

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 наноэлектроника
код и наименование

Профиль «Микроэлектроника и твердотельная электроника»
наименование профиля

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

ПензГУ 02. 11.03.04. 011 ПЗ
обозначение, присваиваемое кафедрой

на тему

Сравнительное исследование влияния типа модификатора на зонную
структуру оксида цинка
тема бакалаврской работы

Студент группы 21ПД1
номер группы

09.06.25 Недвиг М.С.
подпись, дата фамилия, иниц.

Руководитель доцент Ии МЭ, ПГУ
должность наименование организации

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

Нормоконтролер ст. преподаватель
должность

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

Работа допущена к защите в ГЭК (протокол заседания кафедры от 09.06.25 № 10)
Заведующий кафедрой 09.06.25 Пронин И.А.
подпись, дата фамилия, иниц.

Работа защищена с оценкой хор. (протокол ГЭК от 17.06.25 № 1)
Секретарь ГЭК 17.06.25 Вольсков А.А.
подпись, дата фамилия, иниц.

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка содержит: 67 страниц, 13 рисунков, список использованных источников из 41 наименований и 3 приложения.

ЗОННАЯ СТРУКТУРА, МОДИФИКАЦИЯ, ПОЛУПРОВОДНИКИ, СПОСОБЫ УПРАВЛЕНИЯ ЗОННОЙ СТРУКТУРОЙ, ОКСИД ЦИНКА.

Цель работы: проведение сравнительного исследования влияния типа модификатора на зонную структуру полупроводникового материала на основе оксида цинка.

Объект исследований: наноструктурированные пленки оксида цинка с различными модификаторами (медь и алюминий).

Предмет исследований: зонная структура материалов на основе оксида цинка с различными допантами (меди и алюминия), исследованная с помощью современных методов нанодиагностики.

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи: провести анализ современных методов модификации и исследования зонной структуры оксида цинка; синтезировать пленки оксида цинка с различными модификаторами (медь и алюминий); провести дополнительную модификацию материалов с использованием органического красителя и облучением ультрафиолетовым излучением; провести расчет оптической ширины запрещенной зоны по методу Тауца; определить положение уровня Ферми в исследуемых материалах относительно потолка валентной зоны на основании данных ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС).

Актуальность работы заключается в том, что изучение зонной структуры полупроводников важно для прогнозирования их электрофизических свойств. Методы модификации, такие как катионное и анионное легирование, введение дефектов, создание композитов и изменение морфологии, позволяют направленно изменять свойства ZnO, делая его перспективным материалом для применения в оптоэлектронике.

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
						2
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Литературный обзор методов модификации и исследования зонной структуры оксида цинка.	4
1.1 Способы модификации полупроводниковых оксидов	6
1.2 Методы исследования зонной структуры материалов на основе оксида цинка.	34
2. Исследование зонной структуры пленок оксида цинка	40
2.1 Синтез пленок оксида цинка, модифицированных медью и алюминием	40
2.2 Расчет оптической ширины запрещенной зоны пленок оксида цинка, модифицированных медью и алюминием	40
2.3 Определение положения потолка валентной зоны	42
3. Оценка освещенности рабочих мест в лаборатории	46
3.1 Анализ потенциальных рисков	46
3.2 Нормативная база	47
3.3 Современные подходы к оценке освещенности	48
3.4 Расчёты и примеры оптимизации освещённости	49
3.5 Организационные меры по обеспечению безопасности	50
3.6 Технические меры по улучшению освещённости	50
3.7 Экологические и экономические аспекты	51
Заключение	52
Список использованных источников	53
Приложение А Задание на выпускную квалификационную работу	57
Приложение Б Заявление и протокол проверки ВКР на оригинальность в системе “Антиалагиат ВУЗ”	61
Приложение В Презентация ВКР	65

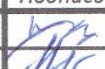
ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время оксид цинка и материалы на его основе получили широкое распространение в различных областях за счет своих свойств. Как широкозонный полупроводник, ZnO привлекает все больше внимания для различных применений в устройствах электроники и оптоэлектроники. Благодаря своим электрофизическим свойствам материалы на основе оксида цинка могут быть использованы для производства лазеров, светоизлучающих диодов, варисторов, фотодетекторов, электродов для солнечных батарей [1, 2].

Для направленного изменения свойств материалов на основе оксида цинка используются различные подходы: легирование металлами и полимерами, модификация методик синтеза, обработка материалов плазмой, электронным пучком и т.д.

Во многих сферах применения контроль параметров материалов оказывает решающее влияние на итоговые характеристики приборов на их основе. В газовой сенсорики чувствительность сильно зависит от размера зерна, морфологии, химического состава, модификации поверхности, образования гетероструктуры и ширины запрещенной зоны. Сужение запрещенной зоны является одним из важнейших эффектов в нанокompозитных структурах для газочувствительных устройств. Запрещенная зона композитов в основном зависит от изменения электронной конфигурации различных оксидов металлов [3].

Для производства электронных компонентов управление характеристиками прибора может осуществляться в том числе путем изменения свойств материалов. Например, наночастицы оксида цинка интегрируются в тонкопленочные транзисторы для гибких электронных приложений [4]. Благодаря улучшенному качеству контакта между электродами стока и истока и слоем наночастиц ZnO достигается более высокая инжекция носителей заряда [4].

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ		
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата			
Разраб.		Недвиг М.С.					
Провер.		Якушова Н.Д.					
Н. Контр.		Рыжова Т.Н.		11.06.25			
Утверд.							
					Введение		
					Лит.	Лист	Листов
						4	68
					Гр.21ПД1		

Использование различных подходов по модификации полупроводников путем легирования, как например, использование никеля и кобальта в качестве легирующих добавок для синтезированных методом химического соосаждения наночастиц оксида цинка, показывает возможность настройки оптических, структурных и электрических свойств ZnO с различными концентрациями легирующей примеси иметь большой потенциал для применения в оптоэлектронных устройствах [5].

Исследование зонной структуры полупроводников является актуальным, поскольку зонная структура играет ключевую роль в определении электрофизических и оптических свойств материалов и приборов на их основе. Понимание зонной структуры позволяет разрабатывать материалы с заданными свойствами для конкретных практических применений.

В представленной работе рассматриваются основные способы изменения зонной структуры полупроводниковых материалов, а также способы определения положения энергетических уровней и зон с использованием различных методов нанодиагностики.

1 Литературный обзор методов модификации и исследования зонной структуры оксида цинка_х

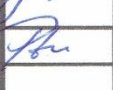
Модификация зонной структуры оксида цинка (ZnO) — это процесс изменения ширины запрещённой зоны (E_g), положения уровней энергии или других электронных свойств материала для улучшения его характеристик в таких применениях, как оптоэлектроника, фотокатализ, сенсоры и т. д. [6].

Химические способы модификации зонной структуры ZnO охватывают несколько подходов.

Катионное легирование предполагает введение ионов металлов, таких как Al, Ga, In, Mg или Cd, в кристаллическую решётку ZnO. Например, легирование алюминием (Al) увеличивает концентрацию свободных носителей заряда, что может привести к сужению запрещённой зоны за счёт эффекта Бурштейна-Мосса. Так, ZnO, модифицированный Al имеет ширину запрещённой зоны около 3,3–3,5 эВ в зависимости от концентрации легирования, тогда как для чистого ZnO этот параметр составляет примерно 3,37 эВ. [6].

Анионное легирование заключается в замещении кислорода неметаллами, такими как N, S или P. Например, азот (N) как акцептор может обеспечить p -тип проводимости и уменьшить ширину запрещённой зоны, что полезно для оптоэлектронных применений. Для реализации этих методов применяют химическое осаждение из паровой фазы, золь-гель метод или ионную имплантацию [6].

Создание дефектов также используется для модификации зонной структуры ZnO. Введение кислородных вакансий или межузельных атомов цинка достигается путём контролируемого химического восстановления, например, термообработкой в восстановительной атмосфере, такой как H_2 [6].

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	Литературный обзор методов модификации и исследования зонной структуры оксида цинка.	Лит.	Лист	Листов
Разраб.		Недвиг М.С.						
Провер.		Якушова Н.Д.					6	68
Н. Контр.		Рыжова Т.Н.		11.06.23		Гр.21ПД1		
Утверд.								

Дефекты формируют дополнительные энергетические уровни в запрещённой зоне, что может уменьшить её ширину или изменить люминесцентные свойства. Для этого применяют термическую или плазменную обработку [6].

Поверхностная модификация включает нанесение органических или неорганических покрытий, таких как полимеры, оксиды или сульфиды, на поверхность наноструктур ZnO. Например, покрытие ZnO квантовыми точками, такими как CdS, изменяет зонную структуру за счёт формирования гетеропереходов, что приводит к изменению энергии валентной и проводящей зон и улучшению фотокаталитических свойств. Такие покрытия наносят с использованием химического осаждения или гидротермального синтеза [7].

Формирование композитных структур предполагает комбинирование ZnO с другими полупроводниками, такими как TiO₂, SnO₂, CuO, или углеродными материалами, например, графеном или углеродными нанотрубками. Это позволяет создавать гетероструктуры с изменёнными зонными характеристиками, улучшающими разделение носителей заряда. Для этого применяют химическое осаждение, золь-гель метод или гидротермальный синтез [8].

Химическое травление или функционализация поверхности ZnO кислотами, щелочами или органическими молекулами, такими как аминокислоты или тиолы, изменяет поверхностные состояния, влияя на зонную структуру через воздействие на поверхностные ловушки. Эти процессы реализуются путём химического травления или адсорбции молекул [9].

Контроль размера и морфологии ZnO осуществляется через синтез наночастиц, нанопроводов или тонких плёнок с использованием химических методов, таких как гидротермальный синтез или золь-гель. Квантовый размерный эффект в наночастицах размером менее 10 нм увеличивает ширину запрещённой зоны, например, до 3,6 эВ для частиц около 3 нм. Эти структуры получают методами химического осаждения или электроосаждения. Выбор метода модификации зависит от целевого применения: для фотокатализа

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
						7
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

требуется узкая запрещённая зона, а для УФ-детекторов — широкая. Комбинирование методов, таких как легирование и создание дефектов, позволяет точно настраивать зонную структуру. Для анализа изменений применяют спектроскопию (оптическая спектроскопия, РФЭС) и измерения электропроводности. [10].

1.1 Способы модификации полупроводниковых оксидов

1.1.1 Катионное легирование - это замена положительно заряженных ионов в кристаллической решётке материала на ионы другого металла, позволяющая целенаправленно изменять его свойства. Этот подход широко применяется в наночастицах, оксидах металлов, перовскитах и каталитических системах, открывая возможности для тонкой настройки электронных, оптических и химических характеристик материалов [11].

Основные методы включают твёрдофазный синтез с высокотемпературным спеканием, растворные процессы, такие как золь-гель или химическое осаждение, а также гидротермальный синтез, обеспечивающий контроль над распределением легирующих катионов. В результате модификации меняется электронная структура материала — например, сужается или расширяется запрещённая зона полупроводников, что критично для фотокатализа или солнечных элементов. Оптические свойства также поддаются регулировке: сдвиг полосы поглощения позволяет адаптировать материалы для работы в определённых спектральных диапазонах [11].

В катализе катионное легирование повышает активность и селективность, особенно в реакциях кислородной эволюции и восстановления CO₂. Например, добавление кобальта в оксиды марганца существенно ускоряет электролиз воды. В энергетике легированные перовскиты демонстрируют рекордную эффективность в солнечных батареях, а в сенсорах — улучшенную чувствительность к газам [11].

Таким образом, катионное легирование служит универсальным инструментом для проектирования функциональных материалов, сочетая простоту методов с широким спектром получаемых свойств. Его потенциал

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
						8
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

продолжает раскрываться в областях от чистой энергетики до нанoeлектроники, делая эту технологию ключевой в современном материаловедении [11].

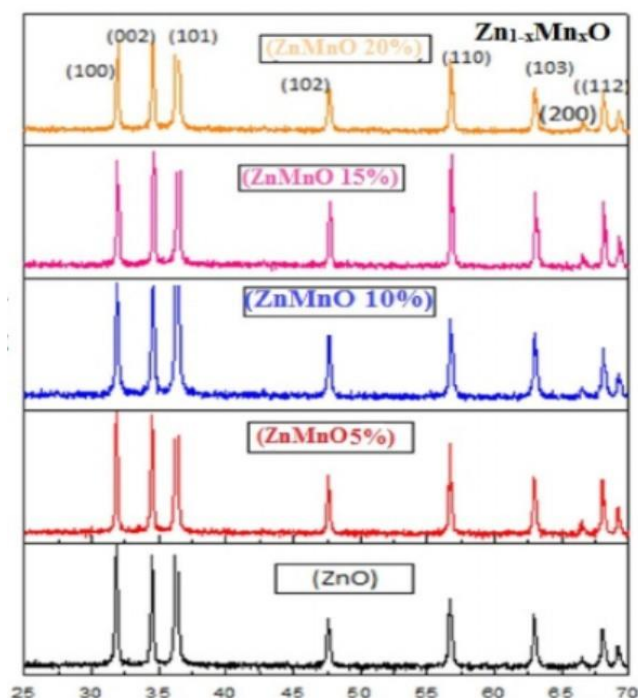
В статье [12], авторы исследовали легирование марганцем и его влияние на зонную структуру.

Авторы синтезировали чистые и легированные марганцем (Mn^{2+}) наночастицы ZnO с формулой $Zn_{1-x}Mn_xO$, где концентрация марганца не превышала 20%, используя метод соосаждения с последующим отжигом при 450 °C. Применённый химический метод соосаждения позволил контролировать концентрацию легирующего элемента (Mn) в кристаллической решётке ZnO . Для характеристики полученных наночастиц использовали рентгеновскую дифракцию (РД) для анализа кристаллической структуры и размера кристаллитов, сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) для исследования морфологии наночастиц, энергодисперсионную спектроскопию (ЭДС) для подтверждения включения ионов Mn^{2+} в структуру ZnO , оптическая спектроскопия для изучения оптических свойств, включая изменения ширины запрещённой зоны (E_g), а также измерения диэлектрических свойств для оценки относительной диэлектрической проницаемости, коэффициента диэлектрических потерь и проводимости переменного тока. На рисунке 1.1 [12] предоставлены данные дифрактометра для нелегированного и легированного Mn ZnO при различных концентрациях легирования [12].

Целью исследования было изучение влияния легирования марганцем на структурные, оптические и диэлектрические свойства ZnO , с акцентом на изменение ширины запрещённой зоны и её значение для потенциальных применений в оптоэлектронике и фотонике [12].

Результаты, полученные авторами, показали, что рентгеновская дифракция (РД) выявила гексагональную вюртцитовую структуру как для чистых, так и для Mn-легированных наночастиц ZnO , при этом размер кристаллитов уменьшался с увеличением концентрации марганца, что указывает на влияние легирования на рост кристаллов [12].

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		9



Ось X — угол рассеяния в дифракционных методах исследования; ось Y — интенсивность.

Рисунок 1.1 - Данные дифрактометра для нелегированного и легированного Mn ZnO при различных концентрациях легирования

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) выявила сферические наночастицы размером 40–50 нм, равномерно распределённые по образцу. Энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС) подтвердила успешное включение ионов Mn^{2+} в кристаллическую решётку ZnO без образования отдельных фаз марганца. оптическая спектроскопия показала, что с увеличением концентрации Mn происходит красное смещение края поглощения, указывающее на сужение запрещённой зоны, которая уменьшалась с 3,3 эВ для чистого ZnO до 2,75 эВ для ZnO с 20% Mn [12].

Это сужение объясняется введением дополнительных энергетических уровней марганца вблизи зоны проводимости и валентной зоны, а также s - d и p - d взаимодействиями между электронами Mn и ZnO. Относительная диэлектрическая проницаемость, коэффициент диэлектрических потерь и проводимость переменного тока снижались увеличением концентрации Mn, что указывает на изменение электронной структуры и подвижности носителей заряда [12].

Авторы пришли к выводу, что легирование марганцем эффективно изменяет зонную структуру ZnO, сужая запрещённую зону, что делает материал более подходящим для поглощения видимого света. Это сужение обусловлено введением промежуточных энергетических уровней Mn^{2+} , изменяющих электронную структуру ZnO за счёт сильных взаимодействий между *d*-электронами марганца и *s*-, *p*-орбиталями ZnO. Уменьшение размера кристаллитов и изменение диэлектрических свойств открывают перспективы для применения Mn-легированного ZnO в оптоэлектронных устройствах, таких как фотодетекторы, солнечные элементы и светодиоды [12].

Авторы также отмечают потенциал Mn-легированного ZnO для спинтроники благодаря появлению локализованного магнитного момента, вызванного легированием. Исследование демонстрирует, что катионное легирование марганцем позволяет точно настраивать зонную структуру ZnO, сохраняя его кристаллическую структуру, а полученные результаты подтверждают возможность использования Mn-легированного ZnO в устройствах, требующих улучшенного поглощения видимого света и оптимизированных электрических свойств [12].

С критической точки зрения, авторы сосредоточились на высоких концентрациях Mn (до 20%), но не рассмотрели влияние низких концентраций (менее 5%), которые могут давать иные эффекты на зонную структуру. Также исследование не включает данные о фотокаталитической активности, хотя сужение запрещённой зоны предполагает её потенциальное улучшение. Вопросы стабильности Mn-легированных наночастиц в различных условиях, например, при высоких температурах или в агрессивных средах, требуют дальнейшего изучения [12].

1.1.2 Анионное легирование - это метод модификации материалов путём внедрения отрицательно заряженных ионов (анионов) в их кристаллическую решётку, что позволяет радикально менять электронные, оптические и каталитические свойства. В отличие от катионного легирования, где заменяются металлические ионы, здесь фокус смещается на неметаллические

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		11

элементы - кислород, азот, серу или галогены, что особенно эффективно для настройки оксидов, халькогенидов и двумерных материалов [13].

Ключевые методы включают газофазное легирование (например, азотирование в аммиачной атмосфере), жидкофазные реакции с участием ионных растворов или плазменную обработку, обеспечивающую глубокое проникновение анионов. Например, замена части кислорода на азот (*N*-легирование) в оксиде титана (TiO_2) сужает его запрещённую зону, делая материал чувствительным к видимому свету — это революционизировало фотокатализ и солнечную энергетику. В углеродных материалах, таких как графен, введение серы или фтора резко повышает электропроводность и активность в реакциях восстановления кислорода, что критично для топливных элементов [13,14].

Анионное легирование также раскрыло потенциал в батареях нового поколения: так, легирование серой (*S*-допирование) катодных материалов увеличивает ёмкость литий-ионных аккумуляторов. В фотонике добавление фтора в стекла или керамику меняет их показатель преломления, открывая пути для создания оптических волноводов [13,14].

Главное преимущество анионного подхода - его способность тонко настраивать химическую среду материала без разрушения кристаллической структуры, что часто невозможно при катионном легировании. Однако задачи остаются - например, контроль точной концентрации анионов и их распределения, особенно в наномасштабе [14].

Перспективы направления связаны с гибридным легированием (сочетание анионов и катионов), созданием двумерных материалов с программируемыми свойствами и применением в экологически чистой энергетике [14].

В статье [15] авторы исследовали влияние анионного легирования азотом на оптические и электронные свойства тонких плёнок ZnO , выращенных методом атомно-слоевого осаждения. Для синтеза материала тонкие плёнки ZnO легировали азотом с использованием метода, вводя

нитрид, например аммиак или другие источники азота, в процесс осаждения, что позволяло замещать атомы кислорода (O^{2-}) атомами азота (N^{3-}) в кристаллической решётке ZnO. Принцип формирования плёнки через атомно-слоевое осаждение представлен на рисунке 1.2 [16].

Для характеристики материала применяли оптическая спектроскопию для определения изменений ширины запрещённой зоны (E_g) путём анализа спектров поглощения, фотолюминесценцию для изучения дефектов и энергетических уровней в материале, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) для анализа химического состава и подтверждения включения азота в решётку ZnO, а также рентгеновскую дифракцию (РД) для оценки кристаллической структуры и влияния легирования на параметры решётки. Кроме того, проводили теоретическое моделирование с использованием теории функционала плотности для понимания механизмов изменения зонной структуры при введении азота [15].

Целью исследования было изучение влияния анионного легирования азотом на ширину запрещённой зоны ZnO, определение физических механизмов, ответственных за эти изменения, и исследование возможности создания р-типа проводимости для оптоэлектронных приложений [15].



Рисунок 1.2 - Принцип формирования пленки через атомно-слоевое осаждение.

Авторы [15] получили следующие результаты: анализ *РД* показал, что легированные азотом тонкие плёнки ZnO сохраняют гексагональную вюртцитовую структуру, но с небольшими искажениями решётки из-за различий в ионных радиусах между O^{2-} и N^{3-} . РФЭС подтвердил успешное включение азота в решётку ZnO , преимущественно в виде замещения кислорода, хотя также наблюдались следы азотсодержащих дефектов (например, межузельных атомов азота). Оптическая спектроскопия выявила сужение ширины запрещённой зоны с 3,36 эВ для чистого ZnO до значений в диапазоне 3,1–3,2 эВ в зависимости от концентрации азота. Это сужение связано с введением акцепторных уровней азота вблизи валентной зоны, что изменяет электронную структуру материала [15].

Фотолюминесценция показала появление дополнительных пиков, связанных с дефектами, вызванными азотом, что указывает на формирование новых энергетических состояний в запрещённой зоне. Теоретические расчёты подтвердили, что азот, замещающий кислород, создаёт мелкие акцепторные уровни, способствующие *p*-типу проводимости, хотя высокая концентрация азота также приводит к компенсации за счёт образования донорских дефектов. Авторы отметили, что анионное легирование азотом позволяет достичь частичной *p*-типа проводимости, что является значительным достижением, учитывая трудности с *p*-легированием ZnO . Однако полная реализация стабильного *p*-типа материала остаётся сложной задачей из-за компенсации носителей заряда нативными дефектами (например, кислородными вакансиями) [15].

Легирование азотом эффективно модифицирует зонную структуру ZnO , вызывая сужение запрещённой зоны и введение акцепторных уровней, что делает материал перспективным для оптоэлектронных приложений, таких как светодиоды и фотодетекторы. Изменение зонной структуры обусловлено замещением кислорода азотом, что приводит к формированию новых энергетических состояний и снижению энергии, необходимой для оптических

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		14

переходов [15].

Полученные результаты подчёркивают потенциал анионного легирования для создания *p*-типа ZnO, хотя ограничения, связанные с дефектами и компенсацией заряда, требуют дальнейшей оптимизации. Авторы предлагают, что контроль условий (например, температуры и концентрации азота) может улучшить эффективность легирования и стабильность *p*-типа проводимости [15].

Исследование [15] демонстрирует, что анионное легирование азотом является перспективным методом для настройки зонной структуры ZnO, особенно для приложений, требующих *p*-типа проводимости. Полученные данные подчёркивают важность сочетания экспериментальных и теоретических подходов для понимания механизмов легирования. Сужение запрещённой зоны и возможность частичного *p*-типа открывают путь для улучшения ZnO в оптоэлектронных устройствах [15].

Авторы [15] сосредоточились на азоте как основном легирующем элементе, но не сравнивали его с другими анионами (например, фосфором или серой), что могло бы дать более полное представление о преимуществах и ограничениях азотного легирования. Также исследование ограничено тонкими плёнками, и результаты могут отличаться для наночастиц или монокристаллов ZnO [10].

1.1.3 Создание дефектов – это создание контролируемых дефектов в полупроводниковых оксидах представляет собой мощную стратегию модификации их электронной структуры и функциональных свойств. Этот подход, известный как инженерия дефектов, позволяет целенаправленно изменять ширину запрещенной зоны, положение энергетических уровней и тип проводимости материалов, что открывает новые возможности в фотонике, катализе и энергетических приложениях. В оксидах металлов, таких как TiO₂, ZnO, WO₃ и Cu₂O, дефекты могут возникать в виде вакансий кислорода или катионов, межузельных атомов или примесных включений, каждый из которых по-разному влияет на электронную структуру материала [17].

Кислородные вакансии, являющиеся одним из наиболее распространенных типов дефектов, создают донорные уровни в запрещенной зоне, что приводит к появлению *n*-типа проводимости и снижению эффективной ширины запрещенной зоны. В случае катионных вакансий наблюдается противоположный эффект - образование акцепторных уровней и *p*-типа проводимости. Особый интерес представляет создание сложных дефектных структур, таких как кластеры вакансий или упорядоченные дефектные фазы, которые могут придавать материалам уникальные электронные и оптические свойства [18].

Методы создания дефектов варьируются от термической обработки в восстановительных атмосферах и ионного облучения до химического восстановления и плазменной обработки. Например, отжиг TiO_2 в вакууме или водородной среде приводит к образованию кислородных вакансий и Ti^{3+} центров, что значительно улучшает его фотокаталитическую активность в видимой области спектра. В WO_3 контролируемое создание вакансий вольфрама позволяет точно настраивать его электронные свойства для применения в электрохромных устройствах и газовых сенсорах [18,19].

Особое значение инженерия дефектов приобретает при разработке новых фотоэлектронных устройств. Введение дефектов в оксидные полупроводники позволяет создавать промежуточные энергетические уровни, которые облегчают разделение фотоиндуцированных зарядов и увеличивают квантовый выход фотопроцессов. Это особенно важно для повышения эффективности солнечных элементов и фотокаталитических систем. В то же время, избыточная концентрация дефектов может приводить к образованию центров рекомбинации, что требует тщательного контроля их количества и распределения [19].

Перспективным направлением является комбинирование инженерии дефектов с другими методами модификации материалов, такими как легирование или создание гетероструктур. Такой комплексный подход позволяет одновременно регулировать несколько параметров электронной структуры и добиваться синергетического эффекта в улучшении функциональных

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
						16
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

характеристик материалов. Дальнейшее развитие методов характеристики дефектов на атомном уровне и компьютерного моделирования их влияния на свойства материалов открывает новые возможности для проектирования оксидных полупроводников с заданными свойствами [19].

В статье [20] авторы исследовали влияние создания дефектов на свойства ZnO, применяя метод наносекундного импульсного лазерного облучения в жидкости (*pulsed laser irradiation in liquid*), для получения дефектнообогащённого «чёрного» ZnO. Для синтеза материала использовали 600 мг порошка ZnO высокой чистоты (99,9%, *Shanghai Hansi Chemical Industry*), диспергированного в 10 мл изопропанола (*ACS grade, Fermont Chemical Products*). Смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 15 минут для равномерного распределения частиц, после чего проводили облучение с использованием импульсного лазера *Nd:YAG* (модель *LQ 929, Solar Laser System*) с длиной волны 532 нм (вторая гармоника), длительностью импульса 10 нс и частотой повторения импульсов 10 Гц. Время облучения варьировали до 90 минут для создания различных уровней дефектов [20].

Для характеристики материала применяли рентгеновскую дифракцию (РД) для анализа кристаллической структуры ZnO до и после облучения, рамановскую спектроскопию для подтверждения наличия дефектов, таких как кислородные вакансии, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) для изучения химического состава и валентных состояний, особенно для оценки кислородных вакансий, фотoluminesценцию для исследования оптических свойств и дефектных состояний, оптическая спектроскопия для определения изменений ширины запрещённой зоны (E_g) и поглощения в видимом диапазоне, а также сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) для анализа морфологических изменений наночастиц [20].

Целью исследования было изучение того, как дефекты, индуцированные лазерным облучением, преимущественно кислородные вакансии, изменяют зонную структуру ZnO, обеспечивая поглощение видимого света, что важно для

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
						17
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

фотокаталитических применений, а также оценка влияния этих дефектов на фотокаталитическую активность и стабильность материала [21].

На рисунке 1.3 [22] изображена установка для абляции металлической мишени. На рисунке 1.4 [22] изображена схема процесса лазерной абляции металлической мишени. На рисунке 1.5 [22] - изображен *Nd:YAG*-лазер, используемый для эксперимента по абляции.



Рисунок 1.3 - Установка для абляции металлической мишени.

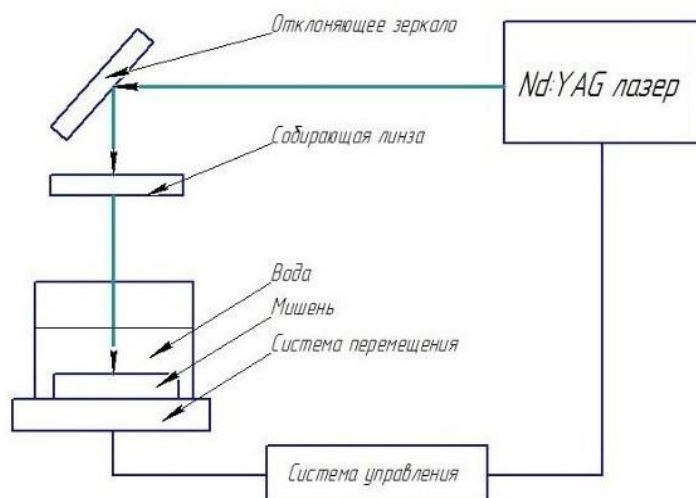


Рисунок 1.4 - Схема процесса лазерной абляции металлической мишени.



Рисунок 1.5 - *Nd:YAG*-лазер, используемый для эксперимента по абляции.

Авторы [21] получили следующие результаты: с увеличением времени лазерного облучения цвет порошка ZnO изменялся от белого к серому и затем к чёрному после 90 минут облучения, что указывает на значительное увеличение концентрации дефектов РД-анализ показал, что ZnO сохраняет гексагональную вюртцитовую структуру, но с незначительными изменениями параметров решётки, вызванными дефектами СЭМ-изображения продемонстрировали морфологическую трансформацию от нерегулярных частиц к преимущественно сферическим наносферам размером около 20–50 нм после длительного облучения РФЭС-анализ подтвердил увеличение концентрации кислородных вакансий, которые создают дополнительные энергетические уровни вблизи валентной зоны [21].

Рамановская спектроскопия выявила усиление пиков, связанных с кислородными вакансиями и межузельными дефектами, что подтверждает дефектно-обогащённую структуру оптическая спектроскопия показала сужение ширины запрещённой зоны с 3,37 эВ для чистого ZnO до примерно 2,9 эВ для

«чёрного» ZnO, а также значительное увеличение поглощения в видимом диапазоне света (400–700 нм). Фотолюминесценция выявила подавление ближнего краевого излучения (*near band-edge emission*) и усиление дефектного излучения в видимой области, что связано с кислородными вакансиями и другими дефектами. Валентная зона, исследованная с помощью РФЭС, показала снижение края валентной зоны, что способствует сужению запрещённой зоны. Фотокаталитические испытания продемонстрировали, что «чёрный» ZnO обладает стабильной и циклической активностью при разложении органических красителей под видимым светом, в отличие от чистого ZnO, который активен только в УФ-диапазоне [21].

Создание дефектов с помощью наносекундного импульсного лазерного облучения в жидкости эффективно модифицирует зонную структуру ZnO, приводя к сужению запрещённой зоны и усилению поглощения видимого света. Это происходит за счёт формирования кислородных вакансий и других дефектов, которые вводят промежуточные энергетические уровни в запрещённой зоне. Полученный «чёрный» ZnO демонстрирует значительно улучшенную фотокаталитическую активность под видимым светом, что делает его перспективным для применений в очистке воды и фотокатализе [21].

Авторы подчёркивают, что метод является простым, быстрым и не требует использования токсичных химикатов, что делает его экологически безопасным подходом к дефектной инженерии ZnO. Они также отмечают, что контроль времени облучения позволяет точно настраивать концентрацию дефектов и, соответственно, оптические и каталитические свойства материала [21].

Исследование [21] демонстрирует, что целенаправленное создание дефектов, таких как кислородные вакансии, с помощью лазерного облучения может эффективно изменять зонную структуру ZnO, расширяя его применение в фотокатализе за счёт поглощения видимого света. Это открывает новые возможности для разработки экологически чистых фотокатализаторов на основе ZnO для устранения загрязнений окружающей среды [21].

Исследование [21] ограничено одним типом жидкой среды (изопропанол),

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
						20
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

и результаты могут варьироваться в других растворителях. Кроме того, долговременная стабильность «чёрного» ZnO в реальных условиях (например, при многократных циклах фотокатализа) требует дальнейшего изучения [21].

1.1.4 Поверхностная модификация полупроводниковых оксидов представляет собой мощный инструмент управления их функциональными свойствами без изменения объемных характеристик. Этот подход основан на целенаправленном изменении химического состава, структуры и электронных состояний поверхности материала, что особенно важно для приложений в катализе, сенсорике и энергетических системах. В отличие от объемного легирования или создания дефектов, поверхностная модификация позволяет локально изменять свойства материала, сохраняя при этом его исходную кристаллическую структуру и электронные параметры в объеме [22].

Методы поверхностной модификации включают химическую функционализацию молекулами или полимерами, осаждение атомарных слоев, создание наноструктурированных покрытий и плазменную обработку. Например, модификация поверхности TiO₂ органическими тиоловыми соединениями позволяет создавать устойчивые к рекомбинации фотоиндуцированные заряды, что критически важно для повышения эффективности фотокаталитических процессов. В случае оксида цинка (ZnO) обработка поверхности плазмой может приводить к изменению типа проводимости с *n*- на *p*-тип за счет образования поверхностных акцепторных состояний [22].

Особый интерес представляет создание гибридных органическо-неорганических интерфейсов, где молекулярные слои на поверхности оксида выступают в качестве медиаторов для переноса заряда или центров адсорбции специфических молекул. Такие системы демонстрируют уникальные свойства в газовых сенсорах, где поверхностные функциональные группы обеспечивают высокую селективность к определенным анализам. В фотоэлектрохимических устройствах модификация поверхности полупроводниковых оксидов каталитическими наночастицами (например, благородными металлами или

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
						21
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

оксидами переходных металлов) значительно ускоряет реакции переноса заряда на границе раздела с электролитом [23].

Перспективным направлением является разработка динамических поверхностных модификаций, способных обратимо изменять свои свойства в ответ на внешние стимулы (свет, температуру, pH). Такие "умные" поверхности открывают новые возможности для создания адаптивных каталитических систем и сенсоров [23].

В статье [24] рассматривается поверхностная модификация наночастиц ZnO с использованием аморфного диоксида кремния (SiO_2) и её влияние на оптические свойства, включая зонную структуру, а также биокинетику и токсичность. Авторы [24] исследовали, как покрытие наночастиц ZnO аморфным SiO_2 влияет на их физико-химические свойства, включая зонную структуру, биокинетику в организме и токсичность. Для синтеза материала использовали коммерческие наночастицы ZnO размером 20–30 нм, которые покрывали слоем аморфного SiO_2 различной толщины с помощью золь-гель метода, применяя тетраэтоксисилан в присутствии гидроксида аммония (NH_4OH) для формирования трёхмерных силоксановых связей ($Si-O-Si$). Получали как тонкие, так и толстые покрытия SiO_2 для сравнения их влияния на свойства ZnO. Для характеристики материала применяли оптическую спектроскопию для анализа оптических свойств и ширины запрещённой зоны (E_g) наночастиц, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) для изучения химического состава поверхности и подтверждения наличия SiO_2 -покрытия, трансмиссионную электронную микроскопию для оценки морфологии и толщины покрытия, а также энергодисперсионную спектроскопию (ЭДС) для подтверждения элементного состава покрытых и непокрытых наночастиц [24].

Биологические тесты включали анализ токсичности на клетках человеческих дермальных фибробластов с использованием тестов на мембранное повреждение, образование реактивных форм кислорода и перекисное окисление липидов. Фармакокинетические исследования проводили путём внутривенного введения нейтронно-активированных наночастиц ^{65}ZnO

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		22

(покрытых и непокрытых SiO_2) крысам *Wistar Han* с последующим отслеживанием распределения ^{65}Zn в 18 тканях с помощью измерения радиоактивности. Целью исследования было изучение влияния поверхностного покрытия SiO_2 на зонную структуру, оптические свойства и биокинетику наночастиц ZnO , а также снижение их токсичности для потенциальных биомедицинских применений, таких как косметические препараты [24].

Авторы [24] получили следующие результаты: оптическая спектроскопия показала, что покрытие SiO_2 приводит к изменению ширины запрещённой зоны наночастиц ZnO . Для непокрытых ZnO ширина запрещённой зоны составляла $\sim 3,37$ эВ, тогда как для SiO_2 -покрытых наночастиц наблюдалось незначительное сужение E_g (до $\sim 3,2$ – $3,3$ эВ, в зависимости от толщины покрытия), что связано с изменением поверхностных состояний и взаимодействием SiO_2 с ZnO . РФЭС и ЭДС подтвердили успешное нанесение SiO_2 -покрытия, с образованием силоксановых связей и снижением доступности ионов Zn^{2+} на поверхности [24].

Просвечивающая электронная микроскопия показала, что наночастицы сохраняют сферическую форму, с толщиной SiO_2 -покрытия от нескольких нанометров (тонкое покрытие) до более плотных слоёв (толстое покрытие). Биологические тесты показали, что непокрытые ZnO наночастицы вызывали значительную цитотоксичность за счёт генерации (97% от контроля при 50 мкг/мл) и перекисного окисления липидов, тогда как толстое SiO_2 -покрытие снижало до 30% и уменьшало утечку ферментов, что указывает на снижение токсичности [24].

Фармакокинетические исследования выявили, что SiO_2 -покрытые наночастицы имели более быстрый клиренс из плазмы крови (начальный период полувыведения меньше 1 минуты, конечный — 25 минуты) по сравнению с непокрытыми ZnO (начальный — 19 минуты, конечный — 38 минут). Это связано с уменьшением растворения ионов Zn^{2+} и снижением взаимодействия с клетками благодаря SiO_2 -покрытию. Анализ белковой короны масс-спектрометрии показал, что SiO_2 -покрытие изменяет состав белков, адсорбирующихся на поверхности наночастиц, что также влияет на их

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
						23
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

биокинетику [24].

Поверхностная модификация наночастиц ZnO аморфным SiO₂ эффективно изменяет их зонную структуру, вызывая незначительное сужение запрещённой зоны за счёт модификации поверхностных состояний и снижения влияния дефектов, таких как кислородные вакансии SiO₂-покрытие также снижает токсичность ZnO, ограничивая образование свободных радикалов, высвобождение ионов Zn²⁺ и прямой контакт с клетками. Более быстрое выведение SiO₂-покрытых наночастиц из организма делает их перспективными для биомедицинских применений, таких как косметика, где требуется низкая токсичность и контролируемая биокинетика. Авторы подчёркивают, что толщина покрытия играет ключевую роль: более толстые слои SiO₂ обеспечивают лучшие защитные свойства и меньшую токсичность [24].

Исследование [24] демонстрирует, что поверхностная модификация SiO₂ позволяет не только изменять зонную структуру ZnO, но и улучшать его биосовместимость, что важно для биомедицинских применений. Сужение запрещённой зоны может расширить поглощение света в видимом диапазоне, что потенциально полезно для фотокатализа или сенсоров. Метод золь-гель для нанесения SiO₂ является простым и масштабируемым, что делает его привлекательным для промышленного использования [24].

Авторы [24] сосредоточились на биомедицинских аспектах, но уделяли меньше внимания подробному анализу механизмов изменения зонной структуры, например, роли поверхностных ловушек или квантовых эффектов. Исследование ограничено одним типом покрытия (SiO₂), и сравнение с другими материалами (например, Al₂O₃ или органическими покрытиями) могло бы дать более полное представление. Также не рассмотрена долгосрочная стабильность SiO₂-покрытия в биологических средах, что важно для практических приложений [24].

1.1.5 Формирование композитных структур на основе полупроводниковых оксидов революционно расширяет возможности управления их функциональными свойствами через создание принципиально новых гетерофазных систем. Этот подход преодолевает фундаментальные ограничения индивидуальных оксидов за счет синергетических эффектов, возникающих при комбинации различных материалов в единой системе. Современные стратегии включают создание гетероструктур с другими полупроводниками, где формирующиеся на границах раздела внутренние электрические поля радикально улучшают разделение и транспорт зарядов, что особенно важно для фотоэлектрохимических применений [25,26].

Интеграция с углеродными наноматериалами, такими как графен или углеродные нанотрубки, решает ключевую проблему низкой проводимости оксидных систем, одновременно увеличивая активную поверхность и стабильность материалов. Особый интерес представляют плазмонные композиты с металлическими наночастицами, где эффекты локализованного поверхностного плазмонного резонанса позволяют существенно усиливать светопоглощение в видимой области спектра. В пористых гибридных системах, сочетающих оксиды с металлоорганическими каркасами или мезопористыми матрицами, достигается беспрецедентный контроль над молекулярным транспортом и селективностью каталитических превращений [26].

Наиболее перспективными оказываются иерархические структуры, где многоуровневая организация от нанометрового до микрометрового масштаба обеспечивает одновременную оптимизацию электронных, транспортных и механических характеристик. Ключевым вызовом остается точный контроль интерфейсов между компонентами, определяющих эффективность межфазного переноса зарядов и каталитическую активность [26,27].

В статье [28] авторы сосредоточились на создании бинарных и тернарных композитных структур на основе ZnO с оксидами олова (SnO_2) и ванадия (V_2O_5) и их влиянии на зонную структуру и сенсорные свойства, уделяя особое внимание улучшению чувствительности к этанолу за счёт изменения

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
						25
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

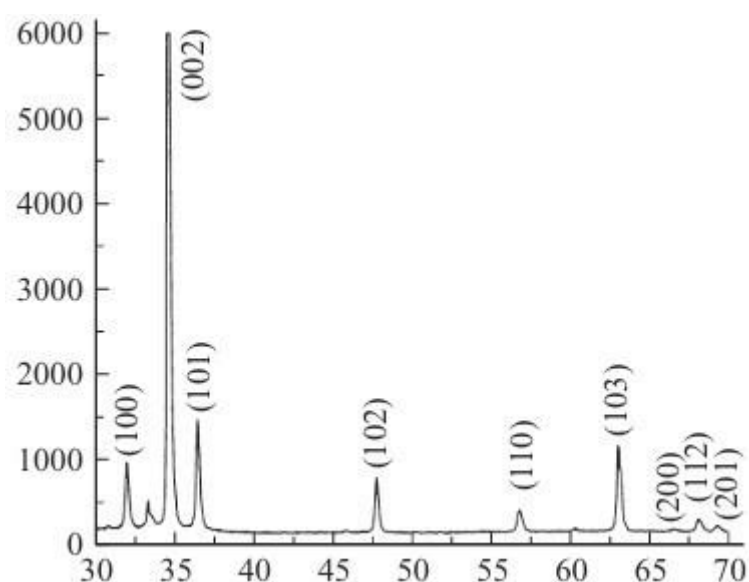
электронных и оптических свойств. Для синтеза материалов подготовили индивидуальные оксиды ZnO , SnO_2 и V_2O_5 , а также их бинарные композиты ZnO-SnO_2 , $\text{ZnO-V}_2\text{O}_5$, $\text{SnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ и тернарный композит $\text{ZnO-SnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ с использованием гидротермального метода. В качестве химических прекурсоров применяли хлорид цинка (ZnCl_2), хлорид олова двухводный ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), хлорид ванадия (VCl_3), глиоксаловую кислоту и раствор аммиака (NH_4OH) в двойной дистиллированной воде в качестве растворителя [28].

Гидротермальный синтез проводили при контролируемых условиях температуры и давления для получения наноструктур с заданной морфологией. Для характеристики материалов использовали рентгеновскую дифракцию с дифрактометром *PANalytical X'Pert PRO* ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) для анализа кристаллической структуры и фазового состава, рамановскую спектроскопию для изучения вибрационных мод, подтверждения наличия дефектов и напряжений в композитах, оптическую спектроскопию для определения оптических свойств, включая ширину запрещённой зоны (E_g) и спектральные сдвиги, а также сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) для анализа морфологии и размера частиц. Кроме того, проводили тестирование сенсорных свойств, измеряя чувствительность к этанолу [28].

Авторы [28] получили следующие результаты: рентгеновская дифракция подтвердила, что ZnO в композитах сохраняет гексагональную вюртцитовую структуру (*ICDD File: 36-1451*), а SnO_2 и V_2O_5 вносят дополнительные фазы (тетрагональная для SnO_2 и орторомбическая для V_2O_5), что указывает на успешное формирование композитных структур. Растровая электронная микроскопия показала, что тернарный композит обладает иерархическими наноструктурами с высокой удельной поверхностью ($1673 \text{ м}^2/\text{г}$), обеспечивающей активные центры для адсорбции этанола [28].

Рамановская спектроскопия выявила сдвиг пиков в область меньших волновых чисел для бинарных и тернарных систем по сравнению с чистыми оксидами, что связано с тензильным напряжением в нанокompозитах. Оптическая спектроскопия показала сужение ширины запрещённой зоны для композитов.

Это сужение объясняется синергетическим эффектом, связанным с выравниванием уровня Ферми и изгибом зон в гетероструктурах, что улучшает разделение носителей заряда. Тестирование сенсорных свойств продемонстрировало, что тернарный композит обладает значительно более высокой чувствительностью к этанолу (0–300 *ppm*) при комнатной температуре по сравнению с индивидуальными оксидами и бинарными композитами, что связано с увеличением удельной поверхности и изменением зонной структуры, способствующим эффективной адсорбции молекул этанола. На рисунке 1.6 [29] представлены результаты рентгеновской дифрактометрии нанопроводов ZnO, полученных на керамической подложке методом химического осаждения и погруженных 6 раз в раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [28].



Ось X – количество погружений; ось Y – угол рассеяния

Рисунок 1.6 - Рентгеновская дифрактограмма нанопроводов ZnO, выращенных на керамической подложке методом химического осаждения и погруженных 6 раз в раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Из рисунка 1.6 видно, что для слоев нанопроводов, полученных при 4 - 6 погружений в раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, значение разности потенциалов между нанопроводами чистого и модифицированного CuO оксида цинка возрастает с увеличением числа погружений. Причина данного явления состоит в том, что при

увеличении числа погружений большее количество ZnO растворяется и перекристаллизуется в форме островковых структур, похожих на цветы. Условия кристаллизации таких структур далеки от равновесных, поэтому они содержат больше дефектов, включая вакансии кислорода и межузельные атомы Zn. Это приводит к увеличению по модулю термоэлектрического коэффициента α_2 (отрицательная величина) модифицированного слоя CuO нанопроводов ZnO исследуемой структуры, что способствует увеличению общей разности потенциалов (положительная величина), как описано в работе, где предложена качественная модель, позволяющая описать характер изменения разности потенциалов под действием паров этанола в подобных сенсорных структурах [28].

В случае структуры, полученной с помощью 4 погружений, значение разности потенциалов в воздухе изменяется нелинейно, в то время как в случае 6 погружений разность потенциалов изменяется линейно при увеличении температуры. В целом разность потенциалов такой структуры должна изменяться линейно с увеличением температуры, как отмечено в работе [28].

Причиной этого является то, что ZnO — полупроводник *n*-типа и его сопротивление уменьшается с увеличением температуры из-за генерации дополнительных электронно-дырочных пар. Из-за генерации электронно-дырочных пар термоэлектрический коэффициент α_2 модифицированного слоя исследуемой структуры, который является отрицательной величиной, становится большим по модулю, что приводит к увеличению общей разности потенциалов как положительной величины. Этот эффект не должен зависеть от числа погружений структуры в раствор Cu(NO₃)₂, и измеряемая температурная зависимость разности потенциалов должна быть линейной [28].

Причиной нелинейного характера изменения температурной зависимости разности потенциалов в случае 4 погружений является то, что кристаллическая структура слоя нанопроводов ZnO будет содержать меньше точечных дефектов из-за меньшего количества перекристаллизованного ZnO. Когда дефектов меньше, концентрация электронов, являющихся основными носителями заряда в

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
						28
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

ZnO, будет также не слишком велика. В этом случае толщина области обедненного заряда будет больше по сравнению со структурой, полученной с помощью 6 погружений что будет вызывать более сильную модуляцию термоэлектрического коэффициента α_2 модифицированного слоя за счет ионсорбции кислорода, увеличивая, таким образом, сопротивление ZnO. Из-за процесса ионсорбции кислорода термоэлектрический коэффициент α_2 модифицированного слоя становится меньшей по модулю отрицательной величиной, что вызывает уменьшение разности потенциалов, как величины положительной, и приводит к нелинейному увеличению разности потенциалов образца, полученного с помощью 4 погружений, при увеличении температуры [28].

В обоих случаях, однако, разность потенциалов увеличивается при воздействии паров этанола, так как захваченные при ионсорбции на поверхности кислорода электроны возвращаются в зону проводимости ZnO при взаимодействии ионсорбируемого кислорода с молекулами этанола и поэтому увеличивают концентрацию электронов в верхнем слое, при этом термоэлектрический коэффициент α_2 модифицированного слоя исследуемой структуры становится более отрицательной величиной, приводя к увеличению разности потенциалов как величины положительной [28].

Из температурной зависимости измеряемой разности потенциалов между слоями видно, что отклик наноструктур ZnO–ZnO:CuO, полученных с помощью 4 погружений, при воздействии паров этанола значительно больше, чем в случае 6 погружений в раствор Cu(NO₃)₂. Это может быть связано с содержанием CuO в образцах CuO является полупроводником *p*-типа, поэтому будет адсорбировать молекулы, имеющие неспаренные электроны, такие как этанол и молекулярный кислород, взаимодействуя с их неподеленными электронными парами. После адсорбции таких молекул на поверхность ZnO, где неизбежно существует ионсорбированный кислород, происходит реакция, приводящая к увеличению чувствительности структуры, полученной с помощью 4 погружений в раствор. С увеличением числа погружений одновременно с увеличением локализации

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		29

активных молекул на поверхности ZnO увеличивается и количество растворенного и перекристаллизованного ZnO, что приводит к уменьшению чувствительности структуры, поскольку увеличение числа электронов в ZnO, обусловленное увеличением доли ZnO, содержащего большое число точечных дефектов, приводит к уменьшению длины Дебая, а отсюда и меньшей модуляции измеряемой разности потенциалов [28].

Формирование бинарных и тернарных композитных структур на основе ZnO с SnO₂ и V₂O₅ позволяет эффективно модифицировать зонную структуру, приводя к сужению запрещённой зоны и улучшению оптических и электронных свойств. Сужение E_g в композитах обусловлено изгибом зон из-за выравнивания уровня Ферми в гетероструктурах, а также синергетическим эффектом, связанным с взаимодействием различных оксидов [28].

Высокая удельная поверхность тернарного композита и его оптимизированная зонная структура обеспечивают превосходные сенсорные характеристики для обнаружения этанола, что делает такие композиты перспективными для применения в газовых сенсорах. Гидротермальный метод оказался эффективным для создания иерархических наноструктур с контролируемыми свойствами [28].

Исследование [28] демонстрирует, что формирование композитных структур с использованием ZnO, SnO₂ и V₂O₅ позволяет точно настраивать зонную структуру для улучшения функциональных свойств, таких как чувствительность к газам. Сужение запрещённой зоны и увеличение поглощения в видимом диапазоне делают эти композиты перспективными для фотокатализа, сенсоров и оптоэлектроники. Гидротермальный метод синтеза является масштабируемым и позволяет создавать сложные наноструктуры с высокой удельной поверхностью [28].

Авторы [28] сосредоточились на сенсорных свойствах, но не провели глубокого анализа фотокаталитической активности, хотя сужение запрещённой зоны предполагает её потенциальное улучшение [28].

1.1.6 Контроль размера и морфологии частиц полупроводниковых

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
						30
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

оксидов представляет собой мощный инструмент управления их фундаментальными свойствами и функциональными характеристиками без изменения химического состава. Этот подход основан на том, что при переходе от объемного материала к наноразмерным структурам начинают доминировать поверхностные эффекты и квантово-размерные явления, кардинально меняющие электронную структуру и реакционную способность. В оксидных системах, таких как TiO_2 , ZnO , CeO_2 или Fe_2O_3 , вариации размера частиц в диапазоне 1-100 нм приводят к значительным изменениям ширины запрещенной зоны за счет квантового ограничения, что напрямую влияет на их оптические и фотоактивные свойства. Еще более тонкая настройка достигается через управление морфологией, где создание специфических архитектур - от сферических наночастиц до стержней, пластин, полых структур или иерархических сборок - позволяет контролировать доступ активных центров, пути переноса заряда и механизмы поверхностных реакций [30].

Современные методы синтеза, включая золь-гель процессы, гидротермальный синтез, электрохимическое осаждение и методы газофазного роста, обеспечивают прецизионный контроль над морфологическими параметрами через регулирование кинетики и термодинамики процессов нуклеации и роста. Например, введение специфических поверхностно-активных веществ или молекул-шаблонов позволяет направленно формировать ансамбли наностержней ZnO с заданным соотношением сторон, что критически важно для их применения в пьезоэлектрических устройствах и газовых сенсорах. Создание мезопористых структур TiO_2 с высокоупорядоченной системой нанопор значительно увеличивает доступную поверхность и улучшает транспорт реагентов, что существенно повышает эффективность фотокаталитических и электрохимических процессов [30].

Особый интерес представляют сложные иерархические структуры, сочетающие преимущества наноразмерных строительных блоков с микрометровым упорядочением, которые демонстрируют уникальные механические и транспортные свойства. В таких системах контроль морфологии

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		31

на нескольких масштабных уровнях позволяет одновременно оптимизировать, казалось бы, противоречивые характеристики - например, высокую удельную поверхность и механическую стабильность, быстрый транспорт зарядов и эффективное поглощение света. Перспективы направления связаны с развитием методов мониторинга процессов роста наноструктур и применением машинного обучения для предсказания оптимальных морфологий под конкретные приложения, что открывает путь к созданию следующего поколения функциональных материалов с программируемыми свойствами для энергетики, экологии и медицинских технологий [30].

В статье [31] авторы исследовали процесс химического травления тонких плёнок ZnO, сосредоточившись на оптимизации скорости и селективности травления, а также на изучении влияния травления на физико-химические свойства, включая зонную структуру. Для синтеза материала тонкие плёнки ZnO с с-ориентированной нанокристаллической структурой, обладающей гексагональной вюртцитовой структурой, характерной для ZnO, осаждали на подложки, при этом метод осаждения не уточняется, но подразумевается использование стандартных техник, таких как магнетронное напыление или золь-гель метод [31].

Химическое травление проводили методом влажного травления с использованием водных растворов хлорида аммония (NH_4Cl) различной концентрации (0–10 мас%) при температурах от комнатной до 60 °C. Изучали влияние таких факторов, как концентрация NH_4Cl , температура и перемешивание (агитация), на скорость травления и селективность относительно фоторезиста *S1818*. Для определения значимых факторов и их взаимодействий применяли статистический подход (дизайн экспериментов), используя линейную модель для предсказания скорости травления [31].

Для характеристики плёнок использовали рентгеновскую дифракцию (РД) для анализа кристаллической структуры до и после травления с целью оценки изменений в структуре и дефектах, оптическую спектроскопию для оценки изменений оптической ширины запрещённой зоны (E_g) и энергии Урбаха,

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
						32
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

связанной с дефектами и беспорядком в структуре, профилометрию для измерения глубины травления и скорости процесса, а также сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) для анализа морфологических изменений поверхности после травления [31].

На диаграмме зоны энергии-положения, представленной на рисунке 1.7 [32], показано, что плотность состояний в валентной зоне и зоне проводимости увеличивается по мере удаления от запрещённой зоны, что указывает на увеличение поглощения полупроводника с возрастанием энергии. Целью исследования было оптимизировать процесс химического травления ZnO для применения в микро- и наноустройствах, таких как тонкоплёночные транзисторы, сенсоры и пьезоэлектрические резонаторы, путём определения ключевых параметров травления, а также изучить влияние травления на дефекты и зонную структуру для улучшения оптических и электрических свойств ZnO.

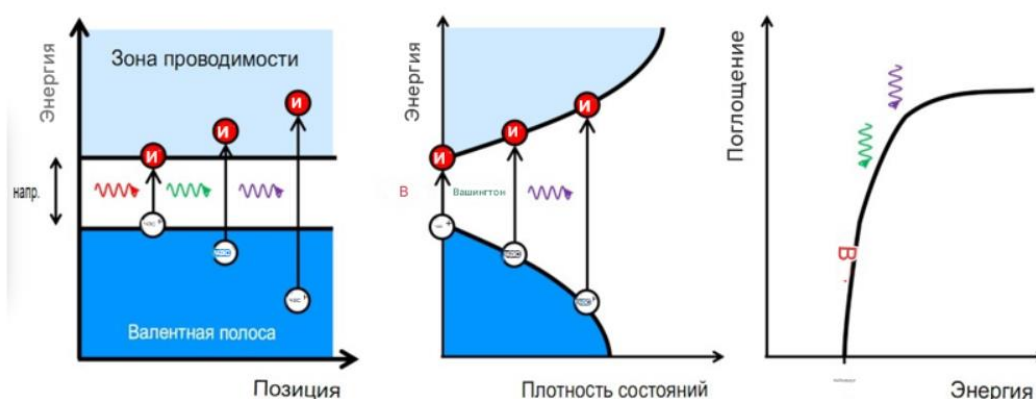


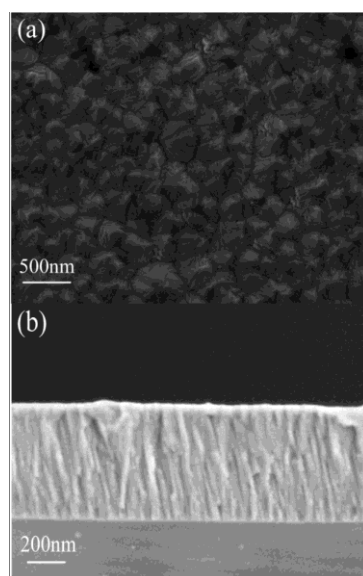
Рисунок 1.7 - Диаграмма зоны энергии-положения.

Авторы [31] получили следующие результаты: статистический анализ показал, что концентрация NH_4Cl и температура являются основными факторами, влияющими на скорость травления, причём взаимодействие между этими факторами также существенно. Линейная модель травления была разработана с высокой точностью ($R^2 = 9068\%$), описывая скорость травления (R) как функцию температуры (T) и концентрации NH_4Cl [31].

Средняя селективность травления ZnO относительно фоторезиста *S1818* составила 73:1, и она не зависела от экспериментальных факторов РД-анализ

подтвердил, что плёнки ZnO сохраняют гексагональную вюртцитовую структуру после травления, но наблюдалось увеличение дефектов, таких как кислородные вакансии и межузельные атомы цинка, из-за удаления поверхностных слоёв СЭМ показала, что травление приводит к текстурированию поверхности, увеличивая шероховатость, что полезно для светорассеяния в солнечных элементах оптическая спектроскопия выявила, что химическое травление незначительно увеличивает ширину запрещённой зоны с $\sim 3,37$ эВ для нетравленных плёнок до $\sim 3,4$ – $3,45$ эВ для травленных, что связано с уменьшением дефектных состояний на поверхности и снижением энергии Урбаха, указывающей на меньший беспорядок в структуре Энергия Урбаха, связанная с хвостами в зонной структуре, уменьшалась с увеличением степени травления, что свидетельствует о более высокой химической чистоте и меньшем количестве дефектов в травленных плёнках [31].

Авторы отметили, что травление удаляет поверхностные дефекты, такие как адсорбированные примеси, что улучшает прозрачность плёнок в видимом диапазоне и их пригодность для оптических применений. На рисунке 1.8 [32] показаны изображения поверхности и поперечного сечения плёнок $Mg_xZn_{1-x}O_3$, нанесённых на кремниевую пластину [31].



(a) изображение поверхности, (b) изображение поперечного сечения.

Рисунок 1.8 — Микрофотографии СЭМ полученные для пленок $Mg_xZn_{1-x}O_3$.

Химическое травление раствором NH_4Cl позволяет эффективно

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
						34
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

модифицировать зонную структуру тонких плёнок ZnO, незначительно увеличивая ширину запрещённой зоны за счёт удаления поверхностных дефектов и снижения энергии Урбаха. Оптимизированный процесс травления, основанный на статистической модели, обеспечивает контролируемую скорость и высокую селективность, что делает его подходящим для микро- и нанофабрикации устройств, таких как оптические сенсоры, тонкоплёночные транзисторы и пьезоэлектрические резонаторы. Текстурирование поверхности, вызванное травлением, улучшает светорассеяние, что перспективно для применения в тонкоплёночных солнечных элементах. Авторы подчёркивают, что разработанная модель травления может быть адаптирована для других материалов, расширяя возможности статистически оптимизированных процессов микрообработки [31].

Исследование [31] демонстрирует, что химическое травление раствором NH_4Cl не только изменяет морфологию поверхности ZnO, но и влияет на его зонную структуру, улучшая оптические свойства за счёт уменьшения дефектных состояний. Это делает метод перспективным для применения в оптоэлектронике и фотонике, где требуется точная настройка свойств материала. Статистический подход к оптимизации травления повышает воспроизводимость и контроль процесса, что важно для промышленного производства [31].

Авторы [31] сосредоточились на травлении с использованием NH_4Cl , но не сравнили его с другими травителями, такими как HCl или HF , которые могут давать разные эффекты на зонную структуру [31].

1.2 Методы исследования зонной структуры материалов на основе оксида цинка.

1.2.1 Оптическая спектроскопия - это аналитический метод, основанный на измерении поглощения образцом электромагнитного излучения в ультрафиолетовом (190–400 нм) и видимом (400–800 нм) диапазонах. Когда фотон света с энергией, равной или превышающей разницу энергий между электронными уровнями молекулы или зонами в твердом теле, взаимодействует с образцом, он поглощается, вызывая переходы электронов. Интенсивность поглощения на конкретной длине волны регистрируется спектрометром, выдающим спектр поглощения (зависимость оптической плотности A или коэффициента поглощения α от длины волны λ или энергии фотона $h\nu$) [33].

Основная цель метода - изучение электронной структуры материалов. Для полупроводников, таких как оксид цинка (ZnO), ключевое применение — определение ширины запрещенной зоны (E_g) по краю фундаментального поглощения с помощью анализа Тауца. Метод также используется для:

- контроля концентрации растворов (закон Бера-Ламберта);
- исследования кинетики химических реакций;
- определения оптических констант (показатель поглощения k , коэффициент экстинкции);
- анализа состава смесей и выявления примесей;
- изучения плазмонных резонансов в наноматериалах.

Плюсы метода:

- простота и скорость: подготовка образцов (растворы, пленки, порошки) и проведение измерений относительно быстрые;
- недорогое оборудование: спектрометры доступны в большинстве лабораторий;

- неразрушающий анализ: образец обычно не повреждается;
- количественный анализ: позволяет определять концентрации веществ по калибровочным кривым;
- универсальность: применим к газам, жидкостям, твердым телам (пленки, порошки с использованием диффузного отражения или интегрирующих сфер);
- чувствительность к электронным переходам: прямо отражает зонную структуру полупроводников и молекулярные орбитали.

Минусы метода:

- низкая специфичность: Широкие полосы поглощения часто перекрываются, затрудняя идентификацию отдельных компонентов в смесях без дополнительных методов;
- требует правильной интерпретации (особенно для E_g): Выбор неверного значения n в анализе Тауца (прямой/непрямой переход, разрешенный/запрещенный) дает ошибочный E_g . На результат влияют дефекты, примеси, рассеяние света (для наночастиц);
- ограниченная информация о дефектах: хотя сдвиг края поглощения указывает на E_g , детали глубоких дефектных уровней в запрещенной зоне лучше изучать методами вроде ФЛ (фотолюминесценции);
- влияние рассеяния света: для наночастиц или мутных растворов рассеяние искажает спектр поглощения, требуя специальных подходов (например, интегрирующие сферы, преобразование Кубелки-Мунка для порошков);
- поверхностная чувствительность (для твердых тел): для толстых пленок или кристаллов метод дает информацию об объеме, но не о поверхности;
- требования к образцам: Растворы должны быть прозрачными, кюветы — чистыми и оптически согласованными; порошки требуют специальной подготовки [33].

1.2.2 Фотолюминесценция спектроскопия - это метод исследования материалов, основанный на измерении света, излучаемого образцом (люминесценции) после его возбуждения внешним источником энергии (обычно УФ-лазером или лампой). Когда фотоны возбуждения с энергией больше ширины запрещенной зоны полупроводника (например, ZnO) поглощаются, электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости. При возвращении в основное состояние часть энергии рекомбинации электрон-дырочных пар выделяется в виде фотонов люминесценции, спектр которой регистрируется детектором [34].

Основная цель метода в материаловедении — исследование электронной структуры, особенно дефектных состояний в запрещенной зоне и экситонных эффектов. Для ZnO это критически важно, так как его свойства сильно зависят от дефектов (вакансии, примеси). Конкретные задачи:

- определение ширины запрещенной зоны (E_g) по краевой люминесценции;
- выявление глубоких дефектов: Анализ пиков в видимой области спектра;
- оценка качества кристаллов: Интенсивность относительно дефектной люминесценции — индикатор чистоты материала;
- изучение квантовых эффектов: Сдвиг пиков люминесценции в наноструктурах из-за квантового ограничения;
- температурная зависимость: Исследование термической стабильности дефектов и экситонов.

Плюсы метода:

- высокая чувствительность к дефектам: может детектировать даже низкие концентрации дефектов;
- неразрушающий и бесконтактный: Образец не повреждается, подходит для тонких пленок, наноструктур, порошков;
- пространственное разрешение: Совмещение с микроскопом (μ -) позволяет сканировать образец с разрешением ~ 1 мкм, выявляя неоднородности;
- информация о типах рекомбинации: различает экситонную, донорно-

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		38

акцепторную, дефектную рекомбинацию;

- низкая стоимость измерений;
- кинетические исследования: Регистрация времени жизни носителей дает данные о динамике рекомбинации.

Минусы метода:

- качественный, а не строго количественный: Интенсивность пика зависит не только от концентрации дефектов, но и от эффективности рекомбинации, условий измерения (температура, мощность возбуждения). Точное определение концентрации дефектов сложно;
- сложность интерпретации спектров: Один пик люминесценции может соответствовать разным типам дефектов. Требуется подтверждения другими методами;
- не дает прямых данных о положении краев зон: не измеряет E_g напрямую, а только энергии переходов. Положение уровня Ферми не определяется;
- влияние поверхности: сильно зависит от состояния поверхности, адсорбатов, пассивации;
- требует эталонов: для точной интерпретации дефектных пиков нужны хорошо охарактеризованные образцы;
- оборудование ограничено диапазоном: Детекторы для УФ (меньше 350 нм) дороги, ИК-люминесценция (больше 800 нм) требует спец. детекторов [34].

1.2.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия - это метод анализа поверхности материалов, основанный на фотоэффекте [34,35].

Образец облучается рентгеновскими лучами, выбивающими электроны из внутренних оболочек атомов. Измеряя кинетическую энергию этих вылетающих фотоэлектронов, определяют их энергию связи, которая уникальна для каждого элемента и его химического состояния [34,35].

Метод позволяет:

- определять элементный состав поверхности (первые 5-10 нм);
- устанавливать химическое состояние элементов (окисление, тип связи, например, оксид, нитрид, карбид);

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
						39
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

- количественно оценивать концентрацию элементов/состояний;
- изучать тонкие пленки, покрытия, адсорбцию, коррозию, загрязнения.

Плюсы:

- качественный и количественный анализ: точно определяет элементы (кроме H, He) и их концентрацию;
- химическая чувствительность: позволяет "видеть" степень окисления и тип химических связей (например, отличить Si от SiO₂);
- поверхностная чувствительность: анализирует только самые верхние атомные слои (5-10 нм);
- неразрушающий (для большинства образцов): не повреждает образец при осторожном анализе;
- применимость: работает с твердыми телами (металлы, полупроводники, полимеры, керамика).

Минусы:

- дорогое оборудование: требуется высокий вакуум и сложная аппаратура;
- требует вакуума: не подходит для анализа жидкостей или летучих образцов без заморозки;
- поверхностный метод: не дает информации об объеме материала;
- низкая чувствительность к легким элементам: Точность анализа Li, Be, B может быть снижена;
- низкое пространственное разрешение: Типичный размер анализируемого пятна - десятки микрон (хотя есть микрофокусные приборы);
- может повреждать чувствительные материалы: Рентгеновское излучение и/или электронная пушка (для компенсации заряда) могут повредить полимеры, органику;
- длительное время анализа: Для получения качественных спектров с хорошей статистикой может потребоваться много минут или часов [34,35].

Процесс определения положения валентной зоны:

Возбуждение электронов: ультрафиолетовые фотоны (с энергией $h\nu$, например, 21.2 эВ) взаимодействуют с валентными электронами материала.

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
						41
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Энергия фотона поглощается электроном, который покидает поверхность с кинетической энергией. Связь между энергиями описывается уравнением 1.1:

$$Eb = h\nu - Ek \quad (1.1)$$

где Eb — энергия связи электрона (относительно уровня Ферми); $h\nu$ – энергия фотона; Ek – кинетическая энергия

Измерение спектра: энергия выбитых электронов анализируется с помощью высокоточного электронного анализатора. Спектр ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии показывает распределение электронов по энергии связи, что отражает плотность состояний валентной зоны.

Определение верхней границы валентной зоны: верхняя граница валентной зоны определяется как точка, где спектр начинает резко возрастать, что соответствует максимальной энергии занятых валентных состояний ниже уровня Ферми. Для точного определения проводят линейную экстраполяцию начального участка спектра (возле низких энергий связи) до пересечения с базовой линией (нулевой интенсивностью). Это пересечение указывает на верхнюю границу валентной зоны, относительно уровня Ферми. Если известна рабочая функция материала, которая также измеряется с помощью ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии как энергия, необходимая для удаления электрона от уровня Ферми до вакуумного уровня, то можно определить ионизационный потенциал (φ) с помощью уравнения (1.2), который равен сумме работы выхода и энергии верхней границы валентной зоны: [35].

$$\varphi = A_{\text{вых}} + Ev \quad (1.2)$$

2, Исследование зонной структуры пленок оксида цинка

2.1 Синтез пленок оксида цинка, модифицированных медью и алюминием

В данной работе изучены материалы на основе оксида цинка, где в качестве модификации используется добавление меди и алюминия в содержании 6 ат%. Для изготовления наноструктурированных пленок на основе оксида цинка, легированного медью и алюминием в рамках цинк уксуснокислый, 2-водный $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, монометиловый эфир этиленгликоля, глицинол, нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Для синтеза золь на первом этапе смешивались цинк уксуснокислый и органические растворители, затем добавляли медь и алюминий в концентрации 6 ат.%.

Все полученные растворы перемешивались с помощью магнитной мешалки при температуре 25°C. Полученные пленкообразующие золи созревали при комнатной температуре в течение 24 часов. Нанесение на подложки проводилось методом центрифугирования с последующим отжигом 550°C.

Дополнительно как способ модификации поверхности была рассмотрена методика, в которой использовали раствор красителя метилового оранжевого в дистиллированной воде, облучали ультрафиолетовым излучением коротковолновым *UVC*. Эти образцы в дальнейшем будут отмечены на графиках апострофом, например (1').

2.2 Расчет оптической ширины запрещенной зоны пленок оксида цинка, модифицированных медью и алюминием.

На первом этапе происходит измерение спектров пропускания/поглощения материала с помощью спектрофотометра. Измерение поглощения или пропускания света происходит в ультрафиолетовом (УФ) и видимом диапазонах (190–800 нм). Для определения оптической ширины запрещённой зоны проводят построение по формуле Тауца:

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ		
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	Исследование зонной структуры пленок оксида цинка		
Разраб.		Недвиг М.С.					
Провер.		Якушова Н.Д.					
Н. Контр.		Рыжова Т.Н.		11.06.15			
Утверд.							
					Лит.	Лист	Листов
						42	68
					Гр.21ПД1		

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g), \quad (2.1)$$

где α – коэффициент поглощения, $h\nu$ – энергия фотона, n – зависит от типа перехода (прямой/непрямой).

Поэтапно этот метод можно представить следующим образом:

- из данных оптической спектроскопии получают спектр поглощения $\alpha(\lambda)$ или оптическую плотность;
- пересчитывают длину волны в энергию;
- вычисляют $(\alpha h\nu)^{1/n}$ (чаще всего $n=1/2$ или 2 (для прямых и непрямых разрешенных переходов));
- строят график зависимости $(\alpha h\nu)^{1/n}$ от $h\nu$;
- экстраполируют линейный участок до пересечения с осью $h\nu$ – точка пересечения даёт E_g .

Измерение спектров пропускания проводилось с помощью спектрофотометра СФ-56. Расчет оптической ширины запрещенной зоны был проведен с использованием построения Тауца, описанного ранее. На рисунке 2.1 приведены построения для всей серии изучаемых материалов на основе оксида цинка.

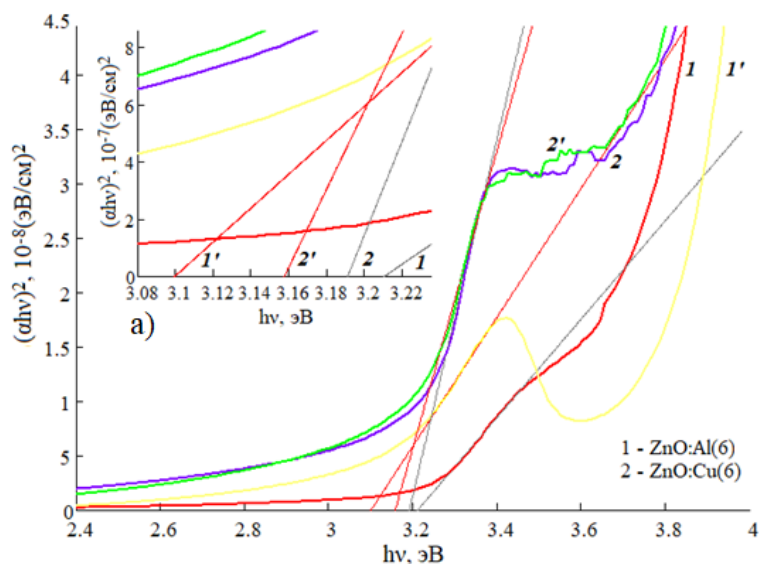


Рисунок 2.1 – Определение оптической ширины запрещенной зоны модифицированного оксида цинка по методу Тауца

а) построение Тауца в увеличенном масштабе

Из полученных данных можно определить оптическую ширину запрещенной зоны. Для ZnO:Al (6) она составляет 3,21 эВ, после адсорбции метилового оранжевого+УФ сокращается до 3,1 эВ. Для ZnO:Cu (6) составляет 3,19 эВ, после адсорбции красителя под действием УФ – 3,158 эВ. Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что одновременное внедрение допантов и воздействие *UVC*+краситель является эффективным инструментом по управлению шириной запрещенной зоны материала и в рассматриваемых образцах приводит к сокращению ширины запрещенной зоны относительно немодифицированного оксида цинка.

2.3 Определение положения потолка валентной зоны

Определение положения потолка валентной зоны исследуемых материалов проводилось методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии.

На рисунке 2.2 приведены результаты расчета для нелегированного оксида цинка.

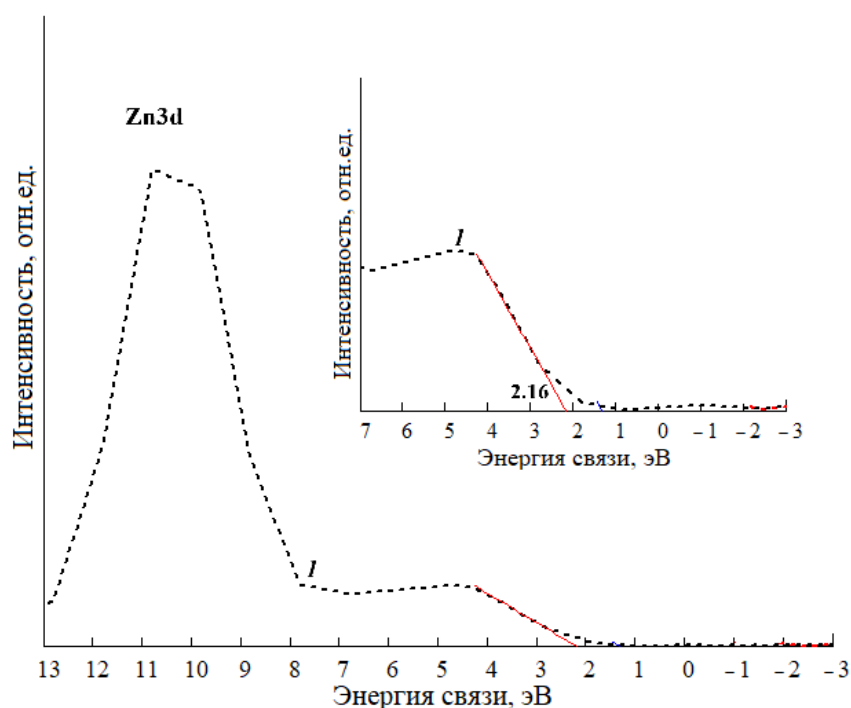


Рисунок 2.2 – Определение положения потолка валентной зоны для ZnO

Также расчеты были проведены для всей остальной серии образцов. Результаты приведены на рисунке 2.3.

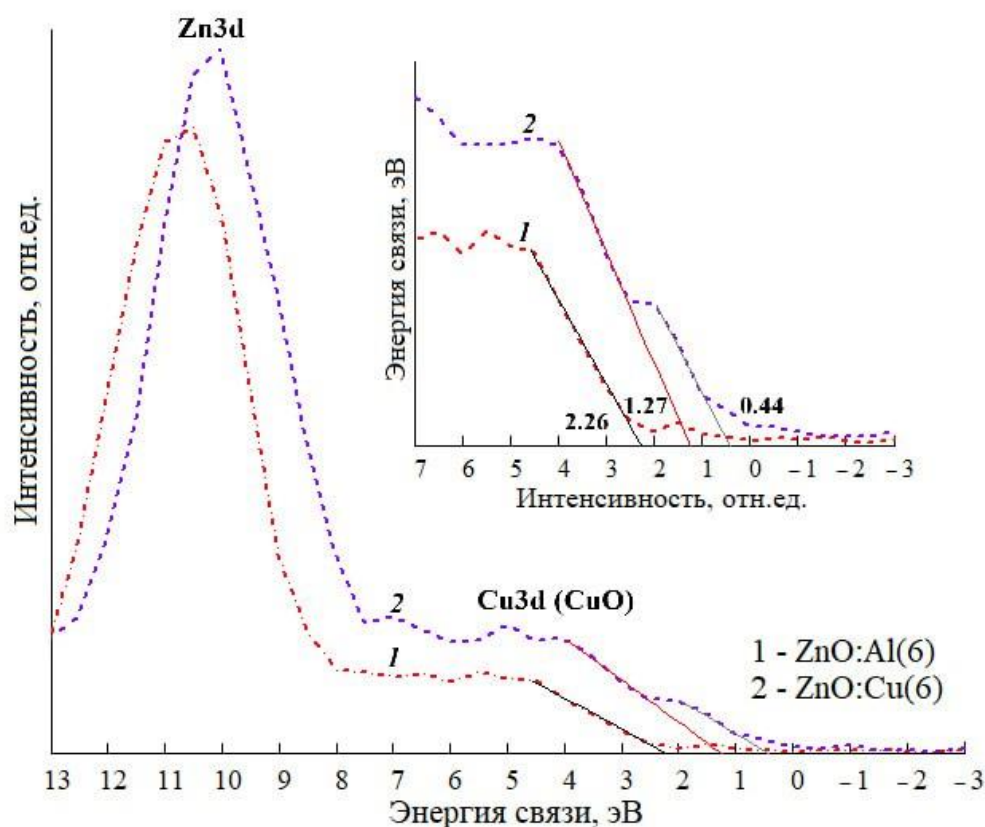


Рисунок 2.3 – Определение положения потолка валентной зоны для ZnO:Al и ZnO:Cu

Вставка на графике показывает результат расчета с указанием полученных значений. Для ZnO:Al составляет 2,26 эВ, для ZnO:Cu видим возможность определения двух уровней энергии на 1,27 эВ и 0,44 эВ.

С учетом полученных результатов мы можем изобразить зонную энергетическую диаграмму для всей серии рассматриваемых материалов с указанием положения всех основных уровней. На рисунке 2.4 приведена полученная зонная диаграмма.

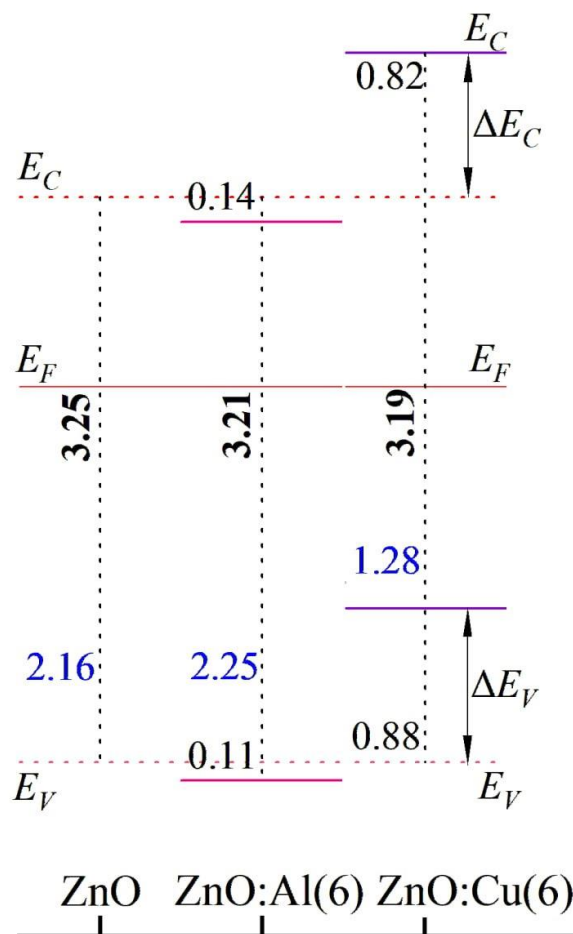


Рисунок 2.4 – Зонные диаграммы материалов состава ZnO, ZnO:Al, ZnO:Cu

Таким образом на рисунке приведено положение потолка валентной зоны для всех рассматриваемых материалов. Относительно E_V с учетом рассчитанной ранее оптической ширины запрещенной зоны было построено положение дна зоны проводимости E_C . Положение уровня Ферми E_f было определено относительно потолка валентной зоны.

Аналогичные построения провели для той же серии образцов, но с учетом адсорбционных явлений при облучении UVC +краситель. Результаты приведены на рисунке 2.5.

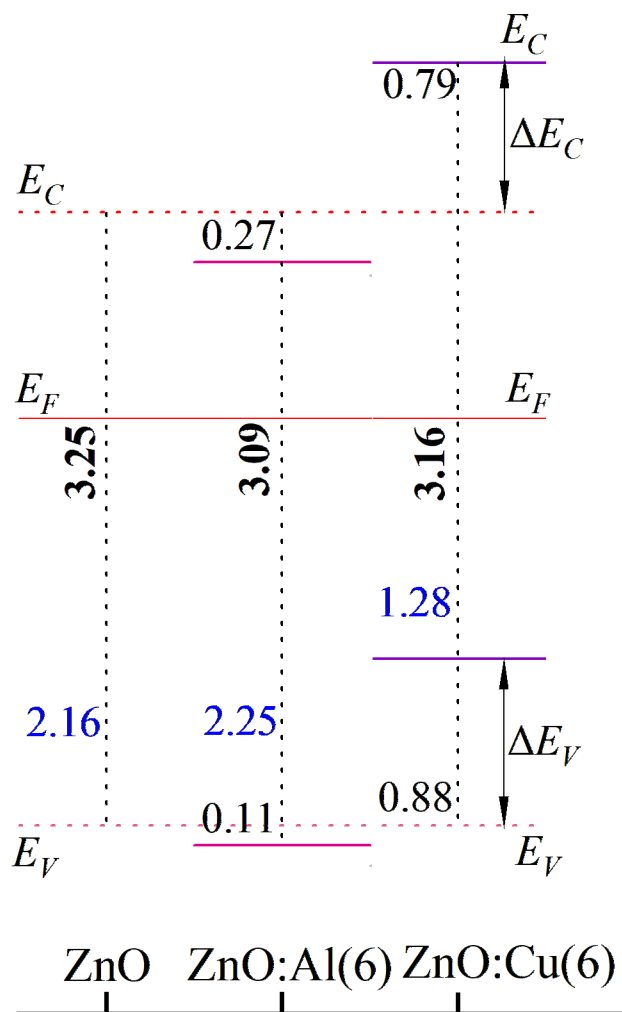


Рисунок 2.5 – Зонные диаграммы материалов состава ZnO, ZnO:Al, ZnO:Cu после адсорбции UVC + краситель

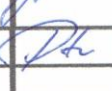
Из анализа полученных результатов видим, что дополнительное воздействие адсорбции красителя с одновременным облучением ультрафиолетовым излучением также является эффективным способом по управлению зонной структурой материала.

3. Оценка освещенности рабочих мест в лаборатории

Освещённость рабочих мест в лабораторных условиях является критически важным фактором, обеспечивающим безопасность, здоровье сотрудников и высокую точность выполнения исследовательских задач. Недостаточный или избыточный уровень света, а также некачественное освещение могут привести к зрительному утомлению, снижению концентрации и ошибкам при работе с высокоточным оборудованием, что особенно опасно в аналитической лаборатории, где сотрудники работают с пробами и оптическими приборами, такими как микроскопы. Современные исследования подтверждают, что плохое освещение вызывает головные боли, усталость и нарушения зрения, снижая производительность и увеличивая риск профессиональных ошибок [39]. В рамках данной работы была проведена оценка освещённости рабочих мест в аналитической лаборатории с целью выявления несоответствий нормативным требованиям и разработки мер по их устранению [39].

3.1. Анализ потенциальных рисков

Недостаточная освещённость (менее 500 лк, согласно СанПиН 1.2.3685-21) создаёт повышенную нагрузку на зрение, что может спровоцировать головные боли, снижение работоспособности и ошибки при выполнении аналитических процедур [36, 39]. Например, в зоне работы с микроскопами низкий уровень света затрудняет различение мелких деталей, что увеличивает вероятность неточностей в результатах исследований [39]. Избыточная освещённость вызывает блики на поверхностях оборудования и экранах, усиливая зрительный дискомфорт и утомляемость [37]. Использование устаревших люминесцентных ламп с мерцанием может стать причиной раздражения глаз, общего стресса и даже неврологических расстройств при длительном воздействии [39].

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ		
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	Оценка освещенности рабочих мест в лаборатории		
Разраб.		Недвиг М.С.					
Провер.		Якушова Н.Д.					
Н. Контр.		Рыжова Т.Н.		11.06.25			
Утверд.							
					Лит.	Лист	Листов
						48	68
					Гр.21ПД1		

Помимо физических рисков, плохое освещение оказывает психологическое воздействие. Недостаток света снижает мотивацию сотрудников, вызывает чувство усталости и апатии, что особенно заметно в лабораториях, где требуется длительная концентрация на сложных задачах [39].

Исследования показывают, что некачественное освещение может увеличить уровень стресса на 10–15% у работников, выполняющих зрительно-напряжённые задачи [39]. В аналитической лаборатории, где точность измерений напрямую влияет на результаты исследований, такие факторы могут привести к серьёзным последствиям, включая ошибки в анализе проб или неправильную интерпретацию данных [39].

Проведённые измерения освещённости в лаборатории с использованием люксметра показали, что на рабочих местах в зоне аналитического оборудования уровень света составляет в среднем 280 лк, что на 44% ниже нормативного значения (500 лк) [36]. Основными причинами низкой освещённости являются устаревшие осветительные приборы, неравномерное распределение светового потока и отсутствие локального освещения в зонах с высокой зрительной нагрузкой. Эти факторы создают потенциальные риски для здоровья сотрудников и снижают эффективность работы лаборатории [36].

3.2 Нормативная база

Освещённость рабочих мест регулируется рядом российских и международных нормативных документов, которые обеспечивают единые стандарты для создания безопасных условий труда. Основные из них включают:

- СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности», устанавливающий минимальный уровень освещённости в 500 лк для лабораторных помещений с высокой зрительной нагрузкой [36];

- СП 52.13330.2016 «Естественное и искусственное освещение», определяющий требования к световому комфорту и энергоэффективности осветительных систем [37];

- ГОСТ 24940-2016 «Методы измерения освещённости»,

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
						49
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

регламентирующий процедуры контроля световых параметров [38];

- *ISO 8995-1:2002* «Освещение рабочих мест внутри помещений», международный стандарт, который подчёркивает важность равномерного освещения и предотвращения бликов [40];

- Трудовой кодекс РФ (статья 209), закрепляющий обязанность работодателя обеспечивать безопасные условия труда, включая освещение [41].

Эти нормативы были использованы при оценке условий труда в лаборатории. Измерения освещённости проводились в соответствии с ГОСТ 24940-2016, что позволило выявить отклонения от установленных стандартов [38]. Например, в зоне работы с микроскопами освещённость составила 280 лк, что не соответствует требованиям СанПиН 1.2.3685-21 [36]. Международные стандарты, такие как *ISO 8995-1:2002*, дополнительно акцентируют внимание на необходимости учёта цветовой температуры света (оптимально 3500–4000 К) для минимизации зрительной нагрузки [40].

3.3 Современные подходы к оценке освещённости

Для повышения точности оценки освещённости и упрощения мониторинга условий труда можно применять инновационные методы, описанные в научной литературе. В частности, исследование *Castillo-Martinez et al.* (2018) [42] предлагает использовать приложения для смартфонов, которые измеряют уровень освещённости с помощью встроенных датчиков света и анализируют данные с использованием интеллектуальных алгоритмов [39]. Такие инструменты позволяют оперативно проверять соответствие освещённости нормативным требованиям, выявлять зоны с недостаточным или избыточным светом и предоставлять рекомендации по оптимизации световой среды [39]. В рамках данной работы подобные технологии не применялись, но их внедрение могло бы дополнить традиционные методы, обеспечив гибкость и доступность контроля [42].

Преимущества приложений для смартфонов включают их низкую стоимость, простоту использования и возможность интеграции с системами управления освещением. Например, интеллектуальный агент в приложении

					ПГУ 2.11.03.04.011 ПЗ	Лист
						50
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

может предложить оптимальные настройки светильников или указать на необходимость замены ламп [39].

В условиях аналитической лаборатории, где требуется регулярный контроль освещённости, такие решения могли бы упростить работу ответственных сотрудников и повысить точность мониторинга. Кроме того, приложения позволяют сохранять данные измерений, что удобно для составления отчётов и анализа динамики световых условий [39].

3.4 Расчёты и примеры оптимизации освещённости

Для наглядности рассмотрим пример расчёта, необходимого для модернизации освещённости в лаборатории. Допустим, площадь рабочей зоны составляет 50 м², а требуемый уровень освещённости — 500 лк [36]. Для достижения этого уровня с использованием светодиодных светильников с эффективностью 100 лм/Вт потребуется сначала определить световой поток, умножая площадь на требуемую освещённость: $50 \text{ м}^2 \times 500 \text{ лк} = 25\,000 \text{ лм}$. Затем рассчитать необходимую мощность, разделив световой поток на эффективность ламп: $25\,000 \text{ лм} / 100 \text{ лм/Вт} = 250 \text{ Вт}$. Количество светильников находим путём деления общего светового потока на поток одного светильника: $25\,000 \text{ лм} / 5000 \text{ лм} = 5$ светильников [36].

Таким образом, установка 5 светодиодных светильников мощностью 50 Вт каждый обеспечит необходимый уровень освещённости. По сравнению с люминесцентными лампами (эффективность 60 лм/Вт), светодиоды позволяют сократить энергопотребление на 40%, что подтверждается исследованиями [39].

Для расчёта экономического эффекта примем, что лаборатория работает 8 часов в день 250 дней в году при тарифе 5 руб./кВт·ч. При использовании люминесцентных ламп (400 Вт) годовые затраты составят: $400 \text{ Вт} \times 8 \text{ ч} \times 250 \text{ дней} \times 5 \text{ руб./кВт·ч} = 4000 \text{ руб./год}$, а для светодиодных ламп (250 Вт) — $250 \text{ Вт} \times 8 \text{ ч} \times 250 \text{ дней} \times 5 \text{ руб./кВт·ч} = 2500 \text{ руб./год}$. Экономия 1500 руб./год в сочетании с увеличенным сроком службы светодиодов (50 000 часов против 10 000 часов у люминесцентных ламп) обеспечит окупаемость модернизации за 2–3 года.

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
						51
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

3.5 Организационные меры по обеспечению безопасности

Для устранения рисков, связанных с освещённостью, необходимо внедрить организационные меры, направленные на контроль и профилактику:

- разработка регламента освещения: Создание внутреннего документа, определяющего порядок проверки освещённости, обслуживания светильников и обучения персонала. Регламент должен учитывать требования СанПиН 1.2.3685 ГОСТ 24940-2016 [36, 38];

- периодический мониторинг: Введение ежемесячных проверок освещённости с использованием люксметра или приложений для смартфонов [39]. Результаты проверок должны фиксироваться в журнале для анализа тенденций [39];

- обучение персонала: Проведение регулярных инструктажей по настройке освещения, профилактике зрительного утомления и использованию регулируемых светильников. Например, сотрудникам рекомендуется делать перерывы каждые 1–2 часа и выполнять гимнастику для глаз [39];

- назначение ответственного лица: Определение сотрудника, ответственного за контроль освещённости и координацию мер по её улучшению.

Эти меры позволяют систематизировать работу по обеспечению безопасности и минимизировать риски, связанные с человеческим фактором.

3.6 Технические меры по улучшению освещённости

Для приведения условий труда в соответствие с нормативами предлагается следующий комплекс технических мероприятий:

- модернизация осветительных систем: замена люминесцентных ламп на светодиодные с цветовой температурой 3500–4000 К, что обеспечивает комфортный спектр света и снижает эффект мерцания [39]. Расчёты показывают, что это повысит освещённость до 550–600 лк [36];

- установка локального освещения: в зонах работы с микроскопами использовать регулируемые светодиодные светильники для индивидуальной настройки света [39];

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
						52
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

- оптимизация естественного освещения: перераспределение рабочих мест для использования дневного света с применением антибликовых покрытий [32];
- интеллектуальные системы освещения: внедрение датчиков света, автоматически регулирующих яркость в зависимости от уровня естественного освещения [39];
- регулярное обслуживание: Проверка и очистка светильников для предотвращения снижения светового потока [39].

3.7. Экологические и экономические аспекты

Оптимизация освещённости способствует снижению энергопотребления, что имеет экологическое и экономическое значение. Переход на светодиодные светильники сокращает потребление электроэнергии на 20–30% по сравнению с люминесцентными лампами [39]. В условиях лаборатории это снижает эксплуатационные расходы и углеродный след. Например, замена 10 люминесцентных светильников (по 80 Вт) на светодиодные (по 50 Вт) сэкономит 600 кВт·ч в год, что эквивалентно сокращению выбросов CO₂ на 0,3 тонны [39].

Кроме того, светодиодные лампы имеют срок службы до 50 000 часов, что в 5 раз больше, чем у люминесцентных (10 000 часов), что снижает затраты на замену и утилизацию [39]. Эти факторы делают модернизацию освещения не только мерой безопасности, но и вкладом в устойчивое развитие [39].

Реализация предложенных мер позволит минимизировать риски, связанные с недостаточной освещённостью рабочих мест в аналитической лаборатории. Улучшение световых условий обеспечит соответствие нормативам, повысит комфорт сотрудников и снизит вероятность ошибок [40, 41]. Внедрение современных технологий, таких как приложения для смартфонов, и переход на энергоэффективные светильники улучшат условия труда и сократят энергопотребление [40]. Оптимизация освещённости станет важным шагом к созданию безопасной, продуктивной и экологически ответственной рабочей среды [40,41].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения работы был проведен анализ современных методов модификации и исследования зонной структуры оксида цинка. Рассмотрены особенности применения разного типа легирования материалов, модификация поверхности, формирование композитных структур и т.д. Показано, что использование различных способов модификации свойств наноматериалов позволяет эффективно управлять зонной структурой для различных практических применений в области электроники и материаловедения.

Были синтезированы пленки оксида цинка с применением различных модификаторов: металлов (меди и алюминия) и модификация за счет адсорбционных процессов красителя при одновременном облучении коротковолновым ультрафиолетовым излучением.

Расчет оптической ширины запрещенной зоны проводился по методу Тауца. Определение положения уровня Ферми в исследуемых материалах относительно потолка валентной зоны проведено на основании данных ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС).

Были построены зонные энергетические диаграммы материалов до и после различных типов модификации. Было показано, что внедрение меди и алюминия в пленки оксида цинка во всех случаях приводит к сокращению ширины запрещенной зоны относительно нелегированного оксида цинка. Использование процессов адсорбции красителя на поверхности золь-гель пленок для модификации зонной структуры также показало свою эффективность.

Также была проведена оценка нормативно-правовых актов, регламентирующих освещенность на рабочих местах в лаборатории. Приведены примеры расчета и оптимизации уровня освещенности.

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		54

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. *Djurišić A. B., Ng A. M. C., Chen X. Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications //Progress in quantum electronics. – 2010. – Т. 34. – №. 4. – С. 191-259.*
2. *Mohamed M. et al. Optical, photoluminescence and ferromagnetic properties of Ni-doped ZnO for optoelectronic applications //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2021. – Т. 32. – С. 5186-5198.*
3. *Chitra M. et al. Band gap engineering in ZnO based nanocomposites //Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2020. – Т. 119. – С. 113969.*
4. *Vidor F. F., Meyers T., Hilleringmann U. Inverter circuits using ZnO nanoparticle based thin-film transistors for flexible electronic applications //Nanomaterials. – 2016. – Т. 6. – №. 9. – С. 154*
5. *Saleem S. et al. Modification in structural, optical, morphological, and electrical properties of zinc oxide (ZnO) nanoparticles (NPs) by metal (Ni, Co) dopants for electronic device applications //Arabian Journal of Chemistry. – 2022. – Т. 15. – №. 1. – С. 103518.*
6. *Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S. J., Morkoç, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices // Journal of Applied Physics. - 2005. - Vol. 98, № 4. - P. 041301.*
7. *Wang, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2004. - Vol. 16, № 25. - P. R829-R858.*
8. *Janotti, A., Van de Walle, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor // Reports on Progress in Physics. - 2009. - Vol. 72, № 12. - P. 126501.*
9. *Look, D. C. Recent advances in ZnO materials and devices // Materials Science and Engineering: B. - 2001. - Vol. 80, № 1-3. - P. 383-387.*
10. *Klingshirn, C. ZnO: From basics towards applications // Physica Status Solidi (b). - 2007. - Vol. 244, № 9. - P. 3027-3073.*

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		555

11. Xu, S., Wang, Z. L. *One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties* // *Nano Research*. - 2011. - Vol. 4, № 11. - P. 1013-1098.
12. *Tuning of the band gap and dielectric loss factor by Mn doping of Zn_{1-x}Mn_xO nanoparticles* - 2023
13. Djurišić, A. B., Leung, Y. H. *Optical properties of ZnO nanostructures* // *Small*. - 2006. - Vol. 2, № 8-9. - P. 944-961.
14. Chen, Y., Bagnall, D. M., Zhu, Z. *Optically pumped ultraviolet lasing from ZnO* // *Applied Physics Letters*. - 1998. - Vol. 73, № 22. - P. 3270-3272.
15. Kumar, P. S., Raj, A. D., Mangalaraj, D., Nataraj, D. *Growth of hierarchical micro-nanostructured ZnO films and their tunable wettability behavior* // *Applied Surface Science*. - 2011. - Vol. 257, № 15. - P. 6678-6686.
16. АСО для производства органических светодиодов // *Sernia.ru*. – URL: https://sernia.ru/training/aso_dlya_proizvodstva_organicheskikh_svetodiodov/ (дата обращения: 30.05.2025).
17. Akhtar, M. J., Ahamed, M., Kumar, S., Khan, M. M., Ahmad, J., Alrokayan, S. A. *Zinc oxide nanoparticles selectively induce apoptosis in human cancer cells through reactive oxygen species* // *International Journal of Nanomedicine*. - 2012. - Vol. 7. - P. 845-857.
18. Mukhtar, M., Munisa, L., Saleh, R. *Synthesis and characterization of Cu²⁺-doped ZnO nanocrystals by co-precipitation method* // *Materials Sciences and Applications*. - 2012. - Vol. 3, № 8. - P. 543-551.
19. Zhang, Y., Ram, M. K., Stefanakos, E. K., Goswami, D. Y. *Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires* // *Journal of Nanomaterials*. - 2012. - Vol. 2012. - Art. № 624520.
20. Ameen, S., Akhtar, M. S., Kim, Y. S., Shin, H. S. *Surface modification of ZnO nanorods with CuO nanoparticles for the enhancement of photocatalytic activity* // *Chemical Engineering Journal*. - 2012. - Vol. 181-182. - P. 806-812.
21. Shinde, V. R., Lokhande, C. D., Mane, R. S., Han, S. H. *Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: Annealing effect* // *Applied Surface Science*. - 2005. - Vol. 245, № 1-4. - P. 407-419.

22. Chen, X., Liu, P., Hu, Z., & Zhang, L. (2018). Defects rich nanostructured black zinc oxide formed by nanosecond pulsed laser irradiation in liquid. *Applied Surface Science*, *457*, 477-483.
23. Hu, L., Yan, J., Liao, M., Wu, H., Zhou, T. Stacking-order-dependent optoelectronic properties of binary nanofilm photodetectors made from hollow ZnS and ZnO microspheres // *Advanced Materials*. - 2012. - Vol. 24, № 44. - P. 5872-5877.
24. Indubala, E., Dhanasekar, M., Sudha, V., Malar, E. J. P., Divya, P., Sherine, J., Rajagopal, R., Bhat, S. V., Harinipriya, S. Capping ZnO nanorods with L-alanine: Enhanced carrier concentration in ZnO/CuI heterojunction // *RSC Advances*. - 2018. - Vol. 8, № 10. - P. 5350-5361.
25. Cao, Z., Zhang, Z., Wang, F., Wang, G. Synthesis and UV-shielding properties of silica and trimethylsiloxane surface-modified ultrafine ZnO particles // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. - 2009. - Vol. 340, № 1-3. - P. 161-167.
26. Lee, Y. C., Hu, S. Y., Water, W., Tiong, K. K., Feng, Z. C., Chen, Y. T. Effects of rapid thermal annealing on the structural and optical properties of ZnO films deposited on Si substrates // *Journal of Luminescence*. - 2009. - Vol. 47
27. Henseler, M. J. H., Lee, W. C. T., Miller, P., Durbin, S. M., Reeves, R. J. Optical and photocurrent properties of ZnO thin films and the annealing effect // *Journal of Crystal Growth*. - 2006. - Vol. 287, № 1. - P. 48-53.
28. Kong, J., Chu, S., Olmedo, M., Li, L., Yang, Z., Liu, J. Dominant ultraviolet emission in packaged columnar homojunction ZnO diodes // *Applied Physics Letters*. - 2008. - Vol. 93, № 19. - Art. № 192106.
29. Nanowire structures with Zn-ZnO:CuO junctions for ethanol vapor detection // *Technical Physics*. - 2014. - Vol. 84, № 5.
30. Karazhanov, S. Z., Ravindran, P., Kjekshus, A., Fjellvåg, H., Svensson, B. G. Coulomb correlation effects in zinc monochalcogenides // *Journal of Applied Physics*. - 2006. - Vol. 100, № 4. - Art. № 043709.
31. Zhang, S., Zhang, Y., Huang, S., Liu, H., Wang, P., Tian, H. Structural and optoelectronic properties of unsaturated ZnO and ZnS nanoclusters // *The Journal of Physical Chemistry C*. - 2012. - Vol. 116, № 15. - P. 8741-8746.

32. *Absorption Edge in Semiconductors* [Электронный ресурс] // *Wikimedia Commons*. – URL: https://en.wikipedia.org/wiki/File:Absorption_Edge_in_Semiconductors.png (дата обращения: 30.05.2025).
33. *Monroy, E., Omnès, F., Calle, F. Semiconductor ultraviolet photodetectors based on ZnO and Mg_xZn_{1-x}O* [Электронный ресурс] // *ResearchGate*. – URL: <https://www.researchgate.net/publication/263392347> (дата обращения: 30.05.2025).
34. *Yang, K., Fu, J., Hu, L., Xiong, Z., Li, M., Wei, X., Xiao, Z., Lu, S., Sun, K. Effect of ZnO photoluminescence on organic photovoltaic performance* // *iScience*. - 2021. - Vol. 24, № 9. - Art. № 103027.
35. *Karmakar, S., Ash, S., Haque, S., Murugasenapathi, N. K., Sridevi, M., Mandal, I., Ghorai, G., Ali, A. V. M., Krishnan, N. M. A., Kanungo, S., Chirumamilla, M., Palanisamy, T., Singh, R. K., Rao, K. D. M. Recent Advances in Solution-Processed ZnO Thin Films for Ultraviolet Photodetectors* // *ACS Applied Electronic Materials*. - 2023. - Vol. 5, № 8
36. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». – М.: Минздрав РФ, 2021. – 298 с.
37. СП 52.13330.2016 «Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95*». – М.: Минстрой РФ, 2016. – 118 с.
38. ГОСТ 24940-2016 «Здания и сооружения. Методы измерения освещенности». – М.: Стандартинформ, 2016. – 24 с.
39. *Castillo-Martinez, A., et al. Evaluation and Improvement of Lighting Efficiency in Working Spaces* // *Sustainability*. - 2018. - Vol. 10, No. 4. - Art. № 1110. DOI: 10.3390/su10041110
40. *ISO 8995-1:2002 Light and lighting — Lighting of work places — Part 1: Indoor*. – Geneva: ISO, 2002. – 40 p.
41. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 № 197-ФЗ (ред. от 01.01.2023). – М.: Проспект, 2023. – 320 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Задание на выпускную квалификационную работу

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
						59
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

Недвиг Михаил Сергеевич

(фамилия, имя, отчество)

2. Руководитель Якушова Надежда Дмитриевна

(фамилия, имя, отчество)

3. Тема бакалаврской работы Сравнительное исследование влияния типа модификатора на зонную структуру 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 синтез и модификацию образцов оксида цинка с использованием меди и алюминия в концентрации 6 ат.% методом золь-гель. Провести дополнительную модификацию материалов с использованием органического красителя (метилового оранжевого) и облучением ультрафиолетовым излучением. Провести расчет оптической ширины запрещенной зоны по методу Тауца. Определить положение уровня Ферми в исследуемых материалах относительно потолка валентной зоны на основании данных ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС). Построить зонные диаграммы материалов с учетом разных типов модификации

5. Объем и содержание основной части бакалаврской работы

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

1 Литературный обзор методов модификации и исследования зонной структуры оксида цинка

1.1 Способы модификации полупроводниковых оксидов

1.2 Методы исследования зонной структуры материалов на основе оксида цинка.

2. Исследование зонной структуры пленок оксида цинка

2.1 Синтез пленок оксида цинка, модифицированных медью и алюминием

2.3 Определение положения потолка валентной зоны

3. Оценка освещенности рабочих мест в лаборатории

3.1 Анализ потенциальных рисков

3.2 Нормативная база

3.3 Современные подходы к оценке освещенности

3.4 Расчеты и примеры оптимизации освещенности

3.5 Организационные меры по обеспечению безопасности

3.6 Технические меры по улучшению освещенности

3.7 Экологические и экономические аспекты

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

1 слайд – титульный лист

2 слайд – цель и задачи

3 слайд – способы модификации зонной структуры

4 слайд – методы исследования зонной структуры

5 слайд – синтез и модификация оксида цинка

6 слайд – определение ширины запрещенной зоны

7 слайд – определение положения потолка валентной зоны

8 слайд – энергетические диаграммы материалов на основе оксида цинка

9 слайд – заключение

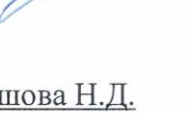
10 слайд – спасибо за внимание

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
Литературный обзор методов модификации и исследования зонной структуры оксида цинка	40%	06.06.2025	
Исследование зонной структуры пленок оксида цинка	30%	08.06.2025	
Оценка освещенности рабочих мест в 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

Недвиг М.С.

фамилия, инициалы

«05»

июня

2025 г.

Бакалаврскую работу к защите допустить

Декан факультета

подпись

Кревчик В.Д.

фамилия, инициалы

«11»

06

2025 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

Заявление и протокол проверки ВКР на
оригинальность в системе “Антиалвгиат” ВУЗ

					ПГУ 2. 11.03.04. 011 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		63

Ректору Пензенского государственного
университета Гулякову А. Д.

студента 4 курса ФИТЭ очной формы
обучения

Недвиги Михаила Сергеевича

ЗАЯВЛЕНИЕ

Я, Недвига Михаил Сергеевич, 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 «Сравнительное исследование влияния типа модификатора на зонную структуру 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.

Недвига М.С.

« »

ВКР представлена на проверку «11.06.25»

Руководитель ВКР

Якушова Н.Д.

Протокол

проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» выпускной бакалаврской работы на тему «Сравнительное исследование влияния типа модификатора на зонную структуру оксида цинка» студента 4 курса Недвиг М.С.

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: Недвига Михаил Сергеевич
Самодитирование: Недвига Михаил Сергеевич
расчитано для: Недвига Михаил Сергеевич
Название работы: Сравнительное исследование влияния типа модификатора на зонную структуру оксида цинка
Тип работы: Выпускная квалификационная работа
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

В ОТЧЕТЕ О ПРОВЕРКЕ КОРРЕКТИРОВАЛСЯ. НИЖЕ ПРЕДСТАВЛЕНЫ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕРКИ ДО КОРРЕКТИРОВКИ

СОВПАДЕНИЕ	8.3%	СОВПАДЕНИЕ	8.3%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	91.7%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	91.7%
ЦИТИРОВАНИЕ	0%	ЦИТИРОВАНИЕ	0%
САМОЦИТИРОВАНИЕ	0%	САМОЦИТИРОВАНИЕ	0%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 11.06.2025

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 11.06.2025 12:13

Структура документа:

Проверенные разделы: основная часть с.15-56, титульный лист с.1, введение с.2-15, выводы с.57

Модуль поиска:

Перифразирование по коллекции IEEE; Цитирование; Переводные заимствования по коллекции Гарант; Аналитика; Шаблонные фразы; Медицина; Переводные заимствования; ИПС Адилит; Перифразированные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Переводные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; СМИ России и СНГ; Диссертации НББ; Патенты СССР, РФ, СНГ; Коллекция НББ; Публикации РГБ (переводы и перифразирование); СПС ГАРАНТ: нормативно-правовая документация; Публикации РГБ; Публикации eLIBRARY; Сводная коллекция ЗБС; Публикации eLIBRARY (переводы и перифразирование); Кольцо вузов; Переводные заимствования IEEE; Перифразированные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Перифразирование по СПС ГАРАНТ..

Работу проверил: Головяшкин Алексей Николаевич

ФИО проверяющего

Дата подписи:

11.06.25



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

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

Руководитель ВКР

«11» 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: Недвига Михаил Сергеевич
Самоцитирование
рассчитано для: Недвига Михаил Сергеевич
Название работы: Сравнительное исследование влияния типа модификатора на зонную структуру оксида цинка
Тип работы: Выпускная квалификационная работа
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

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

СОВПАДЕНИЯ 8.3%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ 91.7%
ЦИТИРОВАНИЯ 0%
САМОЦИТИРОВАНИЯ 0%

СОВПАДЕНИЯ 8.3%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ 91.7%
ЦИТИРОВАНИЯ 0%
САМОЦИТИРОВАНИЯ 0%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 11.06.2025

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 11.06.2025 13:13

Структура
документа:

Проверенные разделы: основная часть с.15-56, титульный лист с.1, введение с.2-15, выводы с.57

Модули поиска:

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

Работу проверил: Головяшкин Алексей Николаевич

ФИО проверяющего

Дата подписи:

11.06.25

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. 011 ПЗ	Лист
						67
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		



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

Сравнительное исследование влияния типа модификатора на зонную структуру оксида цинка

Выполнил: Недвига Михаил Сергеевич

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

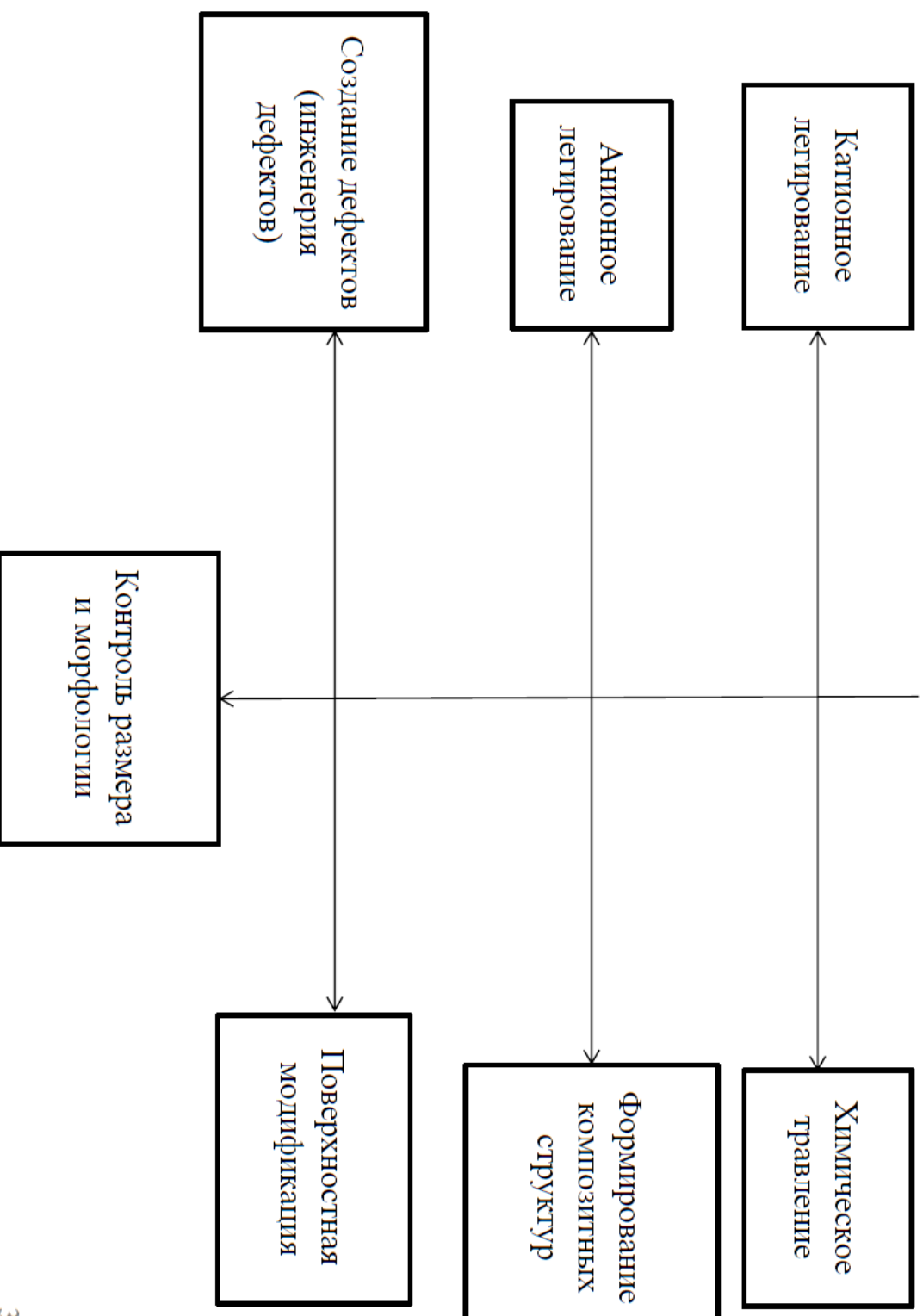
Цель и задачи

Цель работы: проведение сравнительного исследования влияния типа модификатора на зонную структуру полупроводникового материала на основе оксида цинка.

Задачи:

- провести анализ современных методов модификации и исследования зонной структуры оксида цинка;
- синтезировать пленки оксида цинка с различными модификаторами (медь и алюминий);
- провести дополнительную модификацию материалов с использованием органического красителя и облучением ультрафиолетовым излучением;
- провести расчет оптической ширины запрещенной зоны по методу Таупа;
- определить положение уровня Ферми в исследуемых материалах относительно потолка валентной зоны на основании данных ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС).

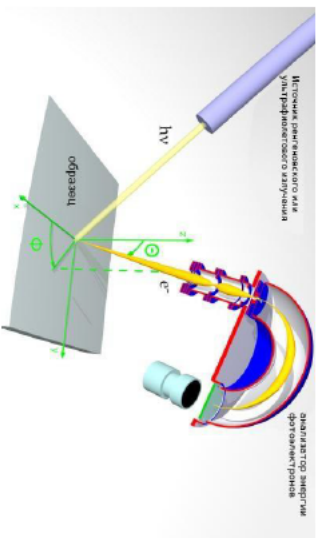
Способы модификации зонной структуры



Методы исследования зонной структуры

Оптическая спектроскопия

Фотолюминесцентная спектроскопия



Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рисунок 1 – Общий принцип фотоэлектронной спектроскопии

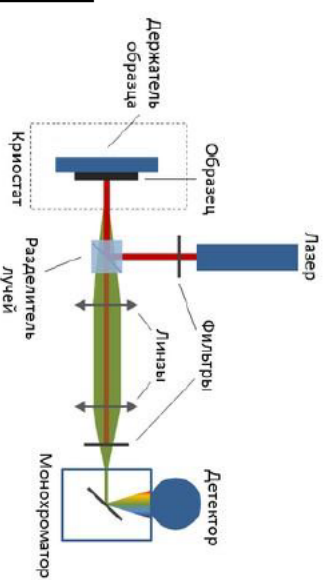
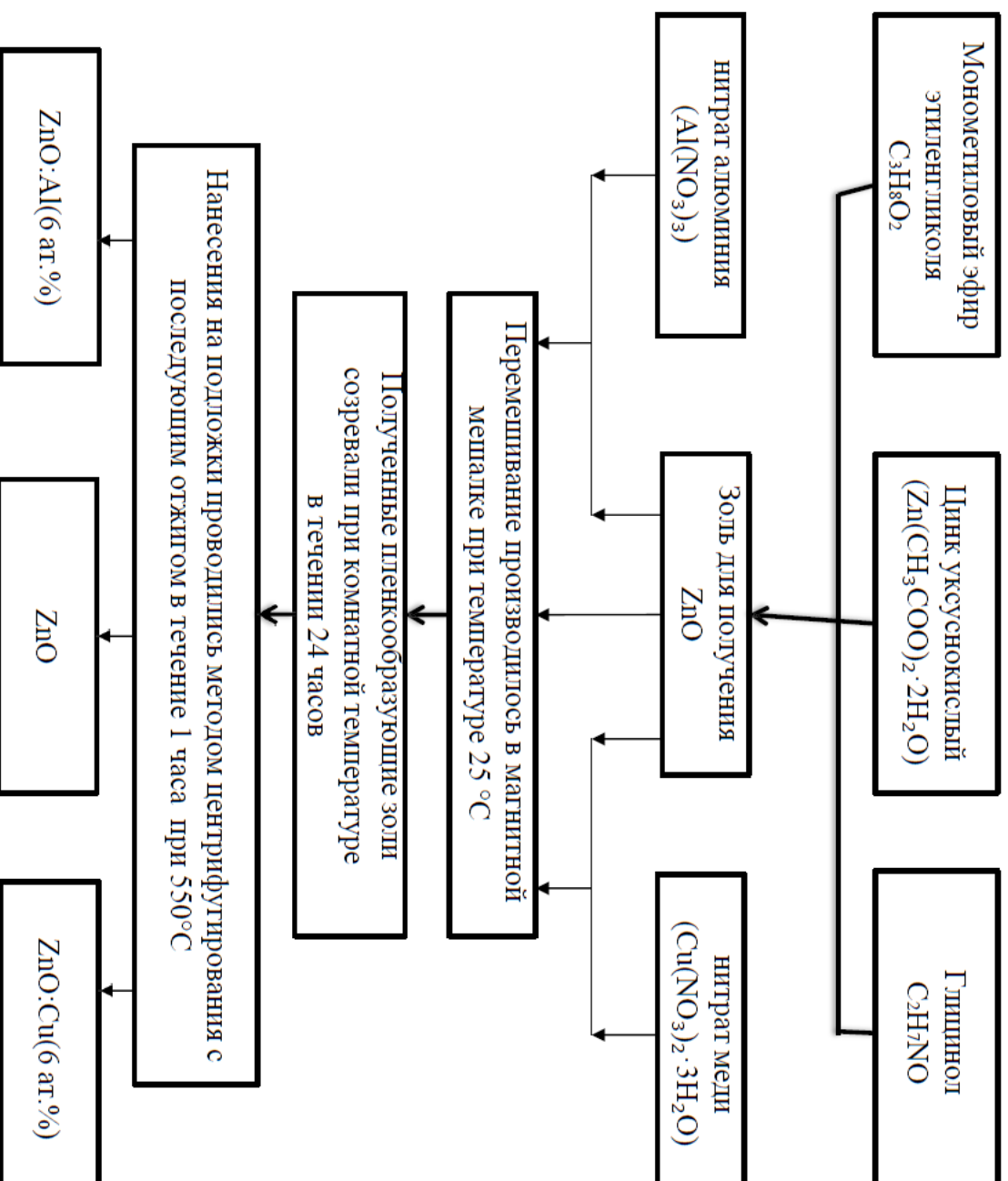


Рисунок 2 – Схема установки фотолюминесцентной спектроскопии

Синтез и модификация оксида цинка



Определение ширины запрещенной зоны

Для определения ширины запрещенной зоны (E_g) использовались данные оптической спектроскопии. Спектры поглощения строились в координатах метода Таупа: $(\alpha \cdot h\nu)^2$ vs $h\nu$, где:

α — коэффициент поглощения,

$h\nu$ — энергия фотона. Линейный

участок графика экстраполировался на ось энергии ($h\nu$) — точка пересечения соответствует значению E_g .

Результаты

Чистый ZnO: $E_g = 3,28 \text{ эВ}$

ZnO:Al: $E_g = 3,21 \text{ эВ}$

ZnO:Cu: $E_g = 3,19 \text{ эВ}$

ZnO:Al + краситель + УФ: $E_g = 3,10 \text{ эВ}$

ZnO:Cu + краситель + УФ: $E_g = 3,16 \text{ эВ}$

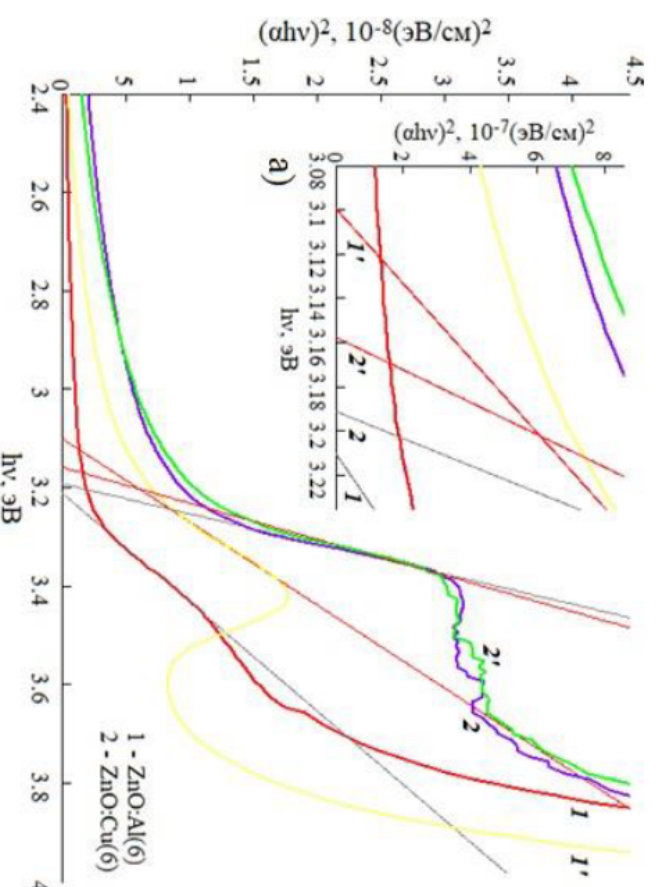


Рисунок 3 – Определение оптической ширины запрещенной зоны модифицированного оксида цинка по методу Таупа

а) построение Таупа в увеличенном масштабе

Определение положения потолка валентной зоны

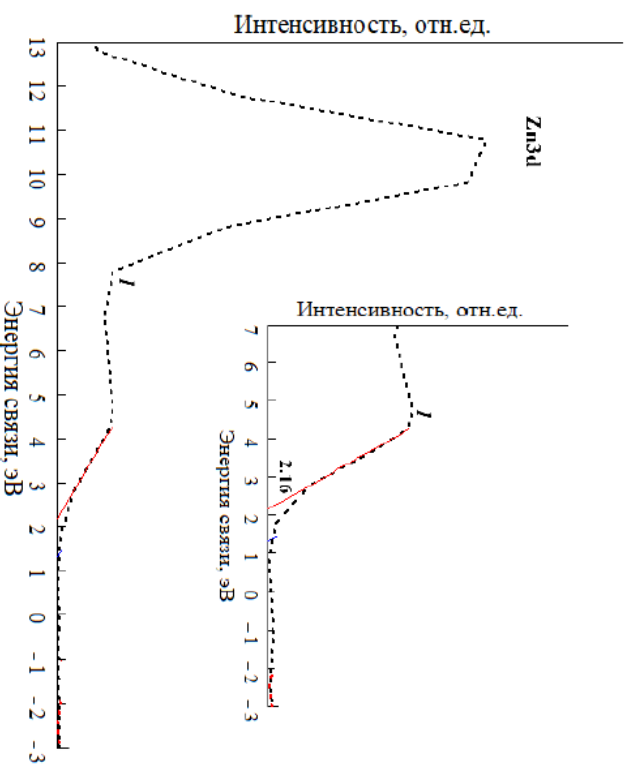


Рисунок 4 – Определение положения уровня Ферми относительно потолка валентной зоны для ZnO

Вставка на графике показывает результат расчета с указанием полученных значений. Для ZnO:Al составляет 2,26 эВ, для ZnO:Cu видим возможность определения двух уровней энергии на 1,27 эВ и 0,44 эВ.

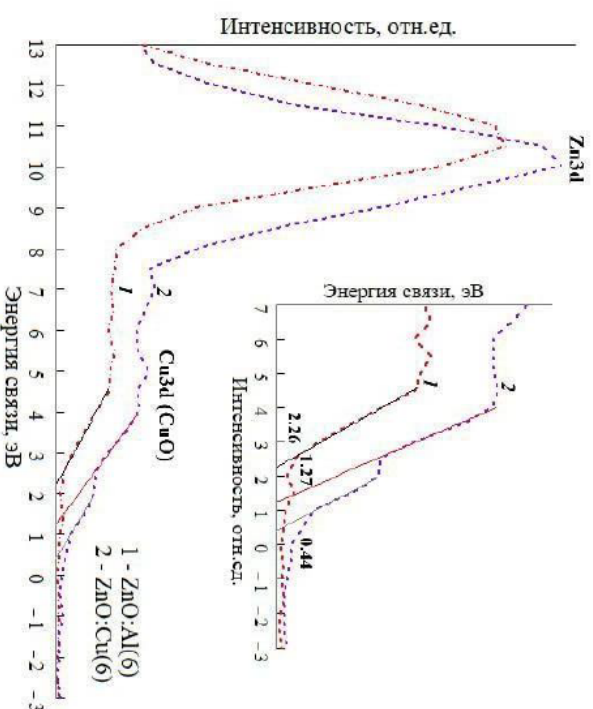


Рисунок 5 – Определение положения уровня Ферми относительно потолка валентной зоны для ZnO:Al и ZnO:Cu

Энергетические диаграммы материалов на основе оксида цинка

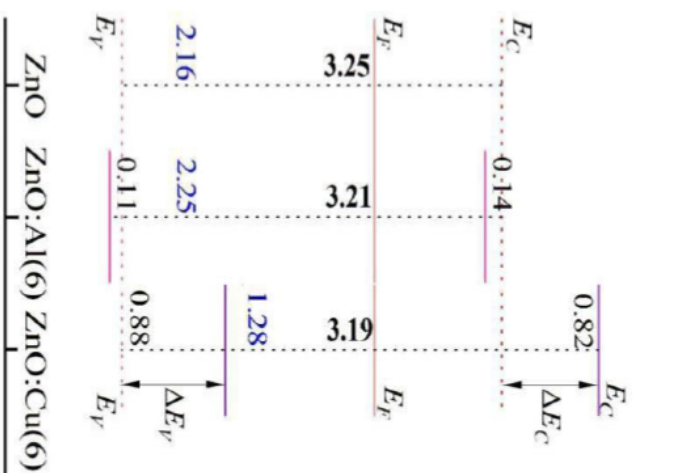


Рисунок 6 – Зонные диаграммы материалов состава ZnO, ZnO:Al, ZnO:Cu

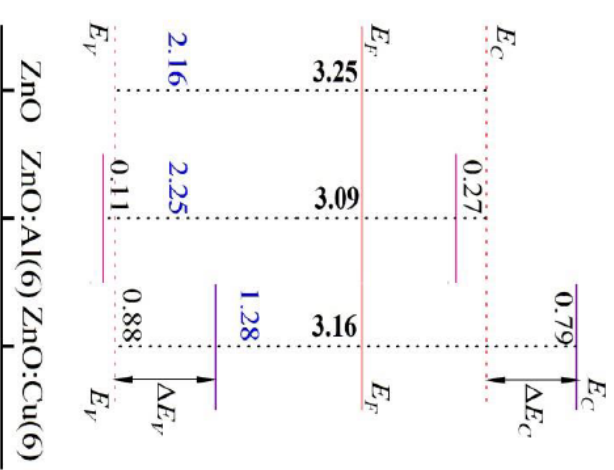


Рисунок 7 – Зонные диаграммы материалов состава ZnO, ZnO:Al, ZnO:Cu после адсорбции UV-C+ краситель

Из анализа полученных результатов видим, что дополнительное воздействие адсорбции красителя с одновременным облучением ультрафиолетовым излучением также является эффективным способом по управлению зонной структурой материала.

Заключение

1. В результате выполнения работы были проведены анализ современных методов модификации и исследования зонной структуры оксида цинка. Показано, что использование различных способов модификации свойств наноматериалов позволяет эффективно управлять зонной структурой для различных практических применений в области электроники и материаловедения.
2. Были синтезированы пленки оксида цинка с применением различных модификаторов: металлов (меди и алюминия) и модификация за счет адсорбционных процессов красителя при одновременном облучении коротковолновым ультрафиолетовым излучением.
3. Расчет оптической ширины запрещенной зоны проводился по методу Таупа. Определение положения уровня Ферми в исследуемых материалах относительно потолка валентной зоны проведено на основании данных ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС).
4. Были построены зонные энергетические диаграммы материалов до и после различных типов модификации. Было показано, что внедрение меди и алюминия в пленки оксида цинка во всех случаях приводит к сокращению ширины запрещенной зоны относительно нелегированного оксида цинка. Использование процессов адсорбции красителя на поверхности золь-гель пленок для модификации зонной структуры также показало свою эффективность.

Спасибо за внимание!