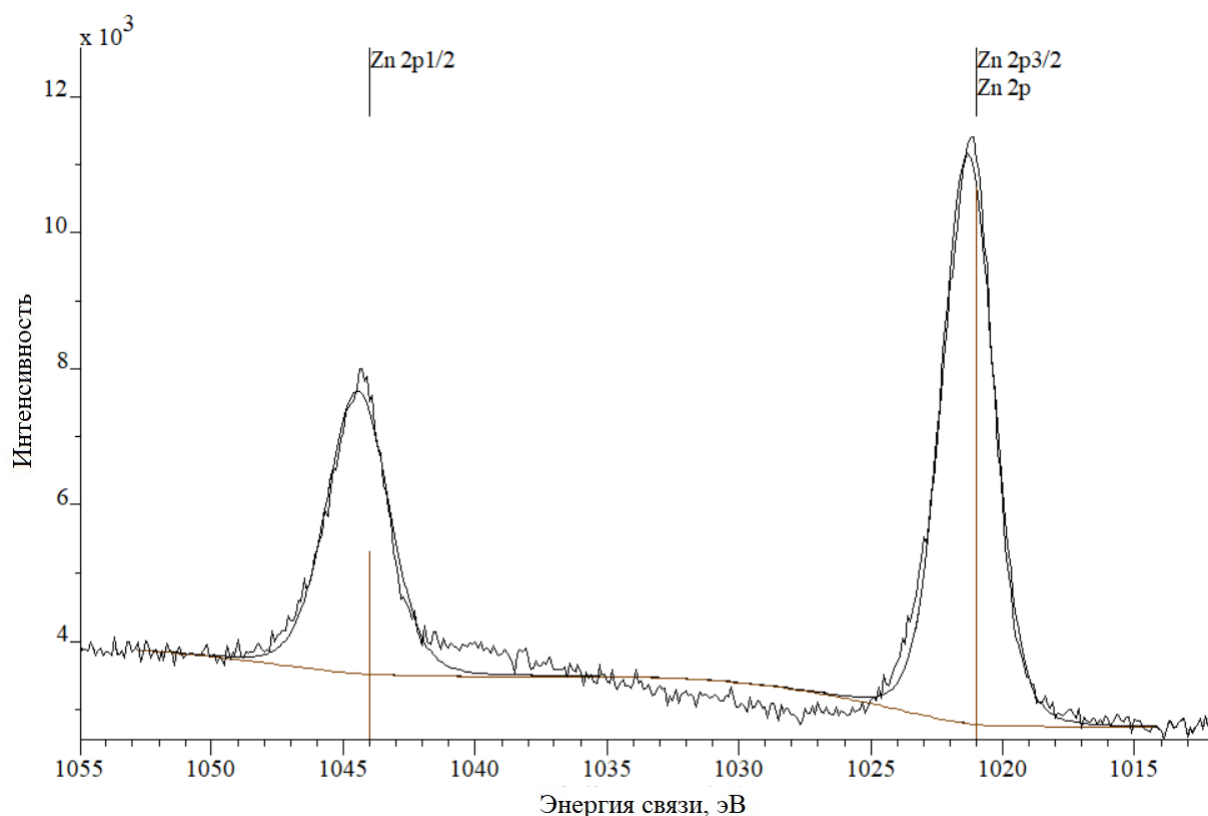


Рисунок 2.11 – РФЭ-спектр цинка для материала ZnO:Cu (6 ат.%)

Деконволюция полученного спектра показала существование двух пиков $Zn\ 2p_{1/2}$ и $Zn\ 2p_{3/2}$. Энергии связи в этом случае составляют 1044 эВ и 1021 эВ соответственно.

Таким образом по итогам анализа РФЭ-спектров образцов пленок оксида цинка, полученных золь-гель методом, модифицированных медью и цинком, можно сделать следующие выводы. Во всех образцах было выявлено содержание цинка, кислорода и углерода. Кислород во всех случаях содержался в виде двух компонент: решеточной и адсорбированной. Обнаружение кислорода на поверхности может быть связано с адсорбционными процессами ОН-групп и т.п. Однако, в рассматриваемых спектрах не было достоверно установлено нахождение алюминия и меди на поверхности образцов. Это может быть связано в том числе со слишком малой концентрацией допантов.

В таблице 2.2 приведены результаты анализа РФЭ - спектров образцов оксида цинка, модифицированных алюминием и медью.

Таблица 2.2 - Результаты анализа РФЭ - спектров образцов оксида цинка, модифицированных алюминием и медью

Параметр		Чистый ZnO		ZnO:Al (6 ат.%)		ZnO:Cu (6 ат.%)	
Обнаруженные элементы		Zn, O, C		Zn, O, C		Zn, O, C, слабые пики Cu	
Положение пиков <i>Zn 2p</i>		1021,8 и 1044,8 эВ		1022 и 1045 эВ		1021 и 1044 эВ	
Форма кислорода O 1s	Энергия связи, эВ	530 (реш.)	532 (адс.)	531 (реш.)	532 (адс.)	530 (реш.)	532 (адс.)
	Содержание, %	78,25	21,75	59,3	40,7	22,85	77,15
Особенности углеродного сигнала		Наличие обусловлено остатками органических соединений после золь-гель синтеза					
Тип подложки		КЭФ (111) – кремний <i>n</i> -типа, легированный фосфором					

Из анализа общих результатов можно сделать вывод о том, что внедрение меди и алюминия в качестве модификаторов приводит к уменьшению содержания кислорода в решеточной форме и к увеличению адсорбированных форм по сравнению с немодифицированным оксидом цинка.

3 Охрана труда в химической лаборатории

В процессе работы в химической лаборатории мы сталкиваемся с необходимостью строгого соблюдения норм охраны труда и техники безопасности. Охрана труда регламентируется Трудовым кодексом Российской Федерации (ТК РФ), а также другими федеральными законами, законами субъектов РФ, постановлениями Правительства РФ и нормативными правовыми актами федеральных органов исполнительной власти, осуществляющих функции по выработке и реализации государственной политики и нормативно-правовому регулированию в сфере труда. В частности, главой 33 «Охрана труда» (статьи 209-224), а также следующими федеральными законами и нормативно-правовыми актами:

- Федеральный закон от 30.03.1999 №52-ФЗ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения»;
- Федеральный закон от 22.07.2008 № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности»;
- Постановление Правительства РФ от 16.12.2021 № 2334 «Об утверждении Правил по охране труда при выполнении работ с химическими веществами».

Характер выполняемых операций связан с обращением с химическими веществами, среди которых нередко встречаются токсичные, горючие и коррозионно-активные соединения. Согласно ГОСТ 12.1.007–76, на рабочих местах возможно воздействие вредных и опасных производственных факторов, что требует внимательного отношения к организации труда и профилактике возможных происшествий [34].

К работе в лаборатории допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие предварительный медицинский осмотр и не имеющие

					ПГУ 2. 11.03.04. 013 ПЗ		
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата			
Разраб.		Першин О.А.			Охрана труда в химической лаборатории		
Провер.		Якушова Н.Д.					
Н. Контр.		Рыжова Т.Н.		08.06.25			
Утверд.					Гр.21ПД1		
					Лит.	Лист	Листов
						47	55

медицинских противопоказаний, что установлено СанПиН 1.2.3685-21. Периодически, не реже одного раза в два года, сотрудники проходят медосмотр для своевременного выявления профессиональных заболеваний. Перед началом работы мы проходим вводный и первичный инструктажи по охране труда, а также обучение безопасным приёмам работы. Допуск к самостоятельной деятельности возможен только после стажировки, продолжительность которой зависит от сложности выполняемых операций. Повторные инструктажи проводятся ежеквартально в соответствии с ГОСТ 12.0.004–2015 [35].

Работы в химической лаборатории должна проводиться в специальной одежде и с использованием средств индивидуальной защиты, включая халаты, резиновые перчатки, фартуки из ПВХ, защитные очки и респираторы. При работе со стеклом используются защитные перчатки или полотенца. Все химические вещества хранятся в промаркированной таре согласно ГОСТ 12.1.005–88. Легковоспламеняющиеся жидкости и особо опасные вещества содержатся в специальных шкафах, учёт ведётся в специальном журнале. Работы с химическими реагентами выполняются исключительно в вытяжных шкафах при скорости воздушного потока не менее 0,5 м/с [36].

Лабораторное помещение оборудовано аптечками первой помощи, огнетушителями, ящиками с песком и нейтрализующими растворами. Работники информированы о местах их расположения и порядке использования. Любые неисправности оборудования и случаи травмирования незамедлительно докладываются руководителю лаборатории, что регламентировано ГОСТ 12.0.230–2007 [37].

Большое внимание уделяется вопросам пожарной безопасности, поскольку работа с нагревательными приборами сопровождается повышенным риском возгорания. В лаборатории установлены автоматические системы пожарной сигнализации и аварийного оповещения. Все рабочие места обеспечены огнетушителями, выбор которых

					ПГУ 2. 11.03.04. 013 ПЗ	Лист
						48
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

соответствует характеру возможных пожаров: порошковыми, углекислотными или пенными. Наличие противопожарного инвентаря, исправность вентиляционных систем и вытяжных шкафов регулярно контролируется. Использование открытого пламени и нагревательных приборов с открытой спиралью категорически запрещено [37].

На всех рабочих местах размещены планы эвакуации, выполненные по ГОСТ Р 12.2.143–2009, с указанием путей эвакуации и местоположением средств первой помощи. Пожарные инструктажи проводятся минимум дважды в год. Электробезопасность также находится под постоянным контролем. Всё электрооборудование в лаборатории имеет заземление и подключено через устройства защитного отключения с током утечки не более 30 мА. Запрещено использование повреждённых проводов, розеток, а также самостоятельное подключение приборов. Сотрудники предупреждены о недопустимости прикосновений к электроприборам мокрыми руками, оставления их без присмотра, а также о необходимости отключать оборудование после завершения работы [38].

Особое значение уделяется микроклимату лаборатории. Температура воздуха поддерживается в диапазоне от +18 до +22 °С, относительная влажность — 40–60 %. Скорость движения воздуха в рабочей зоне не превышает 0,2 м/с. Вытяжные шкафы обеспечивают безопасную работу с летучими веществами, поддерживая минимальную скорость воздушного потока в рабочем проёме не менее 0,5 м/с. Освещённость составляет не менее 300 лк для общего освещения и до 500 лк для локального на рабочих местах, в соответствии с СанПиН 1.2.3685-21 [39].

В лаборатории должны быть предусмотрены санитарно-бытовые условия: отдельные гардеробные для личной и специальной одежды, комнаты гигиены и помещение для приёма пищи, изолированное от рабочих зон. Спецодежда хранится отдельно, с обязательной стиркой не реже одного раза в 10 дней. Лаборатория укомплектована аптечками первой помощи по

					ПГУ 2. 11.03.04. 013 ПЗ	Лист
						49
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

ГОСТ 12.4.026–2015, а их наличие и состояние регулярно проверяется [40].

Особым направлением является организация работы с отходами. Для сокращения количества отходов мы применяем минимально необходимое количество реактивов, заменяем токсичные вещества менее опасными аналогами и внедряем малоотходные технологии.

Таким образом, соблюдение комплекса требований охраны труда, пожарной, электрической, санитарной и экологической безопасности, а также создание комфортных условий микроклимата и психологической среды позволяет обеспечить безопасное и эффективное выполнение всех лабораторных работ.

					ПГУ 2. 11.03.04. 013 ПЗ	Лист
						50
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы были проведены синтез и спектроскопические исследования золь-гель плёнок чистого оксида цинка, а также модифицированного медью и алюминием. Проанализированы основные методы и области применения спектроскопического анализа для исследования широкозонных полупроводников. Показано, что РФЭС и ИК-Фурье спектроскопия обладают большим потенциалом анализа качественного и количественного состава поверхности и объема металлооксидных материалов.

Проанализированы инфракрасные спектры пропускания пленок оксида цинка, синтезированных в рамках золь-гель технологии. Установлено, что основными характеристическими пиками являются колебательные моды при 500 см^{-1} и 600 см^{-1} , отвечающие деформационным колебаниям Zn-O и Cu-O в кристаллической решетке.

Проанализированы рентгеновские фотоэлектронные спектры пленок оксида цинка, содержащие медь и алюминий. Показано, что введение модификатора в ZnO приводит к сокращению содержания кислорода в решеточной форме и одновременному увеличению содержания в адсорбированной.

На основании экспериментальных данных ИК-спектроскопии и РФЭС-спектроскопии установлена взаимосвязь между качественным составом поверхности, объемом, а также условиями золь-гель синтеза пленок оксида цинка.

Проанализированы нормативные акты и требования, устанавливаемые к охране труда при работе сотрудников в химической лаборатории.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Лаврова О. М., Махрус М. Х. Д. Органическая химия. Спектральные методы идентификации органических соединений. Методы УФ- и ИК-спектроскопии: учебное пособие. — Москва: Издательство университета, 2020. — 120 с.
2. Kumar R., Kumar G., Umar A. Pulse laser deposited nanostructured ZnO thin films: a review // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2014. – T. 14. – №. 2. – С. 1911-1930.
3. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников, Ормонт Б.Ф., 1982.
4. Аль Х. Я. Ф. М. Морфология и макроскопические характеристики наномодифицированных смесей изопренового эластомера с полиэтиленом низкой плотности : дис. – Кабард.-Балкар. гос. ун-т им. ХМ Бербекова, 2016.
5. Zhang Y. et al. XPS characterization of ZnO thin films prepared by sol-gel method // *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735, 1425-1431.
6. Chen X. et al. Surface analysis of wide-bandgap semiconductors using XPS // *Applied Physics Letters*, 2019, 114, 052101.
7. Farhadian M. et al. 3D-Focused ion beam tomography and quantitative porosity evaluation of ZrO₂-SiO₂ composite coating; amorphous SiO₂ as a porosity tailoring agent // *Applied Surface Science*. – 2020. – T. 511. – С. 145567.
8. Li J. et al. XPS study of ZnO nanostructures for optoelectronic applications // *Nanotechnology*, 2020, 31, 245706.
9. Shen X., Yu Z. Sol-Gel Derived ZnO Thin Films with Nonvolatile Resistive Switching Behavior for Future Memory Applications // *Coatings*. – 2024. – T. 14. – №. 7. – С. 824.
10. Fox M. *Optical properties of solids* // Oxford University Press, 2010.
11. Skoog D. A. et al. *Principles of Instrumental Analysis* // Cengage Learning, 2017.

12. *UV-Vis Spectroscopy: Principle, Strengths and Limitations, and Applications* [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865> (дата обращения: 01.04.2025).
13. Xiong Z. et al. *Investigation on fluorescence and thermoluminescence of bismuth silicate crystal doped with Dy* // *Journal of Luminescence*. – 2017. – T. 192. – С. 85-88.
14. Makuła P. et al. *How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts* // *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9, 6814-6817.
15. Singh P. et al. *UV-Vis spectroscopy of ZnO nanoparticles* // *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, 91, 262-267.
16. Kumar S. et al. *Optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method* // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27, 8752-8758.
17. Pankove J. I. *Optical processes in semiconductors* // *Dover Publications*, 1971.
18. Tauc J. *Optical properties and electronic structure of amorphous semiconductors* // *Materials Research Bulletin*, 1968, 3, 37-46.
19. Griffiths P. R. *Fourier transform infrared spectrometry* // *Science*. – 1983. – T. 222. – №. 4621. – С. 297-302.
20. de Bruin S. et al. *FT-IR micro-spectroscopy for imaging the extracellular matrix composition in biofilms* // *bioRxiv*. – 2024. – С. 2024.08.26.609418.
21. Smith B. C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. — 2nd ed. — Boca Raton : CRC Press, 2011. — 207 p.
22. Saito Nogueira M. *Optical Spectroscopy for Biological and Biomedical Applications*. — Cambridge : Elsevier, 2021. — 528 p.

					ПГУ 2. 11.03.04. 013 ПЗ	Лист
						53
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

23. Vishwakarma S. et al. Structural and chemical analysis of c-BN/diamond heterostructures // *Journal of Applied Physics*. – 2025. – T. 137. – №. 15.

24. Perkins W. D. Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Applications to Chemical Systems // *Applied Spectroscopy*. – 1986. – T. 40, № 3. – С. 318–326.

25. Prati S. et al. New advances in the application of FTIR microscopy and spectroscopy for the characterization of artistic materials // *Accounts of chemical research*. – 2010. – T. 43. – №. 6. – С. 792-801.

26. Тарасевич Б. Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии // М.: МГУ. – 2012.

27. Ye H. et al. Integrating Metal Phenolic Networks-Mediated Separation and Machine Learning-Aided SERS for High-Precision Quantification and Classification of Nanoplastics. – 2024.

28. Hashimoto K. et al. Fourier-transform infrared spectroscopy with undetected photons from high-gain spontaneous parametric down-conversion // *Communications Physics*. – 2024. – T. 7. – №. 1. – С. 217.

29. Bobrowski A. et al. FTIR spectroscopy of water glass-the binder moulding modified by ZnO nanoparticles // *Metalurgija*. – 2012. – T. 51. – №. 4. – С. 477-480.

30. ГОСТ 19658-81. Кремний монокристаллический в слитках.

31. Amri, A. Surface structural features and optical analysis of nanostructured Cu-oxide thin film coatings coated via the sol-gel dip coating method / A. Amri, M. Amlouk, S. Belgacem // *Ceramics International*. — 2019. — T. 45, № 10. — С. 12888–12894.

32. Yang, S. Structural, optical and magnetic properties of Mn-doped ZnO thin films prepared by sol–gel method / S. Yang, Y. Zhang // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2013. — T. 334. — С. 52–58.

33. Caglar, M. Structural and optical properties of copper doped ZnO films derived by sol–gel / M. Caglar, F. Yakuphanoglu // *Applied Surface Science*. — 2012. — T. 258, № 7. — С. 3039–3044.

					ПГУ 2. 11.03.04. 013 ПЗ	Лист
						54
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

34. ГОСТ 12.1.007–76. ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

35. ГОСТ 12.0.230–2007. Система стандартов безопасности труда. Требования к обеспечению первой помощи

36. СанПиН 1.2.3685-21. Санитарно-эпидемиологические требования к условиям труда.

37. Приказ Министерства труда и социальной защиты Российской Федерации от 27 ноября 2020 года №834н «Об утверждении Правил по охране труда при использовании отдельных видов химических веществ и материалов, при химической чистке, стирке, обеззараживании и дезактивации»

38. ГОСТ Р 12.2.143–2009. ССБТ. План эвакуации при пожаре.

39. ГОСТ 12.4.026–2015. ССБТ. Цвета сигнальные, знаки безопасности.

40. ГОСТ 12.2.032–78. ССБТ. Рабочие места при проектировании.

					ПГУ 2. 11.03.04. 013 ПЗ	Лист
						55
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Задание на выпускную квалификационную работу

					ПГУ 2. 11.03.04. 013 ПЗ	Лист
						56
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

«Утверждаю»
зав. кафедрой НиМЭ
Пронин И.А.
(фамилия, инициалы)
«05» июня 2025 г.

З А Д А Н И Е
на бакалаврскую работу

1. Студент(ка) гр. 21ПД1 факультета информационных технологий и электроники

Направление подготовки 11.03.04. «Электроника и нанoeлектроника»

Профиль Микроэлектроника и твердотельная электроника

Першин Олег Алексеевич

(фамилия, имя, отчество)

2. Руководитель Якушова Надежда Дмитриевна

(фамилия, имя, отчество)

3. Тема бакалаврской работы Спектроскопические исследования золь-гель пленок оксида цинка

Тема утверждена приказом ПГУ № 582/о от «25» 04 2025 г.

4. Техническое задание на бакалаврскую работу (вид работы: разработка, проектирование, исследование, и т.д.; назначение; основные параметры; условия функционирования и т.д.)

Провести исследование золь-гель пленок оксида цинка методом ИК- Фурье спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Синтез пленок оксида цинка должен быть проведен методом золь-гель технологии. Нанесение на кремниевые подложки провести методом центрифугирования. Время отжига полученных структур – 30 минут, температура – 550 °С. Спектроскопические исследования пленок оксида цинка провести на ИК-Фурье спектрометре в спектральном диапазоне 450 – 3800 см⁻¹. Провести анализ спектров пленок оксида цинка, полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

5. Объем и содержание основной части бакалаврской работы

5.1. Пояснительная записка (перечень вопросов, подлежащих разработке, обоснований, описаний, расчетов и т.д.)

1 Основные методы и область применения спектроскопического анализа для исследования широкозонных полупроводников

1.1 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

1.2 Оптическая спектрофотометрия

1.3 ИК-Фурье спектроскопия

2 Золь-гель синтез и исследование пленок оксида цинка

2.1 Синтез пленок оксида цинка, содержащих медь и алюминий

2.2 Анализ ИК-Фурье спектров наноматериалов на основе оксида цинка

2.3 Анализ РФЭ-спектров пленок оксида цинка

3 Охрана труда в химической лаборатории

5.2. Иллюстративная часть (перечень и содержание чертежей и слайдов презентации)

1 слайд: Титульный

2 слайд: Цели и задачи ВКР

3 слайд: Примеры использования ИК-Фурье и РФЭ спектроскопии для анализа широкозонных полупроводниковых оксидов

4 слайд: Методика синтеза золь-гель пленок на основе оксида цинка

5 слайд: Анализ ИК-Фурье спектров наноматериалов на основе оксида цинка

6 слайд: Анализ РФЭ-спектров пленок чистого оксида цинка

7 слайд: Анализ РФЭ-спектров пленок оксида цинка, модифицированного алюминием

8 слайд: Анализ РФЭ-спектров пленок оксида цинка, модифицированного медью

9 слайд: Взаимосвязь качественного состава поверхности, объема с условиями золь-гель синтеза пленок ZnO

10 слайд: Заключение

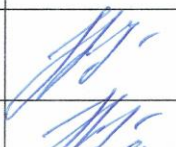
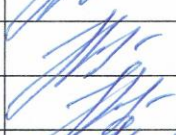
11 слайд: Спасибо за внимание

6. Консультанты и содержание дополнительных разделов

6.1. _____

Консультант _____

7. Календарный график по выполнению бакалаврской работы

Наименование этапов работы	Объем работы	Срок выполнения	Подпись руководителя, консультанта
Основные методы и область применения спектроскопического анализа для исследования широкозонных полупроводников	40%	06.06.2025	
Золь-гель синтез и исследование пленок оксида цинка	30%	08.06.2025	
Охрана труда в химической лаборатории	15%	08.06.2025	
Иллюстративная часть	10%	09.06.2025	
Оформление пояснительной записки	5%	09.06.2025	

Руководитель бакалаврской работы _____

подпись

Якушова Н.Д.

фамилия, инициалы

Дата выдачи задания

«05»

июня

2025 г.

Задание к исполнению принял _____

подпись

Першин О.А.

фамилия, инициалы

«05»

июня

2025 г.

Бакалаврскую работу к защите допустить

Декан факультета _____

подпись

Кревчик В.Д.

фамилия, инициалы

«11»

июня

2025 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

Заявление и протокол проверки ВКР на оригинальность в системе
«Антиплагиат.ВУЗ»

					ПГУ 2. 11.03.04. 013 ПЗ	Лист
						60
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Ректору Пензенского государственного
университета Гулякову А. Д.

студента 4 курса ФИТЭ очной формы
обучения

Першина Олега Алексеевича

ЗАЯВЛЕНИЕ

Я, Першин Олег Алексеевич, студент 4 курса очной формы обучения направления подготовки 11.03.04 Электроника и наноэлектроника, Микроэлектроника и твердотельная электроника, прошу провести проверку с использованием системы «Антиплагиат.ВУЗ» бакалаврской выпускной квалификационной работы на тему «Спектроскопические исследования золь-гель пленок оксида цинка», выполненной мной самостоятельно, на содержание элементов плагиата.

Все прямые заимствования из печатных и электронных источников, а также из защищенных ранее выпускных квалификационных работ, кандидатских и докторских диссертаций имеют соответствующие ссылки.

Я ознакомлен с действующим Стандартом университета «Выпускная квалификационная работа обучающихся по образовательным программам высшего образования – программам бакалавриата, программам специалитета и программам магистратуры», согласно которому обнаружение плагиата является основанием для недопуска ВКР к защите и отчисления из университета.



« 9.06.25 »

ВКР представлена на проверку « 9.06.25 »

Руководитель ВКР



Якушова Н.Д.

Протокол

проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» выпускной бакалаврской работы на тему «Спектроскопические исследования золь-гель пленок оксида цинка»

студента 4 курса Першина О.А.

направления подготовки 11.03.04 Электроника и нанoeлектроника, профиль «Микроэлектроника и твердотельная электроника»

Руководитель ВКР Якушова Н.Д.



СПРАВКА

о результатах проверки текстового документа на наличие заимствований

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тюменский государственный университет»

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Першин Олег Алексеевич
Самодитирование: Першин Олег Алексеевич
расчитано для: Першин Олег Алексеевич
Название работы: Спектроскопические исследования золь-гель пленок оксида цинка
Тип работы: Выпускная квалификационная работа
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

■ ОТЧЕТ О ПРОВЕРКЕ КОРРЕКТИРОВАЛОСЬ: НИЖЕ ПРЕДСТАВЛЕНЫ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕРКИ ДО КОРРЕКТИРОВКИ

СОВПАДЕНИЯ	10.54%	СОВПАДЕНИЯ	10.54%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	87.23%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	87.23%
ЦИТИРОВАНИЕ	2.17%	ЦИТИРОВАНИЕ	2.17%
САМОЦИТИРОВАНИЕ	0%	САМОЦИТИРОВАНИЕ	0%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 09.06.2025

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВАНО: 09.06.2025 13:28

Модули поиска: СПС ГАРАНТ: нормативно-правовая документация; Шаблоны фразы; Патенты СССР, РФ, СНГ; Переводные заимствования; Цитирование; СМИ России и СНГ; IEEE; Публикации eLIBRARY; Коллекция ИБЭУ; Переводные заимствования IEEE; Диссертации ИБЭУ; Сводная коллекция ЭБС; ИПО Адильт; Публикации РГБ (переводы и перефразирование); Перефразирование по коллекции IEEE; Кольцо вузов; Медицина; Переводные заимствования по коллекции Гарант: аналитика; Публикации eLIBRARY (переводы и перефразирование); Переводные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Переводные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Публикации РГБ; СПС ГАРАНТ: аналитика; Кольцо вузов (переводы и ...)

Работу проверил: Головяшкин Алексей Николаевич

ФИО проверяющего

Дата подписи:

09.06.2025

Подпись проверяющего



Чтобы убедиться в подлинности справки, используйте QR-код, который содержит ссылку на отчет.

Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего. Предоставленная информация не подлежит использованию в коммерческих целях.

Руководитель ВКР

« 09 » 06 2025 год

подпись

Якушова Н.Д.
фамилия, иници.



АНТИПЛАГИАТ
ОБНАРУЖЕНИЕ ЗАИМСТВОВАНИЙ

СПРАВКА

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Пензенский государственный
университет"

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Першин Олег Алексеевич
Самоцитирование
рассчитано для: Першин Олег Алексеевич
Название работы: Спектроскопические исследования золь-гель пленок оксида цинка
Тип работы: Выпускная квалификационная работа
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

■ ОТЧЕТ О ПРОВЕРКЕ КОРРЕКТИРОВАЛСЯ: НИЖЕ ПРЕДСТАВЛЕНЫ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕРКИ ДО КОРРЕКТИРОВКИ

СОВПАДЕНИЯ	10.54%	СОВПАДЕНИЯ	10.54%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	87.28%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	87.28%
ЦИТИРОВАНИЯ	2.17%	ЦИТИРОВАНИЯ	2.17%
САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%	САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 09.06.2025

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 09.06.2025 13:38

Модули поиска: СПС ГАРАНТ: нормативно-правовая документация; Шаблонные фразы; Патенты СССР, РФ, СНГ; Переводные заимствования; Цитирование; СМИ России и СНГ; IEEE; Публикации eLIBRARY; Коллекция НБУ; Переводные заимствования IEEE; Диссертации НББ; Сводная коллекция ЭБС; ИПС Адилет; Публикации РГБ (переводы и перефразирования); Перефразирования по коллекции IEEE; Кольцо вузов; Медицина; Переводные заимствования по коллекции Гарант: аналитика; Публикации eLIBRARY (переводы и перефразирования); Переводные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Переводные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Публикации РГБ; СПС ГАРАНТ: аналитика; Кольцо вузов (переводы и...

Работу проверил: Головяшкин Алексей Николаевич

ФИО проверяющего

Дата подписи:

09.06.2025

Подпись проверяющего



Чтобы убедиться
в подлинности справки, используйте QR-код,
который содержит ссылку на отчет.

Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование
корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего.
Предоставленная информация не подлежит использованию
в коммерческих целях.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(обязательное)
Презентация ВКР

					ПГУ 2. 11.03.04. 013 ПЗ	Лист
						64
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Факультет информационных технологий и электроники
Кафедра « Нано – и микроэлектроника »



Спектроскопические исследования золь-гель пленок оксида цинка

Выполнил: Першин Олег Алексеевич

Научный руководитель: к.т.н., доцент кафедры НимЭ
Якушова Надежда Дмитриевна

Цель и задачи ВКР

Цель исследования: установление взаимосвязи между качественным составом поверхности и объема, а также условиями золь-гель синтеза пленок оксида цинка, используемых в устройствах нанoeлектроники нового поколения.

Основные задачи исследования:

провести анализ литературы, посвященной основным методам и областям применения спектроскопического анализа для исследования широкозонных полупроводников;

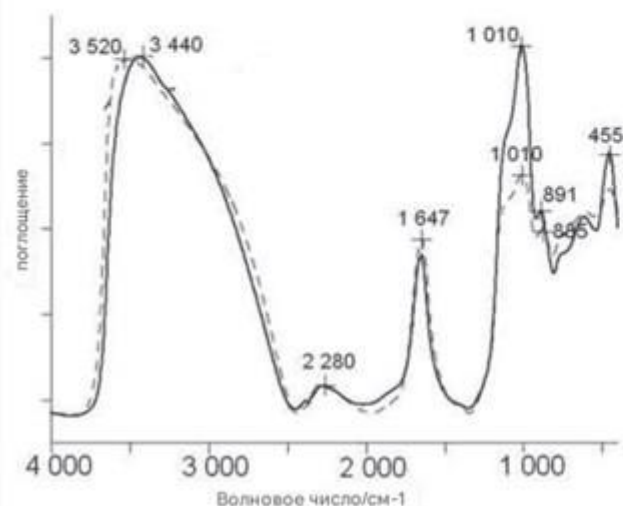
провести синтез пленок чистого и модифицированного алюминия и медью оксида цинка методом золь-гель;

провести исследование полученных материалов методом ИК- Фурье спектроскопии;

провести анализ результатов исследования материалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии;

установить корреляцию между условиями синтеза и качественным составом поверхности и объема материала.

Примеры использования ИК-Фурье и РФЭ спектроскопии для анализа широкозонных полупроводниковых оксидов



“—” — до затвердевания; “- - -” — после затвердевания

Рисунок 1 – Сравнение спектров до и после затвердевания для материала, модифицированного 3 масс.% ZnO

Исследование влияния наночастиц ZnO на структуру натриевого стекла. Показано, что добавление ZnO изменяет интенсивность полос Si-O-Si и OH-групп в спектрах, наночастицы ускоряют процесс затвердевания материала за счет ускорения дегидратации материала и вызывая образование новых химических соединений [1].

1. Bobrowski A. et al. FTIR spectroscopy of water glass-the binder moulding modified by ZnO nanoparticles // *Metalurgija*. – 2012. – Т. 51. – №. 4. – С. 477-480.
2. Shen X., Yu Z. Sol-Gel Derived ZnO Thin Films with Nonvolatile Resistive Switching Behavior for Future Memory Applications // *Coatings*. – 2024. – Т. 14. – №. 7. – С. 824.

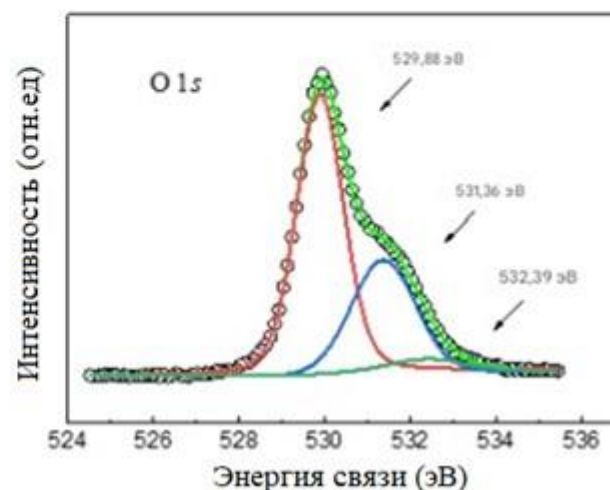


Рисунок 2 – Спектры O 1s, показывающие разложение пика на три компоненты

Анализ золь-гель пленок ZnO для устройств резистивной памяти с произвольным доступом (*ReRAM*) на основе W/ZnO/FTO. Определено содержание кислородных вакансий и дефектов, влияющих на резистивное переключение. Установлено, что высокая концентрация кислородных вакансий способствует образованию проводящих областей в структуре ZnO [2].

Методика синтеза золь-гель пленок на основе оксида цинка



Анализ ИК-Фурье спектров наноматериалов на основе оксида цинка

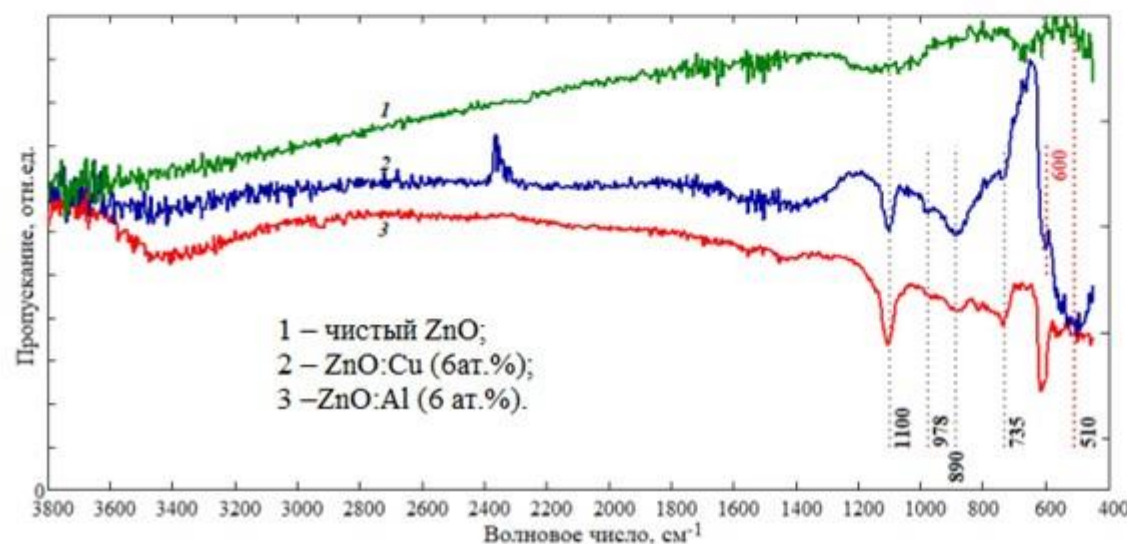


Рисунок 3 – ИК-спектры пропускания наноматериалов на основе модифицированного оксида цинка

Таблица 1 -Анализ ИК-спектров

Волновое число, см ⁻¹	Типы колебаний
510	Деформационные колебания Zn-Oв кристаллической решетке
600	Деформационные колебания Cu-O
735	Деформационные колебания C-O-H
890	Валентные C-C, внеплоскостные N-H
978	Валентные симметричные колебания Si-OH
1100	Ассиметричные колебания мостикового кислорода Si-O-Si, валентные симметричные колебания C-O
2360	Атмосферный CO ₂
3100-3600	Валентные симметричные колебания OH

Анализ РФЭ-спектров пленок чистого оксида цинка

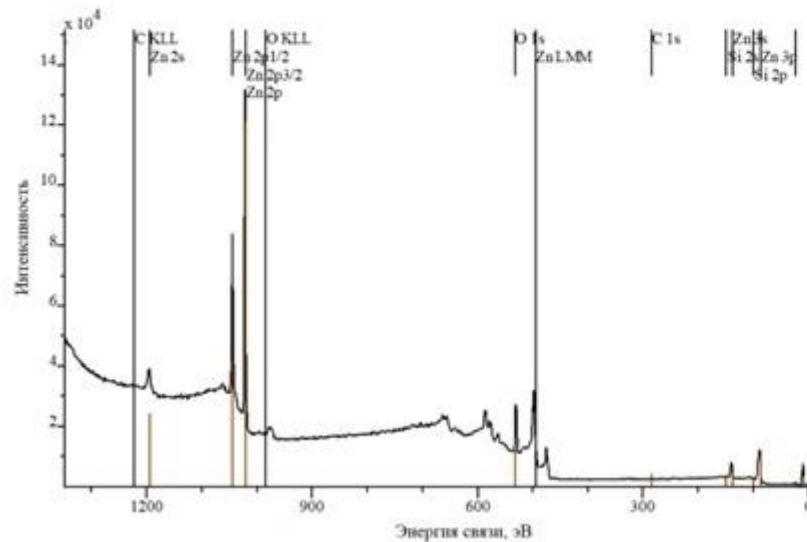


Рисунок 4 – Обзорный спектр для золь-гель плёнки чистого оксида цинка

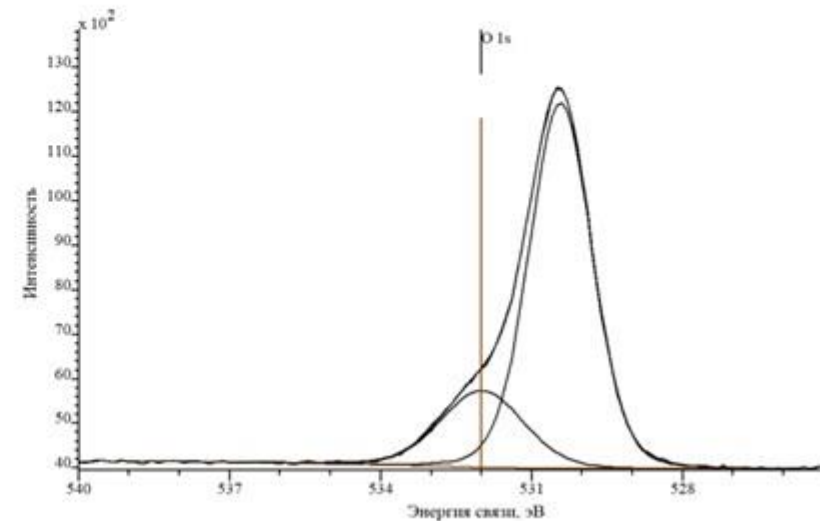


Рисунок 5 – Рисунок 2.3 – РФЭ-спектр кислорода O1s для чистого ZnO

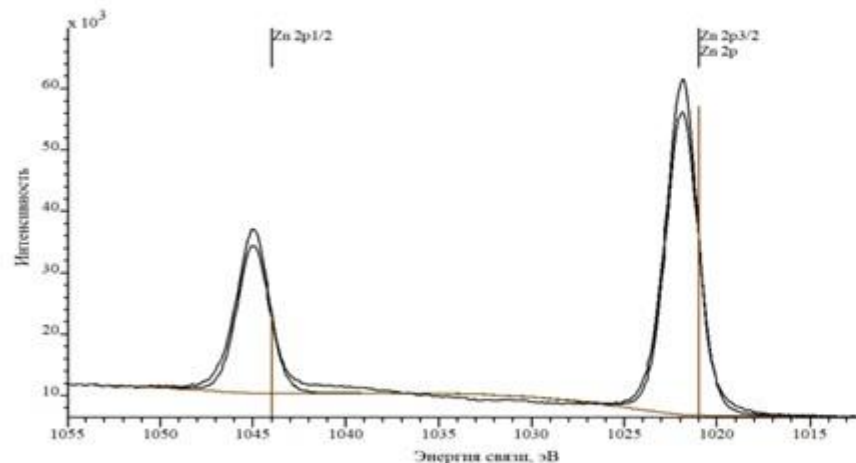


Рисунок 6 – РФЭ-спектр цинка для материала ZnO

Таблица 2 – Результаты анализа РФЭ - спектров

Обнаруженные элементы		Zn, O, C	
Положение пиков Zn 2p		1021,8 и 1044,8 эВ	
Форма кислорода O 1s	Энергия связи, эВ	530 (реш.)	532 (адс.)
	Содержание, %	78,25	21,75
Особенности углеродного сигнала		Наличие обусловлено остатками органических соединений после золь-гель синтеза	
Тип подложки		КЭФ (111) – кремний <i>n</i> -типа, легированный фосфором	

Анализ РФЭ-спектров пленок оксида цинка, модифицированного алюминием

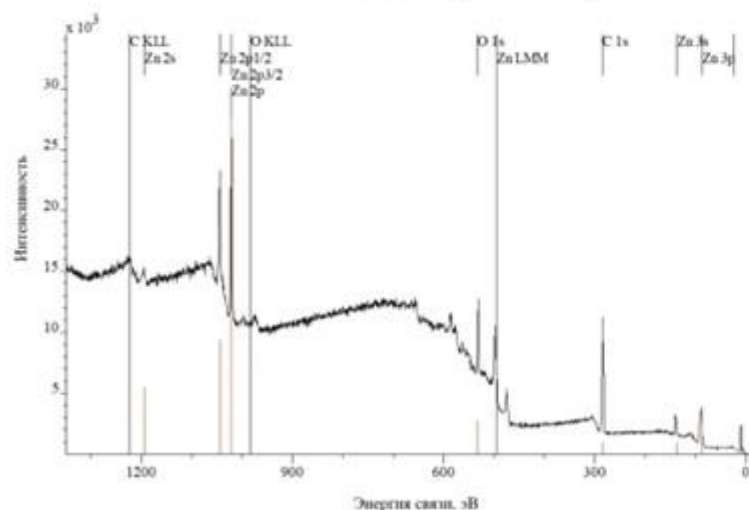


Рисунок 7 – Обзорный спектр для золь-гель пленки оксида цинка, модифицированного алюминием (6 ат.%)

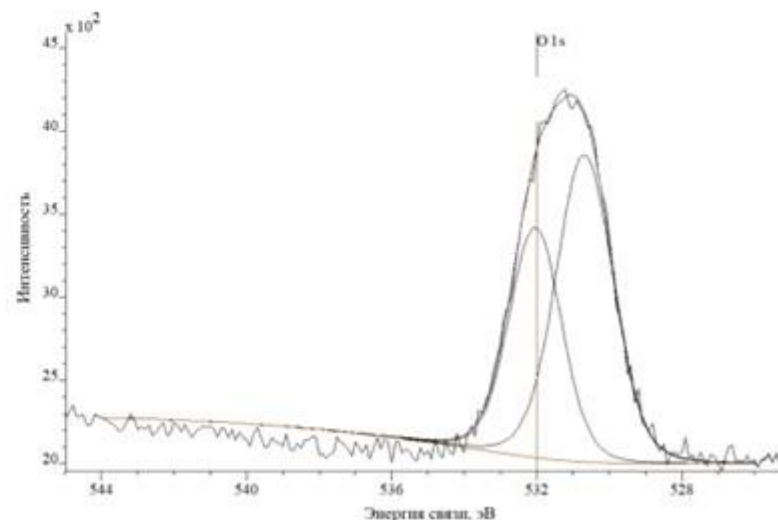


Рисунок 8 – РФЭ-спектр кислорода O1s для ZnO:Al (6 ат.%)

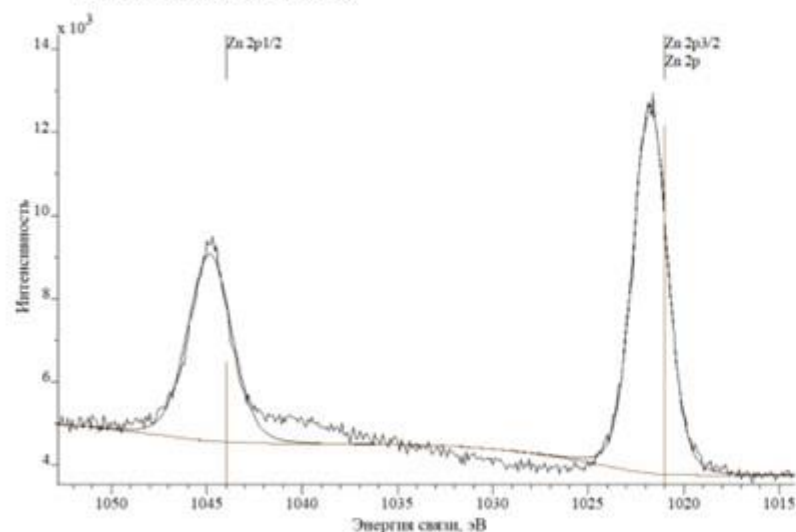


Рисунок 9 – РФЭ-спектр цинка для материала ZnO:Al (6 ат.%)

Таблица 3 – Результаты анализа РФЭ - спектров

Параметр		ZnO:Al (6 ат.%)	
Обнаруженные элементы		Zn, O, C	
Положение пиков Zn 2p		1022 и 1045 эВ	
Форма кислорода O 1s	Энергия связи, эВ	531 (реш.)	532 (адс.)
	Содержание, %	59,3	40,7
Особенности углеродного сигнала		Наличие обусловлено остатками органических соединений после золь-гель синтеза	
Тип подложки		КЭФ (111) – кремний <i>n</i> -типа, легированный фосфором	

Анализ РФЭ-спектров пленок оксида цинка, модифицированного медью

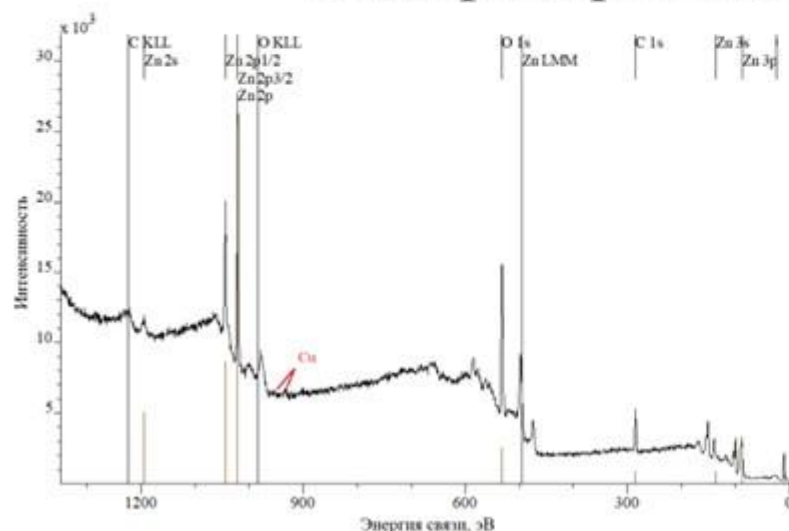


Рисунок 10 – Обзорный спектр для золь-гель пленки оксида цинка, модифицированного медью (6 ат.%)

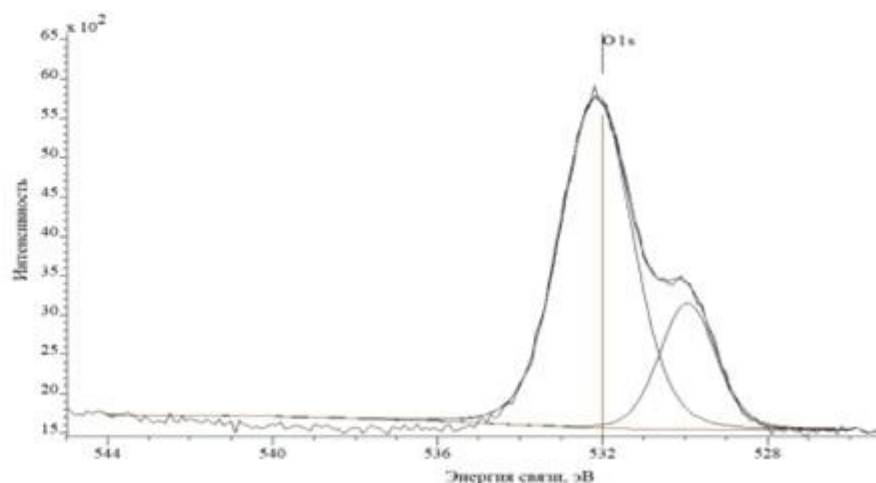


Рисунок 11 – РФЭ-спектр кислорода O1s для ZnO:Cu(6 ат.%)

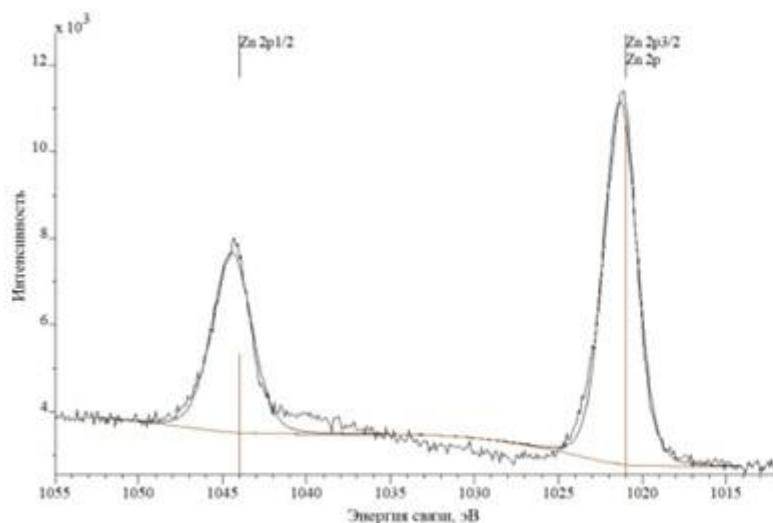


Рисунок 12 – РФЭ-спектр цинка для материала ZnO:Cu (6 ат.%)

Таблица 4 – Результаты анализа РФЭ - спектров

Параметр		ZnO:Cu (6 ат.%)	
Обнаруженные элементы		Zn, O, C, слабые пики Cu	
Положение пиков Zn 2p		1021 и 1044 эВ	
Форма кислорода O 1s	Энергия связи, эВ	530 (реш.)	532 (адс.)
	Содержание, %	22,85	77,15
Обнаружение допанта, %		6	
Особенности углеродного сигнала		Наличие обусловлено остатками органических соединений после золь-гель синтеза	
Тип подложки		КЭФ (111) – кремний n-типа, легированный фосфором	

Взаимосвязь качественного состава поверхности, объема с условиями золь-гель синтеза пленок ZnO

Из анализа данных видно, что модификация оксида цинка медью приводит к значительному изменению как объёмного, так и поверхностного состава материала. В частности, наблюдается увеличение содержания кислорода в адсорбированной форме с 21,75% до 77,15%, появление дополнительных полос в ИК-спектрах и регистрация меди на поверхности. Алюминий оказывает более мягкое влияние, вызывая уменьшение доли решеточного кислорода до 59,3%, но без явных изменений в ИК-спектре.

Таблица 5 – Таблица результатов спектроскопического анализа пленок оксида цинка

	ZnO	ZnO:Al (6 ат.%)	ZnO:Cu (6 ат.%)
Волновые числа ИК-спектров, см ⁻¹	510, 3430	510, 3430	510, 600, 735, 890, 978, 1100, 3430
Типы колебаний	Zn–O, O–H	Zn–O, O–H	Zn–O, Cu–O, C–O–H, C–C, Si–OH, Si–O–Si, O–H
Формы кислорода (O1s) по РФЭС	530 (решёт.), 532 (адс.)	530,7 (реш.), 532 (адс.)	530 (реш.), 532 (адс.)
Содержание кислорода в решеточной форме, %	78,25	59,3	22,85
Содержание кислорода в адсорбированной форме, %	21,75	40,7	77,15

Заключение

В ходе выполнения работы были проведены синтез и спектроскопические исследования золь-гель плёнок чистого оксида цинка, а также модифицированных медью и алюминием. Проанализированы основные методы и области применения спектроскопического анализа для исследования широкозонных полупроводников. Показано, что РФЭС и ИК-Фурье спектроскопия обладают большим потенциалом анализа качественного и количественного состава поверхности и объема металлооксидных материалов.

Проанализированы инфракрасные спектры пропускания пленок оксида цинка, синтезированных в рамках золь-гель технологии. Установлено, что основными характеристическими пиками являются колебательные моды при 500 см^{-1} и 600 см^{-1} , отвечающие деформационным колебаниям Zn-O и Cu-O в кристаллической решетке.

Проанализированы рентгеновские фотоэлектронные спектры пленок оксида цинка, содержащие медь и алюминий. Показано, что введение модификатора в ZnO приводит к сокращению содержания кислорода в решеточной форме и одновременному увеличению содержания в адсорбированной.

На основании экспериментальных данных ИК-спектроскопии и РФЭС-спектроскопии установлена взаимосвязь между качественным составом поверхности, объемом, а также условиями золь-гель синтеза пленок оксида цинка.

Проанализированы нормативные акты и требования, устанавливаемые к охране труда при работе сотрудников в химической лаборатории.

Спасибо за внимание!