МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ОТЗЫВ
РУКОВОДИТЕЛЯ МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

Магистерская работа на тему: «Адаптация золь-гель технологии для гибкой электроники»

Выполнена студентом Малкин А.А.

Факультет ИТЭ

Кафедра «Нано- и микроэлектроника» Группа 19 ПДм1

Направление подготовки, профиль 11.04.04 «Нано- и микроэлектроника»

Квалификация (степень) Магистр

Руководитель к.ф.-м.н. Карманов Андрей Андреевич

Качества выпускника, выявленные в ходе выполнения магистерской работы:

В ходе выполнения магистерской диссертации Малкин А.А. показал отличные навыки работы с научно-технической литературой, в том числе индексируемой в базах данных Web of Science и Scopus, лабораторным оборудованием и средствами нанодиагностики. Продемонстрированы отличные знания в области микро- и наноэлектроники, в том числе предложена методика адаптации золь-гель технологии для гибкой электроники, проведены спектроскопические исследования широкозонных полупроводниковых металлооксидов, синтезированных в рамках золь-гель технологии, исследованы особенности структурообразования оксида цинка в золь-гель наносистемах под действием УФ-излучения.

Заключение:

Выполненная выпускником магистерская диссертация полностью соответствуют техническому заданию. Степень соответствия подготовленности выпускника отвечает требованиям к результатам освоения программы магистратуры ФГОС ВО по направлению подготовки 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника». На основании вышеизложенного считаю, что магистерская диссертация заслуживает оценки «отлично», а ее автор, Малкин А.А., присвоения квалификации «магистр» по направлению подготовки 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника».

«18» июня 2021 г.

Руководитель  Карманов А.А.

РЕЦЕНЗИЯ

на выпускную квалификационную работу
Малкина Александра Андреевича

На тему: «Адаптация золь-гель технологии для гибкой электроники»,
по направлению 11.04.04 – Электроника и наноэлектроника

Целью рецензируемой работы является адаптация золь-гель технологии в области гибкой электроники для обеспечения возможности низкотемпературного синтеза полупроводниковых металлооксидов с иерархической структурой, что позволяет отнести тему данного исследования к актуальным.

Металлооксиды: SnO_2, ZnO, TiO_2, WO_3 и т.д., уже достаточно давно зарекомендовали себя с позиции перспективных материалов для газовой сенсорики. Их преимуществами являются широкий спектр детектируемых газов (включая, NO_2, H_2, CO, пары этанола, аммиака и т.д.) а также высокие значения сенсорного отклика. Однако основным сдерживающим фактором, ограничивающим использование металлооксидов (и оксида цинка в частности) в гибкой электронике, является невозможность использования высокой температуры при синтезе наноструктур, что приводит к существенным ограничениям спектра материалов, пригодных для использования.

Ключевой аспект практической значимости результатов работы заключается в замене классической операции высокотемпературного отжига операцией комбинированного низкотемпературного отжига и фотоотжига с использованием излучения ультрафиолетового диапазона длин волн. Достоверность результатов обеспечивается использованием современных методов исследований, включая ИК-Фурье-спектроскопию, растровую электронную микроскопию и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию.

Рецензируемая работа содержит текстовый материал на 102 страницах с 24 рисунками, библиография – 51 наименование. Работа выполнена в полном соответствии с техническим заданием, на высоком уровне, отражает уверенное владение автором положениями общетехнических и специальных дисциплин, современной техникой исследований.

В работе не указан тип детектора, применявшегося для получения данных растровой электронной микроскопии, что можно отнести к ее недостаткам, не снижающим научной и практической ценности работы.

В целом считаю, что выпускная квалификационная работа соответствует всем требованиям, предъявляемым к магистерским диссертациям по направлению подготовки 11.04.04 – «Электроника и наноэлектроника», заслуживает оценки «отлично», а ее автор Малкин Александр Андреевич, присвоения квалификации магистр по данному направлению обучения.

Директор ООО «РАСТ+», к.т.н. Перекусихин Ю.В.

Российская Федерация город Пенза Первомайский район
Общество с ограниченной ответственностью
РАСТ+
ИНН 5829043710
ОГРН 1045801702869

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Факультет информационных технологий и электроники
(наименование)

Кафедра «Нано- и микроэлектроника»
(наименование)

Направление подготовки 11.04.04. «Электроника и наноэлектроника»
(код и наименование)

Магистерская программа Нано- и микроэлектроника
(наименование)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему

Адаптация золь-гель технологии для гибкой электроники

Студент 19ПДм1 (номер группы) 15.06.21 (подпись, дата) Малкин Александр Андреевич (ФИО полностью)

Научный руководитель к.ф-м.н .доцент, ПГУ (должность, наименование организации) 16.06.21 (подпись, дата) А.А. Карманов (инициалы, фамилия)

Рецензент к.т.н., директор ООО «РАСТ+ (должность, наименование организации) 18.06.21 г. (подпись, дата) Ю.В. Перекусихин (инициалы, фамилия)

Нормоконтролер ст. преподаватель (должность) 18.06.21. (подпись, дата) Т.Н. Рыжова (инициалы, фамилия)

Работа допущена к защите в ГЭК (протокол заседания кафедры от 7 июня 2021 № 11)

Заведующий кафедрой НиМЭ
профессор, ПГУ (должность, наименование организации) 21.06.21 (подпись, дата) И.А. Аверин (инициалы, фамилия)

Работа защищена с оценкой отл. (протокол ГЭК от 22.06.21 № 9)

Секретарь ГЭК
доцент, ПГУ (должность, наименование организации) 22.06.21 г. (подпись, дата) А.А. Вольсков (инициалы, фамилия)

2021
год выпуска

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка содержит 102 страниц машинописного текста, включает 24 рисунка, 5 таблиц, 21 слайдов презентации список использованных источник из 51 наименований.

Ключевые слова: Золь-гель технология, УФ-фотоотжиг, металооксиды, тонкие пленки, гибкие подложки, ИК-Фурье-спектроскопия, РФЭС, УФ-излучение, УФ-фотоотжиг.

Объект исследования: пленкообразующий золь ZnO и наноматериалы на его основе, полученные на различных типах подложек, до и после инициации фотохимических процессов.

Цель: Адаптация золь-гель технологии для гибкой электроники для обеспечения возможности низкотемпературного синтеза полупроводниковых металлооксидов с иерархической структурой. Изучение механизмов структурообразования тонких пленок ZnO с иерархической структурой.

Задачи:

1. Анализ методик низкотемпературного синтеза наноструктур на основе широкозонных полупроводниковых металлооксидов, а также методов исследования фотоактивационных и термически активированных процессов, протекающих при их формировании.

2. Разработка методики комбинированного низкотемпературного и УФ-фотоотжига для синтеза широкозонных полупроводниковых металлооксидов в рамках золь-гель технологии.

3. Спектроскопические исследования широкозонных полупроводниковых металлооксидов, синтезируемых в рамках комбинированной методики.

4. Исследование механизмов структурообразования широкозонных полупроводниковых металлооксидов в рамках золь-гель технологии.

Актуальность: в настоящее время все более значимыми становятся исследования направленные на расширения спектра нономатериалов которые

принципиально могут быть синтезированы на гибких подложках. На основе материалов гибкой электроники могут быть синтезированы сенсоры температуры, газов, влажности, давления и т.д не по своим свойствам не уступающие и превосходящие имеющиеся аналоги на твердотельной основе.

В результате работы была разработана методика комбинированного УФ-фотоотжига, проанализированы ИК-спектры, проведена оценка структуры, исследованы механизмы структурообразования иерархически организованных пленок ZnO.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 5
1 Анализ методик низкотемпературного синтеза наноструктур на основе широкозонных полупроводниковых металлооксидов, а также методов исследования фотоактивационных и термически активированных процессов, протекающих при их формировании 8
1.1 УФ-индуцированное резистивное переключение в гибридном полимерном оксиде металла 11
1.2 Фотосшивание и формирование рисунка магнитооптических нанокомпозитных золь-гель тонких пленок с помощью глубокого УФ-облучения 29
2 Спектроскопические исследования широкозонных полупроводниковых металлооксидов в рамках золь-гель технологии 43
2.1 Методика эксперимента 43
2.2 Промежуточные результаты и обсуждение 45
3 Исследование особенностей структурообразования оксида цинка в золь-гель наносистемах под действием УФ-излучения 54
3.1 Исследование тонких пленок ZnO с иерархической структурой 54
3.2 Особенности остовного уровня O1s в пленках ZnO 57
3.3 Особенности остовного уровня C1s в пленках ZnO 59
4 Анализ влияния освещенности научно-исследовательской лаборатории на работу инженера-исследователя 63
Заключение 73
Список использованных источников 74
Приложение А Техническое задание на ВКР 79
Приложение Б Заявление и протокол проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» 80
Приложение В Презентация ВКР 81

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большую актуальность приобретают исследования, направленные на создание сенсорных устройств на гибких подложках. На основе материалов гибкой электроники разработаны сенсоры температуры, газов, влажности, давления и др. [1, 2]. Такого рода устройства являются основой для создания мобильных систем контроля состояния окружающей среды в реальном времени, в том числе за счет применения радиочастотных меток [3]. При этом отдельный интерес представляет использование сенсоров на гибких подложках в качестве персональных носимых систем для оперативного мониторинга состояния человека. В частности, контроль выдыхаемого воздуха человека позволяет определить множество комплексов, которые при определенной концентрации служат биомаркерами, позволяющими диагностировать болезни [4]. Также дешевые газоаналитические системы на гибких подложках рассматриваются в качестве основы для создания «умной» упаковки для скоропортящихся товаров [5].

По данным мировой научной литературы для создания газовых сенсоров в рамках гибкой электроники может использоваться ограниченное число методов и подходов. При этом в подавляющем числе случаев в качестве материалов для такого рода устройств рассматриваются наноматериалы, проявляющие хеморезистивные свойства [6], т.е. меняющие свое сопротивление при взаимодействии с анализируемыми газами. Чтобы гарантировать гибкость разрабатываемых устройств, все компоненты (подложка, газочувствительный слой, контакты) должны обеспечивать возможность изгиба без любых повреждений или уменьшения сенсорного

отклика. При этом в качестве гибкого основания для газочувствительного слоя предлагается использовать пластиковые (полиэтелен терефталат, полиэтелен нафталат, полистирол, полиамид и др.) [7], бумажные (каолин, бентонит, тальк и др.) [8] и текстильные (листы хлопка и полиэстра, полианилин-нейлон композиты и др.) [9] подложки.

Основная проблема при создании газовых сенсоров на гибких подложках связана с разработкой технологии получения материала газочувствительного слоя. В качестве таких материалов предлагается использовать углеродные нанотрубки [10], слои графена и оксида графена [11], проводящие полимеры [12], металлооксиды [13] и некоторые металлы [14]. Все они обладают собственными характерными достоинствами и недостатками, и в зависимости от конкретного детектируемого газа и условий эксплуатации конечного устройства целесообразным представляется использование того или иного материала. Однако металлооксиды, такие как SnO_2, ZnO, TiO_2, WO_3 и т.д., уже достаточно давно зарекомендовали себя с позиции перспективных материалов для газовой сенсорики [15, 16]. Их несомненным преимуществом является широкий спектр детектируемых газов (включая, NO_2, H_2, CO, пары этанола, аммиака и т.д.) и высокие значения сенсорного отклика. Оксид цинка является типичным представителем широкозонных полупроводниковых металлооксидов. За счет проявления комплекса уникальных электрофизических, адсорбционных и каталитических свойств при переходе в наносостояние или наноструктурировании он стал основой для создания чувствительных элементов различного рода газовых сенсоров, в том числе на основе недавно обнаруженного термовольтаического эффекта [17].

Сдерживающим фактором, ограничивающим использование металлооксидов (и оксида цинка в частности) в гибкой электронике, является не возможность использования высокой температуры (обычно >300 °C) как при синтезе наноматериалов, так и в процессе работы сенсора. Цель настоящей работы – разработка методики низкотемпературного синтеза ZnO

в рамках золь-гель технологии и исследование особенностей его структуры и состава. При этом анализируется возможность замена классической для золь-гель методов операции высокотемпературного отжига операцией облучением излучением ультрафиолетового диапазона длин волн (УФ-фотоотжиг). О возможности такого рода подхода применительно к созданию слоев тонкопленочных полевых транзисторов впервые сообщалось в известной работе [18]. Дополнительно проводится исследование особенностей структурообразования оксида цинка в золь-гель наносистемах под действием УФ-излучения с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

1 Анализ методик низкотемпературного синтеза наноструктур на основе широкозонных полупроводниковых металлооксидов, а также методов исследования фотоактивационных и термически активированных процессов, протекающих при их формировании

Интерес к материалам, демонстрирующим переключение электрического сопротивления на основе истории приложенного напряжения и тока, постоянно растет благодаря их многочисленным потенциальным применениям в разработке новых типов запоминающих устройств [1–5], нейроморфных схем и адаптивных систем [6–11]. Хотя мемристор теоретически был предсказан как четвертый двухпортовый нелинейный пассивный электрический компонент в 70-х годах, потребовалось почти четыре десятилетия, чтобы найти первое реальное существование этого нового компонента и охарактеризовать его [14]. В мемристорах электрическое сопротивление зависит от истории приложенного напряжения и расхода заряда, и, следовательно, реакция тока на изменение напряжения сильно нелинейна и часто характеризуется защемленной петлей гистерезиса [15,16]. Большое количество оксидов металлов, особенно оксидов переходных металлов со структурой перовскита, включая титанеты, цирконеты или магнетиты, а также галогениды, халькогениды и органические полимеры привлекли особое внимание [17–23] в качестве подходящих кандидатов для бистабильных переключателей.

Хотя устройства переключения сопротивления играют центральную роль во многих новых технологических областях, упомянутых выше, для дальнейшего развития этих технологий и включения их в поток потребительских товаров необходимо найти или синтезировать простые материалы и разработать масштабируемые методы производства. . Достижения в этой области пока не были значительными из-за ряда факторов, включая экологические и экономические соображения, и, что наиболее важно, инженерные ограничения. ZnO широко известен

множеством других применений, начиная от экологически чистых косметических солнцезащитных кремов [24] и заканчивая солнечными элементами [25], полевыми транзисторами (*FET*) [26], светоизлучающими диодами (*LED*) [27], ультрафиолетовыми (УФ) фотодетекторами, недорогими газо- и биодатчиками [28–30].

Широкая запрещенная зона оксида цинка (~ 3,37 эВ) и большая энергия связи экситона (~ 60 мэВ) делают его электронные свойства чувствительными к электромагнитному излучению в УФ-диапазоне (~ 368 нм). Недавно сообщалось, что наночастицы ZnO демонстрируют свойства чувствительности к этанолу, где говорилось, что динамическое изменение электронных свойств является функцией количества газообразного этанола, присутствующего на поверхности наночастиц в темноте [29] или в присутствии монохроматического УФ-излучения. (длина волны ~ 370 нм) [31].

Считается, что молекулы кислорода, адсорбированные на поверхности в этих сенсорах этанола, уменьшают подвижность свободного электронного газа, тем самым увеличивая общее сопротивление образца [32]. Таким образом, воздействие паров этанола на эти датчики этанола вызывает смещение адсорбированных молекул кислорода, что, в свою очередь, увеличивает общую проводимость образца. Большая энергия адсорбции поверхностно-адсорбированных ионов кислорода (~ 0,35 эВ) обуславливает их высокую термическую стабильность и связанную с этим трудность удаления их с поверхности ZnO при комнатной температуре [33]. По этой причине датчики этанола на основе оксидов металлов, как полагают, лучше работают при значительно более высоких температурах [31]. С другой стороны, плазменная обработка хорошо известна для модификации поверхности полимеров и тонких пленок для множества применений, включая адгезию [34], очистку [35], контроль кислородных вакансий [36] и оптических свойств, и это лишь некоторые из них.

Световое программирование или комбинационные схемы, включающие как световую, так и электрическую стимуляцию, были предложжены для различных вариаций коммутаторов [1,2] и нейроморфики [3,4]. Кроме того, резистивное переключение было продемонстрировано в различных конфигурациях; тонкая пленка ZnO, адсорбированная этанолом, при активации видимым светом [5], тонкая пленка оксида гафния [6], тонкпленочные мультиферроидные мемристоры [7], *ITO*(оксид индия олова)/оксидные устройства [8], а также в устройствах *RRAM* (резистивная память со свободным доступом) с комбинацией свето- и электростимулов тонкого слоя SiOx, зажатого между прозрачным верхним электродом и подложкой Si *p*-типа [9] . Кроме того, другие конфигурации, включающие различные наноструктуры, такие как полупроводниковые квантовые точки, наностержни и структуры металл – диэлектрик – полупроводник, были изучены для управляемого светом резистивного переключения [10–14] или увеличения сопротивления проводящей нити в диэлектрике [15].

Между тем, проводящие и полупроводниковые полимеры продемонстрировали участие в областях электроники, играющих активную роль в качестве органических полупроводников, электродов или промежуточных слоев, в органических полевых транзисторах(*OFET*) [16], органические светоизлучающие диоды (*OLED*) [17] и органические фотоэлектрические элементы (*OPV*) [18], или в качестве помощи функциям других конфигураций, например, при использовании для электромагнитного экранирования [19]. Среди них, поли (3,4-этилендиокситиофен): полистиролсульфонат, электрически проводящий полимер, также известный как *PEDOT: PSS*, это широко используемый материал в гибких и печатных электронных устройствах [20].

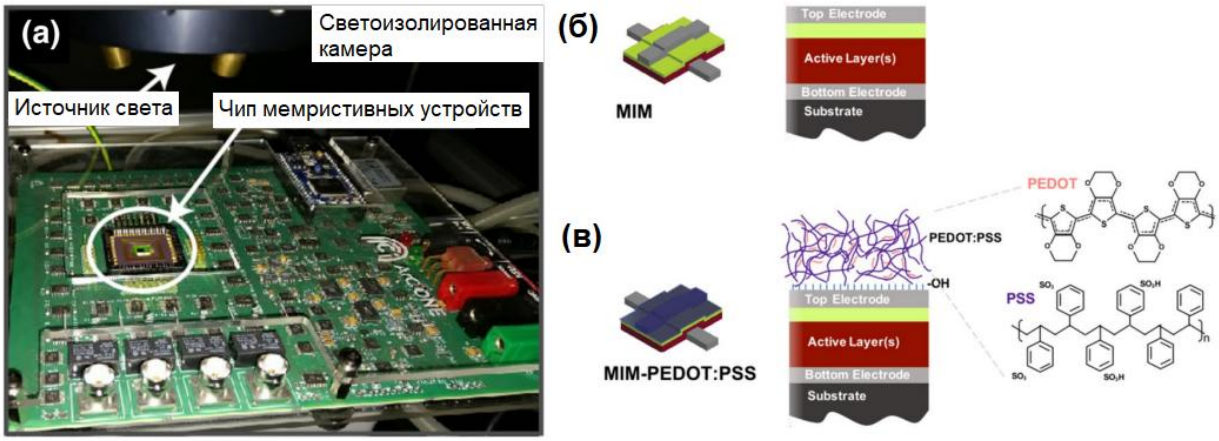
1.1 УФ-индуцированное резистивное переключение в гибридном полимерном оксиде металла

Недавние исследования мемристивного переключения на основе оксидов металлов включают новый ультрафиолетовый мембранный сенсор на основе микропровода ZnO, изготовленный с использованием фотоотверждаемой смолы [30], и новую теоретическую модель мемристивного поведения в нановолокнах ZnO, основанную на изменении импеданса ZnO, вызванном взаимодействием поверхности с адатомами металлов [33]. Резистивный гистерезис в эластичных нанокомпозитах и коллоидных суспензиях был объяснен с использованием механизма межфазного взаимодействия (*ICM*), в котором подчеркивалась важность и влияние кислородных вакансий на поверхности ZnO-наполнителей [29]. Всесторонний обзор тонких пленок ZnO для мемристивных устройств [24] показывает, что различные методы осаждения тонких пленок для создания мемристоров, такие как радиочастотное напыление [32], атомно-слоистое осаждение [3] (*ALD*), импульсное послойное осаждение [35] (*PLD*) и золь-гель, обеспечивают разный уровень сложности, эффективности и производительности. Экономическая эффективность и биосовместимость в каждом из процессов также различаются. Однако большинство мемристоров, изученных до сих пор, были спроектированы в конфигурации металл-изолятор-металл (*MIM*), где тонкий слой ZnO зажат между верхним и нижним металлическими электродами. В этих конфигурациях *MIM* мемристическое переключение объясняется образованием и прерыванием непрерывного роста проводящей нити между двумя электродами.

При синтезе металлоизолированные мемристоры [21] (чистый *MIM*) могут подвергаться поверхностной обработке верхнего электрода с *PEDOT: PSS*, результатом чего стала гибридная система *PEDOT: PSS / MIM*. В отличие от восходящего подхода, когда устройство подвергается световой стимуляции с самого начала (например, с использованием кремния [9]) метод

функционализации представленный здесь, предоставляет возможность перенаправить существующие устройства *MIM* и улучшить их с помощью света программирование, сохраняя при этом их совместимость с *CMOS*.

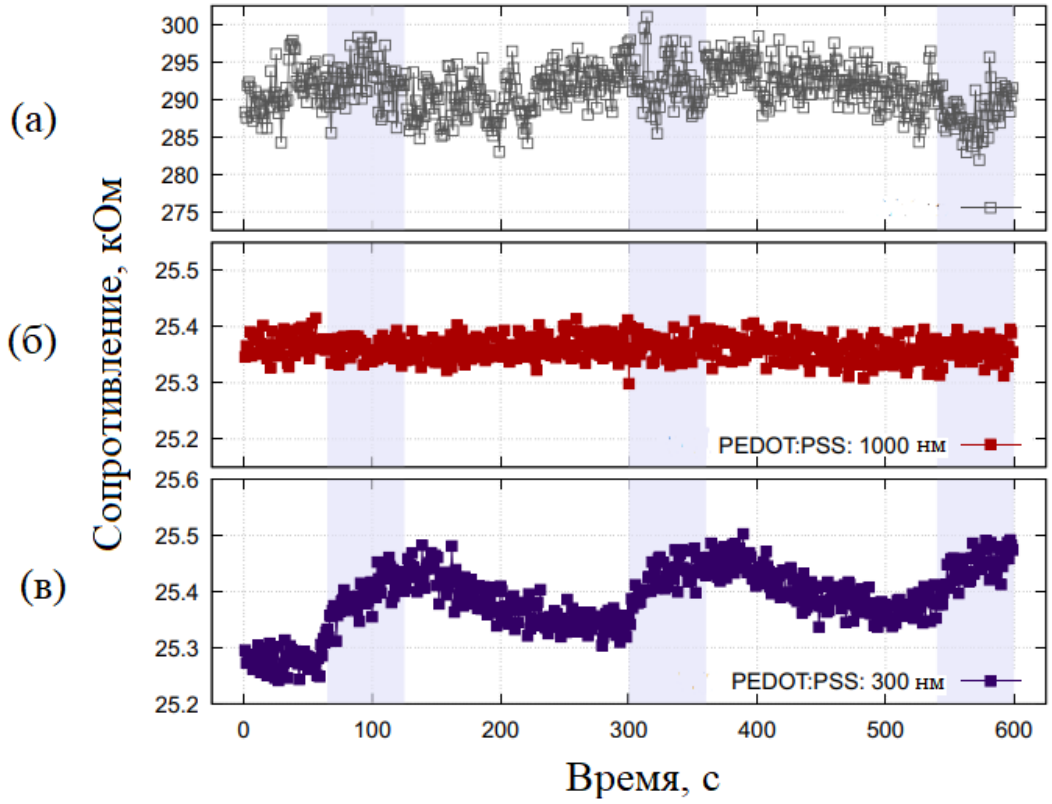
Хотя мемристоры *MIM* не реагируют на свечение относительно уровня их резистивного состояния, крутые увеличения значений резистивного состояния записываются для случая гибридное устройство *PEDOT: PSS/MIM* при воздействии оптической стимуляции УФ-светом 300 нм в течение 600 с., что можно объяснить поглощением фотонов, происходящим в *PEDOT:PSS*, которое влияет на распределение заряда в органическом слое *PEDOT:PSS*, а затем ,в конечном счете, через межфазные слои переноса носителей влияет на электрические характеристики устройства *MIM*. Хотя стимуляция не выполняется напрямую электрически, она соответствует обобщенной концепции мемристора, описанной в источнике [24], посредством модуляции его внутреннего состояния (его сопротивления). На рисунке 1 показаны экспериментальная установка и принцип работы устройства.



(а) Устройство, подключенное к платформе для определения характеристик светоизолированной камеры. (б) Схематическое поперечное сечение исходного устройства *MIM*, содержащего структуру Pt / TiO2 / Al2O3 / Pt. (в) Схематическое сечение гибридной структуры *PEDOT: PSS / MIM*

Рисунок 1 – Изображение экспериментальной установки

Для дальнейшего изучения влияния оптической стимуляции на переключение сопротивления измерения производились в реальном времени для гибридной системы *PEDOT: PSS / MIM* в сочетании с последующим воздействием стимуляции источниками света с разными длинами волн. В качестве контрольного эксперимента использовался тот же протокол освещения что и в чистых устройствах *MIM*. Как видно на рисунке 2, оригинальные устройства не вызывают отклика при освещении. То же самое и с гибридным устройством *PEDOT: PSS / MIM* при воздействии инфракрасного излучения. С другой стороны, заметный отклик регистрируется, когда гибридное устройство *PEDOT: PSS/MIM* подвергается воздействию УФ-излучения.



(а) Оригинальное устройство *MIM*, экспонируемое на длине волны 300 нм. (б) *PEDOT:PSS/MIM*, экспонируемое на длине волны 1000 нм, и (в) *PEDOT:PSS/MIM*, экспонируемое на длине волны 300 нм

Рисунок 2 – Различные режимы освещения по сравнению с оригинальным устройством *MIM*

Оригинальные устройства MIM не показывают значительных изменений в их резистивном состоянии при УФ-освещении.

Для гибридного устройства *PEDOT: PSS/MIM* не было зарегистрировано никаких изменений в резистивном состоянии при воздействии инфракрасного излучения с длиной волны (1000 нм). Напротив, когда гибрид *PEDOT: PSS / MIM* подвергается воздействию УФ-излучения, наблюдается явное изменение сопротивления. Выделенные области указывают на активное освещение.

Поскольку значительный отклик был зарегистрирован в УФ-диапазоне, Авторы приступили к сканированию на разных длинах волн УФ-излучения, считая, что значение интенсивности является постоянным в рассматриваемом диапазоне длин волн.

Во-первых, была определена самая низкая энергия УФ-света (350 нм). Очень небольшая, почти незначительная разница регистрируется на резистивном уровне состояния (рисунок 3). Однако при уменьшении длины волны (325 нм) происходит изменение резистивного состояния, которое становится еще более выраженным на самой низкой длине волны (300 нм), демонстрируя четкую специфичность длины волны. Подход к переключению, индуцированному светом, оценивается на предмет его способности программировать гибридный *PEDOT: PSS / MIM* мемристор и для достижения резистивного многоуровневого спектра в диапазоне резистивного изменения путем повторяющихся циклов программирования с запуском по вспышке света продолжительностью 210 нс. Каждый цикл состоит из 60 секунд световой стимуляции, за которыми следуют 150 секунд релаксации в темноте. Сроки стимуляции и релаксации выбраны с минимальной продолжительностью, необходимой для обеспечения нового отчетливого резистивного состояния. Вначале рассматривается более мягкий режим программирования путем выбора света с длиной волны 325 нм, а затем применяется более интенсивный режим с длиной волны 300 нм для достижения желаемого резистивного состояния, с разницей между

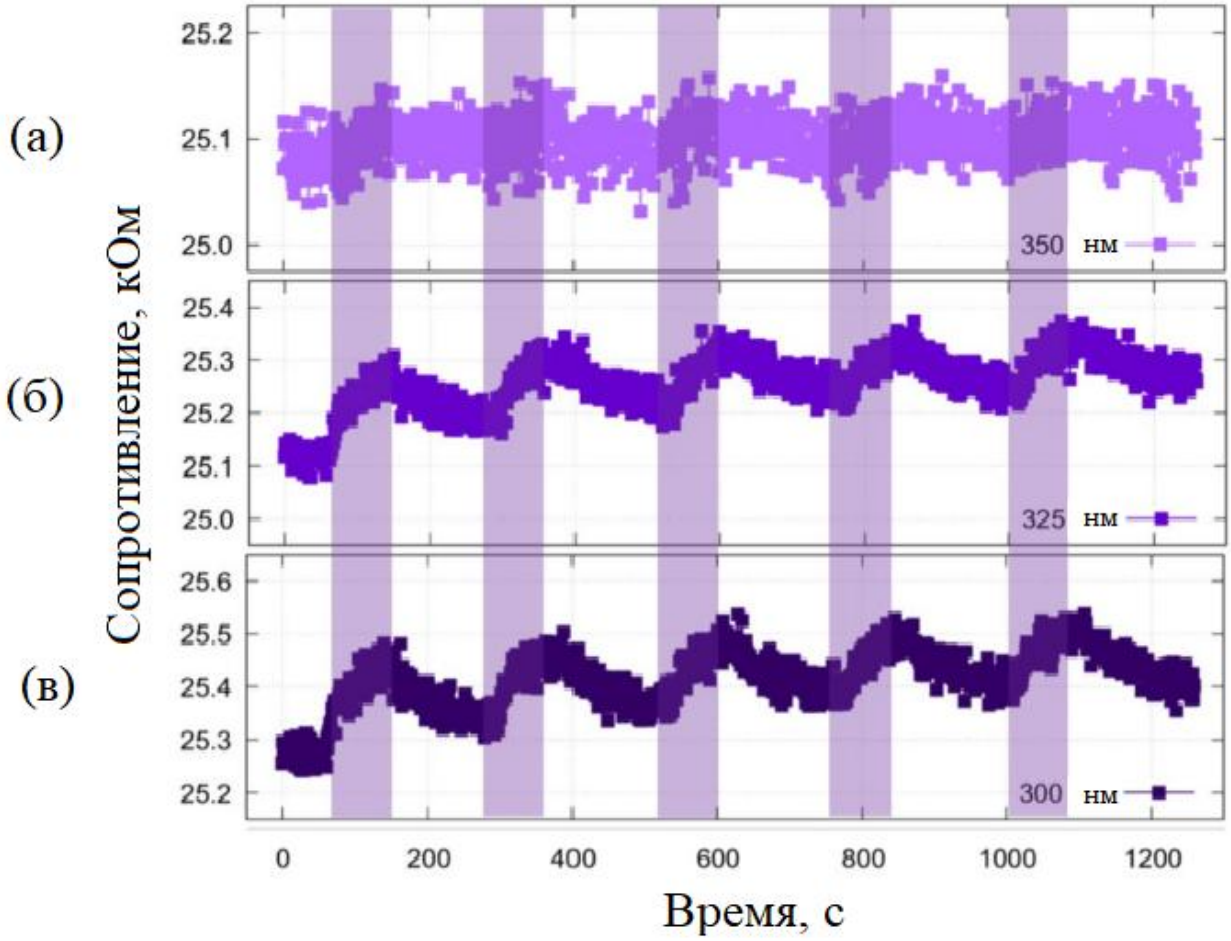
начальным и конечным резистивным состоянием (ΔR) приблизительно 300 Ом (рисунок 4). Процедура резистивного переключения прекращается, как только источник ультрафиолетового света выключен, и уровни переменного состояния остаются постоянными в течение 20 мин (время, равное общему времени стимуляции при активном источнике УФ-света) считывания импульсов, при отключенном источнике УФ-света. Переход от режима начального резистивного состояния к более высокому уровню резистивного состояния примерно на 300 Ом достигается с использованием только повторяющихся циклов программирования, запускаемых светом.

При программировании импульса напряжения, определенное резистивное состояние может быть достигнуто путем модуляции импульса напряжения, такими характеристиками как: количество импульсов, ширина и амплитуда импульса. Аналогичным образом, в подходе с импульсным освещением, как здесь показано, различные режимы программирования и желаемое состояние могут быть достигнуты путем модуляции длины волны (и, следовательно, энергии фотонов), продолжительности воздействия освещения. и количества световых событий.

Следовательно, настройка этих параметров может позволить адаптировать процесс резистивного переключения, позволяя различать резистивные состояния на выбранных резистивных уровнях.

Помимо того факта, что традиционные подходы к последовательной подаче импульсов на устройство, требуют постоянного стимулирования напряжением, они могут быть агрессивными, особенно для устройств с исходно низкими резистивными состояниями, а также могут маскировать ценные резистивные уровни. Метод переключения со световым запуском может принести значительные выгоды в случаях, требующих более мягкого процесса программирования, например, когда задействованы очень низкие начальные состояния, защиты устройства от резких изменений сопротивления и риска дегенерации мемристивной характеристики или преобразования устройства в омический элемент во время

программирования. Кроме того, световая стимуляция может помочь снизить перекрестные помехи в более сложных интеграциях , что является важной функцией для эффективного построения вычислительных сетей по типу мозга, и для устранения электрического разогрева.



(а) 350 нм, (б) 325 нм и (в) 300 нм для гибридного устройства *PEDOT:PSS/MIM*

Рисунок 3 – Зависимость резистивного состояния устройства от длины волны

Данный подход привносит светочувствительность в хорошо зарекомендовавшую себя структуру устройства с минимальными доработками по сравнению с существующими работами, и демонстрирует регистрацию резистивного отклика даже при низкой плотности падающей мощности.

Несмотря на то, что была продемонстрирована концепция подхода, эта концепция может быть расширена для программирования плотных массивов

устройств, подвергая все устройства одновременно химической обработке поверхности и последующему воздействию УФ-света. Это может открыть путь для многих функциональных интеграций, включая зондирование оптических сигналов, формирователи изображений или индикации потенциальной УФ-коррозии в различных уязвимых для излучения продуктах.

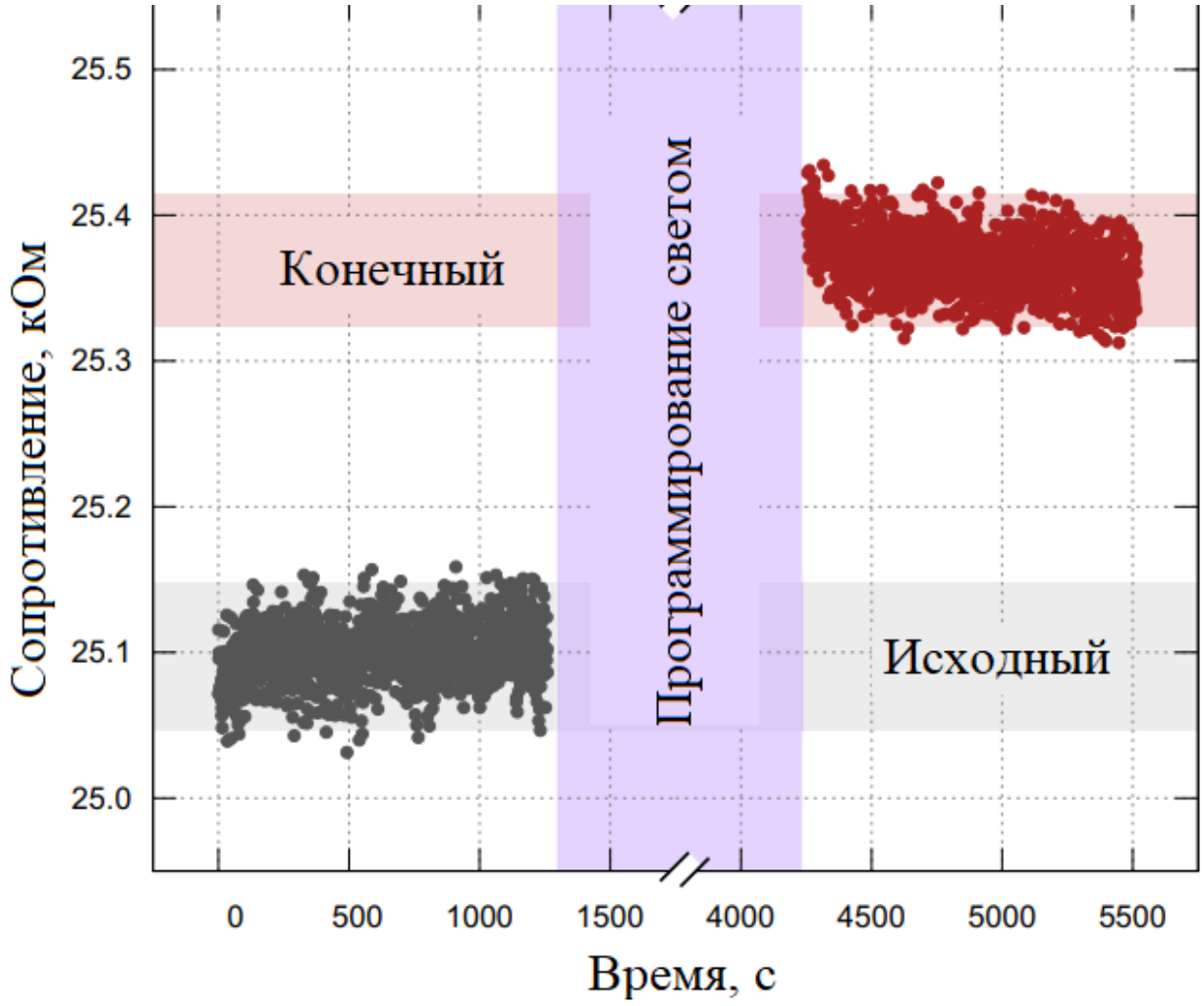


Рисунок 4 – Результаты изменения резистивного переключения

Важно отметить, что в этом устройстве все еще требуется использования импульса отрицательной полярности, чтобы вернуть его в исходное состояние. Для вертикально уложенного биполярного устройства, нет прямого способа напрямую функционализировать нижний электрод, чтобы настраивать управление обоими электродами. Однако это можно преодолеть, используя униполярные устройства, в которых устройство будет

возвращаться в исходное состояние после того, как резистивный порог будет превышен для процесса полностью оптического программирования, или с помощью планарных устройств, в которых оба электрода открыты напрямую.

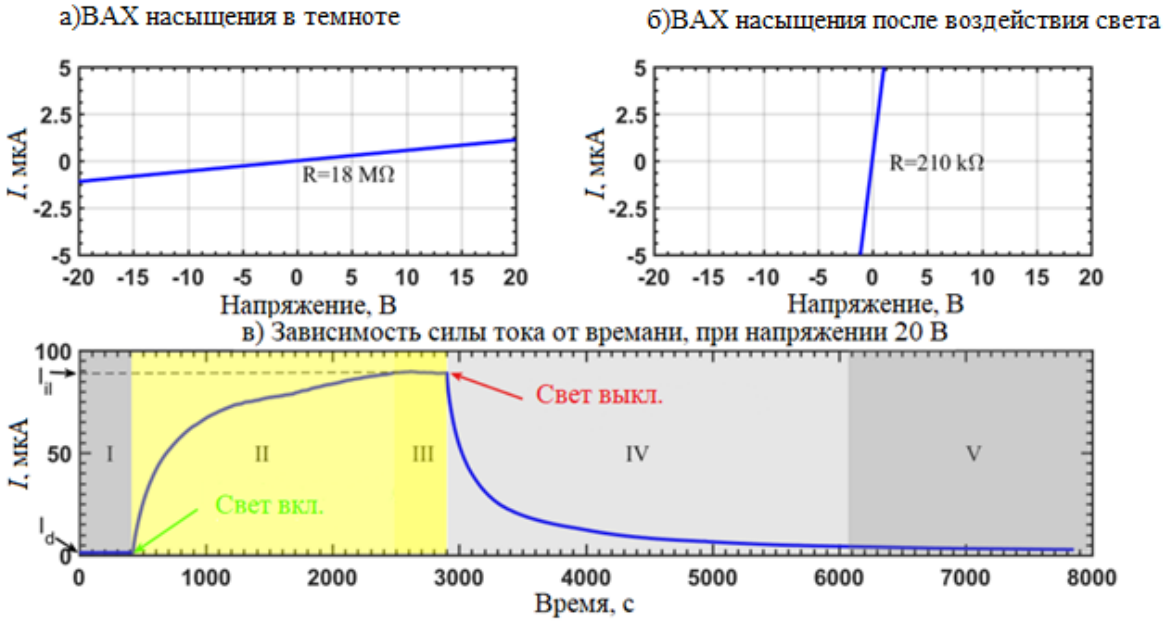
В заключении был показан новый и простой метод программирования мемристических устройств, предназначенный исключительно для УФ-излучения. Представлена усовершенствованная версия мемристивной архитектуры из оксида металла, включающая гибридный верхний электрод, полученный в результате обработки *PEDOT: PSS*.

Поглощение света, рассматриваемое как условие запуска импульса освещения, с длинами волн, принадлежащими УФ-спектру, в конечном итоге привело к резистивному переключению, также была продемонстрирована прямая связь между величиной переключения и применяемой длиной волны.

Этот подход не предполагает какого-либо дополнительного стимулирования напряжения для настройки устройств на определенное значение сопротивления, обеспечивая альтернативную и менее агрессивную процедуру программирования. Наконец, это исследование дополнительно подчеркивает важность изучения новых стратегий, химического состава и материалов для настройки характеристик резистивного переключения.

В контексте данного исследования необходимо упомянуть, что Адсорбированные тонкие пленки ZnO испытывают индуцированное видимым светом сопротивление переключения между двумя стабильными омическими состояниями при температуре окружающей среды. Хотя время перехода между состояниями с низким и высоким сопротивлением зависит от размера или морфологии частиц ZnO, одинаковое характерное поведение переключения наблюдается во всех тонких пленках, изготовленных из обычного порошка ZnO, нанопорошка или нанопроволок. Светочувствительные тонкие пленки ZnO изготавливаются путем нанесения суспензий ZnO в этаноле на стеклянную подложку с образованием покрытия толщиной менее миллиметра (~ 0,70 мм). Электрические контакты сделаны с помощью токопроводящего клея на обоих концах тонкой пленки. Чтобы

записать текущий отклик на свет, подложка с покрытием помещается под имитатор солнечного излучения. В темноте, то есть даже до того, как имитатор солнечной энергии включен, вольт-амперная развертка подтверждает линейное омическое поведение в этом стабильном высокоомном состоянии (*HRS*) в темноте (рисунок 5, а). После включения света достаточно долгое время воздействия света переводит тонкий слой света в другое стабильное низкоомное состояние (*LRS*) при освещении (рисунок 5, б). Полная картина переключения сопротивления тонкой пленки при постоянной разности потенциалов 20 В показана на рисунке 5(в). Кривая отклика тока показывает, что ток нелинейно увеличивается со временем от стабильного HRS (режим I на рисунке 5(в)) в темноте до стабильного LRS (режим III на рисунке 5(в)) при освещении. Для насыщения тока требуется значительный интервал времени (часто порядка ~ 103 с), что указывает на зависящее от времени удельное сопротивление и отклонение от омического поведения при переходе от *HRS* к *LRS*.



а) ВАХ в темноте, (б) ВАХ при освещении, (в) зависимость силы тока от времени при постоянном смещении 20 В.

Рисунок 5 – Переключение сопротивления в светоактивированной тонкой пленке ZnO, адсорбированной этанолом

Временную эволюцию тока можно разделить на пять различных режимов. Первый (*I*) представляет режим темнового насыщенного тока I_d. В этом состоянии тонкий слой темного цвета, а образец находится в высокоомном состоянии (*HRS*). Как только имитатор солнечной энергии включен, как показано на рисунке 5 (в), ток нелинейно возрастает в этом режиме II, пока не достигнет своего второго стабильного состояния, низкоомного состояния (*LRS*) в режиме III. Как только текущий уровень достигает своего асимптотического предела при освещении (I_d), свет выключается, и переход от *LRS* к *HRS* происходит в IV-м режиме. Наконец, в режиме *V* ток спадает до уровня насыщенного темнового тока (I_d).

Достаточно долго после включения света ($t \rightarrow \infty$) ток достигает освещенной асимптоты, отмеченной I_{il} в режиме III на рисунке 5 (в), а затем свет выключается. Очевидно, что ток не падает до уровня темнового тока мгновенно, а ведет себя неомическим образом в этом переходном режиме (режим IV на рисунке 5 (в)). В конце концов ток спадает обратно до стабильного темного состояния (режим V на рисунке 5 (в)), отмеченного постоянным током *Id* в асимптотическом пределе. Предлагаемая модель распада тока представлена формулой 1:

$$I = I_d + (I_{il} - l_d) \cdot exp[-\frac{t-t_{off}}{\tau}], \quad (1)$$

где I_{il} - ток насыщения в условиях освещения, I_d - ток насыщения в темноте, t_{of} - время, когда свет выключается, а τ - характерная постоянная времени, близкая к экспериментальным данным, с характерной постоянной времени τ ~ 400 с, указывает на индуктивное поведение, подобное цепи *RL*. Та же самая постоянная времени τ используется для получения данных для текущей модели роста в формуле 2:

$$I = I_{il} + (I_d - l_{il}) \cdot exp[-\frac{t-t_{on}}{\tau}], \quad (2)$$

t_{on} - это время, когда включается свет, и это показано на рисунке 6.

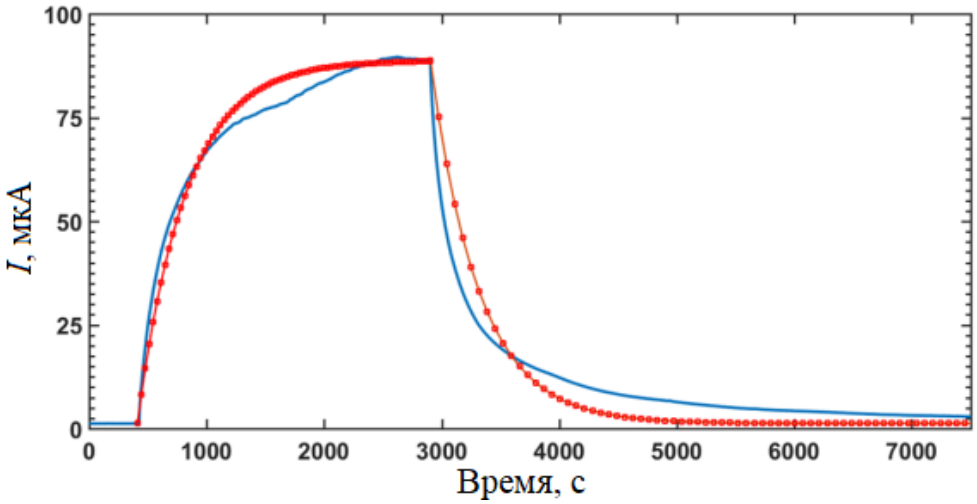


Рисунок 6 – Сравнение экспериментального роста и затухания тока (синяя линия) с моделью индуктивного роста и затухания (красные точки)

Также было подтверждено, что это поведение переключения сопротивления, активируемого светом, в ZnO является типичным по своей природе, и как нано-, так и не наночастицы ZnO демонстрируют такое поведение. Рост и спад выходного тока для нанопроволок и наночастиц ZnO показаны на рисунке 7, где нанопроволоки демонстрируют лучшее переключение сопротивления по сравнению с наночастицами и ненаночастицами (рисунок 5).

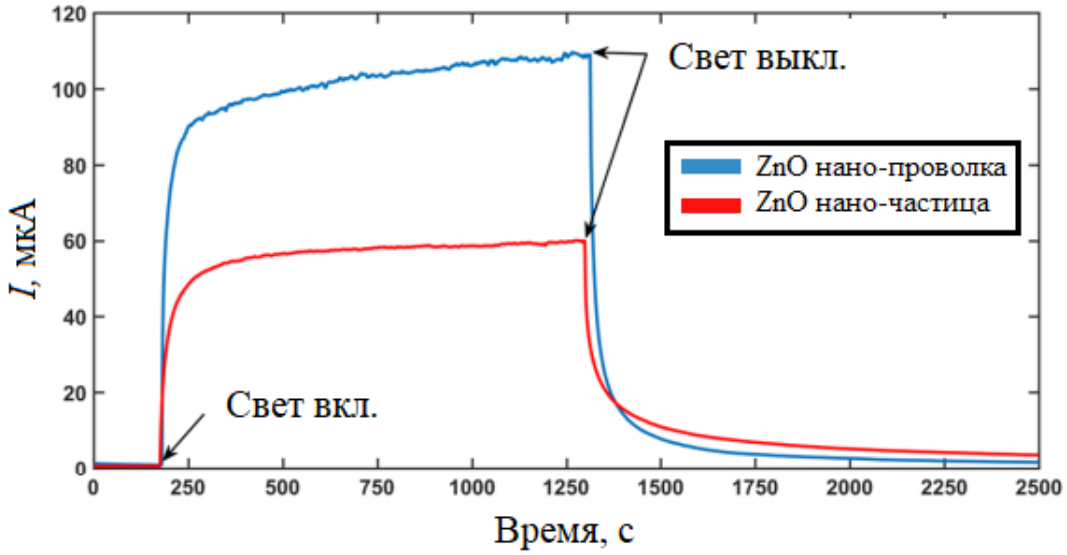


Рисунок 7 – Рост и спад тока для тонких пленок из нанопроволоки и наночастиц ZnO при постоянной разности потенциалов 20 В

Предполпгается, что резистивное переключение происходит, когда электроакцепторные молекулы, адсорбированные на поверхности ZnO, удаляются падающим светом, тем самым высвобождая свои электроны в зону проводимости. Зерна порошка ZnO и наночастиц ZnO будут стремиться плотно упаковываться в эти тонкие пленки, ограничивая доступную поверхность, на которой может происходить это явление адсорбции / десорбции. Однако, когда используются нанопроволоки ZnO, экспонируется гораздо большая площадь поверхности из-за менее однородной трехмерной природы этой морфологии. Это означает, что из нанопроволок может десорбироваться намного больше электроноакцепторных молекул, чем из других морфологий, что приводит к более высокому уровню переключения сопротивления.

В отсутствие УФ-компонентов оценка воздействия видимого света разных длин волн на тонкие пленки в наших экспериментах проводилась с использованием УФ и цветных фильтров Вратtена, и результаты показаны на рисунке 8. Даже без УФ-составляющей, длины волн в видимом диапазоне, выбранные цветовые фильтры, могут облегчить переход между *HRS* и *LRS*. Это также показывает, что синий свет (~ 600 нм) оказывает более сильное влияние на процесс перехода, чем другие длины волн. Этот результат предполагает возможное влияние адсорбции кислорода на поверхности и захваченного этанола в объеме тонких пленок на изменение ширины запрещенной зоны нано- и ненаночастиц ZnO, как это наблюдается в других материалах, таких как поверхностно адсорбированный графен или силицен [37,38]. Влияние поверхностных модификаций на электрический отклик также исследуется путем воздействия на тонкие плёнки, изготовленных с помощью микроволновой плазмы [39].

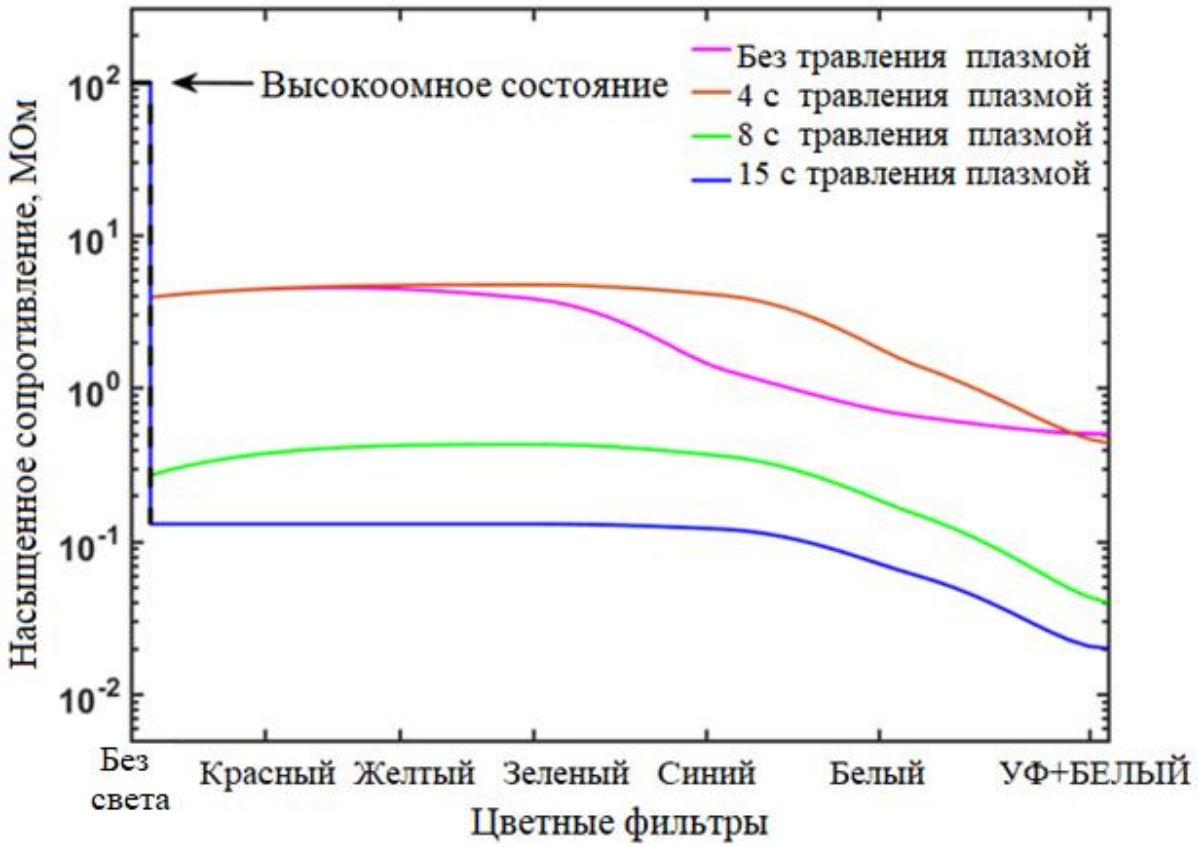


Рисунок 8 – Фотоотклик тонких пленок ZnO с различной степенью модификации поверхности при освещении

Светонасыщенные *LRS* тонкит пленки, протравленные в течение 4, 8 и 15 секунд, как показано на рисунке 8, показывают, что сопротивление освещенного состояния для всех длин волн уменьшается по мере увеличения степени модификации поверхности. Это еще раз указывает на возможную роль химических частиц, адсорбированных на поверхности ZnO, в модификации запрещенной зоны. *FTIR*-анализ до и после травления (рисунок 9) также подтверждает тот факт, что воздействие микроволновой кислородной плазмы разрушает связи OH на поверхности тонких пленок. Схема всего процесса плазменного травления представлена на рисунке 10.

Тонкие пленки ZnO изготавливаются путем осаждения полоски оксида цинка шириной 8 мм (порошок от *JT Baker*, нанопорошок и нанопроволоки от *Sigma Aldrich*) суспензии в уксусной кислоте (1% об.) И этаноле (67% об.) (оба из *Fisher Scientifc*) в воде на стеклянной подложке с использованием метода «докторского лезвия». В этом исследовании используется

коммерческий ZnO, но он может быть легко синтезирован широким спектром традиционных методов, таких как золь-гель, сольвотермальные и гидротермальные методы [40], а также новыми способами зеленого синтеза, в которых используются стабилизаторы, извлеченные из водорослей, растений и бактерии [41]. Подложку, покрытую пленкой ZnO, затем отжигают на воздухе путем повышения температуры до 500 ° C в течение 7 минут. Толщина тонких пленок ZnO определяется лазерным измерителем смещения (*Keyence, LK-H*022) и составляет ~ 0,7 мм. Затем к каждому концу ленты из оксида цинка присоединяются тонкие медные провода с минимальным количеством серебряного эпоксидного клея производства *Atom Adhesives* (удельное электрическое сопротивление 0,0001 Ом·см). Чтобы оценить корреляцию между состоянием поверхности и эффективным удельным сопротивлением тонких пленок, мы использовали плазму кислорода, генерируемую микроволновым излучением, для травления тонкой поверхности пленки с различной степенью плазменной обработки и зарегистрировали реакцию на свет для каждого из датчиков.

Травление плазмой происходит следующим образом (Рисунок 10)[42]: стеклянные предметные стекла, покрытые ZnO, сначала помещаются в вакуумную камеру. С помощью вакуумного насоса давление в колбе откачивается до давления менее 6 Торр(800 Па) и затем помещается в микроволновую печь. Микроволновая печь работает в течение 4, 8 или 15 секунд. Электрические свойства пленок ZnO были определены путем присоединения медных выводов к противоположным концам полосы ZnO с помощью измерителя источника *Kiethely* 2450 с помощью зажимов с крючками для испытательного зонда, что обеспечивает высокую точность и стабильность в широком диапазоне параметров напряжения и частоты. Ток как функция времени измеряли при приложении постоянного потенциала 20 В в темноте, после чего устройство подвергалось воздействию солнечного света.

Характеристика ВАХ материала также была выяснена с помощью измерителя источника *Kiethely* 2450 в каждом из режимов темнового

насыщения, перехода и светового насыщения в определенном диапазоне частот. Были сгенерированы колебания напряжения от -20 В до +20 В (рисунок 7 и 8), а также измерены соответствующий ток и временные ряды.

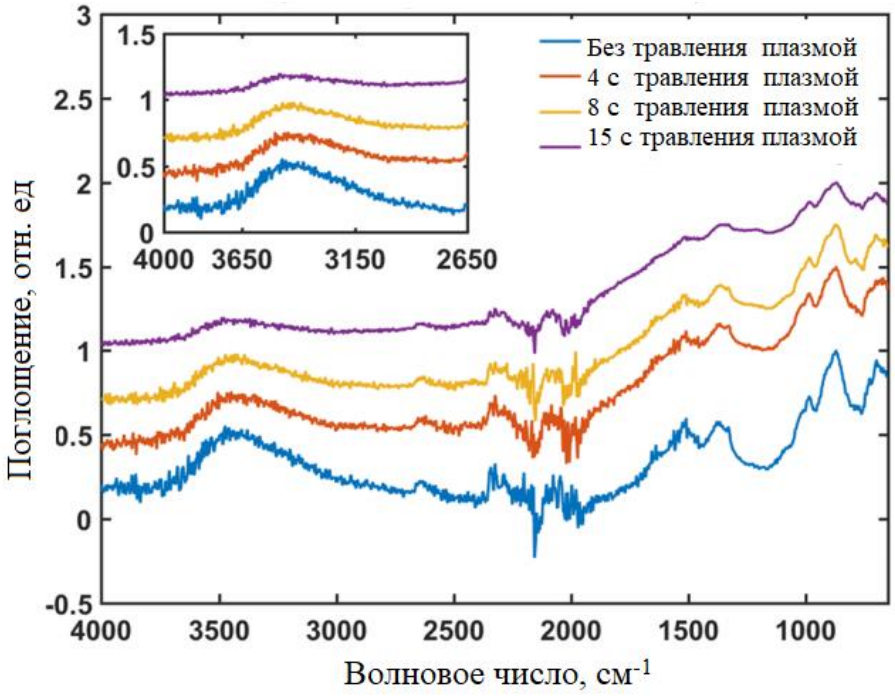


Рисунок 9 – ИК-Фурье-анализ тонких пленок ZnO, подвергнутых плазменному травлению

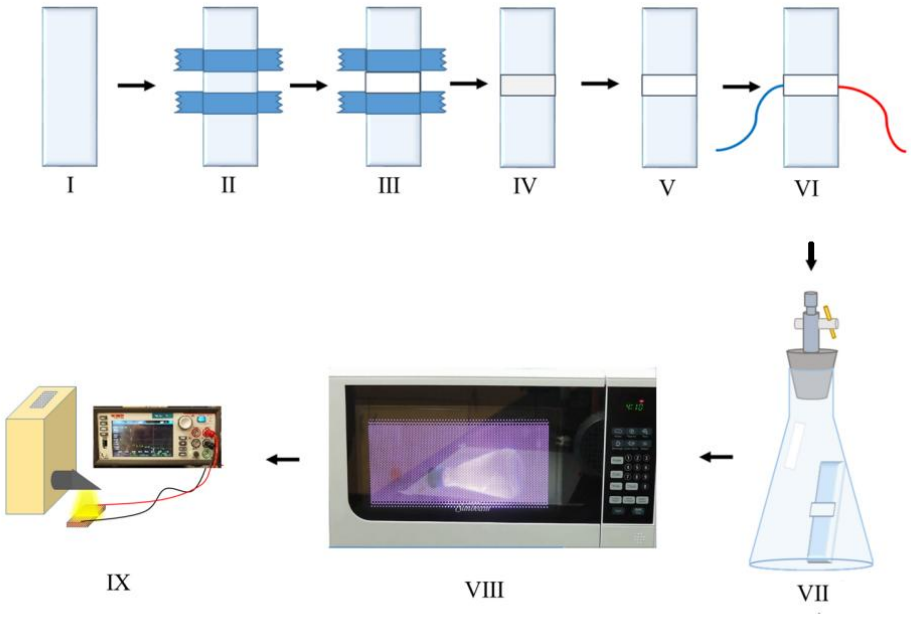


Рисунок 10 - Изготовление сенсорных устройств на основе ZnO, адсорбированного этанолом

Описание просесса травления представленного на рисунке 10:

(I) Стеклянную подложку очищают этанолом с моющим средством и ополаскивают деионизированной водой.

(II) Лента наклеивается на основу, оставляя пространство шириной 8 мм.

(III) Несколько капель суспензии ZnO в этаноле, уксусной кислоте и воде помещаются в промежуток между лентой и равномерно распределяются лезвием бритвы.

(IV) Тонкая пленка ZnO отжигается при 500 ° C.

(VI) Два вывода прикреплены к полосе ZnO с минимальным количеством проводящей эпоксидной смолы на основе серебра.

(VII) Тонкие пленки, подлежащие плазменному травлению, помещают в вакуумную емкость, из которой затем откачивают воздух.

(VIII) Колба, содержащая образец с тонкой пленкой, помещается в микроволновую печь и подвергается воздействию плазмы в течение 4, 8 и 16 секунд.

(IX) Вольт-амперное поведение датчиков оценивается с помощью имитации солнечного света при 0,5 Вт · $м^{-2}$ интенсивности и пребыванием в темноте (рисунок 5).

Таким образом продемонстрировано новое явление резистивного переключения, активируемое видимым светом, в тонких нано (рисунок 7) и не нано (рисунок 5) пленках ZnO с поверхностной и объемной адсорбцией этанола при комнатной температуре. Переключение между *LRS* и *HRS* несет в себе индуктивную задержку. Благодаря максимальной адгезии между этанолом и частицами оксида цинка, осажденными из суспензии, тонкие пленки оксида цинка сильно насыщаются прочно связанным этанолом как в объеме, так и на поверхности. Некоторые молекулы этанола на поверхности превращаются в оборванные группы OH, некоторые разлагаются до водорода и этилена при высокотемпературном отжиге (~500 °C) [33,43]. Однако значительное количество этанола остается внутри тонкой пленки из-за

плотной упаковки частиц ZnO. Водород, который выделяется при разложении на поверхности, остается в тесном контакте с частицами ZnO из-за присутствия захваченного этанола и заполняет некоторые кислородные вакансии [44-46]. По мере охлаждения подложки компоненты окружающей среды, такие как молекулярный кислород, а также молекулы воды, слабо адсорбируются на поверхности ZnO.

Предполагается, что природа ZnO [47] n-типа естественным образом притягивает молекулы кислорода [32], а электроотрицательная природа адсорбированного кислорода притягивает электроны ZnO из его зоны проводимости, впоследствии создавая двойной электрический слой (*EDL*) и ζ-потенциал(дзета-потенциал - это разность потенциалов дисперсионной среды и неподвижного слоя жидкости, окружающего частицу) между адсорбированным электроотрицательным кислородом и кислородом, притягивающим электроны через поверхность. ζ-потенциал в поперечном направлении движению носителей заряда взаимодействует с подвижностью электронов в тонком слое, в свою очередь, снижая его проводимость в темноте. Под воздействием света слабо адсорбированные молекулы атмосферного кислорода десорбируются, тем самым высвобождая электроны ZnO обратно в зону проводимости. Это увеличение количества мелких доноров в зоне проводимости приводит к усилению фотопроводимости образца[48,49].

Переключение по-прежнему происходит из-за фотодесорбции адсорбированных на поверхности молекул окружающей среды[49,50], но этанол, захваченный в объеме, усиливает эффект за счет увеличения общего количества носителей заряда. Наблюдаемая задержка при этом переходе является результатом кинетики десорбции адсорбированных газов. При воздействии света в течение достаточного периода времени полная поверхностная десорбция этих газов приводит к асимптотически стабильному низкоомному состоянию, которое остается постоянным до тех пор, пока свет снова не выключится. Включение света также позволяет

атмосферным газам, особенно кислороду, повторно адсорбироваться на поверхности ZnO и, следовательно, увеличивать электрическое сопротивление.

Задержка переключения сопротивления, наблюдаемая в этом процессе, также является результатом кинетики повторной адсорбции. Плазменное травление разрывает связи O-H остаточных поверхностных групп OH, которые раньше отводили электроны. Это генерирует протон, который покидает поверхность ZnO, и свободный кислород со связанным электроном на границе раздела. Дополнительные электроны в тонкой пленке дополнительно усиливают фотопроводимость за счет увеличения скорости фотоотклика и восстановления, а также за счет уменьшения сопротивления как в освещенных, так и в темных условиях.

ИК-Фурье-анализ до и после травления (рисунок 9), также подтверждает разрушение -OH групп тонкой пленки ZnO в результате плазменной обработки.

На рисунке 11 представлена схема предлагаемого пути реакции.

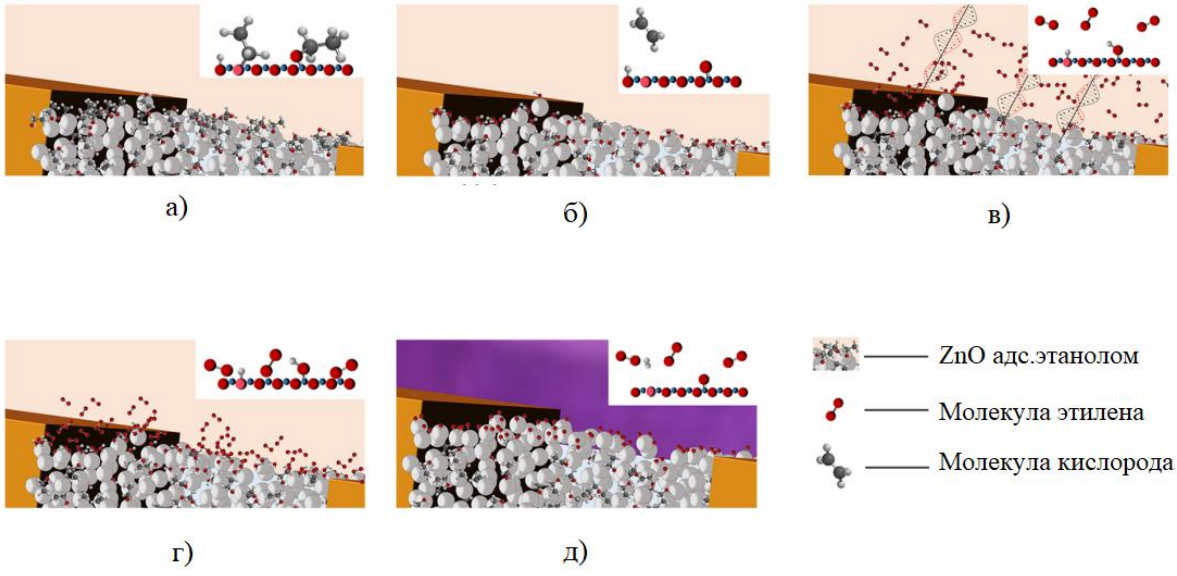


Рисунок 11 – Предлагаемый путь реакции для механизма переключения сопротивления

Тонкая пленка из частиц ZnO, взвешенных в этаноле (рисунок 11,а). На вставке показан этанол, адсорбированный на поверхности, в то время как

большинство молекул этанола захвачены плотно упакованными частицами ZnO в объеме. При более высоких температурах этанол на поверхности разлагается на этилен и свободный кислород. Объемный этанол в основном остается внутри пленки (рисунок 11,б). Воздействие падающих фотонов удаляет слабо связанный кислород, тем самым высвобождая электроны обратно в зону проводимости ZnO (рисунок 11,в). После выключения света молекулы атмосферного кислорода и воды повторно поглощаются активными объектами (рисунок 11,г). Плазменная обработка образца разрушает оборванные связи OH (рисунок 11,д).

1.2 Фотосшивание и формирование рисунка магнитооптических нанокомпозитных золь-гель тонких пленок с помощью глубокого УФ-облучения

Магнитооптические (МО) эффекты относятся к явлениям, которые изменяют поляризацию света в соответствии с внешним магнитным полем, приложенным к активному материалу МО[1–3]. Одним из этих эффектов МО является вращение Фарадея (*FR*), которое определяется как изменение, производимое в плоскости поляризации света, проходящего через материал, когда применяется магнитное поле: плоскость поляризации поворачивается. В режиме рефлексии этот эффект известен как магнитооптический эффект Керра. К наиболее привлекательным свойствам магнитных прозрачных соединений относятся те, которые связаны с магнитооптическими (МО) эффектами и их научными и промышленными приложениями в таких областях, как хранение данных [4], трехмерная(*3D*) визуализация[5], магноника [6,7], зондирование [8,9] и фотоника [10–12]. Активные МО материалы повсеместно используются в фотонных устройствах, но они все еще отсутствуют в интегрированных фотонных платформах, хотя они являются важными компонентами для систем оптической связи (оптические изоляторы, оптические циркуляторы, оптические переключатели, магнитооптические модуляторы) [13–18].

В прошлом магнитооптические материалы разрабатывались в основном физическими методами, такими как распыление [22,23], импульсное лазерное осаждение [24] и молекулярно-лучевая эпитаксия [24–26]. Совсем недавно был предложен нанокомпозитный подход для упрощения синтеза материала и его формования в устройства [27]. Принцип основан на синтезе магнитных наночастиц, а затем их включении в матрицу, которая может быть полимером [28–33] или неорганической матрицей, приготовленной, например, с помощью золь – геля [34,35]. Таким образом, материалы можно обрабатывать обычными способами, адаптированными для жидких составов.

Появились процессы, основанные на решениях, с основным преимуществом, заключающимся в упрощении процессов без необходимости использования сложного оборудования [36]. В этом контексте золь-гель химия оказывается очень актуальным и универсальным решением. Принцип золь-гель процесса основан на последовательных реакциях гидролиза и конденсации прекурсоров, которые образуют сети оксидов металлов. Один из интересов этого маршрута заключается в его совместимости с большим количеством прекурсоров. Среди множества коммерчески доступных предшественников наиболее часто используются алкоксиды (алкоксисиланы циркония, титана, алюминия и т.д.). Также используются другие производные (хлориды, нитраты и т.д.). Таким образом, золь-гель путь предлагает ряд преимуществ с точки зрения сбора энергии, универсальности обработки и широкого диапазона конечных свойств[37–39]. Растворы можно наносить в виде тонких пленок простыми способами, такими как нанесение покрытия центрифугированием, нанесение покрытия погружением или нанесение покрытия распылением. Кроме того, конечный материал может иметь хорошую прозрачность, хорошие механические свойства и высокий показатель преломления. Эти преимущества объясняют широкое использование золь-гелевых покрытий в оптике.

Недавно был представлен процесс, основанный на синтезе фотоотверждаемой золь-гель матрицы, в которую могут быть введены

магнитные наночастицы (МНЧ) [40]. МНЧ из феррита кобальта ($CoFe_2O_4$) были выбраны потому, что они демонстрируют большое фарадеевское вращение в спектральном диапазоне 1400–1550 нм [41], что является важным критерием для потенциальных применений в телекоммуникационных устройствах и фотонных интегральных схемах. Основное преимущество использования МНЧ, включенных в немагнитную матрицу-хозяин, заключается в том, что в этом случае необходимые магнитооптические свойства получаются в конечном материале без дополнительной термической обработки. Основная задача состоит в том, чтобы управлять и предотвращать агрегацию НЧ на различных этапах процесса, чтобы сохранить магнитные свойства отдельных МНЧ и избежать рассеяния света агрегатами в нанокомпозите. Фотоотверждаемая золь-гель матрица была основана на гибридном прекурсоре, который может сшиваться под действием света (а именно, 3-метакрилоксипропилтриметоксилсилан *MAPTMS*). Фотосшивание такой матрицы может быть достигнуто с помощью лазерного облучения в глубоком УФ-диапазоне (193 нм), который открывает возможность для микро- и наноразрастания. Переключение растворимости может быть вызвано лазерным облучением, которое позволяет определять путем прямой записи рисунков лазером. Были предложены и другие материалы и стратегии формирования рисунка. Согласно [42] был подготовлен фотошаблонный материал на основе коммерческого фоторезиста *SU*8, легированного наночастицами магнетита, что в результате позволило добиться узоров и трехмерных структур с высоким разрешением с помощью прямой лазерной записи.

Магнитные наночастицы, внедренные в матрицу, представляют собой наночастицы феррита кобальта (CoF_e2O_4). Получение этих наночастиц осуществлялось осаждением хлорида кобальта и хлорида железа (III) по методу Массарта и Туриньо [43]. Различные стадии синтеза ферромагнитной жидкости можно резюмировать следующим образом: сначала хлорид железа ($FeCl_3$) и хлорид кобальта ($CoCl_2$) смешиваются в водном растворе с

молярным соотношением Fe/Co, равным 2. Затем концентрированный NaOH (10 моль/л) добавляется к смеси для образования гидроксидов каждого металла ($Fe(OH)_3$ и $Co(OH)_2$). Затем раствор нагревают до 100 ° C в течение двух часов, чтобы преобразовать гидроксиды в феррит кобальта. После нескольких стадий промывки в воде, проводят кислотную обработку (в течение ночи) путем добавления 2 моль/л раствора азотной кислоты. Эта кислотная обработка удаляет гидроксиды, которые не были бы преобразованы в феррит кобальта. Это также позволяет перейти от отрицательно заряженной поверхности (из-за O-групп на поверхности с противоионами Na^+) к положительно заряженной поверхности. Поскольку частицы феррита кобальта нестабильны в кислой среде, необходимо защитить их обработкой поверхности. Эта обработка осуществляется путем добавления почти кипящего раствора нитрата железа (концентрация 0,3 моль/л) к раствору, содержащему МНЧ. Наконец, для получения ферромагнитной жидкости были выполнены стадии промывки ацетоном, а затем эфиром, и МНЧ феррита кобальта диспергировали в воде. Данная ферромагнитная жидкость является кислой, МНЧ положительно заряжены на поверхности с помощью NO_3^-.

Концентрация ионов железа и кобальта определялась методом атомно-абсорбционной спектроскопии для разложения МНЧ в высококонцентрированной кислой среде. Концентрация подтверждалась фиксацией изменения кривой намагничивания ферромагнитной жидкости, измеренной с помощью магнитометра с вибрирующим образцом (*VSM, Quantum Design PPMS*).

Дисперсия по размерам и морфология частиц определялись путем анализа изображений, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Просвечивающая электронная микроскопия выполнялась на микроскопе *JEOL ARM*-200*F*, работающем при ускоряющем напряжении 200 кэВ. Химический анализ выполнен с использованием детектора *JEOL Centurio*. Образцы были подготовлены для наблюдения с

использованием ультрамикротома *Leica*, модель *EM-UC*7, работающего при комнатной температуре. Для наблюдения за поперечным сечением пленки его наносили на поверхность подложки из терманокса. Толщина слайда составляла ~ 100 нм.

Наибольшая концентрация МНЧ в конечных материалах (> 2 об.%) была достигнута при использовании концентрированной ферромагнитной жидкости, полученной путем диализа. Этот метод заключается в концентрировании ферромагнитной жидкости путем обратного осмоса путем погружения пористой диализной трубки, наполненной феррожидкостью, для концентрирования в водном растворе полиэтиленгликоля (ПЭГ) с массовой концентрацией 20000 г/моль. Обычно диализ 20 мл ферромагнитной жидкости, первоначально сконцентрированной до 1,45 об.% при перемешивании в течение 24 ч, приводит к получению высоковязкой ферромагнитной жидкости с концентрацией МНЧ около 10 об.% (что соответствует увеличению концентрации в ~7 раз). Путем введения диализованных ферромагнитных жидкостей в матрицу стало возможным достичь уровней легирования до 20% объема, Что сопоставимо с самым высоким уровнем МНЧ в нанокомпозитах, описанных в литературе [44]. Преимущество использования диализованной ферромагнитной жидкости заключается во введении большего количества магнитных наночастиц без добавления воды в смесь.

Деионизированная вода использовалась во всех реакциях. Основные этапы подготовки материала показаны на рисунке 12. Он состоит из 5 основных этапов:

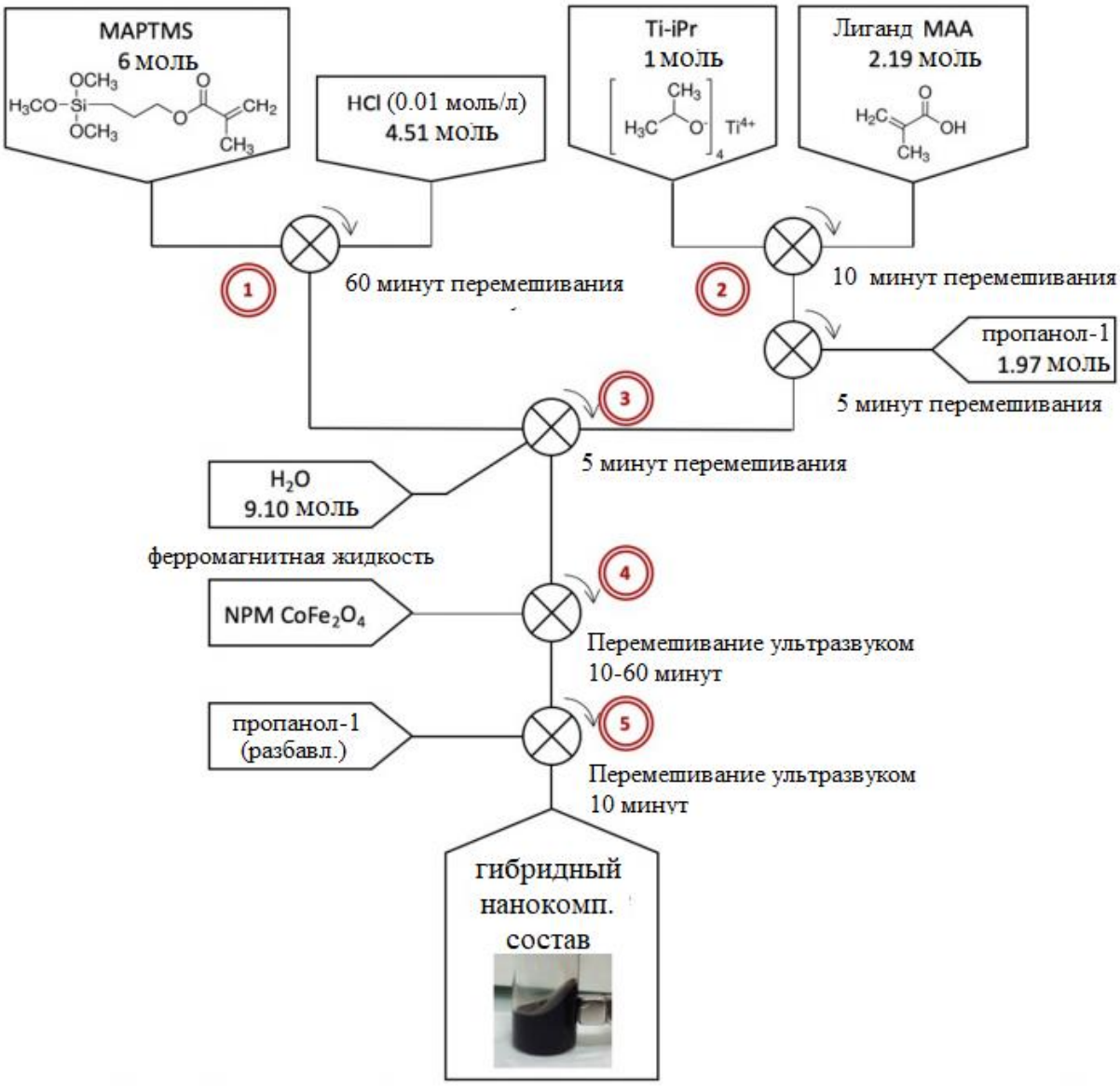
1. К *MAPTMS* добавляют 0,01 моль/л концентрированной соляной кислоты (молярное соотношение *MAPTMS*/H2O составляет 1.3: 1). Раствор перемешивают магнитной мешалкой один час до получения бесцветной эмульсии. Целью этого этапа является предварительный гидролиз *MAPTMS* [45] и содействие гомогенному введению прекурсора Ti.

2. Метакриловая кислота *MAA* добавляется к прекурсору Ti в молярном соотношении *MAA*/Ti = 2.2. Это соотношение было выбрано с целью иметь большой избыток *MMA* для обеспечения полного комплексообразования прекурсора Ti. Согласно литературным данным, минимальное необходимое соотношение для полного комплексообразования прекурсора титана 1.2 [46,47]. Смесь перемешивают на магнитной мешалке в течение пяти минут. Реакция экзотермическая. Затем к раствору добавляют 1-пропанол в соотношении 0.9 молярного *MAA*/1-пропанола. Раствор гомогенизируют магнитной мешалкой в течение 10 мин. Получается прозрачный ярко-желтый раствор.

3. Растворы *MAPTMS* и комплексного прекурсора Ti смешивают вместе. Затем добавляют воду с молярным соотношением *MAPTMS*/H2O = 0.4. Этот третий этап завершает этапы гидролиза-конденсации золь-гель химии.

4. К золь-гель раствору добавляют заданный объем ферромагнитной жидкости, содержащей МНЧ. Легированный материал гомогенизируют ультразвуковой обработкой. Время перемешивания варьируется от десяти минут до одного часа в зависимости от количества введенных МНЧ. Внедрение МНЧ рассматривалось на разных этапах процесса. Наиболее стабильные составы получаются, когда введение производится в конце стадий приготовления золь-гель составов, этот процесс показан на рисунке 12.

5. Легированный раствор разбавляют пропанолом-1. У этого разведения двойная цель. С одной стороны, необходимо регулировать вязкость материала, что позволит изменять толщину тонкой пленки во время нанесения покрытия центрифугированием. С другой стороны, разбавление обеспечивает стабильность и однородное диспергирование МНЧ в золе. Разбавление особенно важно в случае сильно легированных матриц.



1) Предварительный гидролиз *MAPTMS*, 2) комплексообразование прекурсора Ti, 3) реакции гидролиза-конденсации, 4) легирование золь-гель-матрицы МНЧ, 5) разбавление рецептуры пропанолом-1

Рисунок 12 – Схематическое изображение стадий приготовления легированной композиции

Молярное соотношение Si / Ti может варьироваться в пределах от 3/1 до 20/1. Эталонная матрица соответствует составу Si / Ti в молярном соотношении 6/1. Приготовленные растворы стабильны в течение нескольких месяцев и могут храниться при комнатной температуре.

Подложки (кремниевая пластина или предметные стекла) сначала очищали ополаскиванием в этаноле, а затем помещали в УФ-озоновый очиститель для удаления органических загрязнителей и увеличения полярности подложки для хорошей адгезии тонкой пленки. Состав фильтровали через фильтры из политетрафторэтилена(ПТФЭ) 0,2 мкм. Однородные пленки были получены методом центрифугирования с типичной толщиной от 200 до 500 нм, в зависимости от коэффициента разбавления и скорости вращения во время осаждения. За кинетикой фотополимеризации следили с помощью ИК-Фурье-спектроскопии в реальном времени с помощью *Termo Scientifc Nicolet* 8700 в сочетании с ртутной ксеноновой лампой высокой интенсивности *Hamamatsu*, снабженной световодом (лампа *Lightnincure* серии *LC*8).

Пластины Si (толщина = 0,25 мм) использовались в качестве подложек, а интенсивность излучения была зафиксирована на уровне 70 мВт / см^2. При такой конфигурации образец можно облучать, что более удобно, чем облучение лазером, и оправдывает использование лампы *DUV* для кинетики полимеризации. Измерения поглощения выполняли с помощью прибора *Lambda* 950 *UV*/*Vis*(*Perkin Elmer*). Спектры Фарадея были получены в диапазоне длин волн 600–1700 нм на самодельном поляриметрическом оптическом стенде, основанном на методе модуляции в сочетании с методом калибровки эллипсометрического типа (подробнее см. 48). Образец (нанокомпозит или ячейка из ферромагнитной жидкости) помещается перпендикулярно падающему лучу в воздушный зазор электромагнита. Магнитное поле можно изменять в диапазоне ± 0,8 Тл. Свет от ксенонового источника белого света в сочетании с монохроматором проходит через поляризатор, образец, фотоупругий модулятор, анализатор, детектор и синхронизирующий усилитель (*LIA*). Эта оптическая схема подходит для анализа состояния поляризации с помощью сигналов первой (эллиптичности) и второй гармоники (вращения) *LIA*[49]. Метод калибровки[50,51] позволяет

измерять абсолютную величину вращения поляризации с пределом обнаружения 0,001 °.

Установка для создания фотошаблонов основана на наносекундном ArF-эксимерном лазере Брэггстара (когерентный), излучающем на длине волны 193 нм[40]. Сечение луча составляет 3 × 6 мм^2. Аттенюатор, расположенный после лазера, используется для настройки мощности. Затвор позволяет контролировать время экспозиции. Расширитель луча позволяет увеличить пятно луча в 5 раз и, таким образом, увеличить поверхность экспонируемого материала. Его роль также состоит в том, чтобы гомогенизировать луч, уменьшить его расходимость и, таким образом, увеличить пространственную когерентность. На выходе из расширителя луч достигает полуотражающего лезвия, пропускающего 25% мощности и возвращающего оставшиеся 75% мощности образцу под углом 90 °. Те 25%, которые проходят через лезвие, позволяют измерять мощность лазера в реальном времени с помощью измерителя мощности. Образец помещается на моторизованный столик по осям *X, Y* и *Z*. Смещения по осям *X* и *Y* размещают образец под лучом, а столик *Z* регулирует расстояние до точки фокуса (образца). Измерения толщины пленок проводились методом эллипсометрической спектроскопии. Измерения проводились на эллипсометре *UVISEL* фирмы *Horiba – Jobin – Yvon* (спектральный диапазон 190–830 нм). Данные были получены с помощью программного обеспечения эллипсометра *UVISEL*. Фотошаблоны были исследованы с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) в контактном режиме с использованием модели системы *PicoPlus* 5500 от *Agilent*.

Были исследованы структурные, магнитные и магнитооптические свойства наночастиц феррита кобальта $CoFe_2O_4$. Наночастицы охарактеризованы с помощью Просвечивающая электронная микроскопия. Типичное изображение ПЭМ представлено на рисунке 13, а. Распределение наночастиц по размерам, полученное с помощью логарифмически-нормального распределения, дает средний размер наночастиц 8,4 нм со

стандартным отклонением σ = 0,6 (рисунок 13, б). *VSM* кривая гистерезиса ферромагнитной жидкости (приведенная на рисунке 13, в) демонстрирует классическое поведение суперпарамагнитных наночастиц. Намагниченность составляет 800 А/м, а концентрация ионов Fe и Co, измеренная с помощью спектрофотометрии, составляет [Fe + Co] = 1,8 моль / л. Феррофлюиды, приготовленные в этих условиях, обладают отличной стабильностью (несколько месяцев).

Наночастицы феррита кобальта были выбраны из-за их интересных магнитооптических свойств. Нанокомпозитный материал предназначен для использования в МО-приборах, работающих на длине волны 1550 нм. По этой причине был исследован спектральный отклик фарадеевского вращения ферромагнитной жидкости. На рисунке 13(г). показано вращательное поведение Фарадея ферромагнитной жидкости, синтезированной в соответствии с протоколом, описанным выше. Фарадеевское вращение МНЧ $CoFe_2O_4$ особенно важно в области 750–850 нм, а также в области 1500–1600 нм, где оно достигает значений выше 200°/см. Таким образом, МНЧ $CoFe_2O_4$ являются хорошими кандидатами для получения МО свойств в этих двух рабочих окнах, особенно на третьей телекоммуникационной длине волны (1,525–1,625 нм).

Магнитооптический отклик тонкого пленочного материала после отверждения в глубоком УФ-излучении также показан на рисунке 13(г) для сравнения с откликом ферромагнитной жидкости, используемой для включения МНЧ. Эволюция фарадеевского вращения измеряется при нормальном падении тонкого слоя (Si/Ti: 6/1), легированного до 2,2%. Толщина образца 1,9 мкм, нанесенного на стеклянную подложку. Он был получен путем осаждения 4 слоев по 480 нм, осаждения и последующего облучения с энергией 1,5 Дж / $см^2$ эксимерным лазером, что достаточно для обеспечения того, чтобы пленка оставалась сухой после экспонирования. Толщина МО материала позволяет улучшить отношение сигнал/шум. Как показано на рисунке 13(г), фарадеевское вращение композитного материала

имеет такое же спектральное поведение, как и у НЧ-феррофлюида. Этот результат подтверждает, что целостность наночастиц сохраняется во время их включения в золь-гель матрицу и УФ-сшивания тонких пленок. Таким образом, материал, отвержденный *DUV*, обладает интересными МО свойствами. Структурная характеристика нанокомпозитного материала была завершена с помощью анализа ПЭМ и *EDX*(Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) - рисунок 13(д). Изображение ПЭМ показывает хорошее перераспределение МНЧ (ярких пятен) в золь-гель матрице. Si и Ti хорошо распределены по толщине пленки, что показывает, что стратегия синтеза подходит для получения однородного материала, необходимого для оптических применений.

Как упоминалось ранее, пленка, нанесенная методом центрифугирования из золь-гель раствора, легированного МНЧ $CoFe_2O_4$, может быть сшита под действием лазерного *DUV*-излучения. После лазерного облучения пленка не липнет и устойчива к травлению органическими растворителями, такими как спирты или циклогексанон. Как указано во введении, фотоиндуцированные явления в таких нанокомпозитных материалах не изучаются, как показано ниже. На рисунке 14(а) показана типичная эволюция ИК-Фурье-спектра тонкого пленочного нанокомпозита (толщина 450 нм, Si/Ti = 6/1, 0,4% МНЧ) при облучении *DUV*.

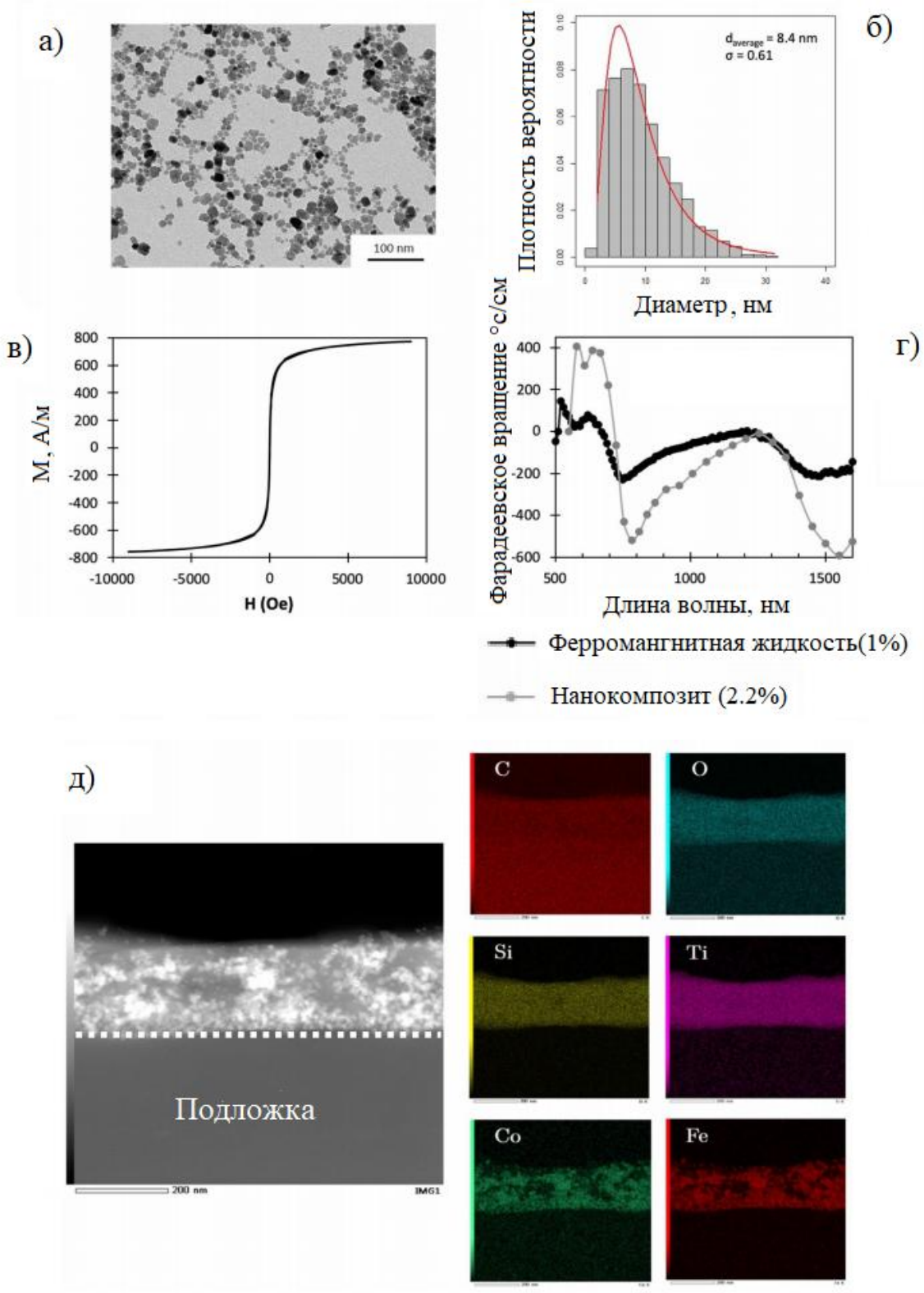


Рисунок 13 – Результаты исследования тонкопленочных элементов на основе МНЧ

Полоса 1638 $см^{-1}$ соответствует модам колебаний атомов углерода *sp*2 (двойные связи C=C) материала. Его присутствие показывает, что полосы C=C не подвержены влиянию золь-гель реакции и, таким образом, доступны для формирования полимерной сетки путем фотополимеризации.

C=O из карбоновых кислот и метакриловых функциональных групп проявляется в виде нескольких волновых чисел в зависимости от их окружения: свободный C=O из метакрилата виден при 1740-1700 $см^{-1}$. Это положение ожидается для метакрилатной функции, что подтверждает возможность полимеризации метакрилата. Вторая полоса, расположенная между 1500 и 1550 $см^{-1}$, соответствует колебаниям C = O (метакриловой кислоты) в комплексе с титаном. Эта полоса показывает присутствие комплекса, образовавшегося на ранних стадиях золь-гель-синтеза, в тонкой пленке после центрифугирования.

Золь-гель реакция также подтверждается наличием полос в области 800–1250 $см^{-1}$, которые могут быть отнесены к Ti – O, Si – O и их комбинациям.

На рисунке 14(а) также показана эволюция ИК-спектра во время *DUV*-облучения. За время облучения зафиксировано несколько модификаций. Наиболее очевидное изменение проявляется при 1638 $см^{-1}$ (увеличено на рисунке 14 (б)). Эта полоса постепенно исчезает во время облучения, показывая расход двойных связей C = C. Это демонстрирует полимеризацию метакрилатных функций и объясняет сшивание материала при облучении *DUV*.

Преобразование C = C может быть отображено как процент потребленного C = C по отношению к начальному количеству границ C = C (рисунок 14(в)). Форма кривой является классической, с максимальной скоростью полимеризации (определяемой как наклон кривой) в начале облучения и постепенным уменьшением скорости полимеризации со временем до максимальной степени превращения. Это подтверждает очень

высокий выход полимеризации, достижимый с этой системой, несмотря на присутствие МНЧ, с общей конечной конверсией, близкой к 100%.

Высокие конечные результаты необходимы для гарантии хороших механических и оптических свойств тонкой пленки.

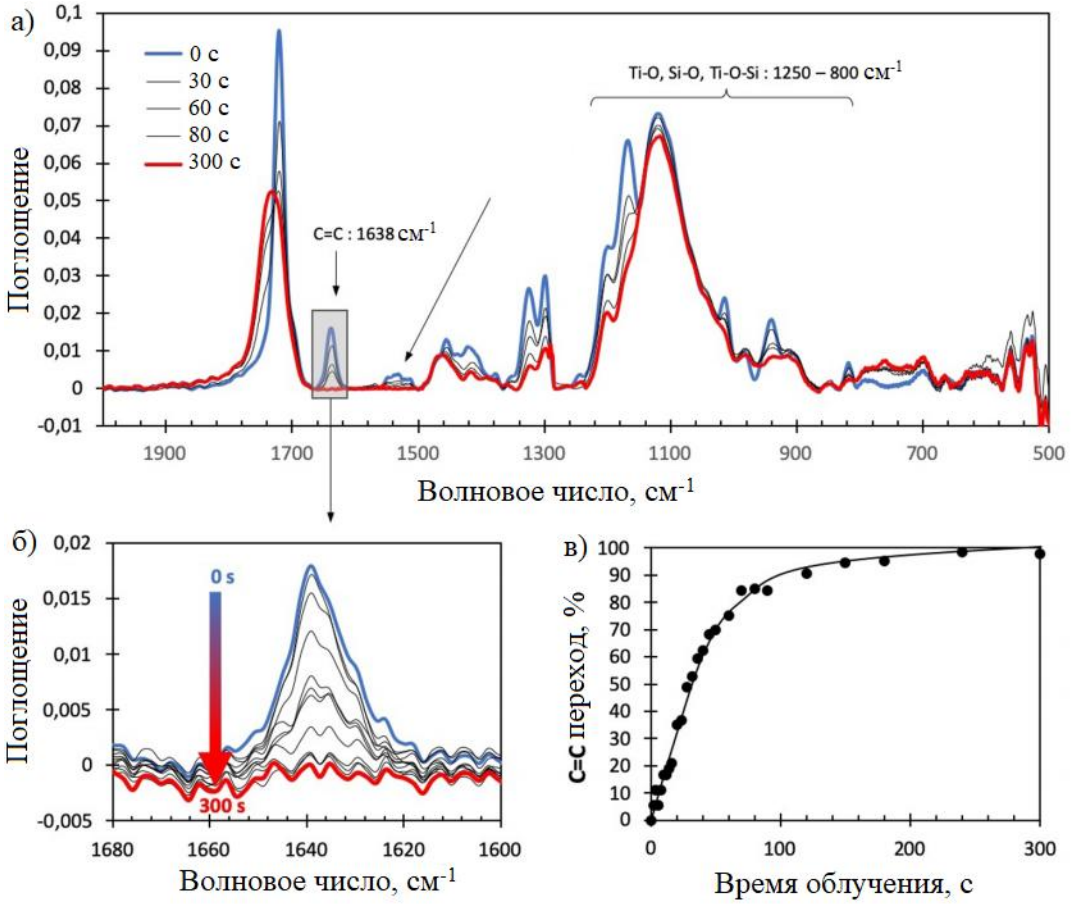


Рисунок 14 – Даннные ИК-Фурье спектроскопии (а,б) и преобразования полосы C = C в зависимости от времени облучения (в)

В результате было показано, что фотолитография *DUV* (193 нм) является чрезвычайно интересным инструментом для микро- и наноструктурирования тонких пленок с магнитооптическими свойствами. Начиная с растворов, состав которых можно легко адаптировать для изменения свойств, этап фотолитографии *DUV* позволяет сшивать материал и структурировать его в субмикронных масштабах. Никаких дополнительных действий (в частности, термического отжига) не требуется для получения магнитооптических свойств, что открывает перспективы для интеграции этих материалов в устройства, на стекло, кремний, а также на пластик.

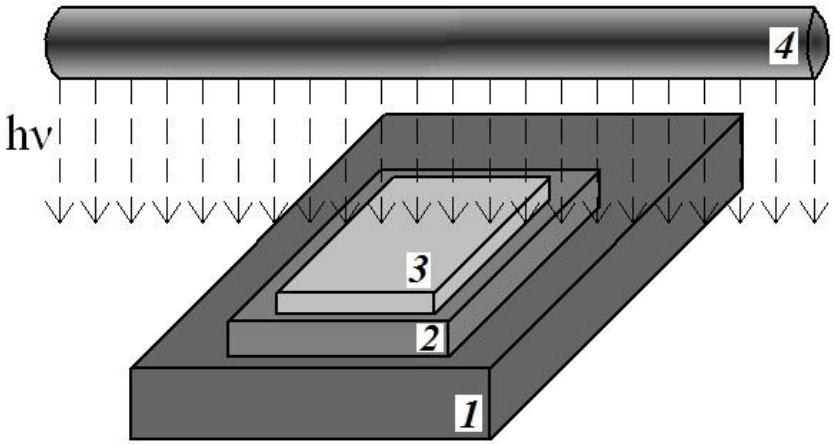
2 Спектроскопические исследования широкозонных полупроводниковых металлооксидов в рамках золь-гель технологии

2.1 Методика эксперимента

Оксид цинка синтезировался по указанной раннее в источнике[19]. Для чего 10 г дигидрат ацетата цинка – $(CH_3COO)_2Zn{\cdot}2H_2O$ смешивали с 20 мл 2-метоксиэтанола – $CH_3OCH_2CH_2OH$ и 3,2 мл 2-аминоэтанола – $HOCH_2CH_2NH_2$ в круглодонной колбе и перемешивали в течение 15 минут при комнатной температуре (25 °*C*). После чего раствор равномерно перемешивался в течение 60 мин при температуре 60 °C с помощью магнитной мешалки, обеспечивая полное растворение ацетата цинка.

После смешивания золь должен созревать в течении 24 часов при нормальных условиях. Золь ZnO наносился на подлодки из монокристаллического кремния и аналог гибких подложек – алюминиевую фольгу с помощью шприца дозатора после чего методом центрифугирования равномерно распределялся по всей поверхности подложки. На последнем этапе синтеза в течение различных промежутков времени проводилась операция УФ-фотоотжига, которую в ряде экспериментов (рисунок 15) совмещали с низкотемпературным отжигом (~60 °C). При этом в качестве источника УФ-излучения использовалась ртутная лампа с максимумами спектральной интенсивности при 185 нм и 254 нм. Для стимуляции химических реакций образцов применялся плоский нагреватель открытого типа с металлической поверхностью. Поверхноть подложки располагалась на расстаяни 3-5 см от источника УФ-света. Температура подложки и нагревателя контролировалась пирометром *AR*-872.

Качественный состав полученных образцов определялся с помощью ИК-Фурье-спектроскопии синтезируемых пленок оксида цинка, а также используемого для их синтеза пленкообразующего золя. Измерения проводились на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1201 (ООО «Инфраспек», Россия) в спектральном диапазоне 450-4500 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$.



1 – плоский металлический нагреватель; 2 – подложка; 3 – пенка ZnO; 4 – источник УФ-излучения

Рисунок 15 – Схема эксперимента по совмещению низкотемпературной обработки и УФ-фотоотжига иерархически организованных пленок ZnO

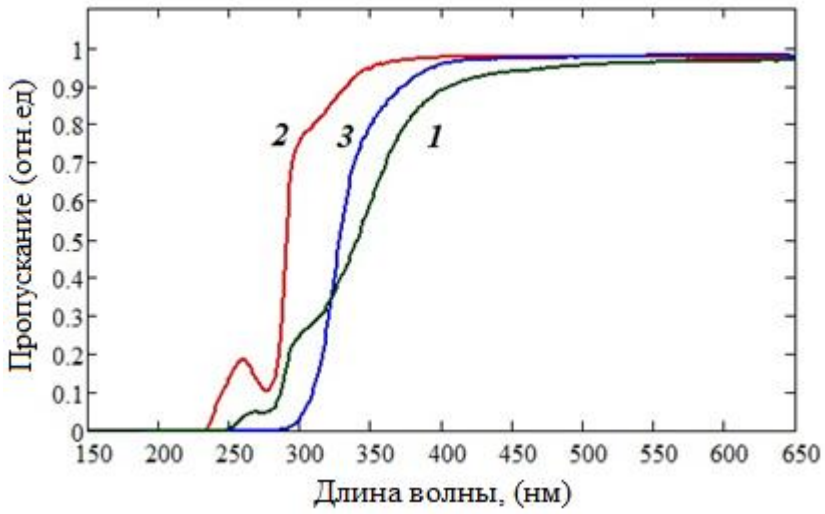
Исследование ИК спектров было проведено в рамках метода многократного нарушения полного внутреннего отражения (МНПВО) с использованием кюветы МНПВО36 из ZnSe. ИК спектры иерархически организованных пленок ZnO до и после операции УФ-фотоотжига были получены с использованием приставки зеркального отражения ПЗО10.

Также в рамках работы были получены спектры оптического пропускания пленкообразующего золя и прекурсоров, используемых при его синтезе (2-метоксиэтанола и 2-аминоэтанола),которые были измерены на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ Спектр, Санкт-Петербург), кварцевые кюветы и дистиллированная вода использовались в качестве образца сравнения.

Поверхность образцов после этапа отжига исследовалась с помощью растровой электронной микроскопии (микроскоп *VRGA* 3 *SBH* (*TESCAN*, Чехия)).

2.2 Промежуточные результаты и обсуждение

Для того чтобы определить целесообразность УФ-фотоотжига и оценки уровня взаимодействия УФ-излучения и золь-гель наносистемы были проведены измерения спектров оптического пропускания пленкообразующего золя а также входящих в его состав прекурсоров, с целью получения данных по поглощению излучения на максимумах спектральной интенсивности(185 нм и 254 нм), используемого в синтезе источника УФ-излучения(ртутной лампы).



1 – 2-метоксиэтанол; 2 – 2 аминтоэтанол; 3 – пленкообразующий золь

Рисунок 16 – Оптический спектр пропускания

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о сильном поглощении излучения пленкообразующим золем, в диапазоне длин волн 190-300 нм, которое представляет собой интегральный вклад от поглощения 2-аминоэтанола и 2-метоксиэтанола.

Согласно анализу первый из указанных прекурсоров имеет полосу полного поглощения в диапазоне 190-290 нм, а для второго характерно наличие широкой полосы поглощения в области 190-240 нм и локального минимума пропускания на длине волны 275 нм. Наличие данных полос и пиков поглощения является ключевой особенностью прекурсоров, используемых в рамках рассматриваемой методики синтеза. Пленкообразующий золь в свою очередь имеет полосу полного поглощения вплоть до длины волны 290-300

нм. Полученные результаты обеспечивают принципиальную возможность протекания фотоактивационных процессов при проведении УФ-фотоотжига с использованием ртутной лампы с максимумами спектральной интенсивности при 185 нм и 254 нм.

Все полученные экспериментальные данные согласуются с экспериментальными данными и выводами работы [18] относительно влияния состава прекурсоров на фотоактивационные процессы, однако и требуют дополнительной проверки, относительно использования реагентов с низким поглощением в УФ-области.

Далее были исследованы ИК-спектры пленкообразующего золя (для удобства восприятия спектр сдвинут относительно нулевой точки по оси ординат) и оксида цинка, синтезированного на его основе в виде тонких иерархически организованных пленок на поверхности алюминиевой фольги (рисунок 17). Выбор алюминиевой фольги в качестве подложек связан с высокой теплопроводностью алюминия, что необходимо для обеспечения равномерного градиента температуры, низкой теплоемкостью(что обеспечивает низкую инерционность процесса синтеза образцов), удобством при проведении спектроскопических исследований, и их высокой степенью гибкости.

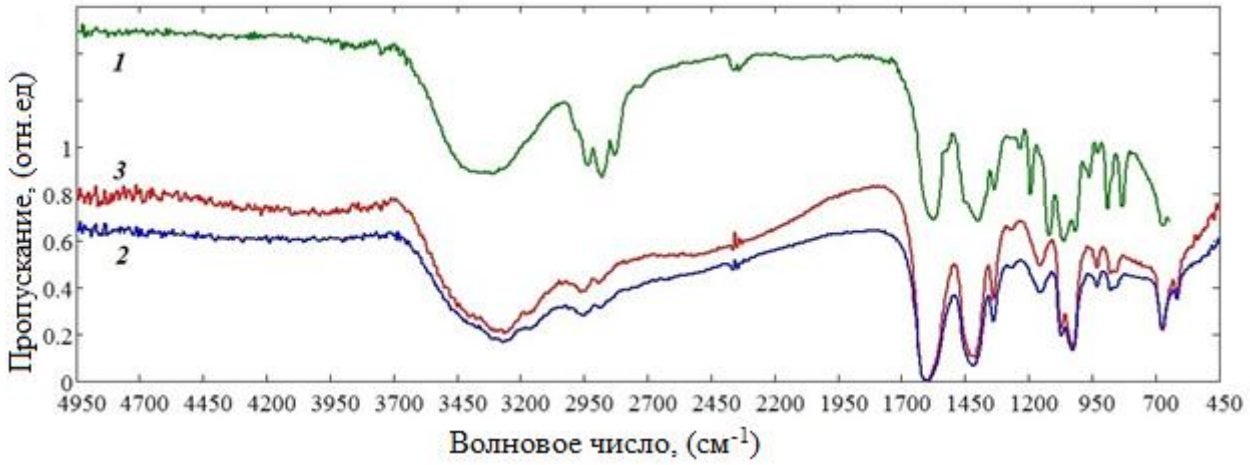


Рисунок 17 – ИК-спектры пропускания пленкообразующего золя (1) и иерархическиорганизованных пленок ZnO на поверхности алюминиевой фольги: 2 – до операции УФ-фотоотжига; 3 – после операции УФ-фотоотжига

Исходя из полученных данным можно сделать вывод о том, что ИК-спектры тонких пленок ZnO до и после операции УФ-фотоотжига содержат Согласно полученным данным можно предположить, что ИК-спектры тонких пленок оксида цинка до и после операции УФ-фотоотжига содержат по большей части идентичные полосы и пики поглощения, которые совпадают с модами характерными для пленкообразующего золя [20]. Также на данных ИК-спектрах можно выделить характерные для 2-метоксиэтанола и 2-аминоэтанола максимумы поглощения, которые отвечают колебаниям углеродного скелета C-C, колебаниям связей R–O–H и C-O-H (где R – углеводородный радикал), а также CH_2, CH_3 и NH_2 групп соответственно. О присутствии в золе растворенного ацетата цинка можно судить по наличию характерных пиков поглощения при 940 и 970 $см^{-1}$, которые отвечают колебаниям $R\text{-}COO^-$ группы. Также присутствие максимума поглощения на 2360 см-1 позволяет сделать вывод что углекислый газ также активно растворяется в пленкообразующем золе. Обобщенные результаты спектроскопических исследований образцов представлены в таблице 1 и хорошо согласуются с данными ранней опубликованной работы [20].

ктически одинаковые полосы и пики поглощения, которые в свою очередь, также совпадают с модами характерными для пленкообразующего золя [20]. Также на данных ИК-спектрах можно увидеть характерные максимумы поглощения прекурсоров золя(2-метоксиэтанола и 2-аминоэтанола), которые отвечают колебаниям углеродного скелета C-C, колебаниям связей R–O–H и C-O-H (где R – углеводородный радикал), а также CH_2, CH_3 и NH_2 групп соответственно. Наличие характерных пиков поглощения при 940 и 970 $см^{-1}$, говорит о содержании ацетата цинка. Присутствует пик поглощения на 2360 $см^{-1}$, который свидетельствует о том что углекислый газ активно растворяется в пленкообразующем золе. Обобщенные результаты спектроскопических исследований образцов представлены в таблице 1 и хорошо согласуются с данными ранней опубликованной работы [20].

Сопоставление данных ИК-спектров позволяет сделать вывод о том, внутри полученных тонких пленках ZnO не протекают физико-химические процессы, которые указывали бы на существенную перестройку существующих химических связей и/или образованием новых.

Таблица 1 − Интерпретация ИК-спектров пленкообразующего золя и иерархически организованных пленок на его основе

Положение линий поглощения ($см^{-1}$)	Интерпретация
620, 680	Веерное NH_2
740	Деформационные R-O-H
840, 890	Неплоские деформационные колебания N-H, валентые C-C
940, 970	$R\text{-}COO^-$ группа ацетата
1040, 1070	Валентные C-O и деформационные O-H первичного спирта
1120	Валентные C-O-C
1160-1200	
1340	Деформационные C-O-H, валентные симметричные C=O
1620	Деформационные H-O-H
2360	Атмосферный CO_2
2820	Валентные $O\text{-}CH_3$
2890	Валентные симметричные CH_3
2940	Валентные асимметричные CH_2
3050-3650	Валентные симметричные колебания O-H

О наличии частичной десорбции говорят увеличение пропускания ИК-излучения во всем измеряемом диапазоне, а также переход от двух пиков поглощения на 1120 и 1200 $см^{-1}$, характерных для пленкообразующего золя, к одному пику при 1180 $см^{-1}$[21]. Данное наблюдение позволяет сделать предположение что необходим дополнительный катализатор.

Для закрепления и проверки полученного результата были синтезированы образцы тонких пленок оксида цинка на поверхности монокристаллического кремния, с использованием идентичного пленкообразующего золя. Полученные результаты ИК-Фурье-спектроскопии представлены на рисунке 18.

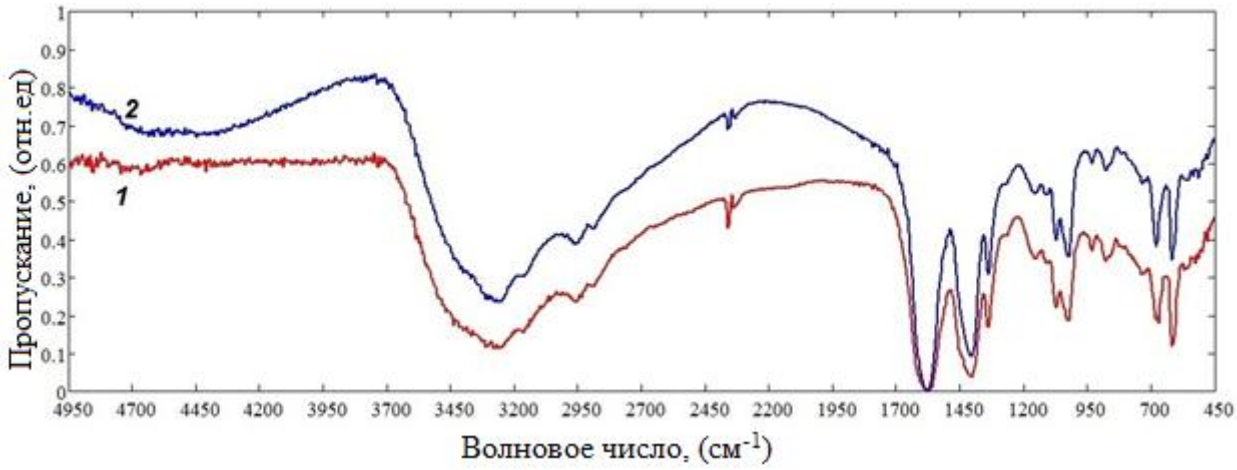


Рисунок 18 – ИК-спектры иерархически организованных пленок ZnO на поверхности кремния: 1 – до операции фотоотжига; 2 – после операции УФ-фотоотжига

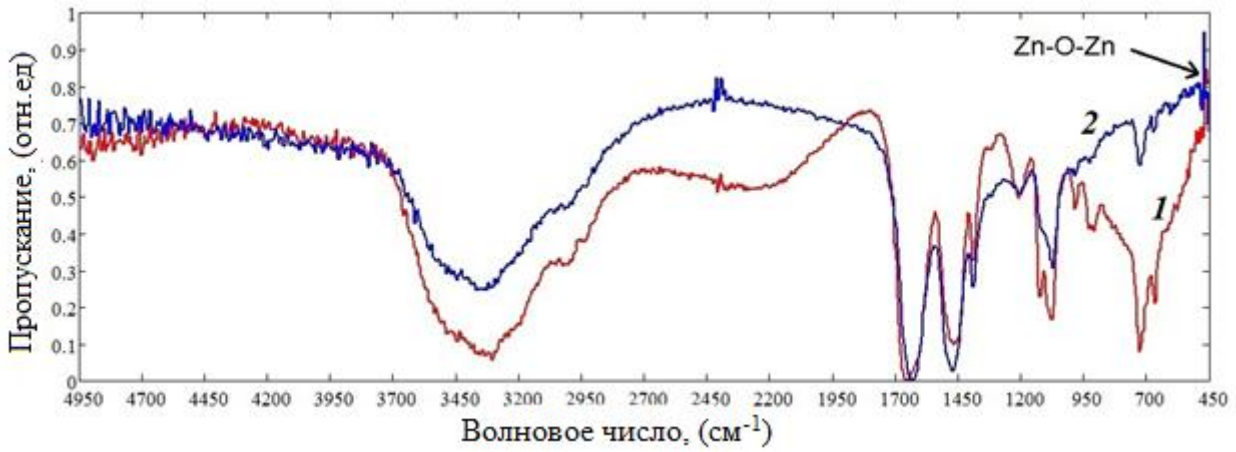
При анализе представленных на рисунке 18 ИК-спектров подтвердилось вышеуказанное предположение о необходимости подвода дополнительной тепловой энергии в золь-гель наносистемы при проведении УФ-фотоожига. Согласно полученным экспериментальным данным, ИК-спектры пленок ZnO на кремниевых подложках и на алюминиевой фольге практически идентичны. Стоит отметить что на образцах синтезированных на кремнии присутствует более яркая выраженность пика поглощения на 620 $см^{-1}$, который отвечает не только веерным колебаниям NH_2, но и валентным

симметричным колебаниям связей Si-Si подложки. Колебательная мода на 1110 $см^{-1}$ со слабой интенсивностью, характеризует валентные ассиметричные колебания Si-O-Si связей [22]. Ключевой особенность ИК-спектров иерархически организованных пленок оксида цинка после проведения операции УФ-фотоожига – возникновение широкой полосы поглощения в спектральном диапазоне 3900-4900 $см^{-1}$. Данная колебательная мода в целом не характерна для пленок, полученных в рамках золь-гель технологии с использованием высокотемпературного нагрева, и ее существование, может быть, связано с фотоактивационными процессами в золь-гель наносистемах. Исходя из относительно большой интенсивности и протяженности, можно предположить, что она отвечает второму обертону колебаний О-Н группы. Наблюдение данного обертона в ИК-спектрах пленок оксида цинка на кремниевых подложках может быть объяснено «отрывом» связанных ОН групп с выделением воды в свободном виде.

Остальные процессы, протекающие в образцах на кремниевых подложках при УФ-фотоожиге, аналогичны наблюдаемым на алюминиевой фольге. А именно, по увеличению пропускания ИК-излучения во всем спектральном диапазоне за исключением моды при 1620 $см^{-1}$,можно сделать вывод о частичной десорбции органических компонентов золя. Энергии УФ-излучения от используемой ртутной лампы не достаточно для десорбции из структуры пленки воды в несвязанном виде, которой отвечают деформационные Н-О-Н колебаниям. По данным литературных источников, полная десорбция воды наблюдается только при температуре около 600°С, что не соответствует условиям проведенного исследования. Следует отметить, что использование ртутной лампы в представленной на рисунке 15 геометрии эксперимента не сопровождалось значительным дополнительным тепловым нагревом. По данным пирометрических измерений, температура пленок ZnO не превышала 35 °С в независимости от типа исследуемой подложки. Отсутствие дополнительной тепловой энергии данной золь-гель наносистеме не позволяет полностью удалить органический растворитель из

структуры пленки и обеспечить процесс конденсации, сопровождающийся образованием Zn-O-Zn сетей. Исходя из этого наблюдения можно предположить что подвод дополнительного тепла может существенно изменить результаты ИК-спектроскопии.

Для того чтобы проверить данное предположение были проведены измерения ИК-спектров пропускания иерархически организованных пленок оксида цинка, полученных при параллельном проведении операций УФ-фотоожига и низкотемпературного термического отжига (рисунок 19). Подложки дополнительно нагревались до 60 °С.



1 – до операции фотоотжига; 2 – после комбинированной операции низкотемпературной обработки и УФ-фотоотжига

Рисунок 19 – ИК-спектры иерархическиорганизованных пленок ZnO на поверхности алюминиевой фольги

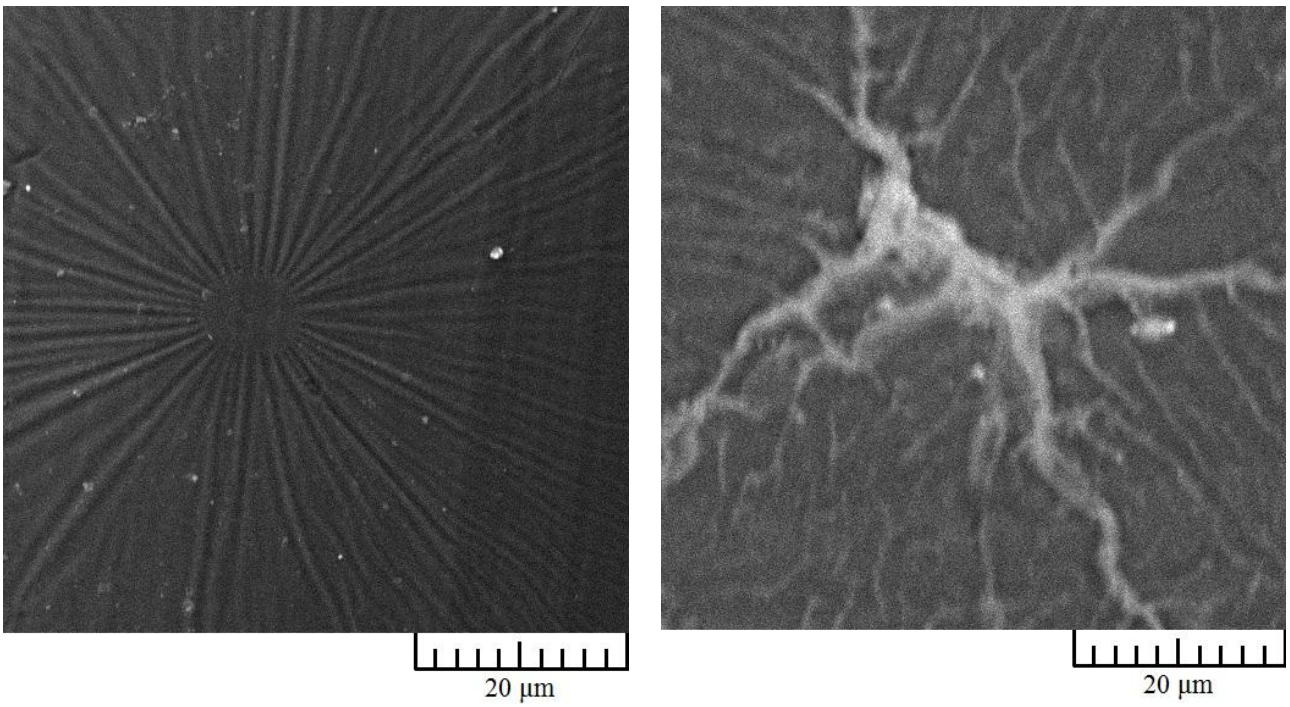
При анализе представленных на рисунке 19 ИК-спектров подтвердилось вышеуказанное предположение о необходимости подвода дополнительной тепловой энергии в золь-гель наносистемы при проведении УФ-фотоожига.. При этом, согласно данным ИК-спектроскопии для инициации фотохимических реакций по расколу алкокси групп и активации атомов металла и кислорода для формирования Zn-O-Zn связей, достаточно нагрева до температур менее 110 °С (для образцов, соответствующих кривой 2 на рисунке 19, температура по данным пирометрических измерений

составляла ~60°С). В данном случае о расколе алкокси групп можно судить по значительному уменьшению интенсивности полосы поглощения при 740 $см^{-1}$, отвечающей деформационным R-O-H колебаниям, а также по исчезновению пика поглощения при 1120 $см^{-1}$, соответствующего валентным колебаниям С-О-С связей. Подтверждением работоспособности воздействии УФ-излучения, заключающемся в активации реакций конденсации и уплотнения пленок, является практически полное уменьшение пиков поглощения при 940 и 970 см-1, отвечающих R-COO- группе ацетата цинка, а также наличием моды, которая идентифицируется, как относящаяся к колебаниям связей Zn-O-Zn, при 470 см-1,.

Для следующего этапа исследований необходимостью стал анализ структуры, синтезируемых на фольге, пленок ZnO, который был проведен для поверхности тонких пленок оксида цинка полученных: с помощью комбинированного УФ-фотоотжига(рисунок 20, а) и образца полученного в рамках классической методики высокотемпературного отжига(рисунок 20, б). Изображения были получены с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) .

При анализе данных представленных на изображении выяснилось, что из локальных центров роста со сферической симметрией, в качестве которых выступают дефекты подложки и сферически подобные фрактальные агрегаты, которые формирующиеся на самых ранних стадиях синтеза, образуются радиально ориентированные массивы оксида цинка, размером в поперечном сечении 0.5-3×10-100 мкм. Причем их формирование преимущественно происходит в процессе УФ-фотоотжига на подложках из алюминиевой фольги.

Сопоставление данных по структуре пленок ZnO, полученных с использованием комбинированного низкотемпературного и УФ-фотоожига и классического термического отжига при высоких температурах, показывает в совокупности близкие по сути процессы, в ходе которых образуются иерархически организованные сетчатые структуры.



а) б)

Рисунок 20 – РЭМ-изображения пленок ZnO

Несмотря на это при комбинированной методике УФ-фотоотжига, подводимой энергии недостаточно для активации большого числа центров роста, что в результате приводит к тому что формирование микростержней ZnO происходит с куда меньшей скоростью и в результате останавливается.

3 Исследование особенностей структурообразования оксида цинка в золь-гель наносистемах под действием УФ-излучения

3.1 Исследование тонких пленок ZnO с иерархической структурой

В рамках настоящей работы для исследования особенностей структурообразования оксида цинка и модификации его поверхности под действием УФ-излучения использовалась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Известно, что на поверхности металлооксидов, синтезируемых в виде тонких пленок, активно адсорбируются из воздуха кислород- и углерод-содержащие примеси [14], поэтому измерения проводили как до так и после очистки поверхности ионами Ar^+. При этом первоначально применяли Ar^+ очистку при 500 В в течение 300 с (1-ое травление), а затем проводили повторную очистку при 3кВ в течение 30 с (2-ое травление). Согласно приближенной оценке такой очистки достаточно, чтобы удалить примерно 10 нм поверхностного слоя.

Результаты обзорной спектроскопии оксида цинка, синтезированного в рамках адаптированной для целей гибкой электроники золь-гель технологии, представлены на рисунке 21. Кривая 1 на рисунке отвечает образцу сравнения – образцу № 1 (ZnO, синтезируемому с использованием этапа высокотемпературного отжига), кривые 2 и 3 отвечают пленкам, полученным в соответствии с описанной методикой при времени УФ-обработки 90 минут (образец № 2) и 150 минут (образец № 3) соответственно. В целом представленные спектры содержат характеристические пики для остовных уровней цинка, углерода и кислорода, а также Оже пики, такие как Zn *LMM*. При этом присутствие пика C1s в спектре можно объяснить как остаточным содержанием не полностью удаленных в процессе отжига органических компонентов из состава золя, так и взаимодействием пленки с атмосферой. Сигналы атомов Si подложки не различимы на спектрах, что отражает отсутствие сквозных пор в наноматериале. Следует отдельно отметить, что в большинстве исследований ZnO предполагается высокая информативность пика Zn2p3/2 (1022.0 эВ), однако как демонстрирует вставка к рисунку 21,

для анализируемых образцов наблюдается лишь незначительный сдвиг максимума в низкоэнергетическую область (≈0.2 эВ) с ростом времени воздействия УФ-излучения. Данную особенность анализируемого пика можно трактовать как увеличение числа кислородных вакансий, окружающих связанный с кислородом цинк. Очистка поверхности пленок ZnO ионами Ar+ нивелирует наблюдаемую особенность, что позволяет сделать вывод о преимущественной модификации поверхностного слоя оксида цинка. В таблице 2 представлены обобщенные параметры Zn2p3/2 для образцов согласно данным РФЭС.

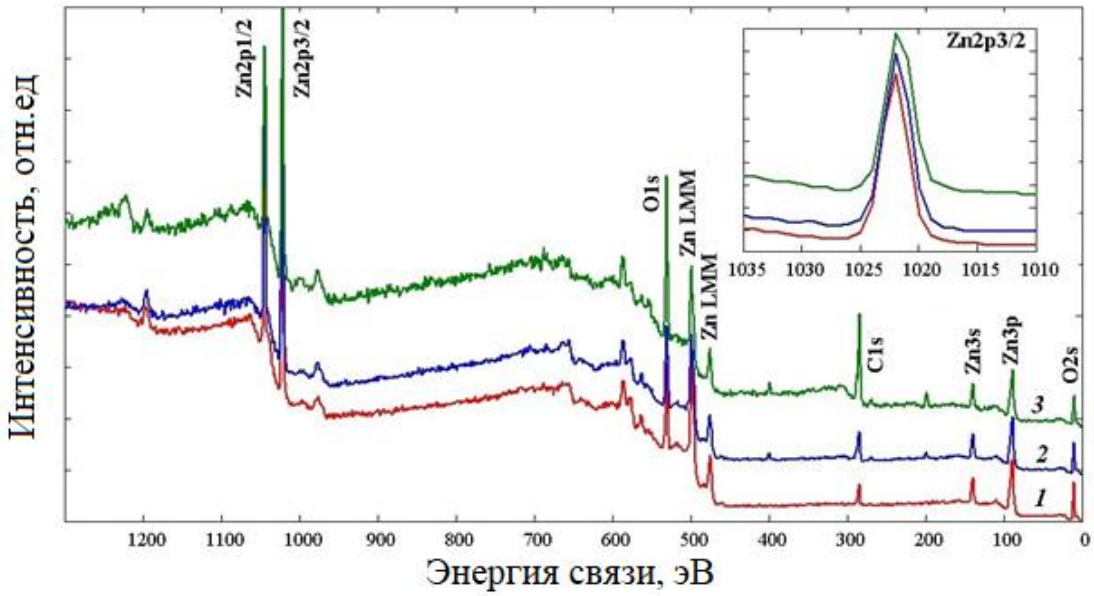


Рисунок 21 – Обзорный РФЭС спектр пленок ZnO

Таблица 2 – Обобщенные параметры Zn2p3/2 для образцов с разным временем воздействия УФ-излучения согласно данным РФЭС

Время воздействия УФ-излучения, мин	*E*, эВ,		
	До тр.	После 1-го тр.	После 2-го тр.
0	1022.02	1021.93	1022.05
90	1021.91	1021.79	1021.89
150	1021.78	1021.75	1021.94

Также в рамках настоящего исследования в соответствии с результатами обзорной спектроскопии проводилась оценка содержания

цинка, кислорода и углерода в зависимости от времени УФ-обработки до и после очистки поверхности. Результаты оценки атомной концентрации элементов, исходя из площадей пиков и факторов чувствительности, представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Атомный состав согласно данным РФЭС для образцов с различным временем воздействия УФ-излучения

	Образец № 1, ат.%.			Образец № 2, ат.%			Образец № 3, ат.%		
	До тр.	После 1-го. тр.	После 2-го. тр.	До тр.	После 1-го. тр.	После 2-го. тр.	До тр.	После 1-го. тр.	После 2-го. тр.
Zn2p3	34.91	54.85	56.13	29.15	49.15	50.81	13.24	39.62	51.44
O1s	39.18	40.75	40.60	35.69	37.80	31.08	28.22	30.90	23.97
C1s	25.91	4.40	3.27	35.16	13.05	18.11	58.54	29.48	24.59

Анализ представленных в таблице 2 данных показывает, что в процессе воздействия УФ-излучения значительно изменяется соотношение между атомным содержанием цинка и кислорода в поверхностном слое пленок ZnO, которое для образца сравнения составляет 0.47:0.53, а для образцов №2 и №3 0.45:0.55 и 0.32:0.68 соответственно. Данный факт можно трактовать, как обеднение поверхности атомами цинка и/или обогащение атомами кислорода, приводящее к высокой нестехиометричности оксида цинка. При этом после двухэтапной очистки Ar^+ соотношение между Zn и O меняется в сторону преобладания цинка, однако для облученных пленок Zn превалирует значительно больше (0.62:0.38 и 0.68:0.32 по сравнению с 0.58:0.42), что не может быть объяснено только десорбцией кислород-содержащих адсорбатов. Также для всех образцов характерно высокое содержание углерода 25.91, 35.16 и 58.54 ат.%, которое в процессе очистки существенно уменьшается для образца №1 до 4.40 и 3.27 ат.%, и менее значительно для образцов №2 и №3, подвергнутых УФ-обработке в течение 90 и 150 минут. На основании данных по атомной концентрации С можно сделать вывод, что углерод не

только адсорбируется на ZnO, но и залегает значительно глубже слоя пленки толщиной ≈10 нм, т.е. является элементом ее структурообразования.

3.2 Особенности остовного уровня O1s в пленках ZnO

Как уже было отмечено информации по остовному уровню Zn2p3/2 не достаточно для анализа особенностей структурообразования оксида цинка в золь-гель наносистемах под действием УФ-излучения. В связи с этим целесообразным представляется изучение уровня O1s, который согласно близким, по сути, исследованиям позволяет получить ценные данные не только о стехиометрии образцов, но и о концентрации адсорбционных центров [15]. На рисунке 22 представлено семейство РФЭС спектров O1s для исследуемых пленок до и после двухэтапной очистки поверхности. Семейство кривых в верхней части рисунка 22 отвечает образцам до обработки ионами Ar+, в центральной части – после 1-го травления, в нижней части – после 2-го травления.

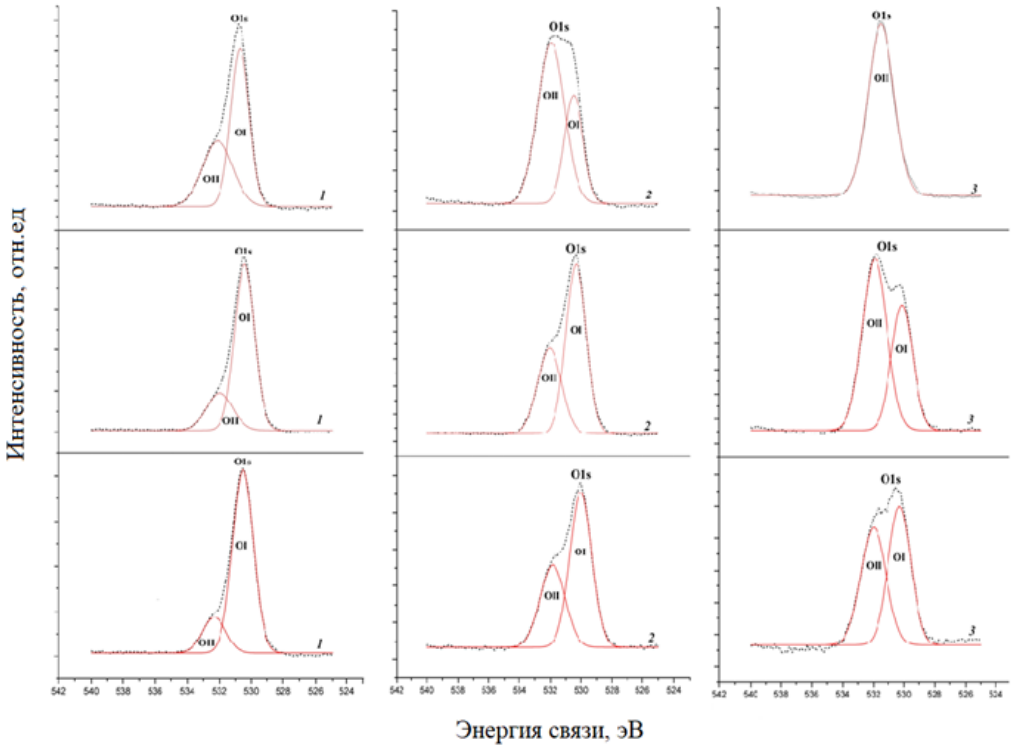


Рисунок 22 – РФЭС-спектры O1s пленок ZnO, синтезируемых при различном времени УФ-фотоотжига

Анализ представленных спектров показывает, что сигнал O1s раскладывается на компоненты с энергией связи 530.5 (OI) и 532.0 эВ (OII). При этом компонента с низкой энергией отвечает связи O-Zn, а высокоэнергетическая форма может быть связана как с общим дефицитом кислорода в наноматериале (т.е. связь O-Zn, окруженная кислородными вакансиями), так и адсорбцией на поверхности оксида цинка гидроксильных групп – OH. В целом компонента OI является доминирующей для образца сравнения, однако с увеличением времени воздействия УФ-излучения наблюдается перераспределение в сторону формы OII. Причем это перераспределение столь существенно, что для образца №3 (с максимальным временем УФ-обработки) наблюдается сигнал только от высокоэнергетической компоненты, что может являться следствием о высокой дефектности поверхности ZnO. Обобщенные параметры O1s для исследуемых образцов согласно данным РФЭС, а также расчетные данные по соотношению форм OI и OII представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Параметры O1s для образцов с различным временем воздействия УФ-излучения согласно данным РФЭС.

Время воздействия УФ-излучения, мин	E, эв, ат. %	До тр.		После 1-го тр.		После 2-го тр.	
		OI	OII	OI	OII	OI	OII
0	E, эВ	530.69	532.09	530.42	531.98	530.52	532.32
	ат. %	59.71	40.29	77.24	22.76	82.59	17.41
90	E, эВ	530.47	531.93	530.32	532.04	530.02	531.85
	ат. %	31.82	68.18	63.04	36.96	62.39	37.61
150	E, эВ	-	531.49	530.11	531.91	530.28	531.99
	ат. %	-	100	26.73	73.27	36.38	63.62

Исходя из оценочных данных таблицы 4 и РФЭС-спектров, представленных на рисунке 22, можно сделать вывод об уменьшении доли формы OII для всех образцов при очистке ионами аргона, что можно связать с удалением дефектного поверхностного слоя. Однако для образцов, синтезированных в рамках адаптированной для гибкой электроники золь-гель технологии, даже при двухэтапной очистке высокоэнергетическая компонента остается ярко выраженной (ее вклад составляет 36.38 ат.%). В целом такой характер поведения компонент OI и OII не может быть объяснен только в рамках предположения об удалении с поверхности гидроксильных групп OH, и с учетом данных по изменение атомного состава, можно сделать предположение о возникновении дополнительного механизма структурообразования пленок ZnO в золь-гель наносистемах под действием УФ-излучения. Конечным результатом данного механизма является достройка и обогащение поверхности оксида цинка кислородом с энергией связи 531.5 эВ.

3.3 Особенности остовного уровня C1s в пленках ZnO

В контексте выдвинутого предположения целесообразным также представляется рассмотрение особенностей остовного уровня C1s. На рисунке 23 представлено семейство РФЭС спектров C1s для исследуемых пленок до и после двухэтапной очистки поверхности. Семейство кривых в верхней части рисунка 23 отвечает образцам до обработки ионами Ar+, в центральной части – после 1-го травления, в нижней части – после 2-го травления.

В рассматриваемом диапазоне энергий связи (275-300 эВ) отчетливо выражены пики с максимумами 285.0 (CI) и 289.0 эВ (CII), первый из которых наиболее вероятно соответствует углероду в форме пиролитического графита, а второй – группе O=C-O, связанной с атомами Zn [16].

В целом данные формы адсорбированного на поверхности углерода характерны для всех трех образцов, при этом для пленок оксида цинка, синтезированных с использованием УФ-излучения, характерен рост атомного содержания компонента CII по отношению к CI.

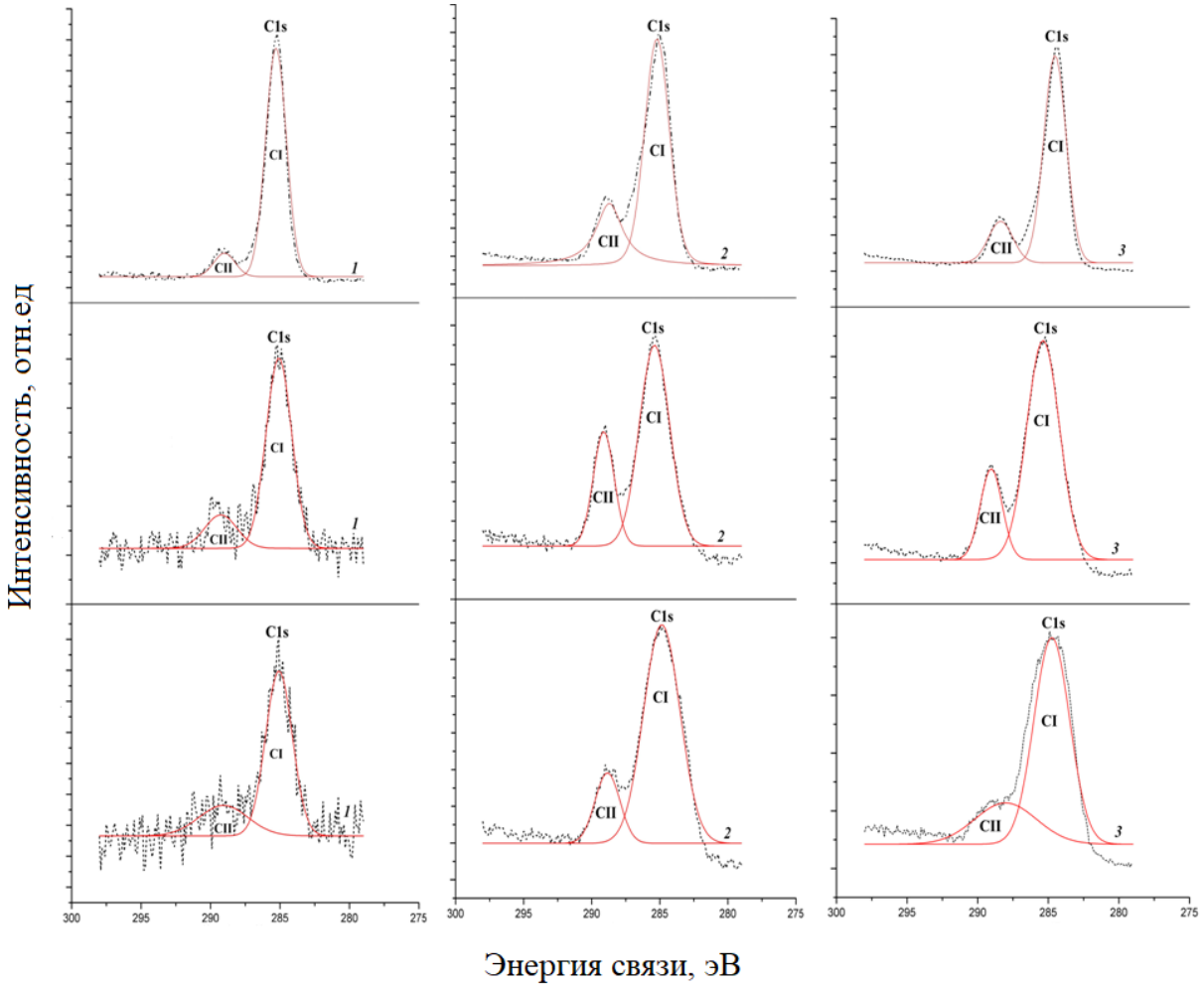


Рисунок 23 – РФЭС-спектры O1s пленок ZnO, синтезируемых при различном времени УФ-обработки

Механизм образования рассматриваемых групп при низкотемпературном нагреве (≈333 К) не до конца ясен, однако, по всей видимости, может быть обусловлен протеканием фотоактивационных процессов, включая фотокаталитическое окисление и озонирование, приводящее к частичному разложению органических компонентов пленкообразующего золя в воздушной среде [17]. Обобщенные параметры

C1s для исследуемых образцов согласно данным РФЭС, а также расчетные данные по соотношению форм CI и CII представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Параметры C1s для образцов с различным временем воздействия УФ-излучения согласно данным РФЭС.

Время воздействия УФ-излучения, мин	E, эв, ат. %	До тр.		После 1-го тр.		После 2-го тр.	
		CI	CII	CI	CII	CI	CII
0	E, эВ	285.28	288.99	285.08	289.26	285.08	289.07
	ат. %	90.44	9.56	82.03	17.97	74.74	25.26
90	E, эВ	285.21	288.71	285.39	289.12	284.85	288.84
	ат. %	70.50	29.50	71.81	28.19	82.08	17.92
150	E, эВ	284.5	288.41	285.35	289.03	284.77	288.02
	ат. %	81.98	18.02	78.46	21.54	74.31	25.69

Очистка поверхности пленок ZnO ионами Ar+ приводит к перераспределению атомного содержания компонентов CI и CII. При этом для образцов №1 и №3 наблюдается рост доли формы CII, в то время как для оксида цинка, синтезированного при воздействии УФ-излучения в течение 90 минут характерна обратная зависимость, согласно которой содержание CI увеличивается от 70.50 ат.% до 71.81 ат.% и 82.08 ат.% после первого и второго травления соответственно. На основании данного факта, а также данных по атомному составу (таблица 2) и аналогичному поведению пика O1s (рисунок 22), согласно которому компонент OII преобладает над OI, можно сделать вывод, что образец №2 является промежуточным звеном между образцами, полученными в рамках классической и адаптированной золь-гель технологии. Это в свою очередь позволяет предположить, что процессы структурообразования, протекающие в пленках оксида, являются не полностью завершенными даже при УФ-обработке длительностью 90 минут. При этом можно прогнозировать, что увеличение температуры,

соответствующей низкотемпературному отжигу, которые протекает параллельно с Уф-фотоотжигом, позволит ускорить завершение структурообразования ZnO.

4 Анализ влияния освещенности научно-исследовательской лаборатории на работу инженера-исследователя

Работа инженера-исследователя в области нанотехнологии, требует взаимодействия с различным технологическим и исследовательским оборудованием. Для этой работы должны выполняться установленные государством стандарты и нормы.

Помещение, в котором находится рабочее место инженера-исследователя, является научно-исследовательской лабораторией: потолок белого цвета, стены окрашены светло-зеленой краской, пол покрыт линолеумом цвета дерева. Для обеспечения нормальных условий труда размеры помещения (площадь, объем) должны соответствовать количеству работающих и размещенному в них комплексу технологических и исследовательских средств. Санитарно-гигиенические нормы устанавливают на одного работающего: объем помещения не менее 19.5 $м^3$; площадь помещения, выгороженного стенами или глухими перегородками не менее 6 $м^2$, кроме того должны соблюдаться требования на температуру (ГОСТ 12.1.005-88), освещение (ГОСТ 12.1.004-83), изоляцию от шумов (ГОСТ 12.1.003-83), чистоту воздуха (ГОСТ 12.1.005-88) и другие. Важную роль играет планировка рабочего места, которая должна удовлетворять требованиям удобства выполнения работ, экономии энергии и времени оператора, рационального использования производственных площадей и удобства обслуживания устройств ЭВМ, соблюдение правил охраны труда.

Научно-исследовательская работа инженера-исследователя осуществляется на рабочих местах, представляющих собой прямоугольные столы стандартного размера (1500х700) мм, с расположенными на них комплектами оборудования.

Первое рабочее место предназначено для исследования наноструктурированных материалов методом атомно-силовой микроскопии и оснащено:

- компьютером, включающим в свой состав системный блок, жидкокристаллический монитор, клавиатуру и мышь;

- атомно-силовым микроскопом *Solver P*47.

Второе рабочее место предназначено для исследования наноструктурированных материалов методом ИК-спектроскопии в ближневолновой и средневолновой инфракрасной области и оснащено:

- компьютером, включающим в свой состав системный блок, жидкокристаллический монитор, клавиатуру и мышь;

- ИК Фурье-спектрометром ФСМ 1201

Инженер-исследователь при работе в научно-исследовательской лаборатории может сталкивается с воздействием различных вредных факторов, таких как:

- повышенная или пониженная температура воздуха (ГОСТ 12.1.005-88);

- чрезмерная запыленность воздуха (ГОСТ 12.1.005 -88);

- повышенная или пониженная влажность воздуха (ГОСТ 12.1.005 -88);

- превышающий допустимые нормы уровень шума (ГОСТ 12.1.036 - 81);

- недостаточная естественная или искусственная освещенность рабочего места (СНиП 23- 05- 95);

- превышающий допустимые нормы уровень электромагнитного излучения (ГОСТ 12.1.045-84);

- превышающий допустимые нормы уровень статического электричества (ГОСТ 12.1.045-84);

- превышающий допустимые нормы уровень ионизирующего излучения (ГОСТ 12.1.045-84);

- опасность поражения электрическим током (ГОСТ 12.1.030.- 81);

- пожароопасность (ГОСТ 12.1.004-91)

- нервно - эмоциональные перегрузки;

- умственное перенапряжение;

- перенапряжение зрительного аппарата;

Согласно ГОСТ 12.1.005-88 в помещении предельно-допустимой является температура воздуха T = 30 - 31°С при относительной влажности воздуха около 85% или T = 40°С при влажности воздуха 40%, скорость ветра не боле 0,2 м/с. Микроклимат научно-исследовательской лаборатории (температура, запыленность воздуха, влажность), в которой проводились исследования, соответствует нормативному документу:

- температура воздуха от 18 до 25°С:
- относительная влажность воздуха не более 60%;
- скорость ветра 0,1 м/с.

Уровень шума на рабочем месте в научно-исследовательской лаборатории не превышает 60 дБА и составляет 45 дБА, что не превышает предельно-допустимые нормы и соответствует ГОСТ 12.1.012-90.

Допустимые значения параметров электромагнитных излучений устанавливаются ГОСТ 12.1.045-84. В научно-исследовательской лаборатории на рабочем месте инженера-исследователя используются жидкокристаллические мониторы *Samsung*, 17-ти дюймовые. 75 Гц, разрешением 1366x768, которые удовлетворяют требованиям стандарта ТСО-99, следовательно обладает пониженным уровнем электромагнитного излучения, а также соблюдается режим труда и отдыха.

Электробезопасность в научно-исследовательской лаборатории обеспечивается в соответствии с ГОСТ 12.1.030.- 81. Помещение, в котором проводились работы, относится к группе помещений без повышенной опасности с точки зрения поражения электрическим током, так как отсутствует возможность одновременного прикосновения человека к металлоконструкциям, имеющим соединение с землей и металлическим корпусам электрооборудования, токопроводящая пыль отсутствует, тип пола - токонепроводящий согласно ПУЭ 1.1.13.

Электропитание приборов осуществляется от сети переменного тока промышленной частоты 50 Гц, напряжением 220 В с глухозаземленной нейтралью. Такие установки, согласно ПУЭ 1.1.13, относятся к электроустановкам с напряжением до 1000 В. Все приборы находятся в корпусах, поэтому относятся к закрытым приборам. Для предотвращения несчастных случаев при прикосновении к корпусу прибора в случае замыкания на него токоведущих частей, предусмотрено защитное заземление, согласно ПУЭ 1.7.55.

ЭВМ подключены к сети 220 вольт переменного тока с помощью трехконтактных вилок, третий контакт которых заземляется согласно ГОСТ 12.1.030-81.

При проведении исследований, эксплуатации ЭВМ, проведении ремонтных и профилактических работ соблюдаются следующие правила:

- разъемы на электрооборудовании, включенном в сеть, не коммутируются;

- включенное оборудование не остается без наблюдения;

- не допускается ремонт оборудования и вскрытие корпусов при включенном напряжении питания;

- не допускается работа на неизвестном электрооборудовании;

- не допускается работа при отсутствии надежного заземления приборов.

В научно-исследовательской лаборатории основными причинами пожара могут быть:

- неисправность электрооборудования;

- неисправность электрической сети;

- нарушение правил эксплуатации оборудования;

- нарушение правил пожарной безопасности.

В целях предотвращения возникновения пожара предусмотрены согласно ГОСТ 12.1.004-91 следующие меры:

-рубильники прямого доступа для быстрого отключения электропитания;

- огнетушители ОХП-10 и ОХПВ-10;

- запасные выходы для быстрой эвакуации в случае пожара;

- проводится инструктаж по технике пожарной безопасности.

Освещенность помещения является одним из определяющих факторов при работе инженера-исследователя. К освещенности научно-исследовательской лаборатории предъявляют гигиенические технико-экономические требования. Правильно спроектированное и выполненное освещение обеспечивает высокий уровень работоспособности, оказывает положительное психологическое воздействие на инженера-исследователя, повышает производительность труда.

Недостаточная освещенность на рабочем месте приводит к развитию зрительного утомления, способствующего возникновению близорукости, головной боли, раздражительности, нервного напряжения и стресса, а также ослабляет внимание. Чрезмерно яркое освещение вызывает ослепление, раздражение и резь в глазах. Неправильное направление света может создавать резкие тени и блики на мониторе и рабочем месте, которые сильно мешают воспринимать информацию с экрана, заставляют менять положение головы и корпуса, напрягать зрение. Увеличивается не только нагрузка на глаза, но и на шею, спину, плечи и руки, что приводит к быстрому утомлению. Источники бликов - расположенные рядом с экраном монитора источники света, светлое оборудование, яркие поверхности, незашторенные окна и другие. Напряжённая зрительная работа вследствие нерационального освещения может явиться причиной функциональных нарушений в зрительном аппарате и привести к расстройству зрения, а в тяжёлых случаях к полной потере.

Выбор системы освещения рабочих мест в научно-исследовательской лаборатории регламентируется СНиП 23- 05- 95 и учитываются следующие требования:

- уровень освещенности определяется типом выполняемой зрительной работы;

- постоянство освещения во время работы;

- оптимальность направленности излучаемого осветительными приборами светового потока;

- равномерность распределения яркости на рабочих поверхностях в окружающем пространстве;

- отсутствие резких теней и бликов;

- электробезопасность, пожаробезопасность, экономичность, эффективность, долговечность, простота эксплуатации.

Исследование наноструктурированных материалов не требует от инженера-исследователя высокой точности измерений, однако связана с работой за дисплеем ЭВМ, а также с работой над научно-техническими документами, поэтому рекомендуемая освещенность рабочего места согласно СНиП 23-05-95 должна составлять при системе комбинированного освещения 400 лк.

Для поддержания постоянства освещения во времени при недостаточности естественного освещения устанавливается комбинированное освещение, дополнительное искусственное освещение применяется не только в темное, но и в светлое время суток.

Подходящим для научно-исследовательской лаборатории является односторонне боковое естественное излучение, однако необходимо учитывать, что прямые и отраженные блики оказывают нагрузку на глаза и снижают зрительную четкость восприятия. Поэтому дисплей ЭВМ не должен быть обращен в сторону окна, а если невозможно устранить расположение рабочего место рядом с окном, то дисплей должен располагаться под углом к нему. Для повышения равномерности распределения яркости в поле зрения инженера-исследователя стены научно-исследовательской лаборатории окрашивают в светлые тона с высоким коэффициентом отражения. Для исключения возможности засветки дисплея ЭВМ прямым световым потоком

источники искусственного освещения располагают параллельно линии зрения оператора сбоку от рабочего места.

Для реализации комбинированного освещения в научно-исследовательской лаборатории в качестве источников искусственного освещения используются люминесцентные лампы ЛБ 80 (световой поток 5200 лм). Лампы этого типа имеют достаточно высокую световую отдачу, создают более рассеянный свет, чем точечные источники света: лампы накаливания, галогенные и газоразрядные лампы высокого давления, имеют более продолжительный срок службы (порядка 10 лет), близкий к естественному спектральный состав излучаемого света. Основной недостаток люминесцентные ламп - эффект мерцания, поэтому согласно СНиП 23-05-95 необходимо соблюдать предельно-допустимое значение коэффициента пульсации освещенности рабочего места, которое не должно превышать 15%.

Для подтверждения соответствия используемой системы освещения СНиП 23-05-95, произведем расчёт освещенности рабочего места инженера-исследователя в научно-исследовательской лаборатории точечным методом. Данный метод применяется для расчёта местного, общего равномерного и локализованного освещения при любом расположении освещаемых поверхностей.

Нормируемая минимальная освещенность рабочего места (E) определяется уравнением:

$$E = \frac{F \cdot m \cdot e \cdot p \cdot Y}{1000 \cdot K_з \cdot h}, \qquad (3)$$

где F – световой поток светильника, лм;

m – коэффициент, учитывающий отраженную составляющую света и действие удаленных светильников (1,05 – 1,2);

$e = e_1 + e_2 + \ldots + e_i$ – условная освещенность, которая создавалась бы i-м светильником при установке в нем лампы 1000 лк;

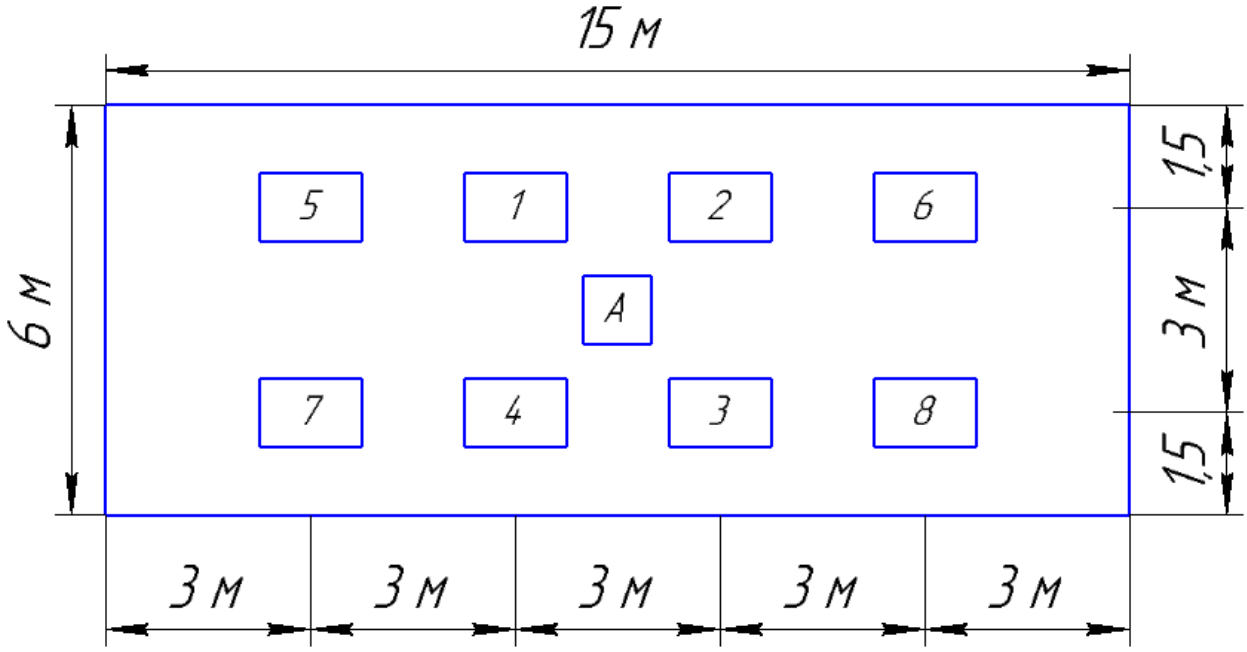
p – расстояние от плоскости, в которой расположена контрольная точка, до проекции светильника, м;

$Y = Y_1 + Y_2 + \ldots + Y_i$ – коэффициент, учитывающий переход от горизонтальной плоскости к вертикальной;

K_3 – коэффициент запаса, учитывающий запыление светильников и износ источников света (1,5-2);

h – высота подвеса светильников над расчётной поверхностью, м.

Научно-исследовательская лаборатория представляет собой помещение длиной 15 м, шириной 5 м и высотой 3,5 м, установлено 8 светильников типа ОД с прямым косинусным светораспределением. В каждом из светильников установлено 2 люминесцентные лампы ЛБ-80 (световой поток 5200 лм). На рисунке 24 представлено расположение светильников в помещении.



A – контрольная точка; 1-8 светильники;

Рисунок 24 – Расположение светильников в научно-исследовательской лаборатории

Так как в каждом из светильников установлены 2 люминесцентные лампы ЛБ-80, имеющие световой поток 5200 лм, то $F = 2 \cdot 5200$ лм = 10400 лм.

Для люминесцентных ламп коэффициент, учитывающий отраженную составляющую света и действие удаленных светильников m = 1.1.

Поскольку научно-исследовательская лаборатория относится к помещениям с малым выделением пыли, то коэффициент запаса светильников люминесцентных ламп $K_З = 1,5$

Так как плоскость нормирования освещенности находится на высоте 0,8 м от пола, то высота подвеса светильников над рабочей поверхностью:
$h = 3,5$ м – 0,8 м =2,7 м

Условная освещенность, которая создавалась бы *i*-м светильником при установке в нем лампы 1000 лк может быть определена по уравнению:

$$e_i = \frac{I_\alpha \cos^3 \alpha_i}{h^2}, \quad (4)$$

где I_α – сила света по направлению к точке:

α_i – угол между нормалью к поверхности, которой принадлежит точка и лучом падающего света, определяемый выражением:

$$\alpha_i = arctg(\frac{d_i}{h}), \quad (5)$$

где d_i – расстояние от контрольной точки *A* до проекции светильника.

$$d_1 = d_2 = d_3 = d_4 = \sqrt{1.5^2 + 1.5^2} = 2.12 \text{ м} \quad (6)$$

$$d_5 = d_6 = d_7 = d_8 = \sqrt{4.5^2 + 1.5^2} = 4.85 \text{ м} \quad (7)$$

Определим α_i,:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = arctg\left(\frac{2.12}{2.7}\right) = 38°, \quad (8)$$

$$\alpha_5 = \alpha_6 = \alpha_7 = \alpha_8 = arctg\left(\frac{4.85}{2.7}\right) = 61°, \quad (9)$$

Определим e_i:

$$I_1 = I_2 = I_3 = I_4 = 225 \text{ кд}, \quad (10)$$

$$I_5 = I_6 = I_7 = I_8 = 135 \text{ кд}, \quad (11)$$

$$e_1 = e_2 = e_3 = e_4 = \frac{225 \cdot cos^3(38°)}{2.7^2} = 15.1 \text{ лк} \quad (12)$$

$$e_5 = e_6 = e_7 = e_8 = \frac{135 \cdot cos^3(61°)}{2.7^2} = 2.31 \text{ лк} \quad (13)$$

Исходя из условной освещенности, которая создавалась бы *i*-м светильником, определим:

$$e = e_1 + e_2 + e_3 + e_4 + e_5 + e_6 + e_7 + e_8 = 69{,}64 \text{ лк.} \quad (14)$$

Рассчитаем Y_i, по выражению:

$$Y_i = cos\,\theta + \frac{d_i}{h} sin\,\theta\,. \quad (15)$$

где θ - угол наклона вертикальной плоскости, равный 90°;

$$Y_1 = Y_2 = Y_3 = Y_4 = \cos(90) + \frac{2.12}{2.7} \cdot \sin(90) = 0.78 \quad (16)$$

$$Y_5 = Y_6 = Y_7 = Y_8 = \cos(90) + \frac{4.85}{2.7} \cdot \sin(90) = 1.8 \quad (17)$$

С учетом всего выше изложенного, рассчитаем освещенность рабочего места инженера исследователя по выражению (7.1):

$$E = \frac{10400 \cdot 60.64 \cdot 1.15 \cdot 1.5 \cdot 2.58}{1000 \cdot 1.5 \cdot 2.7} = 693 \text{ лк} \quad (18)$$

Полученные результаты расчёта освещенности рабочего места инженера-исследователя E = 693 лк удовлетворяют СНиП 23-05-95. Таким образом, реализованная в научно-исследовательской лаборатории система освещения удовлетворяет требованиям безопасности труда и удобства работы.

На основе всего выше изложенного можно сделать вывод о том, что микроклимат, шум и освещенность удовлетворяют необходимым требованиям нормативных документов для помещений данного типа (ГОСТ 12.1.003-83 и СНиП 23-05-95).

Помещение, в котором проводились работы, относится к группе помещений без повышенной опасности с точки зрения поражения электрическим током и все приборы питаются от сети переменного тока промышленной частоты 50 Гц, напряжением 220 В с глухозаземленной нейтралью.

Также в соответствии с ГОСТ 12.1.004-91 в помещении приняты меры противопожарной безопасности: рубильники прямого доступа для быстрого отключения установки от сети; огнетушители ОХП-10 и ОХПВ-10; также оборудованы запасные выходы для быстрой эвакуации в случае пожара.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе была предложена методика синтеза иерархически организованных пленок оксида цинка в рамках золь-гель технологии, основанная на параллельном совмещении низкотемпературной обработки и фотоотжига с использованием излучения ультрафиолетового диапазона длин волн.

Продемонстрирована принципиальная возможность низкотемпературного формирования радиально ориентированных массивов микростержней оксида цинка, являющаяся следствием ограничения самоподобного процесса роста. Проведены спектроскопические исследования качественного состава пленкообразующего золя и наноматериалов на его основе, полученных на различных типах подложек, до и после инициации фотохимических реакций. С использованием данных растровой электронной микроскопии проведена оценка структуры синтезируемых образцов.

На основании обзорной спектроскопии остовных уровней установлена зависимость атомарного содержания Zn, O и C от времени воздействия излучения ультрафиолетового диапазона длин волн. Проанализированы особенности остовных уровней O1s и C1s до и после двухэтапной очистки поверхности Ar^+ ионами. Показано, что наблюдаемое разложение характеристических пиков на низко- и высокоэнергетические компоненты OI (530.5 эВ), OII (532.0 эВ) и CI (285.0 эВ), CII (289.0 эВ), а также вариация между долями форм позволяет сделать вывод о дополнительном механизме структурообразования оксида цинка. Конечным результатом протекания фотоактивационных процессов в рассматриваемых золь-гель наносистемя является достройка и обогащение поверхности ZnO кислородом с энергией связи 532.0 эВ по типу твердого раствора вычитания.

Полученные результаты могут представлять большой практический интерес не только с точки зрения создания функциональных слоев газовых сенсоров на гибких подложках, но и в целом для металлооксидной гибкой электроники.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

[1] *Kim J., Yoo H., Ba V.A.P., Shin N., Hong S.* // Scientific Reports. 2018. Vol. 8:11958. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-018-30481-y

[2] *Kou H., Zhang L., Tan Q., Liu G., Dong H., Zhang W., Xiong J.* // *Scientific Reports*. 2019. *Vol*. 9:3916. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-019-40828-8

[3] *Abad E., Zampolli S., Marco S., Scorzoni A., Mazzolai B., Juarros A., Gómez D., Elmi I., Cardinali G.-C., Gómez J.M., Palacio F., Cicioni M., Mondini A., Becker T., Sayhan I.* // Sens. Actuators B: Chem. 2007. Vol. 127. P. 2-7. DOI: https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.007

[4] *Konvalina G., Haick H.* // Acc. Chem. Res. 2014. Vol. 47. P. 66-76. DOI: 10.1021/ar400070m

[5] *Koskela J., Sarfraz J., Ihalainen P., Määttänen A., Pulkkinen P., Tenhu H., Nieminen T., Kilpelä A., Peltonen J.* // Sens. Actuators B Chem. 2015. Vol. 218. P. 89–96. DOI: https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.093

[6] *Chiu S.-W., Tang K.-T.* // Sensors. 2013. Vol. 13. P.14214-14247. DOI: 10.3390/s131014214.

[7] *Briand D., Oprea A., Courbat J., Bârsan N*. // Mater. Today. 2011. Vol. 14. P. 416–423. DOI: https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70186-9

[8] *Yang G., Lee C., Kim J., Ren F., Pearton S.J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. P. 1798–1801. DOI: 10.1039/C2CP43717A

[9] *Han J.-W., Kim B., M. Meyyappan J. Li.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 193104. DOI: https://doi.org/10.1063/1.4805025

[10] *Parikh K., Cattanach K., Rao R., Suh D.-S., Wu A., Manohar S.K.* // Sens. Actuators B Chem. 2006. Vol.113. P. 55-63. DOI: https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.02.021

[11] *Lee C., Ahn J., Lee K.B., Kim D., Kim J* // Thin Solid Films. 2012. Vol. 520. P. 5459-5462. DOI: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.095

[12] *Janata J., Josowicz M.* // Nat. Mater. 2003. Vol. 2. P. 19-24. DOI: https://doi.org/10.1038/nmat768

[13] *Comini E.* // Sensors. 2013. Vol. 13. P. 10659–10673. DOI: 10.3390/s130810659

[14] *Kim W., Jang B., Lee H.-S., Lee W.* // Sens. Actuators B Chem. 2016. Vol. 224. P. 547-551. DOI: https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.092.

[15] *Пронин И.А., Якушова Н.Д., Димитров Д.Ц., Крастева Л.К., Папазова К.И., Карманов А.А., Аверин И.А., Георгиева А.Ц., Мошников В.А., Теруков Е.И.* // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 18. С. 11-16.

[16] *Fedorov F., Vasilkov M., Lashkov A., Varezhnikov A., Fuchs D., Kübel Ch., Bruns M., Sommer M., Sysoev V.* // Scientific Reports. 2017. Vol. 7: 9732 DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-017-10495-8.

[17] *Dimitrov D.Tz., Nikolaev N.K., Papazova K.I., Krasteva L.K., Pronin I.A., Averin I.A., Bojinova A.S., Georgieva A.Ts., Yakushova N.D., Peshkova T.V., Karmanov A.A., Kaneva N.V., Moshnikov V.A.* // Applied Surface Science. 2017. Vol. 392. P. 95-108. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.049

[18] *Kim Y.-H., Heo J.-S., Kim T.-H., Park S., Yoon M.-H., Kim J., Oh M.S., Yo G.-R., Noh Y.-Y., Park S.K.* // Nature. 2012. Vol. 489. P. 128-133. DOI: https://doi.org/10.1038/nature11434

[19] *Pronin I.A., Averin I.A., Yakushova N.D., Dimitrov D.T., Krasteva L.K., Papazova K.I., Chanachev A.S., Bojinova A.S., Georgieva A.T., Moshnikov V.A.* // Sensors and Actuators A: Physical. 2014. Vol. 206. P. 88-96. DOI: https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.11.035

[20] *Крупкин Е.И., Аверин И.А., Пронин И.А., Карманов А.А., Якушова Н.Д.* // Нано- и микросистемная техника. 2019. Т. 21. № 1. С. 23-34.

[21] *Gómez-Núñez A., Alonso-Gil S., López C., Roura P., Vilà A.* // J. Phys. Chem. C 2017. V. 121. P. 23839-23846. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09935.

[22] Аверин И.А., Карманов А.А., Мошников В.А., Пронин И.А., Игошина С.Е., Сигаев А.П., Теруков Е.И. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. В. 12. С. 2304-2312.

[23] Мошников В.А., Максимов А.И., Александрова О.А., Пронин И.А., Карманов А.А., Теруков Е.И., Якушова Н.Д., Аверин И.А., Бобков А.А., Пермяков Н.В. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 41. Вып. 18. С. 81-87.

[24] *Kim, M. G., Kanatzidis, M. G., Facchetti, A. & Marks, T. J. Low-temperature fabrication of high-performance metal oxide thin-film electronics via combustion processing. Nature Mater.* 10, 382–388 (2011).

[25] *Facchetti, A. & Marks, T. J. Transparent Electronics* (*Wiley,* 2010).

[26] *Dusastre, V. Materials for Sustainable Energy (World Scientific,* 2010).

[27] *Kamiya, T., Nomura, K.&Hosono, H. Present status ofamorphous* In-Ga-Zn-O *thin-film transistors. Sci. Technol. Adv. Mater.* 11, 044305 (2010).

[28] *Jeon, S. et al. Nanometer-scale oxide thin film transistor with potential for highdensity image sensor applications. ACS Appl. Mater. Interfaces* 3, 1–6 (2011).

[29] *Kim, K. M. et al. Competitive device performance of low-temperature and allsolution-processed metal-oxide thin-filmtransistors. Appl. Phys. Lett.* 99, 242109 (2011).

[30] *Yang, S. et al. Low-temperature processed flexible* In-Ga-Zn-O *thin-film transistors exhibiting high electrical performance. Electron. Dev. Lett.* 32, 1692–1694 (2011).

[31] *Kim, Y. H., Han, J. I. & Park, S. K. Effect of* Zn/Tin *composition ratio on the operational stability of solution-processed zinc tin oxide thin filmtransistors. IEEE Electron Device Lett.* 33, 50–52 (2012).

[32] *Adamopoulos, G. et al. High-mobility low-voltage* ZnO *and* Li-*doped* ZnO *transistors based on* ZrO2 *high-k dielectric grownby spray pyrolysis inambient air.Adv. Mater.* 23, 1894–1898 (2011).

[33] *Park, Y. M., Daniel, J., Heeney, M. & Salleo, A. Room-temperature fabrication of ultrathin oxide gate dielectrics for low-voltage operation of organic field-effect transistors. Adv. Mater.* 23, 971–974 (2011).

[34] *Hwang, S., Lee, J. H., Woo, C. H., Lee, J. Y. & Cho, H. K. Effect of annealing temperature on the electrical performances of solution-processed* InGaZnO *thin film transistors. Thin Solid Films* 519, 5146–5149 (2011).

[35] *Cho, E. N., Kang, J. H., Kim, C. E., Moon, P. & Yun, I. Analysis of bias stress instability in amorphous* InGaZnO *thin-film transistors. IEEE Trans. Device Mater. Reliab.* 11,112–117 (2011).

[36] *Choi, H. S. et al. Influence of Hf contents on interface state properties in* a-HfInZnO *thin-film transistors with SiNx/SiOx gate dielectrics. Appl. Phys. Lett.* 99, 183502(2011).

[36] *Yeh, C.-C., Zan, H.-W. & Soppera, O. Solution-based micro- and nanoscale metal oxide structures formed by direct patterning for electro-optical applications. Adv. Mater.* 30, 1800923 (2018).

[37] *Livage, J., Henry, M. & Sanchez, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. Prog. Solid State Chem.* 18(4), 259–341 (1988).

[38]. *Lebeau, B. & Sanchez, C. Sol-gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 4(1), 11–23 (1999).

[39]. *Naudin, G., Ceratti, D. R. & Faustini, M. Sol-Gel Derived Functional Coatings for Optics. In Sol-Gel Materials for Energy Environment and Electronic Applications: Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies* (*eds Pillai, S. & Hehir, S.*) (*Springer, Cham*, 2017).

[40]. *Bidaud, C. et al. Deep-UV lithography of nanocomposite thin flms into magnetooptical gratings with submicron periodicity. ChemPhotoChem* https://doi.org/10.1002/cptc.202000048 (2020) (in press).

[41]. *Donatini, F., Jamon, D., Monin, J. & Neveu, S. Experimental investigation of longitudinal magneto-optic efects in four ferrite ferrofuids in visible-near infrared spectrum. IEEE Trans. Magn.* 35(5), 4311–4317 (1999).

[42]. *Au, T. H. et al. Direct laser writing of magneto-photonic sub-microstructures for prospective applications in biomedical engineering. Nanomaterials* 7, 105 (2017).

[43]. *Tourinho, F., Franck, R., Massart, R. & Perzynski, R. Synthesis and magnetic properties of managanese and cobalt ferrite ferrofuids. Trends Colloid Interface Sci.* III(79), 128–134 (1989).

[44]. *Kekesi, R. et al. 3D magneto-photonic crystal made with cobalt ferrite nanoparticles silica composite structured as inverse opal. Opt. Mater. Express* 3(7), 935–947 (2013).

[45]. *Yoldas, B. E. Formation of titanium-silica glasses by low temperature chemical polymerization. J. Non. Cryst. Solids* 39, 81–86 (1980).

[46]. *Soppera, O., Croutxé-Barghorn, C. & Lougnot, D. J. New insights into photoinduced processes in hybrid sol-gel glasses containing modifed titanium alkoxides. New J. Chem*. 25(8), 1006–1014 (2001).

[47]. *Sakka, S. & Kamiya, K. Glasses from metal alcoholates. J. Non-Cryst. Solids* 42, 403–422 (1980).

[48]. *Diwan, E. A. et al. Large spectral modifcation of the Faraday efect of 3D SiO2/CoFe2O4 magneto-photonic crystals. J. Nanosci. Nanotechnol*. 16, 10160–10165 (2016).

[49]. *Drevillon, B. Phase modulated ellipsometry from the ultraviolet to the infrared: in-situ application to the growth of semiconductors. Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 27, 1 (1993).

[50]. *Jellison, G., Modine, F. Accurate calibration of a photo-elastic modulator in polarization modulation ellipsometry. In Proc. SPIE 1166, Polarization Considerations for Optical Systems II (Eds: Russell A. Chipman)* 231–241 (1990).

[51]. *Kouko, S. & Llinares, C. Calibration of two diferent types of modulators for an application in spectroscopic phase modulated ellipsometry. J. Phys. III France* 5, 1211 (1995).

Приложение А

(Обязательное)

Техническое задание на ВКР

«Утверждаю»

Заведующий кафедрой

Аверин И.А.
(фамилия, имя, отчество)

«20» мая 2021 г.

З А Д А Н И Е

на выпускную квалификационную работу магистра

1. Студент гр. 19ПДм1 факультета информационных технологий и электроники

Направление 11.04.04 Электроника и наноэлектроника

Магистерская программа Нано- и микроэлектроника

Малкин Александр Андреевич
(фамилия, имя, отчество)

2. Руководитель Карманов Андрей Андреевич
(фамилия, имя, отчество)

3. Тема выпускной работы Адаптация золь-гель технологии для гибкой электроники.

Тема утверждена приказом ПГУ № 343а/о от « 12 » мая 2021 г.

4. Техническое задание на выпускную работу

Разработать методику комбинированного низкотемпературного УФ-фотоотжига (с использованием ртутной лампы с максимумами спектральной интенсивности 185 и 254 нм) для синтеза широкозонных полупроводниковых металлооксидов в рамках золь гель технологии. Выполнить спектроскопические исследования широкозонных полупроводниковых металлооксидов, синтезируемых в рамках золь-гель технологии. Изучить особенности структурообразования оксида цинка в золь-гель наносисттемах под действием УФ-излучения. Выполнить анализ влияния освещенности научно-исследовательской лаборатории (15х6 м^2) на работу инженера исследователя.

5. Объем и содержание основной части выпускной работы

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

1 Анализ методик низкотемпературного синтеза наноструктур на основе широкозонных полупроводниковых металлооксидов, а также методов исследования фотоактивационных и термически активированных процессов, протекающих при их формировании.

1.1 УФ-индуцированное резистивное переключение в гибридном полимерном оксиде металла.

1.2 Фотосшивание и формирование рисунка магнитооптических нанокомпозитных золь-гель тонких пленок с помощью глубокого УФ-облучения.

2 Спектроскопические исследования широкозонных полупроводниковых металлооксидов в рамках золь-гель технологии.

3 Исследование особенностей структурообразования оксида цинка в золь-гель наносистемах под действием УФ-излучения.

3.1 Исследование тонких пленок ZnO с иерархической структурой.

3.2 Особенности остовного уровня O1s в пленках ZnO.

3.3 Особенности остовного уровня C1s в пленках ZnO.

4 Анализ влияния освещенности научно-исследовательской лаборатории на работу инженера-исследователя.

5.2. Иллюстративная часть (перечень и содержание слайдов презентации)

1. Титульный лист. (Слайды 1)

2. Цель. (Слайд 2)

3. Задачи. (Слайд 3)

4. Актуальность и научная новизна. (Слайды 4)

5. Методика высокотемпературного синтеза широкозонных полупроводниковых металлооксидов в рамках золь-гель технологии. (Слайды 5)

6. Особенности качественного состава широкозонных полупроводниковых металлооксидов, полученных в рамках золь-гель технологии с помощь высокотемпературного синтеза
(Слайд 6)

7. Методика комбинированного низкотемпературного и УФ-фотоотжига для синтеза широкозонных полупроводниковых металлооксидов рамках золь-гель технологии. (Слайд 7)

8 Схема эксперимента по совмещению низкотемпературной обработки и УФ-фотоотжига иерархически организованных пленок ZnO.(Слайд 8)

9. Результаты спектроскопических исследований широкозонных полупроводниковых металлооксидов, синтезируемых в рамках золь-гель технологии в соответствии с комбинированной методикой.(Слайд 9-11)

10. Экспериментальные данные растровой электронной микроскопии.(Слайды 12-13)

11. Исследование особенностей структурообразования оксида цинка в золь-гель наносистемах под действием УФ-излучения. (Слайды 14-19)

12. Освещенность научно-исследовательской лаборатории при проведении спектроскопических исследований. (Слайд 20)

6. Консультанты и содержание дополнительных разделов

6.1. _____

Консультант _____

7. Календарный план по выполнению выпускной работы магистра

Наименование этапов работы	Объем работы	Срок выполнения	Подпись руководителя, консультанта
1. Анализ методик низкотемпературного синтеза наноструктур на основе широкозонных полупроводниковых металлооксидов, а также методов исследования фотоактивационных и термически активированных процессов, протекающих при их формировании.	20 %	25 апреля 2021	
2. Спектроскопические исследования широкозонных полупроводниковых металлооксидов в рамках золь-гель технологии.	25 %	10 мая 2021	
3. Исследование особенностей структурообразования оксида цинка в золь-гель наносистемах под действием УФ-излучения	25 %	28 мая 2021	
4. Анализ влияния освещенности научно-исследовательской лаборатории на работу инженера исследователя.	15 %	1 июня 2021	
5. Оформление ПЗ.	10 %	3 июня 2021	
6. Оформление графической части.	5 %	6 июня 2021	

Руководитель выпускной работы _____ к.ф.-м.н., доцент Карманов А.А.
подпись фамилия, инициалы

Дата выдачи задания «20» мая 2021 г.

Задание к исполнению принял _____ Малкин А.А.
подпись фамилия, инициалы

«20» мая 2021 г.

Выпускную квалификационную работу к защите допустить

Декан факультета _____ Кревчик В.Д.
подпись фамилия, инициалы

«18» июня 2021 г.

Приложение Б

(Обязательное)

Заявление и протокол проверки на оригинальность в системе‹‹Антиплагиат.ВУЗ››

Ректору Пензенского
государственного университета
А.Д. Гулякову
студента 2 курса ФИТЕ
очной формы обучения
Малкина Александра Андреевича

ЗАЯВЛЕНИЕ

Я, Малкин Александр Андреевич, студент 2 курса очной формы обучения направления подготовки 11.04.04 Электроника и наноэлектроника, магистерская программа «Нано- и микроэлектроника», прошу провести проверку с использованием системы «Антиплагиат» магистерской диссертации на тему «Адаптация золь-гель технологии для гибкой электроники», выполненной мной самостоятельно, на содержание элементов плагиата.

Все прямые заимствования из печатных и электронных источников, а также из защищенных раннее 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 нидопуска ВКР к защите и отчисления из университета.

Подпись студента

15.06.21.
дата

ВКР Представлена на проверку 15.06.21
дата

Руководитель ВКР А.А. Карманов.

Протокол

Проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» выпускной квалификационной работы на тему «Адаптация золь-гель технологии для гибкой электроники»

студента 2 курса А.А. Малкина направления подготовки/специальности 11.04.04 Электроника и наноэлектроника

Магистерской программы «Нано- и микроэлектроника»

Руководитель ВКР Карманов А.А.

АНТИПЛАГИАТ
ОБНАРУЖЕНИЕ ЗАИМСТВОВАНИЙ

СПРАВКА

Пензенский государственный университет

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Малкин Александр Андреевич
Самоцитирование рассчитано для: Малкин Александр Андреевич
Название работы: Адаптация золь гель технологии для гибкой электроники
Тип работы: Магистерская диссертация
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

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

ЗАИМСТВОВАНИЯ		46.88%	ЗАИМСТВОВАНИЯ		22.58%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ		44.03%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ		68.34%
ЦИТИРОВАНИЯ		9.09%	ЦИТИРОВАНИЯ		9.09%
САМОЦИТИРОВАНИЯ		0%	САМОЦИТИРОВАНИЯ		0%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 15.06.2021

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 15.06.2021 15:24

Модули поиска: ИПС Адилет; Библиография; Сводная коллекция ЭБС; Интернет Плюс; Сводная коллекция РГБ; Цитирование; Переводные заимствования (RuEn); Переводные заимствования по eLIBRARY.RU (EnRu); Переводные заимствования по Интернету (EnRu); Переводные заимствования издательства Wiley (RuEn); eLIBRARY.RU; СПС ГАРАНТ; Медицина; Диссертации НББ; Перефразирования по eLIBRARY.RU; Перефразирования по Интернету; Патенты СССР, РФ, СНГ; Модуль поиска "ПГУ"; СМИ России и СНГ; Шаблонные фразы; Кольцо вузов; Издательство Wiley. Переводные заимствования

Работу проверил: Головяшкин Алексей Николаевич
ФИО проверяющего

Дата подписи:

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.

15.06.21 _____ А.А.Карманов
дата

АНТИПЛАГИАТ
ОБНАРУЖЕНИЕ ЗАИМСТВОВАНИЙ

СПРАВКА

Пензенский государственный университет

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Малкин Александр Андреевич
Самоцитирование рассчитано для: Малкин Александр Андреевич
Название работы: Адаптация золь-гель технологии для гибкой электроники
Тип работы: Магистерская диссертация
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

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

ЗАИМСТВОВАНИЯ	46.88%		ЗАИМСТВОВАНИЯ	22.58%	
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	44.03%		ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	68.34%	
ЦИТИРОВАНИЯ	9.09%		ЦИТИРОВАНИЯ	9.09%	
САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%		САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%	

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 15.06.2021

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 15.06.2021 15:24

Модули поиска: ИПС Адилет; Библиография; Сводная коллекция ЭБС; Интернет Плюс; Сводная коллекция РГБ; Цитирование; Переводные заимствования (RuEn); Переводные заимствования по eLIBRARY.RU (EnRu); Переводные заимствования по Интернету (EnRu); Переводные заимствования издательства Wiley (RuEn); eLIBRARY.RU; СПС ГАРАНТ; Медицина; Диссертации НББ; Перефразирования по eLIBRARY.RU; Перефразирования по Интернету; Патенты СССР, РФ, СНГ; Модуль поиска "ПГУ"; СМИ России и СНГ; Шаблонные фразы; Кольцо вузов; Издательство Wiley; Переводные заимствования

Работу проверил: Головяшкин Алексей Николаевич

ФИО проверяющего

Дата подписи: 15.06.21

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 к ВКР

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет»
Кафедра «Нано- и микроэлектроника»

Адаптация золь-гель технологии для гибкой электроники

Малкин Александр Андреевич, гр.19ПДм1

Научный руководитель – к.ф-м.н, Карманов А.А.

ЦЕЛЬ

Исследование фотоактивационных и термически активированных процессов в золь-гель наносистемах с целью разработки методики низкотемпературного синтеза металлооксидных наноматериалов для газовых сенсоров на гибких подложках.

ЗАДАЧИ

1. Анализ методик низкотемпературного синтеза наноструктур на основе широкозонных полупроводниковых металлооксидов, а также методов исследования фотоактивационных и термически активированных процессов, протекающих при их формировании.

2. Разработка методики комбинированного низкотемпературного и УФ-фотоотжига для синтеза широкозонных полупроводниковых металлооксидов в рамках золь-гель технологии.

3. Спектроскопические исследования широкозонных полупроводниковых металлооксидов, синтезируемых в рамках комбинированной методики.

4. Исследование механизмов структурообразования широкозонных полупроводниковых металлооксидов в рамках золь-гель технологии.

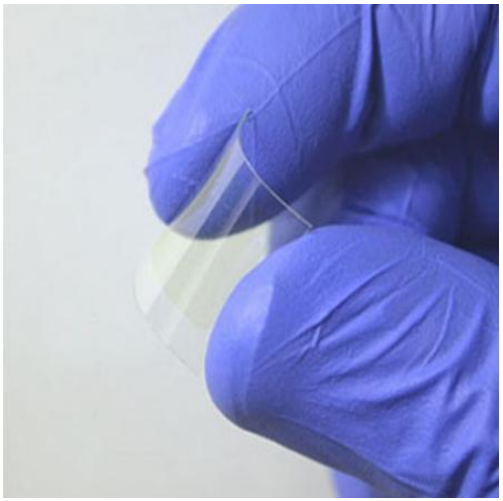
АКТУАЛЬНОСТЬ И НАУЧНАЯ НОВИЗНА

- Металлооксидные наноматериалы – **перспективная основа** для разработки чувствительных элементов газовых сенсоров.

- **Преимущества** металлооксидных наноматериалов - широкий спектр детектируемых газов и высокие значения сенсорного отклика.

- **Сдерживающим фактором**, ограничивающим использование металлооксидов в гибкой электронике, является невозможность использования высокой температуры (обычно >300 °C) при синтезе наноматериалов и в процессе работы сенсора.







Методика высокотемпературного синтеза широкозонных полупроводниковых металлооксидов в рамках золь-гель технологии

Растворение ацетата цинка в этиленгликоле и аминоэтаноле

↓

Перемешивание в течение 30 минут при комнатной температуре

↓

Перемешивание при температуре 60 С° 60 минут

↓

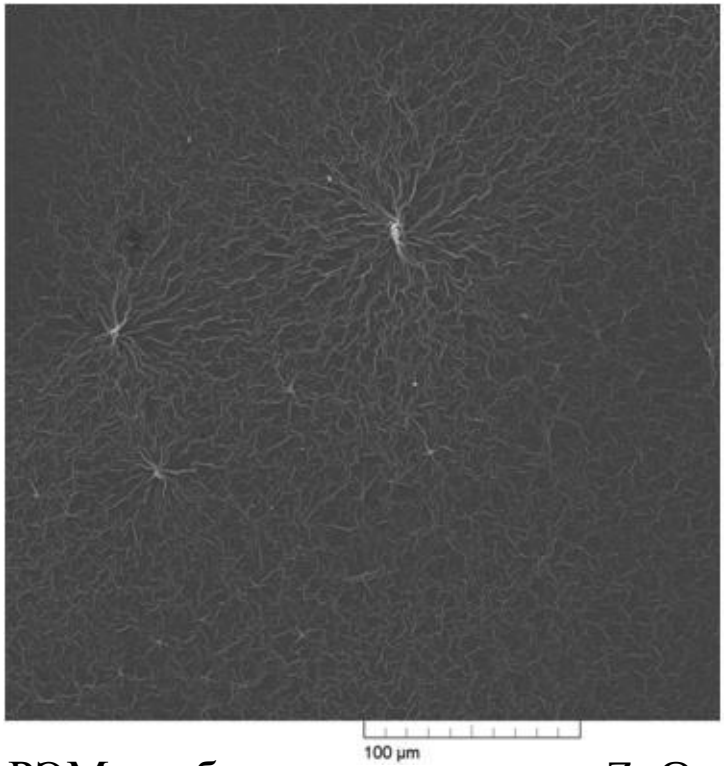
"Созревание" золя 24 ч.

↓

Центрифугирование

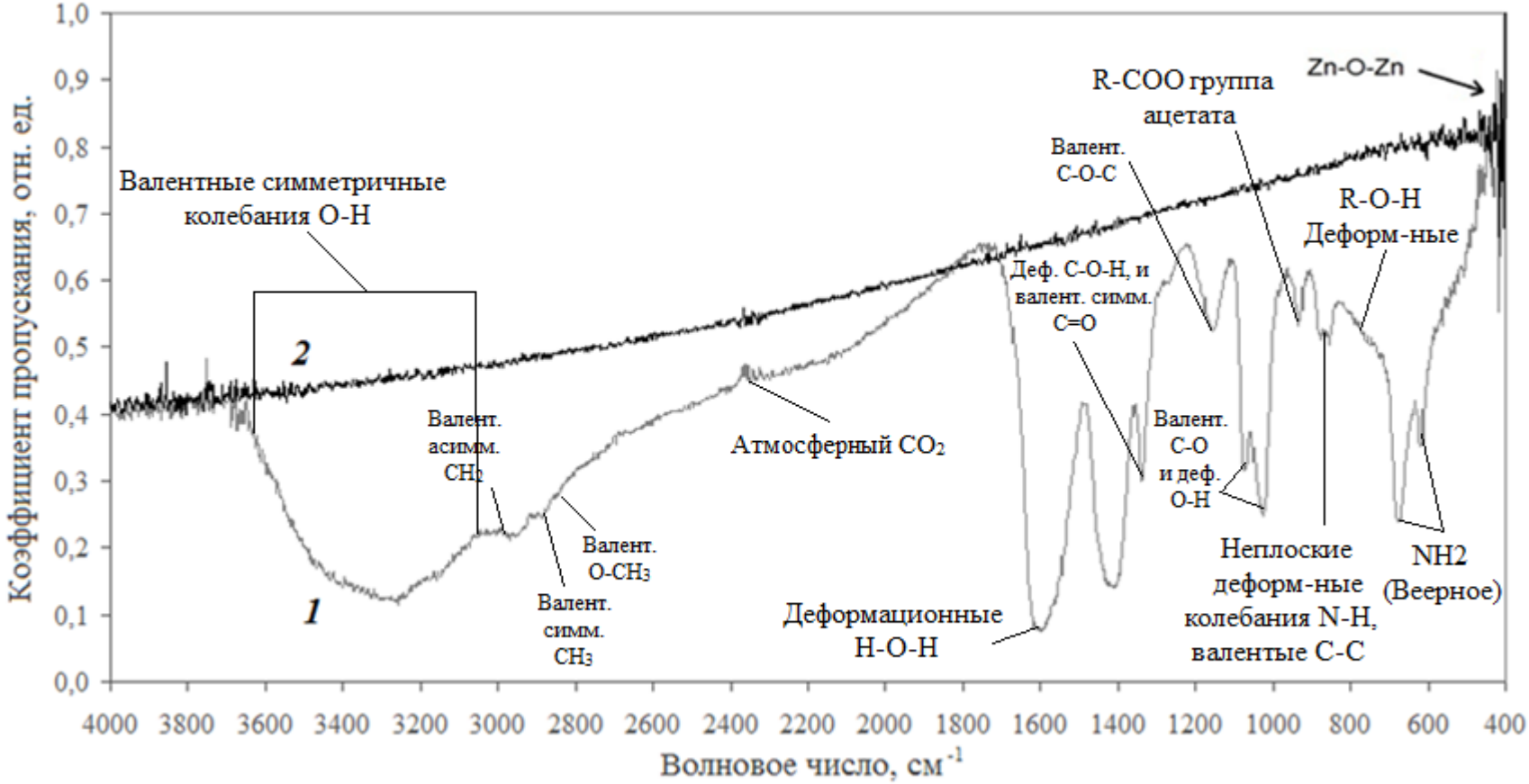
↓

Терм.-отжиг при 500-700 °С (60 мин)



РЭМ-изображение пленки ZnO, синтезированной в рамках высокотемпературной методики

Особенности качественного состава широкозонных полупроводниковых металлооксидов, полученных в рамках золь-гель технологии с помощь высокотемпературного синтеза



ИК спектры пропускания: 1 – пленкообразующий золь; 2 – пленки ZnO после термического отжига(550 С°)

Методика комбинированного низкотемпературного и УФ-фотоотжига для синтеза широкозонных полупроводниковых металлооксидов рамках золь-гель технологии

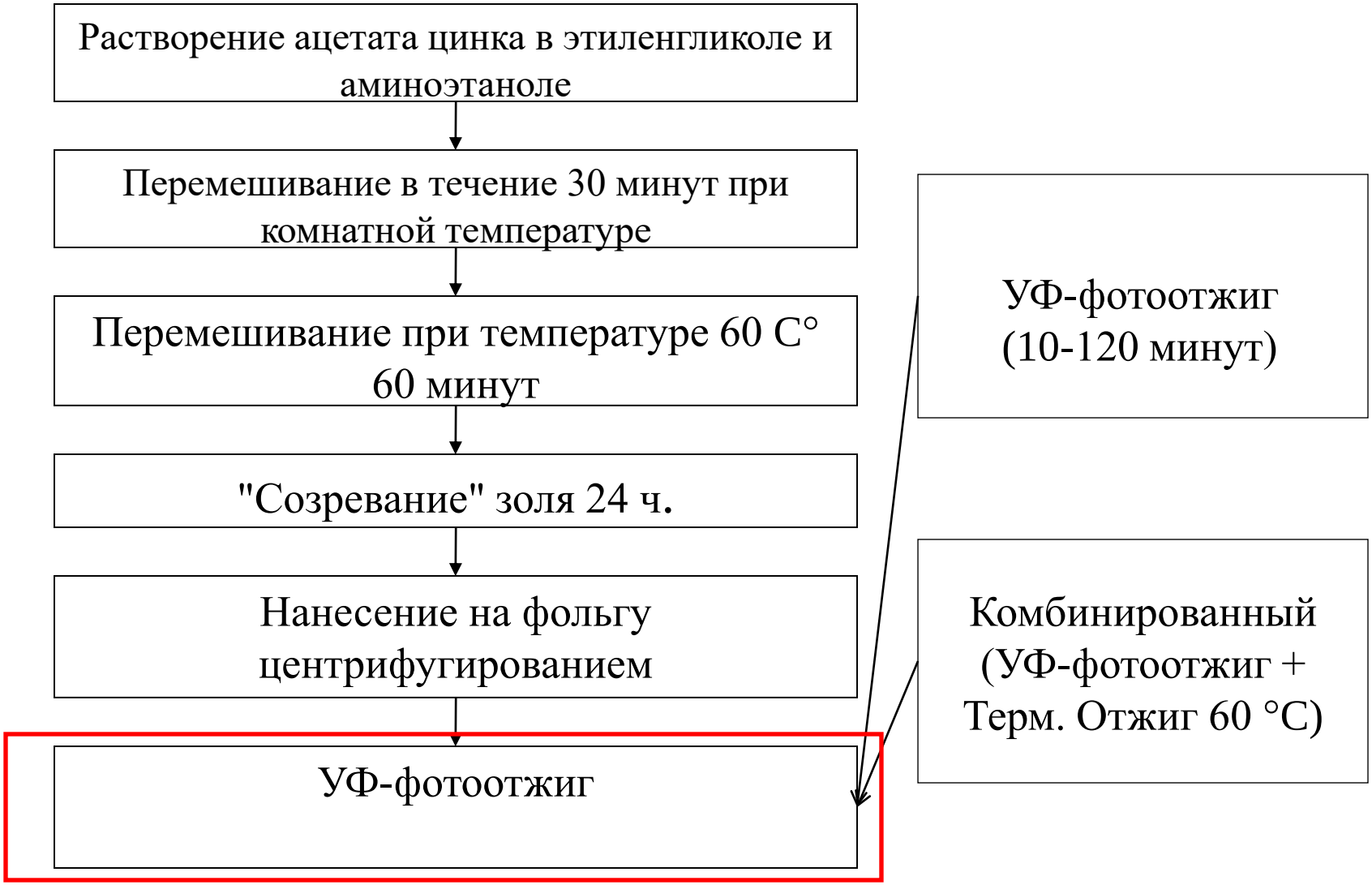
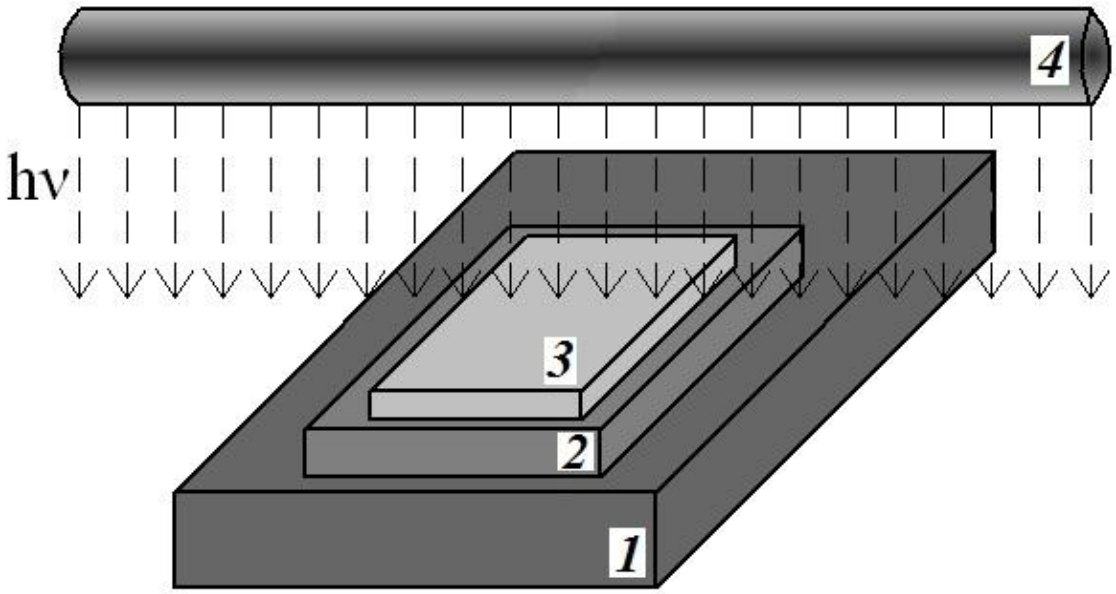
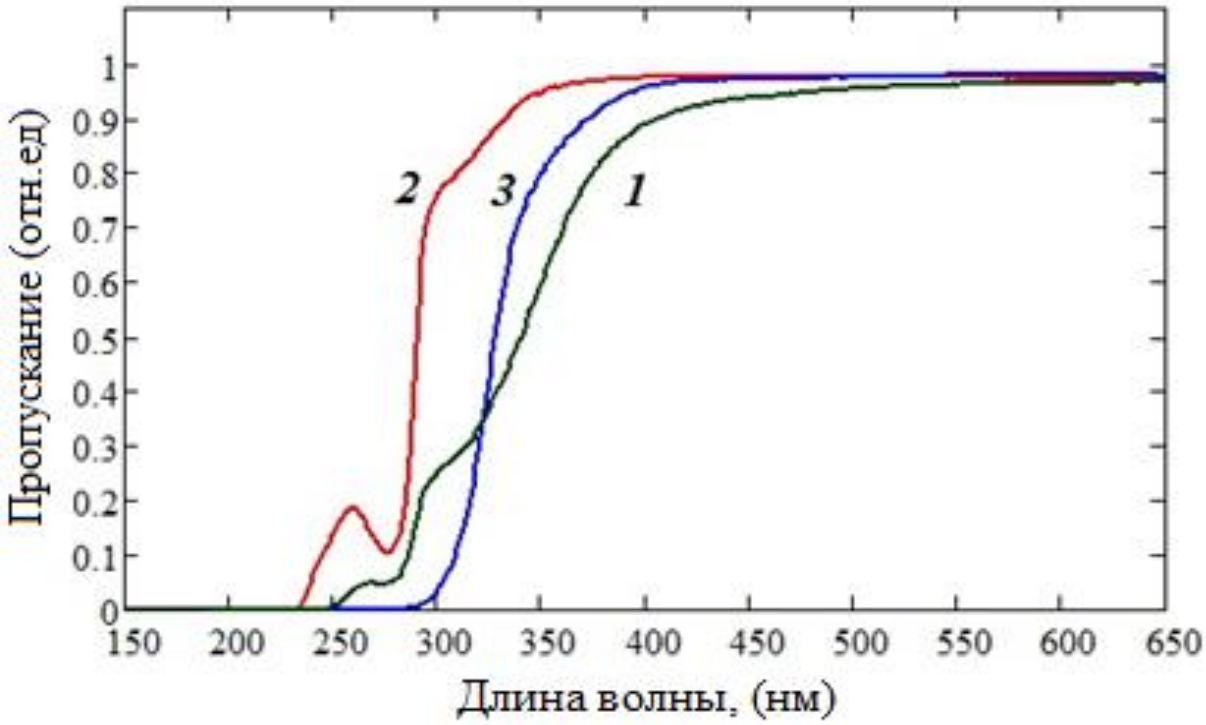


Схема эксперимента по совмещению низкотемпературной обработки и УФ-фотоотжига иерархически организованных пленок ZnO



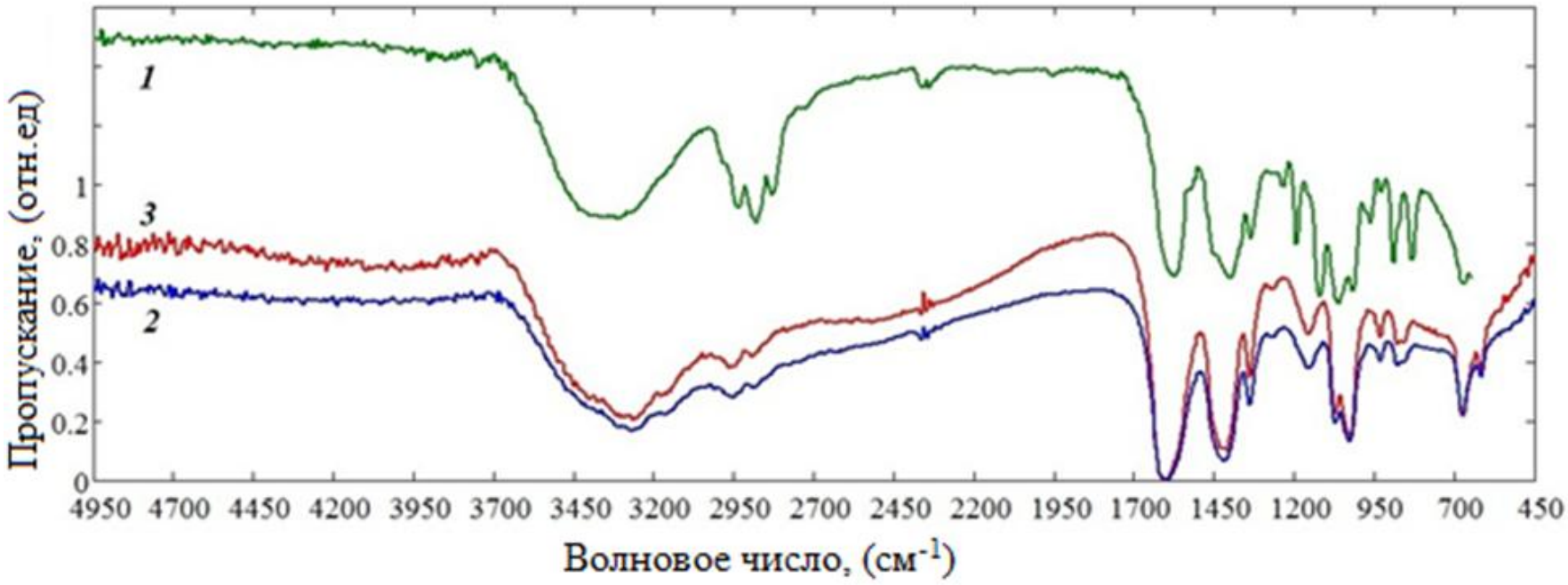
1 – плоский металлический нагреватель; 2 – подложка; 3 – пленка ZnO; 4 – источник УФ-излучения

Поглощения УФ-излучения компонентами пленкообразующего золя



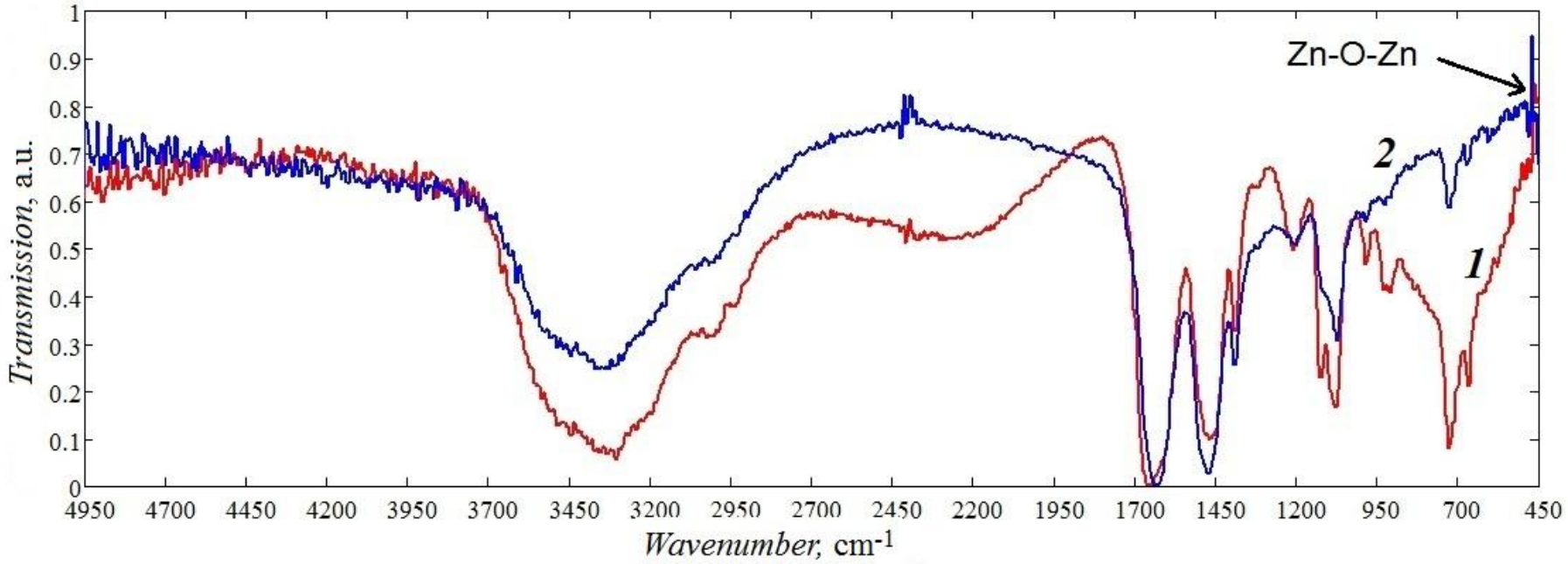
1 – 2-метоксиэтанола; 2 – 2 аминтоэтанола; 3 – пленкообразующего золя

Результаты спектроскопических исследований широкозонных полупроводниковых металлооксидов, синтезируемых в рамках золь-гель технологии в соответствии с комбинированной методикой



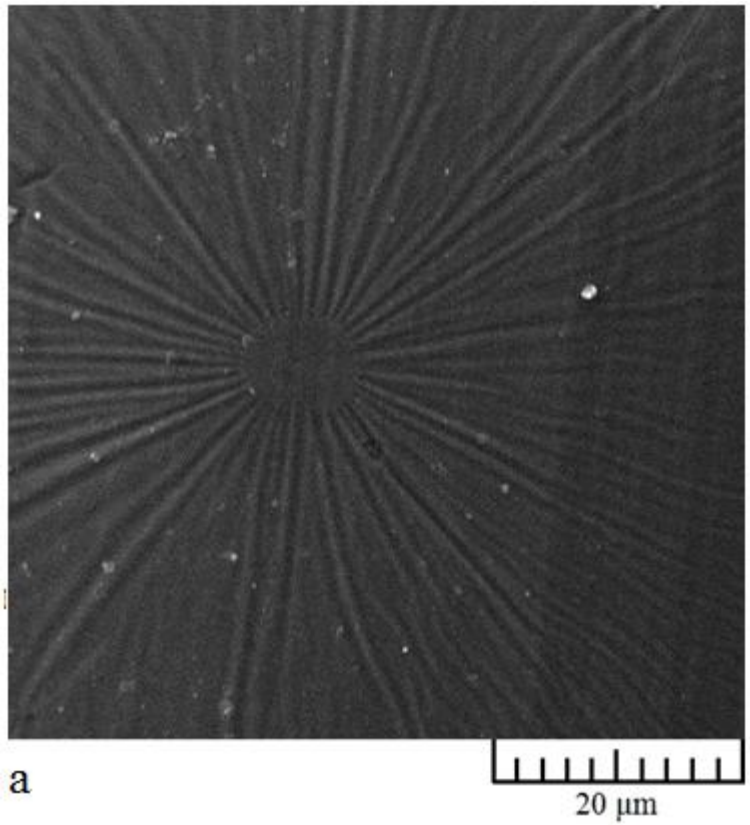
ИК-спектры пропускания пленкообразующего золя (1) и иерархическиорганизованных пленок ZnO на поверхности алюминиевой фольги: 2 – до операции УФ-фотоотжига; 3 – после операции УФ-фотоотжига

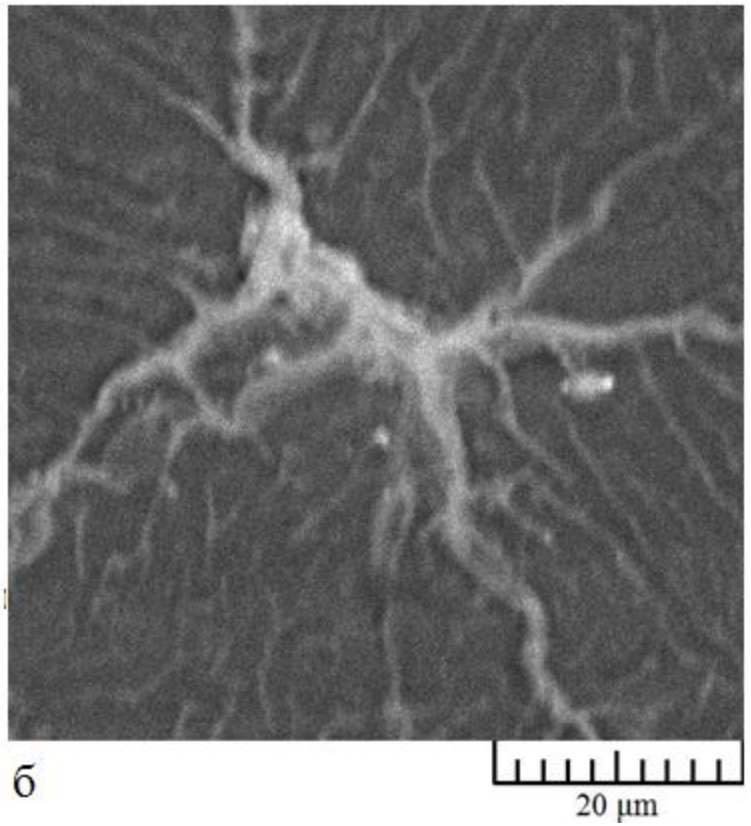
Результаты спектроскопических исследований широкозонных полупроводниковых металлооксидов, синтезируемых в рамках золь-гель технологии в соответствии с комбинированной методикой



ИК-спектры иерархическиорганизованных пленок ZnO на поверхности алюминиевой фольги: 1 – до операции фотоотжига; 2 – после комбинированной операции низкотемпературной обработки и УФ-фотоотжига

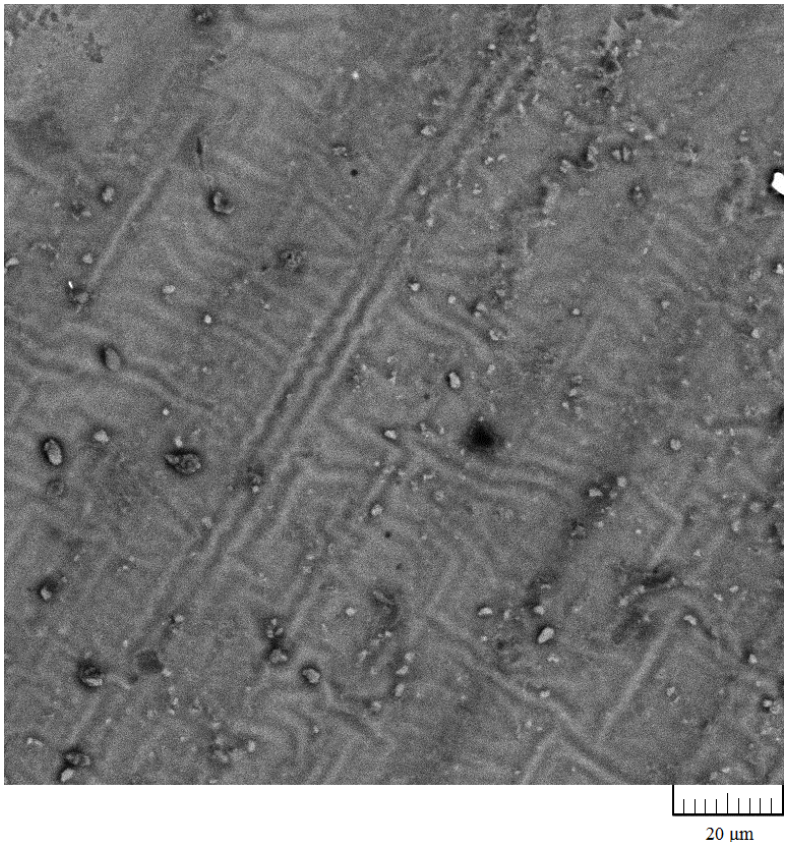
Экспериментальные данные растровой электронной микроскопии

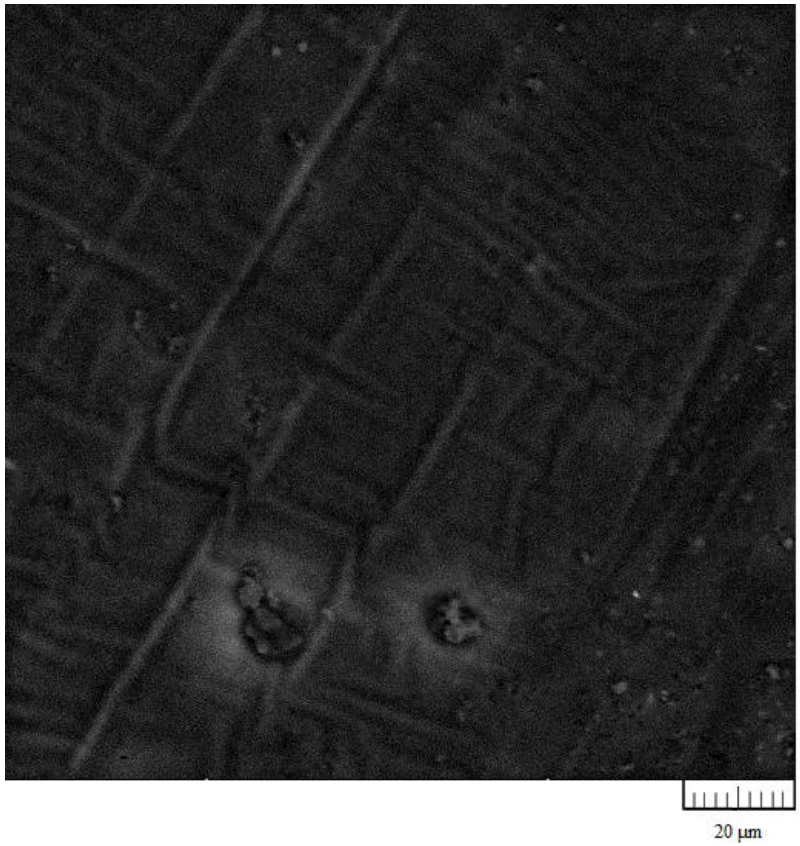




РЭМ-изображения пленок ZnO, полученных с использованием комбинированного УФ-фотоотжига (а) и высокотемпературной обработки (б) на алюминиевой фольге.

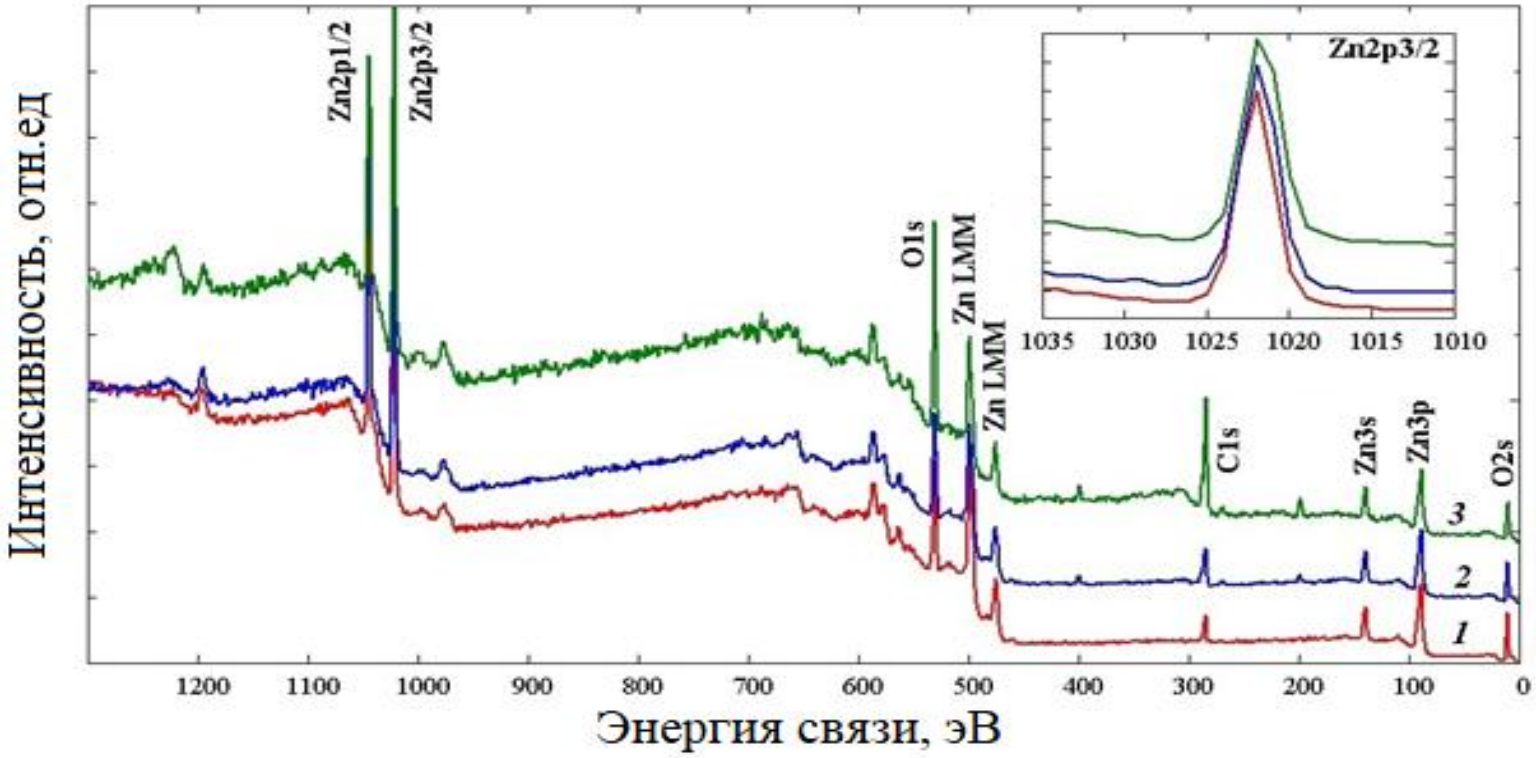
Экспериментальные данные растровой электронной микроскопии





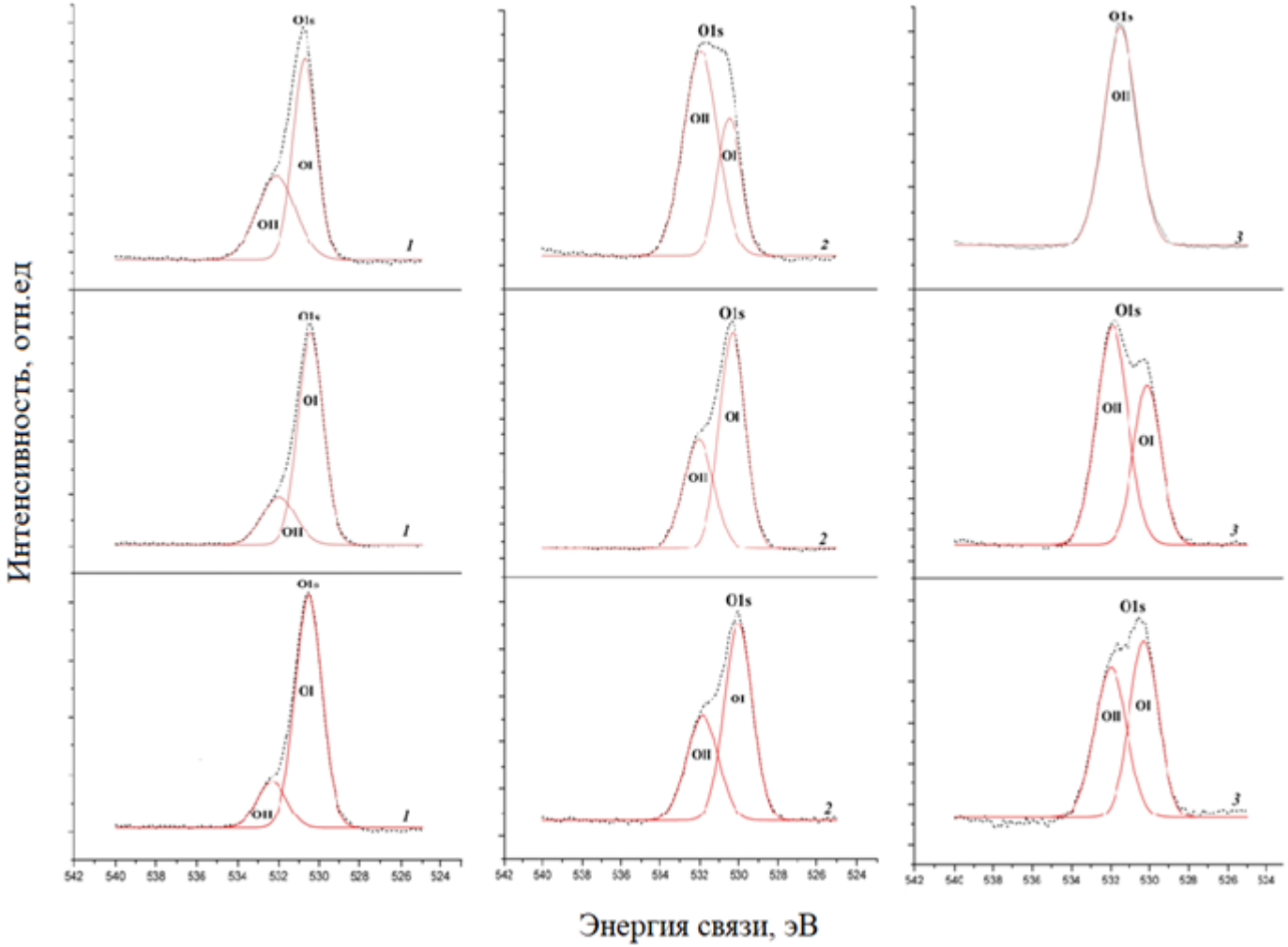
На РЭМ-изображения пленок ZnO, полученных с использованием комбинированного УФ-фотоотжига видны углеводородные соединения которые являются остатками растворителей

Исследование особенностей структурообразования оксида цинка в золь-гель наносистемах под действием УФ-излучения



Обзорный РФЭС спектр пленок ZnO

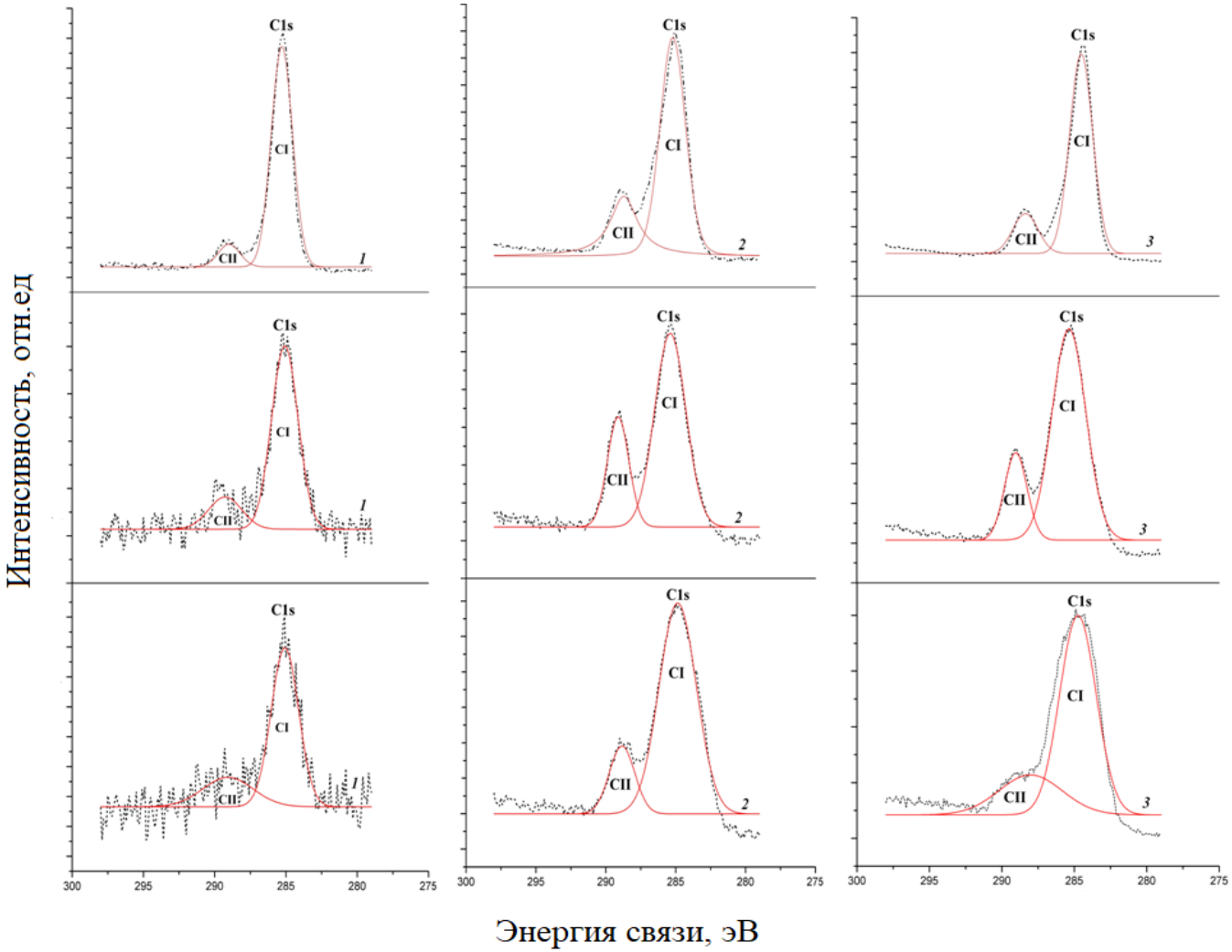
Особенности остовного уровня O1s в пленках ZnO



Параметры O1s для образцов с различным временем воздействия УФ-излучения согласно данным РФЭС

Время воздействия УФ-излучения, мин	E, эв, ат. %	До тр.		После 1-го тр.		После 2-го тр.	
		OI	OII	OI	OII	OI	OII
0	E, эВ	530,69	532,09	530.42	531.98	530.52	532.32
	ат. %	59,71	40,29	77.24	22.76	82.59	17.41
90	E, эВ	530,47	531,93	530.32	532.04	530.02	531.85
	ат. %	31,82	68,18	63.04	36.96	62.39	37.61
150	E, эВ	-	531,49	530.11	531.91	530.28	531.99
	ат. %	-	100	26.73	73.27	36.38	63.62

Особенности остовного уровня C1s в пленках ZnO



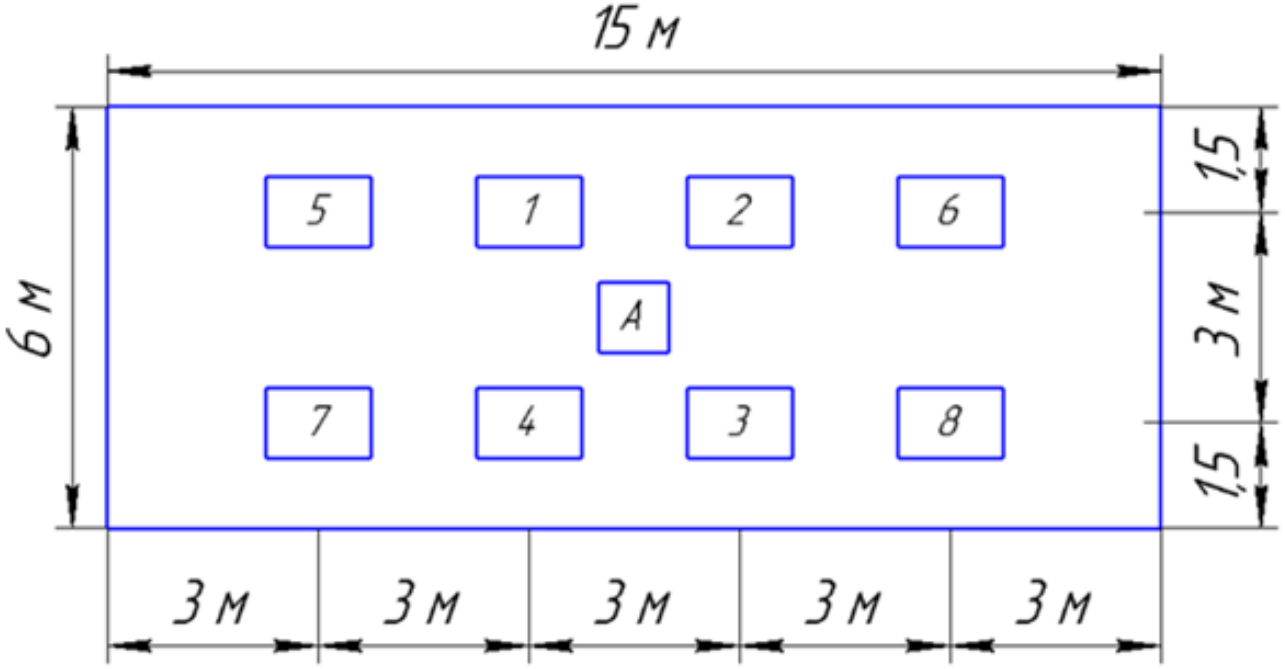
Параметры C1s для образцов с различным временем воздействия УФ-излучения согласно данным РФЭС

Время воздействия УФ-излучения, мин	E, эв, ат. %	До тр.		После 1-го тр.		После 2-го тр.	
		CI	CII	CI	CII	CI	CII
0	E, эВ	285.28	288.99	285.08	289.26	285,08	289,07
	ат. %	90.44	9.56	82.03	17.97	74.74	25.26
90	E, эВ	285.21	288.71	285.39	289.12	284.85	288.84
	ат. %	70.50	29.50	71.81	28.19	82.08	17.92
150	E, эВ	284.5	288.41	285.35	289.03	284.77	288.02
	ат. %	81.98	18.02	78.46	21.54	74.31	25.69

Атомный состав согласно данным РФЭС для образцов с различным временем воздействия УФ-излучения

	Образец № 1, ат.%.			Образец № 2, ат.%			Образец № 3, ат.%		
	До тр.	После 1-го. тр.	После 2-го. тр.	До тр.	После 1-го. тр.	После 2-го. тр.	До тр.	После 1-го. тр.	После 2-го. тр.
Zn2p3	34.91	54.85	56.13	29.15	49.15	50.81	13.24	39.62	51.44
O1s	39.18	40.75	40.60	35.69	37.80	31.08	28.22	30.90	23.97
C1s	25.91	4.40	3.27	35.16	13.05	18.11	58.54	29.48	24.59

Освещенность научно-исследовательской лаборатории при проведении инженером-исследователем спектроскопических исследований.



Расположение светильников в научно-исследовательской лаборатории: *А* – контрольная точка; 1-8 – светильники

$$E = \frac{10400 \cdot 60.64 \cdot 1.15 \cdot 1.5 \cdot 2.58}{1000 \cdot 1.5 \cdot 2.7} = 693 \text{ лк}$$

Выводы

1. Проведен анализ методик низкотемпературного синтеза наноструктур на основе широкозонных полупроводниковх металлооксидов, а также методов исследования фотоактивационных и термически активированных процессов, протекающих при их формировании.

2. Разработана методика комбинированного низкотемпературного и УФ-фотоотжига для синтеза широкозонных полупроводниковых металлооксидов в рамках золь-гель технологии

3. Проведены спектроскопические исследования широкозонных полупроводниковых металлооксидов, синтезируемых в рамках комбинированной методики.

4. Исследованы механизмы структурообразования широкозонных полупроводниковых металлооксидов, синтезируемых в рамках комбинированной методики

Список публикаций

1. А.А. Малкин, И.А. Аверин, А.А. Карманов. Низкотемпературный синтез полупроводниковых металлооксидов с иерархической структурой в рамках адаптированной для гибкой электроники золь-гель технологии. Сборник материалов: ННБ VIII, Санкт-Петербург, 14 – 16 мая 2020, с 132-134.

2. Малкин А.А., Пронин И.А., Карманов А.А. Структурообразование оксида цинка в золь-гель наносистемах под действием УФ-излучения. Сборник материалов всероссийской научно-технической конференции: «Полупроводниковые материалы в современной микро- и наноэлектронике», Махачкала, 23-24 ноября 2020, с.67-70.

3. Малкин А.А., Аверин И.А., Пронин И.А. Карманов А.А. Корреляционные зависимости в РФЭ-спектрах наноструктур на основе оксида цинка, синтезированных в рамках адаптированной для гибкой электроники золь-гель технологии. (В печати).