

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ІМ. В.Є. ЛАШКАРЬОВА  
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

ДЯДЕНЧУК АЛЬОНА ФЕДОРІВНА

УДК 621.315.592; 537.529; 541.013

**ДИСЕРТАЦІЯ**

ГЕТЕРОСТРУКТУРИ НА ОСНОВІ ПОРУВАТИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ  
(Si, A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> та A<sub>3</sub>B<sub>5</sub>)

05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки  
технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук  
(доктора філософії)

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ А. Ф. Дяденчук

Науковий керівник: Кідалов Валерій Віталійович, доктор фізико-математичних  
наук, професор

Київ – 2018

## АНОТАЦІЯ

**Дяденчук А. Ф. Гетероструктури на основі поруватих напівпровідників (Si, A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> та A<sub>3</sub>B<sub>5</sub>).**– Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – Технологія, обладнання та виробництво електронної техніки. – Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, Київ, 2018.

Дисертацію присвячено дослідженню фізико-технологічних умов вирощування низькорозмірних структур на поруватих поверхнях напівпровідників (Si, A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>, A<sub>3</sub>B<sub>5</sub>) та вивченню їх властивостей для розширення уявлень про природу процесів у напівпровідникових гетероструктурах, що знайдуть широке застосування при виготовленні нових сучасних приладів опто- та мікроелектроніки, нанофотоніки тощо.

Вперше отримано плівки SiC на макро- та мезопоруватій поверхні Si різної орієнтації методом хімічного заміщення атомів. Досліджено механізми росту плівок карбиду кремнію (SiC) методом заміщення атомів на мезо- і макропоруватих підкладках кремнію (Si) *p*- і *n*-типу провідності орієнтації (100). Розроблено технологію отримання плівок 3C-SiC на кремнієвих поруватих підкладках орієнтації (100) та (111).

Експериментально та теоретично розраховано товщину кристалітів SiC, що покривають поверхню макропоруватого кремнію, яка знаходиться в межах 20-40 нм. Глибина, на якій спостерігаються зміни в структурі речовини, за даними СЕМ-вимірювань становить близько 115 мкм.

Методом радикало-променевої епітаксії виготовлено гетероструктури, що являють собою оксидні покриття ZnO та In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поруватій поверхні ZnSe та InP відповідно. Встановлено, що після відпалу в атомарному кисні зразків поруватого ZnSe *n*-типу провідності, в результаті заміщення атомів контактуючих речовин, на поверхні підкладки утворюються оксидні

нанотрубки. При цьому довжина нанотрубок оксиду цинку досягає десяти мікрон, зовнішній діаметр трубок варіює в межах від 0,5 до 2 мкм. Покриття ZnO має полікристалічну природу з гексагональною решіткою типу вюрцит із переважною орієнтацією в напрямку [002].

Після відпалу поруватого InP у потоці атомарного кисню при температурі 400 °C на поверхні і всередині пор формуються вбудовані нанотрубки In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Аналіз спектрів рентгено-структурного аналізу свідчить, що крім дифракційних піків від площини (200) вихідного InP спостерігаються піки  $2\theta=36,8^\circ$ ,  $46,6^\circ$ ,  $51^\circ$ , які відповідають відображенню від площин (400), (431), (440) плівки In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Встановлено, що у всіх досліджених покриттях ідентифікувалась тільки фаза In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кубічної модифікації.

Досліджено механізми росту напівпровідникових гетероструктур ZnO/porous-ZnSe/ZnSe та In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/porous-InP/InP. При вирощуванні нанотрубок ZnO процес заміщення носить дифузійний характер, а In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – як дифузійний, так і квазіепітаксійний.

Виготовлено гетероструктуру GaN/porous-GaAs/GaAs, розглянуто модель процесу росту квантових цяток GaN у результаті обробки поруватого GaAs збудженими атомами азоту. Спектр ФЛ отриманої структури, у порівнянні зі спектром ФЛ GaN, суттєво розширений, пік полоси ФЛ розміщується поблизу енергії 3,6 eV (345 нм). За експериментальними і теоретичними розрахунками встановлено, що розмір квантових цяток GaN складає приблизно 20-30 нм.

Розроблено технологію отримання гетероструктур CdS/porous-Si/Si шляхом хімічного поверхневого осадження тонких плівок CdS на поверхню кристалу porous-Si. Товщина шару CdS є однорідною і варіює від 100 до 120 нм, дослідження доводять рівномірний розподіл S і Cd за товщиною плівки.

Виготовлено та досліджено гетероструктуру ZnO:Al/porous-CdTe/CdTe. Рентгенівські дифрактометричні дослідження структури і фазовий склад електроосаджених шарів оксиду цинку виявили, що всі дифракційні піки, за

винятком тих, що відносяться до підкладок porous-CdTe, відповідають гексагональній модифікації ZnO типу вюрцит.

**Ключові слова:** поруватий напівпровідник, електрохімічне травлення, плівка, нанотрубка, квантова цятка, метод хімічного заміщення атомів, радикало-променева епітаксія, хімічне поверхнєве осадження, золь-гель метод.

## АННОТАЦІЯ

**Дяденчук А. Ф. Гетероструктури на основі пористих напівпровідників (Si, A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> і A<sub>3</sub>B<sub>5</sub>).** – Кваліфікаційна наука робота на правах рукописи.

Дисертація на соискание ученой степени кандидата технических наук (доктора философии) по специальности 05.27.06 - Технология, оборудование и производство электронной техники. – Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, 2018.

Дисертація посвящена дослідженню фізико-технологічних умов вирощування низкорозмерних структур на пористих поверхностях напівпровідників (Si, A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>, A<sub>3</sub>B<sub>5</sub>) і вивченню їх властивостей для розширення представлень о природі процесів в напівпровідникових гетероструктурах, які знайдуть широке застосування при виготовленні нових сучасних пристроїв опто- і мікроелектроніки, нанофотоніки і др.

Вперше отримані плівки SiC на макро- і мезопористих поверхностях Si різної орієнтації методом хімічного заміщення атомів. Досліджені механізми росту плінок карбіда кремнію (SiC) методом заміщення атомів на мезо- і макропористих підложках кремнію (Si) *p*- і *n*-типа провідності орієнтації (100). Розроблена технологія отримання плінок 3C-SiC на кремнієвих пористих підложках орієнтації (100) і (111).

Експериментально і теоретично розраховано товщину кристалітів SiC, покриваючих поверхню макропористого кремнію, яка знаходиться в

пределах 20-40 нм. Глубина, на которой наблюдаются изменения в структуре вещества, по данным СЭМ-измерений составляет около 115 мкм.

Методом радикало-лучевой эпитаксии изготовлены гетероструктуры, представляющие собой оксидные покрытия ZnO и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на пористых поверхностях ZnSe и InP соответственно. Установлено, что после отжига в атомарном кислороде образцов пористого ZnSe n-типа проводимости, в результате замещения атомов контактирующих веществ на поверхности подложки образуются оксидные нанотрубки. При этом длина нанотрубок оксида цинка достигает десяти микрон, внешний диаметр трубок варьирует в пределах от 0,5 до 2 мкм. Покрытие ZnO имеет поликристаллическую природу с гексагональной решеткой типа вюрцит с преимущественной ориентацией в направлении [002].

После отжига пористого InP в потоке атомарного кислорода при температуре 400 °С на поверхности и внутри пор формируются встроенные нанотрубки In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Анализ спектров рентгено-структурного анализа свидетельствует, что кроме дифракционных пиков от плоскости (200) исходного InP наблюдаются пики  $2\theta=36,8^\circ$ ,  $46,6^\circ$ ,  $51^\circ$ , соответствующие отражению от плоскостей (400), (431), (440) пленки In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установлено, что во всех исследованных покрытиях идентифицировалась только фаза In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кубической модификации.

Исследованы механизмы роста полупроводниковых гетероструктур ZnO/porous-ZnSe/ZnSe и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/porous-InP/InP. При выращивании нанотрубок ZnO процесс замещения носит диффузный характер, а In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – как диффузный, так и квазиэпитаксиальный.

Изготовлено гетероструктуру GaN/porous-GaAs/GaAs, рассмотрена модель процесса роста квантовых точек GaN в результате обработки пористого GaAs возбужденными атомами азота. Спектр ФЛ полученной структуры, по сравнению со спектром ФЛ GaN, существенно расширен, пик полосы ФЛ размещается вблизи энергии 3,6 эВ (345 нм). По экспериментальным и

теоретическим расчетам установлено, что размер квантовых точек GaN составляет примерно 20-30 нм.

Разработана технология получения гетероструктур CdS/porous-Si/Si путем химического поверхностного осаждения тонких пленок CdS на поверхность кристалла porous-Si. Толщина слоя CdS является однородной и варьирует от 100 до 120 нм, исследования доказывают равномерное распределение S и Cd по толщине пленки.

Изготовлено и исследовано гетероструктуру ZnO:Al/porous-CdTe/CdTe. Рентгеновские дифрактометрическим исследованием структуры и фазовый состав электроосажденных слоев оксида цинка обнаружили, что все дифракционные пики, за исключением тех, что относятся к подложке porous-CdTe, соответствуют гексагональной модификации ZnO типа вюрцит.

**Ключевые слова:** пористый полупроводник, электрохимическое травление, пленка, нанотрубка, квантовая точка, метод химического замещения атомов, радикало-лучевая эпитаксия, химическое поверхностное осаждение, золь-гель метод.

## ANNOTATION

**Dyadenchuk A.F. Heterostructures based on porous semiconductors (Si,  $A_2B_6$  and  $A_3B_5$ ).** – Scientific thesis on the rights of the manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences in specialty 05.27.06 - Technology, equipment and production of electronic equipment. – The Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine, Kyiv, 2018.

The thesis is devoted to the study of the physic-technological conditions for growing low-dimensional structures on the porous surfaces of semiconductors (Si,  $A_2B_6$ ,  $A_3B_5$ ) and to study their properties for expanding the understanding of the nature of processes in semiconductor heterostructures, which will find wide

application in the manufacture of new modern opto- and microelectronics devices, nanophotonics, etc.

For the first time SiC films were obtained on the macro- and mesoporous surface Si of different orientation by the method of chemical substitution of atoms. The mechanisms of growth of films of silicon carbide (SiC) by the method of substituting atoms on meso- and macroporous substrates of orientation of silicon (Si) *p*- and *n*-type conductivity (100) are investigated. The technology of obtaining films of 3C-SiC films on silicon porous orientation substrates (100) and (111) was developed.

Experimentally and theoretically calculated the thickness of SiC crystallites covering the surface of macroporous silicon, which is within the range of 20-40 nm. The depth at which changes in the structure of a substance are observed, according to the SEM measurements is about 115 microns.

The radial-ray epitaxy method produced heterostructures representing ZnO and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide coatings on the porous surface of ZnSe and InP, respectively. It was established that after atomization in atomic oxygen samples of porous ZnSe *n*-type conductivity, as a result of substitution of the contacting substances atoms, oxide nanotubes are formed on the surface of the substrate. In this case, the length of nanotubes of zinc oxide reaches ten microns, the outer diameter of the tubes varies in the range from 0,5 to 2 microns. The film ZnO has a polycrystalline nature with a hexagonal wurtzite lattice with a preferred orientation in the direction [002].

After the annealing of the porous InP in the stream of atomic oxygen at a temperature of 400 ° C, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes are formed on the surface and inside the pores. The analysis of the spectra of the X-ray analysis shows that in addition to the diffraction peaks from the plane (200) of the initial InP, peaks  $2\theta=36.8, 46.6, 51$  are observed, which correspond to the reflection of the films from planes (400), (431), (440) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It was found that only the phase of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubic modification was identified in all investigated coatings.

The mechanisms of growth of ZnO/porous-ZnSe/ZnSe and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/porous-InP/InP semiconductor heterostructures are studied. When growing nanotubes ZnO, the process of substitution is diffusive, and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - as a diffusion, and quasi-epitaxial nature.

The heterostructure GaN/porous-GaAs/GaAs was constructed, a model of the growth process of GaN quantum dots was obtained by processing porous GaAs with excited nitrogen atoms. The PL spectrum of the resulting structure, in comparison with the PL GaN spectrum, is substantially expanded, the peak of the PL band is located near an energy of 3,6 eV (345 nm). According to experimental and theoretical calculations, the size of GaN quantum dots is approximately 20-30 nm.

The technology of obtaining CdS/porous-Si/Si heterostructures by chemical surface deposition of thin CdS films onto porous-Si crystal surface has been developed. The thickness of the CdS layer is homogeneous and varies from 100 nm to 120 nm, the study proves the even distribution of S and Cd along the entire thickness of the film.

The heterostructure ZnO:Al/porous-CdTe/CdTe was manufactured and investigated. X-ray diffractometric studies of the structure and phase composition of electrically deposited zinc oxide layers have found that all diffraction peaks, except those related to porous-CdTe substrates, correspond to hexagonal modifications of ZnO-type wurtzite.

**Key words:** porous semiconductor, electrochemical etching, film, nanotube, quantum dot, method of chemical substitution of atoms, radical-beam epitaxy, chemical surface deposition, sol-gel method.



## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

**1\***. Дяденчук А. Ф., Кідалов В. В. Отримання поруватих напівпровідників методом електрохімічного травлення : монографія. Бердянськ : БДПУ, 2017. 111 с.

**2\***. Kidalov V. V., Kukushkin S. A., Osipov A. V., Redkov A. V., Grashchenko A. S., Soshnikov I. P., Boiko M. E., Sharkov M. D., **Dyadenchuk A. F.** Properties of SiC Films Obtained by the Method of Substitution of Atoms on Porous Silicon. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2018. V. 7, № 4. P1-P3.

**3\***. Kidalov V. V., Kukushkin S. A., Osipov A. V., Redkov A. V., Grashchenko A. S., Soshnikov I. P., Boiko M. E., Sharkov M. D., **Dyadenchuk A. F.** Growth of SiC films by the method of substitution of atoms on porous Si (100) and (111) substrates. *Materials Physics and Mechanics*. 2018. V. 36. P. 39-52.

**4\***. Дяденчук А. Ф., Кідалов В. В. Получение пористого ZnSe методом электрохимического травления. *Журнал нано- и электронной физики*. 2013. Т. 5, № 3. С. 03033-1-03033-3.

**5\***. Кідалов В. В., Дяденчук А. Ф. Нанотрубки оксида индия полученные методом радикало-лучевой эпитаксии. *Журнал нано- и электронной физики*. 2015. Т. 7, № 3. С. 03026-1-03026-3.

**6\***. Дяденчук А. Ф., Кідалов В. В. Низькорозмірні структури GaN. *Журнал нано- і електронної фізики*. 2014. Т. 6, № 4. С. 04043-04046.

**7\***. **Dyadenchuk A. F.**, Kidalov V. V. Films CdS Grown on porous Si Substrate. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. Vol. 10, № 1. P. 01007-1-01007-4.

**8\***. Дяденчук А. Ф., Кідалов В. В. Использование пористых соединений АЗВ5 для обкладок суперконденсатора. *Журнал нано- и электронной физики*. 2015. Т. 7, № 1. С. 01021-1-01021-4.

**9\*.** Дяденчук А. Ф., Кідалов В. В. Гетероструктури n-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe в якості фотоелектричних перетворювачів. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2017. Т. 15, № 3. С. 487-494.

**10\*.** Дяденчук А. Ф., Кідалов В. В. Получение периодических слоев GaAs методом электрохимического травления. *Физическая инженерия поверхности*. 2014. Т. 12, № 4. С. 454-456.

**11.\*** Дяденчук А.Ф., Кідалов В. В. Нанотрубки оксиду цинку отримані методом радикало-променевої епітаксії на поруватій поверхні селеніду цинку. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2018. Т. 29 (68), № 1. С. 214 – 218.

**12\*.** Dyadenchuk A. F. Obtaining and research of properties of porous GaAs. *International Journal of Modern Communication Technologies & Research*. 2014. Volume 2, Issue 11. P. 5-6.

**13\*.** Дяденчук А. Ф., Кідалов В. В. Отримання та дослідження властивостей нанотрубок ZnO на поверхні поруватого ZnSe. *Елементи, прилади та системи електронної техніки*. 2017. Вип. 1, № 1. С. 51-57.

**14\*.** Спосіб отримання плівок ZnO:Al на поруватих підкладках CdTe : пат. 120280 Україна : МПК H01L 31/073 (2012.01), C23C 14/02(2006.01), G02B 1/10 (2015.01). № u 2017 04685 ; заявл. 15.05.2017 ; опубл. 25.10.2017, Бюл. № 20/2017.

**15\*.** Спосіб отримання обкладок суперконденсаторів з поруватих пластин GaAs і GaP : пат. 108200 Україна : МПК H01G 11/24 (2013.01). № u 2015 12588 ; заявл. 21.12.2015 ; опубл. 11.07.2016, Бюл. № 13/2016.

**16\*.** Спосіб отримання плівок CdS на поруватих підкладках Si : пат. 123226 Україна : МПК H01L 31/073 (2012.01) C23C 14/02 (2006.01) G02B 1/10 (2015.01). № u 2017 01460 ; заявл. 16.02.2017 ; опубл. 26.02.2018, Бюл. № 4.

**17\*. Dyadenchuk A. F., Kidalov V. V.** Determination of energy of the ground state of an electron in a quantum wire ZnO. IV International research and practice conference: *Nanotechnology and Nanomaterials* (NANO-2016). Lviv, Ukraine, 2016, 24–27 August.

**18\*. Dyadenchuk A. F., Kidalov V. V.** Synthesis and properties of porous ZnSe. *Фізика і технологія тонких плівок і наносистем* (МКФТТПН-XIV): матеріали XIV Міжнародної конференції (м. Івано-Франківськ, 20-25 травня 2013). Івано-Франківськ. 2013. С. 261.

**19\*. Dyadenchuk A. F., Kidalov V. V.** Quantum dots GaN on the porous semiconductor GaAs by nitridation. *Porous Semiconductors - Science and Technology* (PSST). Benidorm, Alicante, ES, 2014. 03-P1-07. Pp. 98 – 99.

**20\*. Dyadenchuk A. F., Simchenko S. V.** Obtaining regular porous Gallium Arsenide surface by electrochemical etching. *Фізика і технологія тонких плівок і наносистем* (МКФТТПН-XV) : матеріали XV Міжнародної конференції (м. Івано-Франківськ, 11-16 травня 2015). Івано-Франківськ. 2015. С. 207.

**21\*. Dyadenchuk A. F., Kidalov V. V.** Solar cells based on heterostructures n-CdS/porous-Si/p-Si. V International research and practice conference: *Nanotechnology and Nanomaterials* (NANO-2017) (Chernivtsi, 23 - 26 August 2017). Chernivtsi. 2017. P. 177.

**22\*. Dyadenchuk A. F., Kidalov V. V.** Heterostructures CdS/porous-Si and CdS/porous-CdTe for the manufacture of photovoltaic cells. *Фізика і технологія тонких плівок і наносистем* (МКФТТПН-XVI): матеріали XVI Міжнародної конференції (м. Івано-Франківськ, 15-20 травня 2017). Івано-Франківськ. 2017. С. 213.

**23\* Дяденчук А. Ф., Кидалов В. В.** Изготовление одномерных полупроводниковых структур. *Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина : НАНО–2016* : материалы V Международной научной конференции (Минск, 22–25 ноября 2016). Минск. 2016. С. 456-458.

**24\***. Дяденчук А. Ф., Кідалов В. В. Оксидні нанотрубки на поверхні поруватих напівпровідників. *Фізика, електроніка, електротехніка* (ФЕЕ: 2018) : матеріали науково-технічної конференції (м. Суми, 5–9 лютого 2018). Суми. 2018. С. 54.

## ЗМІСТ

|  |           |
|--|-----------|
| <b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....</b>   | <b>15</b> |
| <b>ВСТУП.....</b>  | <b>16</b> |
| <b>РОЗДІЛ 1 ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ОДЕРЖАННЯ СТРУКТУР<br/>ЗНИЖЕНОЇ РОЗМІРНОСТІ (літературний огляд).....</b> | <b>23</b> |
| 1.1 Специфіка та методи осадження плівок SiC .....   | 23        |
| 1.2 Наноструктури на основі оксиду цинку .....   | 27        |
| 1.2.1 Методи нанесення плівок ZnO.....   | 28        |
| 1.2.2 Методи отримання одномірних наноструктур ZnO .....   | 33        |
| 1.3 Методи отримання плівок сульфідів .....  | 35        |
| <b>ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1.....</b>  | <b>41</b> |
| <b>РОЗДІЛ 2 ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРИНЦИПИ ОТРИМАННЯ ТА<br/>ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР SiC/porous-Si/Si.....</b>          | <b>43</b> |
| 2.1 Установка та методика синтезу плівок SiC .....   | 44        |
| 2.2 Дослідження шарів SiC отриманих на макропоруватій поверхні Si (100)46  | 46        |
| 2.3 Дослідження шарів SiC отриманих на мезопоруватій поверхні Si (100)...  | 51        |
| 2.4 Рентгеноструктурний аналіз плівок SiC на поруватому Si (100) .....   | 54        |
| 2.5 Дослідження шарів SiC отриманих на мезопоруватій поверхні Si (111)...  | 59        |
| 2.6 Модель росту плівок SiC на поруватому Si (100) .....   | 63        |
| <b>ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.....</b>  | <b>66</b> |
| <b>РОЗДІЛ 3 НАПІВПРОВІДНИКОВІ КВАНТОВІ НАНОСТРУКТУРИ .....</b>   | <b>68</b> |
| 3.1 Наноструктуровані підкладки ZnSe.....  | 68        |
| 3.2 Оксидні нанотрубки.....  | 73        |
| 3.2.1 Технологія отримання оксидних нанотрубок.....  | 74        |
| 3.2.2 Одномірні структури ZnO на поруватій поверхні ZnSe.....  | 76        |
| 3.2.3 Нанотрубки на поруватій поверхні InP .....   | 81        |
| 3.2.4 Механізм утворення оксидних нанотрубок на поруватій поверхні.....  | 83        |
| 3.3 Нітридизація поруватих підкладок GaAs .....  | 86        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....</b>                  | <b>91</b>  |
| <b>РОЗДІЛ 4 ТОНКОПЛІВКОВІ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ.....</b> | <b>93</b>  |
| 4.1 Гетероструктури CdS/porous-Si/Si .....         | 93         |
| 4.2 Гетероструктура ZnO:Al/porous-CdTe/CdTe .....  | 98         |
| 4.3 Застосування низькорозмірних структур .....    | 105        |
| 4.3.1 Сонячні елементи .....                       | 105        |
| 4.3.2 Поруваті GaAs та GaP як обкладинки СК.....   | 108        |
| <b>ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4.....</b>                  | <b>112</b> |
| <b>ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.....</b>         | <b>114</b> |
| <b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>            | <b>117</b> |
| <b>ДОДАТКИ.....</b>                                | <b>137</b> |

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- НВЧ-електроніка – надвисокочастотна електроніка;
- CVD – хімічне парофазне осадження;
- МОСVD – осадження металоорганічних сполук з газоподібної фази;
- HVCVD – метод хімічної конверсії в потоці вуглеводнів;
- ГС – гетероструктура;
- SEM – скануючий електронний мікроскоп;
- PEM – растровий електронний мікроскоп;
- ПК – поруватий кремній;
- EDAX– енергодисперсійний аналіз рентгенівських променів;
- ФЛ – фотолюмінесценція;
- УФ – ультрафіолет;
- СЕ – сонячний елемент;
- СК – суперконденсатор;
- ФЕП – фотоелектричний перетворювач;
- ККД – коефіцієнт корисної дії;
- ОПЗ – область просторового заряду;
- ХПО – хімічне поверхнєве осадження;
- JCPDS – Об'єднаний комітет з хімічного аналізу з використанням порошкових дифракційних методів при Національному бюро стандартів (Joint Committee on Powder Diffraction Standards);
- РСА – рентгеноструктурний аналіз;
- АЦП – аналогово-цифровий перетворювач.

## ВСТУП

### Обґрунтування вибору теми дослідження

Класичні гетероструктури і гетероструктури з квантовими ямами і надгратками на основі монокристалічних напівпровідників застосовуються у багатьох напрямках сучасної електроніки, у тому числі і при виробництві приладів сонячної енергетики.

Основна складність при виготовленні гетероструктур полягає у відмінності коефіцієнтів термічного розширення й неузгодженості параметрів ґраток підкладки та вирощеного на її поверхні напівпровідникового покриття. Дані структури зазвичай характеризуються значними механічними напруженнями, які негативним чином позначаються на структурній досконалості і викликають появу високої щільності дислокацій.

Для подолання цих недоліків пропонується перед вирощуванням плівкових покриттів наносити на поверхню підкладки періодичну систему глибоких пор. Регулюючи період і геометричні розміри пор підкладки, можна зменшити механічні напруження у системі. Оптимізація режимів вирощування гетероструктур із заданими електричними та оптичними властивостями потребує отримання досконалих епітаксійних плівок, структур із квантовими цятками та нанотрубками.

Плівка SiC на підкладці Si є терморадіаційно стійким матеріалом, який може використовуватися як буферний шар при вирощуванні широкозонних напівпровідників, а також для створення різноманітних пристроїв електроніки. Плівки CdS, ZnO застосовуються у фотоелектричних перетворювачах, світлодіодах, лазерах як абсорбуючі або буферні шари. Квантові цятки та нанотрубки проявляють унікальні оптичні та електричні властивості, що обумовлює їх широке застосування при розробці, виготовленні та впровадженні у виробництво сонячних батарей, бездротових мобільних датчиків токсичного чадного газу.



Тому досліджуваний матеріал було обрано з розрахунку оптимального використання при виготовленні приладів мікро-, оптоелектроніки, нанофотоніки, тощо.

Враховуючи все вищезазначене, актуальним стає питання розробки методів формування, вивчення фізико-технологічних умов отримання гетероструктур SiC/porous-Si/Si, ZnO/porous-ZnSe/ZnSe, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/porous-InP/InP, GaN/porous-GaAs/GaAs, CdS/porous-Si/Si, ZnO:Al/porous-CdTe/CdTe та дослідження їх морфологічних, структурних та оптоелектричних особливостей. Таким чином, дисертаційна робота присвячена розробці нових та вдосконаленню існуючих технологічних методів отримання вищезазначених гетероструктур.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Робота виконувалась у лабораторіях кафедри фізики Бердянського державного педагогічного університету і є складовою частиною проектів Міністерства освіти і науки України «Фізико-технологічні засади отримання поруватих сполук A<sub>3</sub>B<sub>5</sub> та приладових структур на їх основі» (2012-2013 рр., державний реєстраційний номер 0112U000031), «Розробка технології отримання квантоворозмірних структур і наноструктурованих матеріалів та дослідження їх властивостей» (2015-2017 рр., державний реєстраційний номер 0115U002261), в яких здобувач була однією із виконавців. У зазначених проектах дисертантка здійснювала експериментальні дослідження, пов'язані із отриманням наноструктурованих напівпровідників, дослідженням їх морфологічних та оптоелектричних властивостей.

### **Мета, завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження**

**Метою дисертаційної роботи** є розробка методики отримання гетероструктур на основі поруватих напівпровідників Si, ZnSe, InP, GaAs, CdTe, а також з'ясування механізмів формування гетероструктур SiC/porous-Si/Si,

ZnO/porous-ZnSe/ZnSe,  $\text{In}_2\text{O}_3$ /porous-InP/InP, GaN/porous-GaAs/GaAs, CdS/porous-Si/Si, ZnO:Al/porous-CdTe/CdTe та фізичних процесів, що протікають у них.

Для досягнення поставленої мети необхідно розв'язати наступні **завдання**:

1. Проаналізувати фізико-технологічні основи отримання гетероструктури SiC/porous-Si/Si та розробити й оптимізувати методику її отримання.

2. Методом радикало-променевої епітаксії отримати гетероструктури ZnO/porous-ZnSe/ZnSe та  $\text{In}_2\text{O}_3$ /porous-InP/InP; дослідити їх морфологічні й електрофізичні властивості.

3. Розробити технологію отримання квантових цяток GaN в гетероструктурах GaN/porous-GaAs/GaAs, з високою відтворюваністю параметрів цих структур.

4. Оптимізувати методику отримання чистих (без залишків продуктів хімічних реакцій) полікристалічних плівок CdS в гетероструктурах CdS/porous-Si/Si та дослідити їх властивості.

5. Встановити особливості епітаксійного росту плівки ZnO на поверхні поруватого CdTe та дослідити властивості гетероструктури ZnO:Al/porous-CdTe/CdTe.

**Об'єктом досліджень** є гетероструктури на основі поруватого Si та поруватих сполук  $\text{A}_3\text{B}_5$  і  $\text{A}_2\text{B}_6$ .

**Предмет дослідження** – морфологічні та структурні характеристики гетероструктур на основі Si та сполук  $\text{A}_3\text{B}_5$  і  $\text{A}_2\text{B}_6$ .

**Методи досліджень**: скануюча електронна мікроскопія, рентгенівська

дифрактометрія, спектральний аналіз, конфокальна раманівська мікроскопія, електроннографія.

### Наукова новизна одержаних результатів

1. Розроблено методику отримання плівок 3C-SiC методом заміщення атомів на поруватих кремнієвих підкладках орієнтації (100). Досліджено механізми росту отриманих плівок та визначено товщини кристалітів SiC, що покривають поверхню поруватого кремнію. Встановлено закономірності зміни структури (з полі- в монокристалічну) плівки SiC, отриманої на поруватій поверхні Si (111) методом заміщення атомів в залежності від тиску газу CO.

2. Виготовлено та досліджено гетероструктури, що являють собою оксидні покриття ZnO та In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поруватій поверхні ZnSe та InP. Отримано нанотрубки In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що огортають порувату поверхню InP. Розроблено методику отримання нанотрубок ZnO на поверхні поруватого ZnSe, шляхом реорганізації стовпців ZnSe. Встановлено, що при вирощуванні нанотрубок ZnO процес заміщення носить дифузійний характер, а нанотрубок In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – як дифузійний, так і (переважно) квазіепітаксійний характер.

3. Отримано гетероструктури GaN/porous-GaAs/GaAs з квантовими цятками GaN. Встановлено, що процес росту квантових цяток GaN у результаті обробки поруватого GaAs збудженими атомами азоту, описується дифузією хімічного елементу з газової фази. Визначено розмір квантових цяток GaN (20-30 нм).

4. Розроблено методику отримання гетероструктур CdS/porous-Si/Si шляхом хімічного поверхневого осадження тонких плівок CdS на поверхню поруватого Si. На основі аналізу розподілу концентрації домішок (вуглецю та водню) на поверхні та за глибиною, показано, що плівка є однорідною, домішки присутні на поверхні в незначній кількості.

5. Виготовлено гетероструктуру ZnO:Al/porous-CdTe/CdTe з полікристалічною плівкою ZnO:Al. Методами EDAX та рентгеноструктурної

спектроскопії встановлено, що плівка ZnO:Al має гексагональну решітку типу вюрцити і переважну структуру з (002) орієнтацією.

### **Практичне значення одержаних результатів**

**Практичне значення одержаних результатів** дисертації полягає в наступному:

1. Виготовлені гетероструктури SiC/porous-Si/Si можуть бути використані для подальшого вирощування на їх поверхні епітаксійних плівок широкозонних напівпровідників, оскільки шар SiC має лише незначний контакт з Si, що вигідно його відрізняє від шару SiC, вирощеного за тих самих умов, але на монокристалічних Si.

2. Досліджені гетероструктури можуть бути використані при виробництві світлодіодів, обкладинок суперконденсаторів, фотоперетворювачів, як самостійні елементи або для виготовлення більш складних багатошарових структур.

3. Результати дисертаційного дослідження можуть бути використані у навчальних закладах III-IV рівнів акредитації при читанні спецкурсів з фізики напівпровідників, нанотехнологій тощо.

Практичні рекомендації дисертації впроваджені у виробництво (ТОВ «Елемент-Перетворювач», ФОП Зотов Л. А.) та у навчальний процес (Бердянський державний педагогічний університет, м. Бердянськ; Запорізька державна інженерна академія, м. Запоріжжя), що підтверджено відповідними актами.

### **Особистий внесок здобувача**

Автор здійснювала самостійний пошук та аналіз літературних даних, що стосуються дисертаційного дослідження.

В опублікованих у співавторстві роботах, здобувачці належить: аналіз та встановлення технологічних режимів синтезу плівок [7\*, 9\*, 14\*, 16\*],

виконання досліджень, зокрема виготовлення дослідних зразків поруватих підкладок методом електрохімічного травлення напівпровідників [1\*-24\*], отримання плівок методом золь-гель [9\*, 14\*] та хімічного поверхневого осадження [7\*, 16\*, 21\*-22\*], відпал поруватих зразків [5\*-6\*, 11\*, 13\*, 17\*, 19\*, 23\*-24\*]. Автором виконано дослідження морфології та елементного аналізу досліджуваних зразків, вимірювання спектрів фотолюмінесценції. Інтерпретацію отриманих даних проведено у співпраці з науковим керівником та співавторами наукових праць.

### **Апробація результатів дисертації**

Основні результати дослідження відображені на конференціях: III Young Scientists Conference «Modern Problems of Theoretical Physics» (Kiev, Ukraine, 2011), V Міжнародна науково-технічна конференція СЕМСТ-5 (Одеса, Україна, 2012), Nanomaterials: Application & Properties '2013 (Алушта, Україна, 2013), Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем (МКФТТПН-XIV 2013 р., МКФТТПН-XV 2015 р., МКФТТПН-XVI 2017 р., Івано-Франківськ, Україна), VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-7 Дніпропетровськ, Україна, 2016), International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2016 Львів, Україна, 2016, NANO-2017 Чернівці, Україна, 2017), Porous Semiconductors-Science and Technology Conferences (PSST, Benidorm, Alicante, ES, 2014), Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2016, Суми, Україна, 2016), V Міжнародна наукова конференція «Наноструктурні матеріали – 2016: Білорусь – Росія – Україна» (Мінськ, Білорусь, 2016), основні з яких наведені у переліку опублікованих праць за темою дисертації.

**Публікації.** Результати роботи відображено у 24 наукових працях, серед яких 1 монографія, 10 статей у наукових фахових виданнях, 6 з яких входять до

наукометричних баз даних, 3 патенти України на корисну модель та 8 тез доповідей міжнародних конференцій.

### **Структура та обсяг дисертації**

Робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, додатків, списку літератури у кількості 175 найменувань. Загальний обсяг роботи становить 145 сторінок, містить 49 рисунків та 14 таблиць.

## **РОЗДІЛ 1 ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ОДЕРЖАННЯ СТРУКТУР ЗНИЖЕНОЇ РОЗМІРНОСТІ (літературний огляд)**

На сьогодні напівпровідникові гетероструктури знайшли широке застосування при виготовленні приладів опто- та наноелектроніки, що пов'язано з відмінностями їх властивостей та властивостей об'ємних напівпровідників. Для формування якісних напівпровідникових структур із заданими властивостями необхідно встановити зв'язок їх морфології та складу з умовами синтезу. Тому важливого значення набуває питання технології отримання високоякісних малодефектних гетероструктур.

Таким чином, широке застосування нанокompозитних матеріалів і гетероструктур обумовлює пошук технологій зі створення нових перспективних наноматеріалів.

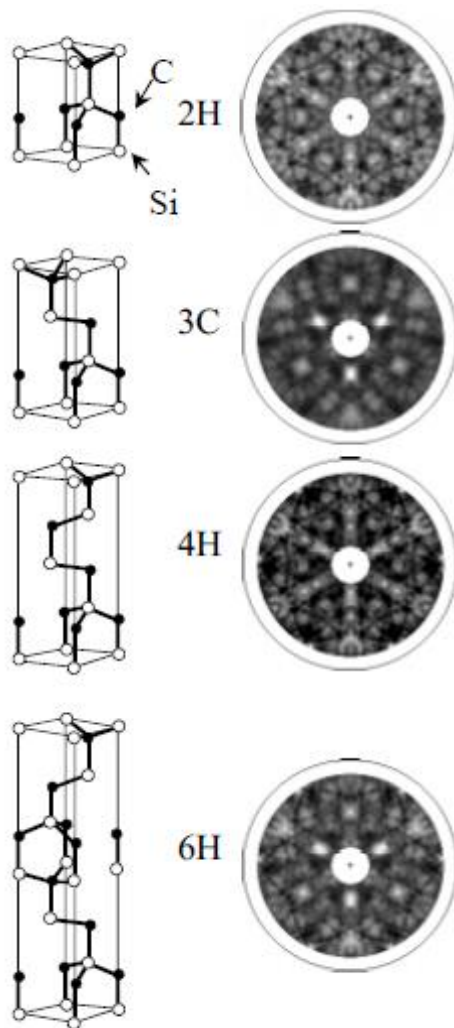
### **1.1 Специфіка та методи осадження плівок SiC**

Плівки карбіду кремнію останнім часом знаходять застосування як в області фізики напівпровідників, так і в області технології нових напівпровідникових приладів силової, опто- і НВЧ-електроніки.

Однак, незважаючи на значну чисельність робіт з вирощування тонкопліткових структур на основі SiC, розвитку напівпровідникової SiC-електроніки перешкоджає низька якість вирощуваних монокристалів карбіду кремнію. Структурні дефекти, які виникають у підкладці, а при епітаксійному рості проникають в осаджуваний шар, здатні значно погіршити характеристики приладів. Однак отримання плівок SiC певного політипу, які будуть містити малу кількість дефектів, вимагає налагодження системи управління процесом росту плівки.

Утворення карбіду кремнію тієї чи іншої модифікації безпосередньо залежить від параметрів синтезу.

Існує досить багато способів вирощування плівок SiC. До найбільш поширених слід віднести: методи твердофазного росту, методи хімічних транспортних реакцій (CVD і MOCVD), методи молекулярної променевої епітаксії, катодного та іонного розпилення, електрохімічні методи осадження й ряд інших методів [138].



**Рисунок 1.1** Схематичне зображення деяких політипів SiC і розрахункові дифракційні картини, відповідні цим структурам [155].

Потреби електроніки вимагають отримання монокристалічних плівок SiC на головному матеріалі електроніки - кремнії. Технологія обробки кремнію добре освоєна світовою електронною промисловістю. Тому проблема вирощування структур SiC/Si з епітаксійними шарами карбиду кремнію різних політипів набирає все більшого значення в сучасній напівпровідниковій промисловості.

Особливо цікавим є гетероперехід 3C-SiC/Si у зв'язку з перспективою використання цієї структури для виготовлення діодів та гетеротранзисторів на базі кремнію [135]. На даний час з'являються нові методи виготовлення плівок SiC на Si, а також вдосконалюються вже існуючі. Перші спроби отримання плівок SiC на кремнієвих підкладках були виконані С. Нішино [28], який запропонував для вирощування плівок SiC використовувати метод газотранспортної епітаксії. Однак параметри приладів, як і

якість самих плівок, були низькими.



Карбід кремнію володіє великою кількістю структурних політипів. Атоми кремнію і вуглецю перебувають у стані  $sp^3$ -гібридизації й утворюють зв'язок у формі тетраедру. Однак, не дивлячись на те, що у гратки однакового ближнього порядку, дальній порядок може відрізнятися, що призводить до утворення різноманітних політипів.

Авторами роботи [157] були вирощені плівки нанокристалічного карбїду кремнію ромбоєдричного політипу 21R. Плівки отримували методом прямого іонного осадження. Вибір цього політипу обумовлений більшою шириною забороненої зони, ніж у кубічного, і меншими, ніж у гексагональних політипів, температурами росту. Товщина плівок nc-21R-SiC варіювала в діапазоні 200-1000 нм, середній розмір нанокристалітів становив 10-15 нм.

15R-SiC було отримано авторами [89] методом сублімаційного переносу. Тонкі плівки 6H-SiC отримано в роботах [29, 48].

Однак при виготовленні даних структур виникає ряд проблем, оскільки підкладка Si, володіючи кубічною симетрією, визначає симетрію осадженої плівки SiC. Тому ще не вдалося отримати високоякісні епітаксійні плівки SiC на основі Si. Кубічний 3C-SiC відрізняється найбільшою рухливістю електронів ( $1200 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ), яка не залежить від кристалографічного напрямку.

Основними вимогами при вирощуванні епітаксійних плівок  $\beta$ -SiC, що не містять гексагональної фази, є виконання умов, що відповідають перенасиченості поверхневих станів атомами кремнію, і вибір діапазону ростових температур.

У роботі [122] наводяться результати експериментів, проведених на плівках SiC, отриманих методом хімічного осадження з газової фази (CVD) на кремнієвих підкладках. Однак рентгенівські вимірювання показали, що дані плівки не були монокристалічними і склалися з розупорядкованих областей розміром менше 10 мкм. В отриманих плівках ФЛ практично не спостерігалася.

Текстуровані гетероепітаксійні плівки 3C-SiC на Si (111) і (100) були отримані за допомогою методу вакуумного лазерного випаровування

керамічної мішені в роботі [121]. Температура підкладки в процесі осадження становила  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ . У роботі ж [12] температуру процесу було знижено до  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , при цьому було отримано кристалічні плівки SiC з хорошими оптичними властивостями на підкладках Si (100).

Найбільш простим методом отримання шарів кубічного карбїду кремнію на кремнії є метод хімічної конверсії в потоці молекул вуглеводню [50]. Однак даний метод вимагає температур вище, ніж при вакуумному лазерному осадженні, а саме обмеженого низу мінімальною температурою карбїдоутворення (близько  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), а зверху – температурою сублімації кремнію з ростовою поверхнею  $T_{\text{гр}}^{\text{макс}} = 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  [51].

Авторами роботи [151] для вирощування шарів карбїду кремнію використана установка вакуумної газофазної епітаксії (HVCVD). Шари вирощувалися при температурі близько  $900\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  з потоку молекул гексану в діапазоні робочих тисків у реакторі  $10^{-5}\text{--}10^{-3}$  Торр. Час росту шару варіював від 1 до 5 годин.

У різних температурних режимах ( $700\text{ }^{\circ}\text{C} < T_{\text{oc}} < 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) із використанням елементоорганічних сполук були отримані гетерокомпозиції 3C-SiC/Si шляхом безпосереднього осадження плівки карбїду кремнію на кремній і в результаті фазових перетворень тонких вуглецевмісних плівок твердого розчину  $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$  всередині шару кремнію при високотемпературному відпалі структури в [150].

Авторами робіт [152,168] виявлено значний ріст концентрації дефектів і відсутність вираженої дислокаційної структури в шарі кремнію, прилеглому до гетеропереходу 3C-SiC/Si. Отримані плівки були полікристалічними, що значно обмежує приладове застосування даних структур. Встановлено, що напруження проникають тим глибше в підкладку, чим вищою є температура обробки.

У ряді робіт [145, 58, 57] представлені результати з вирощування плівок карбїду кремнію на кремнієвих пластинах новим методом твердофазної епітаксії. Це відкриває нові можливості для послаблення еластичної енергії

завдяки залученню точкових дефектів, утворених під час хімічної реакції в анізотропних середовищах. Даний метод дає можливість отримувати монокристалічні шари кубічного (3C-SiC) та гексагонального політипів (4H-SiC) SiC на підкладках Si великого діаметру.

Суттєва різниця періодів кристалічних ґраток і коефіцієнтів термічного розширення SiC та Si призводить до необхідності створення умов, за яких одночасно з упорядкуванням зародків нової фази на підкладці відбувалася б і релаксація пружної енергії. При цьому в процесі ендотаксії на підкладках кремнію дислокації виконують позитивну роль прихованого геттеру і буферного шару, що рухається перед фронтом росту SiC-фази. Роль буферного шару, що знижує механічні неузгодженості підкладки монокристалічного кремнію і вирощуваного шару карбіду кремнію, може успішно грати поруватий кремній [147].

## 1.2 Наноструктури на основі оксиду цинку

Останніми роками оксид цинку став особливо цікавим металооксидним матеріалом завдяки його унікальним властивостям. ZnO – це напівпровідник групи з'єднань  $A_2B_6$  з широкою забороненою зоною (3,36 eV), який сублімується при 2000 K, плавиться при температурі 2250 K, володіє високою енергією зв'язку екситону  $E_{ex}=60$  meV [33], високою прозорістю у видимому діапазоні спектру, має високу електронну мобільність, сильну люмінесценцію при кімнатній температурі. Крім цього ZnO є недорогим, хімічно стабільним, легким у приготуванні, не токсичним, а більшість домішкових матеріалів, які використовуються з ним, також є легко доступними. Завдяки всім позитивним якостям цей матеріал знайшов застосування при виробництві сонячних батарей [154, 104], фотокаталізаторів, лазерів УФ [99] та газових датчиків [61], акустичних пристроїв [63], світлодіодів [26, 39], тощо.

Нанокристалічний ZnO представляє особливий інтерес завдяки можливості модифікації та керування різними наноструктурами на основі ZnO. Спостерігається підвищений інтерес до нанокристалів оксиду цинку різної розмірності: квазіодномірних нитковидних кристалів, тонким і товстим плівкам оксиду цинку, оскільки ширина забороненої зони значною мірою буде залежати від розміру часток.

У роботах [85, 105, 79, 52] встановлено зв'язок між шириною забороненої зони і розміром часток, а також показано, що заборонена зона зменшується зі збільшенням розмірів часток.

Розмірні ефекти сильно змінюють властивості матеріалів, що обумовлює необхідність узагальнюючого вивчення літературних даних щодо фізико-технологічних аспектів отримання наноструктур оксиду цинку.

Тому в даний час досліджуються можливості осадження суцільних плівок оксиду цинку або масиву нанооб'єктів цього матеріалу на підкладки з інших матеріалів великої площі.

### **1.2.1 Методи нанесення плівок ZnO**

Серед низькорозмірних структур для комерційних цілей найбільший інтерес представляють тонкі плівки ZnO. Тонкі плівки ZnO є активною областю досліджень протягом майже півстоліття завдяки різноманітним технологічним застосуванням унікального підходу.

На даний момент розроблені наступні методи отримання плівок ZnO: магнетронне розпилення [7, 59], золь-гель технологія [81, 13, 4], імпульсне лазерне випаровування [70], молекулярно-променева епітаксія [35, 9], спреї-піроліз (пультверизація) [64], хімічне осадження з парової фази металоорганічних з'єднань (метод CVD) [146, 84], імпульсне лазерне осадження [106], тощо.

Найбільшого поширення набув метод магнетронного розпилення, за допомогою якого можуть бути сформовані суцільні тонкі полікристалічні плівки ZnO, що знаходять застосування при виготовленні прозорих тонкопліткових транзисторів і сонячних елементів. Для отримання ZnO також широко застосовуються високотемпературні методи: молекулярно-променева епітаксія, різні варіанти хімічного осадження з парової фази. Найбільш цікаві результати можуть бути досягнуті при використанні простого методу випаровування порошку ZnO при високій температурі.

Електрохімічний синтез також широко використовується для отримання ZnO. Даний процес має всі переваги, характерні для електрохімічних методів у цілому: низька температура, відносно висока швидкість осадження, малі енерговитрати, невелика вартість обладнання та реагентів, можливість обробки великих площ і складних профілів [62, 94]. Близьким за своїми можливостями і технологічно сумісним з електрохімічним осадженням є метод хімічного або гідротермального синтезу оксиду цинку [3].

Можливість здійснення процесу електрохімічного осадження ZnO вперше була продемонстрована в роботі [82]. Починаючи з цього моменту, завдяки величезному інтересу до цього матеріалу для різних застосувань [78] і простоті отримання електрохімічним методом високоякісних кристалів ZnO, почалися активні дослідження в цьому напрямку [62].

Незважаючи на досить розвинені технології нанесення даних покриттів, дослідження в цій області продовжуються. Їх актуальність пов'язана з необхідністю створення більш дешевих і стійких структур, що володіють поліпшеними експлуатаційними характеристиками.

Властивості плівок ZnO залежать від способу їх виготовлення. Крім того, навіть у межах одного методу характеристики одержуваних покриттів можуть змінюватися в залежності від таких технологічних параметрів як температура підкладки, її шорсткість, розміри зерен полікристалічних підкладок, переважна орієнтація зерен, тиск і температура в робочій камері [154]. Характеристика

плівки ZnO стає важливою при визначенні переваг пристрою з урахуванням економічності, узгодженості та надійності виготовлених приладів.

Виходячи з вищезазначеного, практичний інтерес представляє вивчення і пошук оптимальних режимів процесу синтезу шарів на основі ZnO.

Серед способів отримання тонких плівок ZnO метод магнетронного розпилення, винайдений на початку сімдесятих років минулого століття, відноситься до одного з найчастіше використовуваних методів.

Даний метод має ряд переваг: низькі температури підкладки; хороша адгезія плівки до підкладки; високі швидкості осадження (до 12 мкм/хв), хороша однорідність за товщиною і високою щільністю покриттів, хороша керованість і довгострокова стійкість процесу, можуть розпорозуватися сплави і матеріали складного складу з різним тиском насичених парів, можуть наноситися покриття складного складу з металевих мішеней реактивним розпиленням в газових сумішах інертного і хімічно активного газів; це відносно дешевий метод осадження; є можливість нанесення покриттів на великі площі (до  $3 \times 6 \text{ м}^2$ ) [120].

У роботі [1] плівки ZnO:Al були нанесені методом магнетронного розпилення. Авторами було запропоновано удосконалення установки імпульсного біполярного травлення магнетрону, що в подальшому дозволило усунути негативний вплив зони ерозії мішені на структурні й електричні характеристики вирощених плівок оксиду цинку, легованого алюмінієм.

У роботі [132] розроблено технологію отримання нелегованих кристалічних плівок оксиду цинку, що забезпечує можливість цілеспрямованої зміни їх електричного опору в межах  $\rho = 3 \times 10^{-4} - 1 \times 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . З метою вибору оптимальних режимів формування високопрозорих покриттів із заданою величиною провідності авторами вивчені особливості мікроструктури і спектральних властивостей (спектрів крайового поглинання і пропускання в області прозорості) *n*-ZnO-плівок, осаджених спеціальними методами реактивного магнетронного розпилення цинкової мішені в середовищі аргону з

киснем (10 % Ar, 90 % O<sub>2</sub>) за тиску  $5 \times 10^{-3}$  мм. рт. ст. У результаті на аморфних підкладках були отримані плівки ZnO, які володіли стехіометричним складом з високою щільністю упаковки і просторовою орієнтацією кристалітів у напрямку [002].

Однак формування мікроструктури плівок ZnO при магнетронному осадженні визначається температурою підкладки і тиском газів [92, 97, 6, 10]. У роботі [111] досліджені розподіл товщини і структура плівок ZnO, осаджених методом магнетронного розпилення цинкової мішені в середовищі газів Ar:O<sub>2</sub> при температурі підкладки 27 ° C і тиску газів в камері в інтервалі  $5 \times 10^{-3}$ - $5 \times 10^{-2}$  мм рт. ст. Авторами даної роботи залежність якості плівок від геометричних факторів інтерпретовано на основі теоретичних розрахунків, при припущенні, що структура плівки поліпшується при зменшенні потоку осаджених частинок цинку, а також при збільшенні їх енергії.

Однак при такій великій кількості позитивних якостей, метод магнетронного розпилення забезпечує отримання ZnO з низьким питомим опором тільки за температури вище 200 ° C. Область застосування даних структур також обмежується проблемами пов'язаними з синтезом даного матеріалу, що володіють необхідними і відтворюваними властивостями.

Одним із універсальних та недорогих методів отримання тонких плівок ZnO є процес золь-гелю. Він є особливо ефективним у виробництві тонких, прозорих, однорідних, багатокomпонентних оксидних плівок багатьох композицій на різних підкладках за низькою ціною, що дозволяє регулювати показник заломлення і товщину плівки, змінюючи параметри синтезу.

У роботі [133] відпрацьовані режими нанесення золь-гель методом однофазних полікристалічних плівок ZnO:Al зі структурою вюрциту з використанням розчинників різного типу. При цьому як підкладки використано пластини скла і монокристалічного кремнію. Такі ж пластини використані як підкладки й авторами роботи [30]. При цьому результати вказують на те, що в умовах твердофазної агрегації сусідніх ядер ZnO можна приготувати (002)-

високоорієнтовану тонку плівку ZnO при низькій температурі. Плівку тієї ж орієнтації, однак на кварцових підкладках, отримали автори роботи [101] з використанням ізопропанольного розчинника та попередника ацетату цинку.

Авторами роботи [132] проведено дослідження ключових параметрів, що впливають на формування високоорієнтованих *n*-ZnO-плівок із заданими значеннями електричного опору. Проведено дослідження мікроструктури й оптичних властивостей *n*-ZnO-плівок з істотно різними значеннями електричного опору, осаджених при ідентичних технологічних умовах на аморфні підкладки.

Можливість використання поруватого кремнію як «м'якої» підкладки розглядається в роботі [134]. На отриманих методом анодування в розчині підкладках поруватого кремнію, методом багаторазового центрифугування, розкладання, сушки і відпалу зразків були отримані плівки ZnO. Технологія отримання плівок була заснована на багаторазовому нанесенні шарів розчинів ацетату цинку  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 12H_2O$  в розчині ізопропилового спирту і моноетаноламіну та їх термічному розкладанні.

У роботі [49] вивчалися структурні, електричні та оптичні властивості плівок ZnO:Al, отриманих методом пульверизації. Авторами наведені результати впливу температури осадження плівок на їх поверхневий опір. Встановлено, що плівки, леговані алюмінієм, мають переважну текстуру з орієнтацією [002]. Також спостерігалось зменшення рівня кристалічності плівок при збільшенні концентрації Al від 1,5 ат. % до 4,5 ат. %. Діаметр зерен становив приблизно 21-28 нм. Ширина забороненої зони змінювалася в інтервалі 3,28-3,34 еВ. Оптичне пропускання плівок становила у видимій та інфрачервоній ділянках спектру – 90-96 %, що дає можливість застосування даних плівок в оптоелектроніці.

У роботі [107] плівки оксиду цинку, легованого алюмінієм, були отримані золь-гель методом. Оптична ширина забороненої зони матеріалу склала 3,32 еВ.



Найкращі результати були отримані при легуванні 2 % алюмінієм і температурі конденсації 823 К.

У роботі [103] прозорі провідні тонкі плівки ZnO, леговані Al, одержували методом золь-гель. Плівки демонстрували гексагональну вюрцитову структуру та високу переважну орієнтацію с-осі. Спектри оптичного пропускання плівок показали пропускну здатність вище 85 % у межах видимої довжини хвиль. Мінімальна ємність  $6,2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  була отримана для плівки, легованої 1,5 моль % Al, попередньо нагрітої при 300 ° C протягом 15 хв та після витримування при 530 ° C протягом 1 год.

Виходячи з вищевикладеного, можна стверджувати, що оптичні та електричні характеристики ZnO плівок істотно залежать не тільки від способу їх отримання, а й легування. Для збільшення провідності оксиду цинку його легують донорними домішками, як правило, елементами III групи [25]. Найбільшого поширення отримало легування оксиду цинку алюмінієм [2, 8, 74] або галієм [5, 113, 40].

Таким чином, процес золь-гелю стає переважним варіантом для дослідницьких досліджень при вирощуванні плівок ZnO, де велика кількість матеріалів-кандидатів вимагає перевірки їх композицій та властивостей перед їх застосуванням у пристроях.

### **1.2.2 Методи отримання одномірних наноструктур ZnO**

Ініціативи в галузі досліджень нанотехнологій призвели до виявлення різноманітних наноструктур ZnO, таких як нановіскери, нанотрубки, наноспіралі, нановолокна, нанострічки, наноголки, тощо. Нанонитки ZnO володіють високою механічною стабільністю та адсорбційною здатністю, радіаційною стійкістю, прозорістю у видимому діапазоні електромагнітного випромінювання та прямою широкою забороненою зоною, до того ж вони характеризуються великою поверхневою площею. Тому даний

наноструктурований матеріал є перспективним кандидатом при виготовленні ряду електронних та оптоелектронних пристроїв [27, 60]: світлодіодів, газових, хемо- та біосенсорів, ультрафіолетових фотоприймачів.

Одним з найбільш поширених методів отримання одновимірних кристалів є хімічне осадження з газової фази (CVD). Даний метод забезпечує високу продуктивність, відмінну якість одержуваного матеріалу і при цьому залишається порівняно простим і доступним. Однак синтез одновимірних оксидних структур вимагає специфічних умов вирощування.

Поряд з такими дорогими методами виготовлення ниткоподібних кристалів оксиду цинку, як вибухове лазерне напилення [112] і високочастотне вакуумне розпилення [65], все більший інтерес викликають високопродуктивні і недорогі хімічні [38] та фізико-хімічні методи, серед яких найбільш популярним є електрохімічне катодне осадження масивів нанокристалітів ZnO на електропровідні підкладки з водних розчинів [44, 83, 72, 67, 31, 80, 47, 11, 141].

У роботах [117, 166, 116] запропоновано оригінальний метод отримання оксидних покриттів. У результаті відпалу підкладок у радикалах кисню, на їх поверхні утворюється плівка, що дозволяє якісно змінювати властивості отриманих гетероструктур. Автори цих робіт доводять, що при відпалі в атомарному парі халькогену переважним є квазіепітаксійний механізм, згідно з яким відбувається нарощування шарів кристалічної ґратки на кристалічній матриці. При цьому атоми халькогену надходять з газової фази, а атоми металу витягуються (гетеруються) атомами халькогену з об'єму кристалу з утворенням акцепторів – вакансій металу.

У роботі [149] методом електрохімічного осадження вирощено масиви наноструктур оксиду цинку на поверхні поруватого кремнію. Описано залежність утворення неупорядкованої мережі нанодротин, нанолистів та наностержнів ZnO від температури осадження.

У роботі [174] проведені дослідження процесу електрохімічного формування нанокompозитних матеріалів на основі впорядкованих матриць поруватого кремнію та ZnO. Однак нелінійна зміна коефіцієнта заповнення ПК частинками ZnO в залежності від тривалості процесу показує, що через певний проміжок часу входні отвори каналів пор все одно будуть перекриті частками вирощуваного ZnO ще до повного заповнення матриці ПК.

Виникає питання про можливість виготовлення оксидних плівок на поверхні поруватих напівпровідників.

### 1.3 Методи отримання плівок сульфідів

З'єднання  $A_2B_6$ , а також тверді розчини на їх основі, представляють інтерес завдяки унікальним електрофізичним, фотоелектричним й оптичним властивостям і знаходять застосування для виготовлення акустoeлектричних приладів (підсилювачів і детекторів ультразвуку, тензодатчиків), оптоелектронних пристроїв, сонячних осередків, інфрачервоних датчиків, лазерів і т. д.

Тому одним з ефективних напрямків розвитку основ низькотемпературного формування напівпровідникових гетероструктур з водних розчинів є розробка науково обґрунтованого підходу до вирішення проблем управління хімічним складом і структурою наноструктурованих матеріалів.

Одним із представників напівпровідників цієї групи є CdS. Плівки сульфїду кадмію сьогодні розглядаються як один з найбільш перспективних матеріалів для створення економічно ефективних фотоперетворювачів, оскільки CdS має оптимальну для перетворення сонячної енергії ширину забороненої зони. Шар CdS не є фотоелектрично активним, а лише виконує функцію «вікна», через яке випромінювання проникає у фотоелектрично активний шар підкладки. Типова товщина CdS в сонячних елементах

знаходиться в діапазоні 100-150 нм [86]. Але занадто тонкий шар CdS підвищує можливість локального шунтування.

Сульфід кадмію є прямозонним напівпровідником із шириною забороненої зони  $E_g=2,42$  eV при 300 K і відноситься до найбільш перспективних тонкоплівкових напівпровідникових матеріалів. CdS використовується в мікроелектроніці й оптоелектроніці: світлодіодах, фотоперетворювачах, лазерах, елементах пам'яті і т. д.

Актуальною проблемою сучасного матеріалознавства є пошук, розробка та удосконалення економічнодоступних методів осадження плівок сульфідів кадмію, що дозволяють отримувати матеріали з контрольованими властивостями.

Осадження шарів CdS здійснюється за допомогою різних методів, які можна умовно розділити на дві великі групи: фізичні та хімічні методи. До фізичних методів відносяться методи, засновані на випаровуванні або розпиленні матеріалів (термічне [140] або іонне напилення), до хімічних – метод осадження з парової фази [37], хімічне осадження з водних розчинів [54, 96], електрохімічний метод осадження [45] і метод розпилення розчинів на нагріту підкладку (метод пульверизації [118], метод піролізу аерозолу [159]).

Процес іонного розпилення є низькоефективним з енергетичної точки зору, оскільки основна частина споживаної енергії перетворюється на тепло, що призводить до зниження швидкості осадження плівок. Основним недоліком методу іонного розпилення є відносно низькі швидкості нанесення плівок.

До недоліків фізичних методів слід віднести різну температуру випаровування компонентів, вимога достатньої величини тиску пари для того, щоб елементи прореагували, використання високих температур і вакууму. При цьому плівки можуть бути з відхиленням від стехіометрії, що негативно позначається на практичному застосуванні.

Недоліки електролізу водних електролітів – гідроліз солей, газовиділення на електродах, а також рихлість отриманих плівок, низька адгезія тощо. Все це

потребує подальшої термообробки, при якій видаляються залишки суспензії і відбувається спікання часток плівки, не сприяють використанню цього методу.

Спосіб, який найчастіше використовують при виготовленні шарів CdS – рідкофазне хімічне осадження (CBD).

На кристалічну структуру і мікроструктуру плівок значний вплив має температура підкладки в процесі осадження. Зазвичай плівки  $A_2B_6$  будуть аморфними, якщо температура підкладки кімнатна, а при температурах підкладки в кілька сотень  $^{\circ}C$  – кристалічними. З підвищенням температури підкладки спостерігається збільшення розмірів кристалітів.

Так при отриманні плівок сульфїду кадмію вакуумним випарюванням температура підкладки становить 250-450 K [88, 91, 41], однак останнім часом ведуться дослідження спрямовані на отримання плівок сульфїду кадмію методом вакуумного напилення при менших температурах (25-250  $^{\circ}C$ ) [71].

У цих умовах плівки сульфїду кадмію кристалізуються в структурі вюрциту. Плівки мають стовбчасту структуру, крім того кожен стовпчик представляє собою окреме зерно. Розмір зерен в таких умовах, як правило, 1-5 мкм.

Робота [153] присвячена дослідженню впливу щільності енергії на мішені і температури підкладки на фазовий склад, мікроструктуру й оптичні властивості тонких плівок CdS, осаджених на скляні підкладки методом імпульсного лазерного осадження.

Методом, що дозволяє виготовляти плівки CdS при нижчій температурі підкладки, є метод хімічного осадження. Саме цим методом було виготовлено плівки для гетеропереходу CdS/Si у роботі [34]. Температуру поступово підвищували до 90  $^{\circ}C$ . Загальний час осадження становив 2 години. У результаті осаджувані плівки CdS мали полікристалічну структуру кубічної (111) і гексагональної (002) модифікацій.

У ряді робіт температура підкладок становить 60  $^{\circ}C$  (тривалість процесу 25 хвилин) [36], 80  $^{\circ}C$  [100], 90  $^{\circ}C$  (4 години) [102]. Як підкладки для

вирощування напівкристалічних тонких плівок сульфїду кадмію автори даних робіт використовували скляні підкладки.

Незважаючи на таку невисоку температуру осадження даний метод має і недоліки.

Останнім часом популярними стають хімічні методи отримання плівок CdS. Зокрема, метод хімічного поверхневого осадження (ХПО) вирізняється від інших можливістю отримувати покриття великих площ за низьких температур, мінімальним використанням реагентів з мінімальною кількістю відходів [173]. Структурні та фізичні властивості плівок CdS залежать від обраного способу осадження і поверхні, на яку проводять осадження.

У роботі [136] розроблено нову технологію хімічного поверхневого осадження й отримані тонкі плівки CdS (35-100 нм) на підкладках *p*-CdTe. Авторами досліджено електричні та фотоелектричні властивості гетеропереходів *n*-CdS/*p*-CdTe, і показано, що розвинений метод забезпечує високу ефективність фотоперетворення в діапазоні, обмеженому шириною заборонених зон CdTe і CdS. Показана можливість застосування методу хімічного поверхневого осадження CdS при створенні тонкоплівкових сонячних елементів *n*-CdS/*p*-CdTe. Як підкладки використовувалися покриті плівкою ІТО (indium tin oxide) скляні пластини і монокристалічні пластинки CdTe із середніми розмірами 1×4×5 мм.

Основна перевага даного методу – можливість формування напівпровідникових плівок на підкладках великої площі, а також простота реалізації процесу.

Якість гетероструктур виготовлених із застосуванням плівок CdS залежить не лише від температури, а й від самої підкладки. Найбільш якісні епітаксійні шари CdS були отримані на слюді [95]. Однак використання плівок CdS на слюді обмежена для більшості застосувань. Останнім часом як підкладки застосовують пластини кремнію. Але при цьому вчені стикаються з низкою проблем, однією з яких є утворення сульфїду кремнію на межі поділу

між контактуючими шарами при спробі виростити CdS безпосередньо на Si. До того ж високоякісні епітаксійні шари складно виростити в зв'язку з дуже великою різницею в параметрах ґраток вюрцитного CdS і кубічного Si. Для цих цілей дуже часто необхідно вирощувати епітаксійні плівки CdS на провідній або напівпровідниковій підкладці.

У роботі [110] пропонується принципово новий спосіб отримання напівпровідників  $A_2B_6$  на Si. Для того, щоб уникнути хімічної реакції на межі поділу, на Si спочатку необхідно виростити епітаксійний буферний шар кубічного карбїду кремнію 3C-SiC ( $a_{SiC}=0,436$  нм) і лише потім осаджувати CdS, використовуючи прийнятну різницю в параметрах ґраток вюрцитного CdS і кубічного 3C-SiC (4,5 %). Для цієї мети використовувався метод випаровування і конденсації в квазізамкненому об'ємі.

У роботі [158] запропоновано метод, що дозволяє отримувати плівки сульфїду й оксиду кадмію на монокристалічному кремнії при використанні техніки піролізу аерозолу розчину. Метод полягає в двоетапному розпиленні на нагрїту підкладку розчину солі кадмію та розчину тіокарбамїду як сульфїдизуючого реагенту. Основна проблема піролітичного синтезу плївок – адгезія вирощуваного шару до поверхні монокристалічного кремнію, у випадку сульфїду індію виявилася вирішеною. У разі сульфїду кадмію її вдалося вирішити, попередньо осаджені оксидні плівки, міцно утримуються на поверхні кремнію. Одним з таких способів є піроліз аерозолу розчинів тіосечовинних координаційних з'єднань на нагрїту підкладку (метод пульверизації), заснований на термічній деструкції комплексних сполук. До теперішнього часу обмеженість застосування цього методу була пов'язана з тим, що не було розроблено і сформульовано цілеспрямованого підходу до отримання плївок з відтвореними і заздалегідь заданими характеристиками, заснованого на знанні механїзму процесів, що протікають [148].

Електроосадження привертає до себе найбільшу увагу з причини малої ціни, легкості процедури, можливості контролювання товщини шару і хорошої

адгезії отриманої плівки до підкладки. В роботі [123] плівки CdS отримано шляхом електроосадження на скляні підкладки, покриті провідним шаром  $\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$ . Проведені дослідження поверхні електроосаджених плівок показали, що частинки ростуть у вигляді колоноподібних зерен з однаковою орієнтацією, приблизно однаковою трикутною формою і розміром.

Вирішенням даної проблеми може бути використання текстурованих підкладок. Так у роботі [169] досліджено поверхню плівки CdS, сформованої гідрохімічним осадженням на текстуровану кремнієву підкладку. Попередньо підкладки піддавалися текстуруванню травленням у водному розчині КОН з метою формування характерного пірамідального рельєфу поверхні, який сприяє зниженню відбивної здатності.

У роботі [68] наноструктури сульфїду кадмію синтезували хімічним осадженням на поруватий кремній (ПК). Підкладки ПК були підготовлені методом електрохімічного травлення за допомогою змінного та постійного струмів. Рентгенівські дифракційні картини показали, що CdS нанокристалічний, структурований у вюрцитній (гексагональній) фазі.

Однією з причин використання поруватого напівпровідника як субстрату для нанесення напівпровідникових шарів є те, що наноструктурована порувата структура призведе до зменшення розширеної щільності дефектів.

У роботі [43] наноструктура з тонкою плівкою CdS була виготовлена методом спалаху осадження. Рентгенівські дифракційні картини демонструють малі піки з гексагональною фазою, а величина середнього розміру зерна становить близько 9,603 нм. Оптичні переходи в плівці CdS і наноструктурі є прямим переходом, а величина оптичної щільності енергії складає близько 3,96 eV.

Поруваті напівпровідникові матеріали є привабливими завдяки їх специфічним властивостям. Останнім часом багато робіт було спрямовано на депонування напівпровідникових шарів на поруватих підкладках, з огляду на



потребу в більш потужному та витонченому застосуванні пристроїв на їх основі.

Метою роботи [75] є дослідження початкової стадії росту шару сульфїду кадмію (CdS), нанесеного на порувату підкладку GaAs *p*-типу методом вакуумного випаровування. Зображення СЕМ показали, що CdS глибоко проникав у порувату структуру донизу та досягав шару GaAs. Осаджений шар CdS складався із зерен розмірами декілька нанометрів і мав гексагональну фазу.

Таким чином, поруваті шари напівпровідників можуть бути використані як субстрат для приймання при вирощуванні шарів CdS, завдяки своїм еластичним властивостям внаслідок існування малих пор та великої внутрішньої специфічної зони. Дійсно, використовуючи порувату поверхню як проміжний шар, контакт між осадженим матеріалом CdS та матеріалом підкладки діятиме в обох напрямках: у структурі та на межі інтерфейсу, а в результаті – напруження, обумовлені великою різницею в параметрах ґраток та коефіцієнтах теплового розширення, можуть бути зменшені. Отже, морфологія нанесеного шару буде сильно залежати від природи поверхні підкладки.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

Аналіз науково-технічної літератури показав, що гетероструктури на основі сполук  $A_3B_5$  та  $A_2B_6$  володіють майже ідеальними характеристиками для виготовлення фотоелектричних перетворювачів енергії, газових датчиків, світлодіодів тощо. Обмеженням при застосуванні гетероструктур в опто- та наноелектроніці є висока собівартість та складність процесу осадження.

Проведено аналіз переваг і недоліків методів отримання низькорозмірних напівпровідникових структур. При виготовленні тонкоплівкових ГС переважними є хімічні методи осадження. Однак при використанні як підкладок напівпровідників, ширина забороненої зони яких буде значно відрізнятись від ширини забороненої зони осадженого матеріалу, буде

виникати ряд проблем. У результаті плівки будуть низької якості, а їх застосування буде значно зменшуватися в зв'язку з виникаючими дефектами.

Для підвищення якості виготовлених структур необхідні зміни в конструкції, які досягаються шляхом використання дорогих методик, але це неминуче веде до ускладнення технологічного оснащення і підвищенню витрат на виробництво. Одним з найбільш ефективних підходів задля зменшення механічних напружень, які виникають через неузгодженість періодів ґраток матеріалів плівки і підкладки, є застосування текстурованих шарів на поверхні підкладок.

## РОЗДІЛ 2 ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРИНЦИПИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР SiC/porous-Si/Si

Основною технологією при виробництві приладів напівпровідникової електроніки на основі карбіду кремнію є технологія виробництва високоякісних епітаксійних структур монокристалічного карбіду кремнію. Однак комерційна вартість виготовлення монокристалічних плівок SiC дуже висока.

Кандидатом для подальшого зниження вартості виготовлення плівок SiC великої площі може бути підкладка Si. Спроби створення карбід кремнієвого шару на кремнієвій підкладці робилися неодноразово [90, 56], однак до теперішнього часу в SiC/Si структурах не вдалося створити шари карбіду кремнію з низькою щільністю дислокацій. Основними причинами цього є: велика різниця в параметрах кристалічних ґраток SiC і Si. Протягом останнього часу були перевірені найрізноманітніші способи усунення таких неузгодженостей. Однак існуючі методи вирощування плівок SiC на Si, не дозволяють отримувати досконалі за своєю структурою плівки карбіду кремнію.

Для отримання плівок SiC на монокристалічних підкладках кремнію пропонується використовувати мезопоруватий шар Si, який грає роль «м'якої» підкладки та підлаштовується під структуру плівки SiC, зменшуючи пружні напруження, викликані невідповідністю ґраток SiC і Si.

При використанні як підкладки поруватих напівпровідників особливу увагу слід приділити створенню періодичної системи глибоких пор. Така система дозволить істотно збільшити товщину одержуваного шару SiC, оскільки глибина проникнення CO в підкладку буде визначатися лише глибиною пор.

У даному розділі розглянуто процес формування карбіду кремнію методом заміщення атомів на підкладках кремнію, з попередньо нанесеною системою макро- і мезопор. Містяться результати та обговорення досліджень

отриманих структур за допомогою установки ДРОН-УМ-1.0 (випромінювання  $\text{CuK}\alpha 1$ , довжина хвилі  $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ), конфокального раманівського мікроскопу Witec Alpha 300R, та скануючого електронного мікроскопу ZeissSupra 25. Наведено модель росту плівок SiC на поруватій підкладці Si (100) зі штучно нанесеною системою макро- та мезопор.

## 2.1 Установка та методика синтезу плівок SiC

У серії робіт, узагальнених в оглядах [145, 57], було запропоновано метод хімічного заміщення атомів, що дозволяє успішно поєднувати переваги як карбіду, так і кремнію, й отримувати тонкі плівки монокристалічного SiC на підкладках Si у відносно низькотемпературних процесах (1200-1350 °C), які не потребують великих енерговитрат.

Відмінною особливістю методу хімічного заміщення атомів є те, що плівка карбіду кремнію утворюється безпосередньо в приповерхневому об'ємі підкладки і з її матеріалу – кремнію, шляхом заміщення частини атомів Si на C в результаті хімічної реакції [57, 58]:

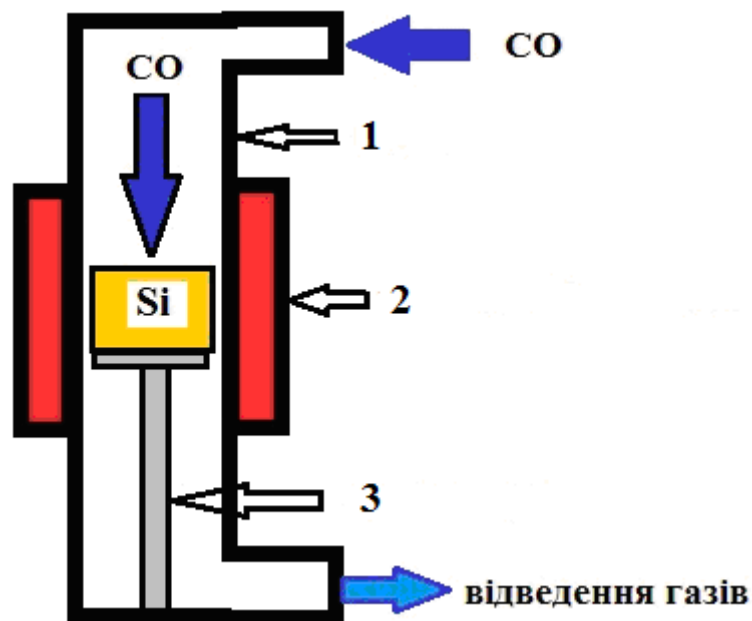


У цій реакції одна молекула SiC утворюється замість двох атомів Si, оскільки один атом Si видаляється з системи разом з газом SiO. Це значно збільшує число вакансій і пор у кремнії поруч з межею поділу кремній-карбід кремнію. Загальний об'єм пустот приблизно дорівнює об'єму вирощеної плівки.

Дана методика дозволяє вести реакцію тільки в твердій фазі й отримувати достатньо товсті епітаксійні шари SiC (20-100 нм) завдяки тому, що молекули CO і SiO добре дифундують через кристалічний SiC. А отриманий поруватий

шар зменшує виникаючі пружні напруження і тим самим покращує якість вирощених шарів SiC.

**Установка.** Зразки монокристалічного кремнію були піддані відпалу в атмосфері CO. Для цього зразки занурювалися в спеціальну піч (рис. 2.1), яка представляє собою реакційну камеру зі стінками, що має форму циліндричної труби, виготовлену із сапфіру. Повітря в камері відкачувалося до тиску  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Па, після чого було нагріто графітовий нагрівач і відповідно тримач зразка з вміщеною на нього кремнієвою пластиною до температури  $950$ - $1400^{\circ}$  С. Потім виконується прокачування через сапфірову трубу газів CO та SiH<sub>4</sub>. При цьому тиск у реакційній зоні підтримується в межах 20-600 Па. Час процесу синтезу становить від 5 до 60 хвилин, в залежності від необхідності отримання тієї чи іншої структури шару SiC.



**Рисунок 2.1** Камера синтезу шарів SiC: 1 – кварцова трубка, 2 – графітовий нагрівач, 3 – тримач зразку.

Умови формування плівок SiC на поруватих зразках кремнію орієнтації (100) та (111) представлено в таблицях 2.1 і 2.2.

**Таблиця 2.1** Умови синтезу шару SiC на зразках Si (100) і Si (111) з нанесеною системою макро- і мезопор

| Параметр   | Значення |
|--|----------|
| Температура росту, С                                     | 1290     |
| Час росту, хв.   | 20       |
| Загальний тиск газової суміші (CO+SiH <sub>4</sub> ), Па | 53       |
| Потік газу CO, ссст                                      | 12       |
| Потік газу SiH <sub>4</sub> , ссст                       | 3,5      |

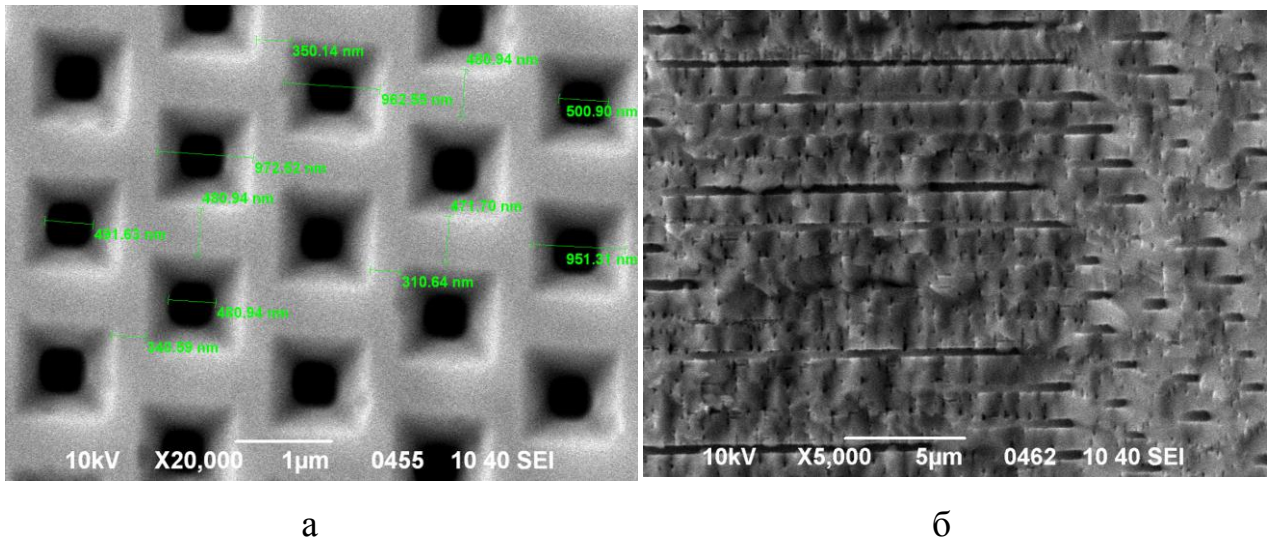
**Таблиця 2.2** Умови синтезу шару SiC на зразках Si (111) з нанесеною системою мезопор

| Параметр   | Значення |
|--|----------|
| Температура росту, С                                     | 1290     |
| Час росту, хв.   | 20       |
| Загальний тиск газової суміші (CO+SiH <sub>4</sub> ), Па | 133      |
| Потік газу CO, ссст                                      | 14       |
| Потік газу SiH <sub>4</sub> , ссст                       | 3,5      |

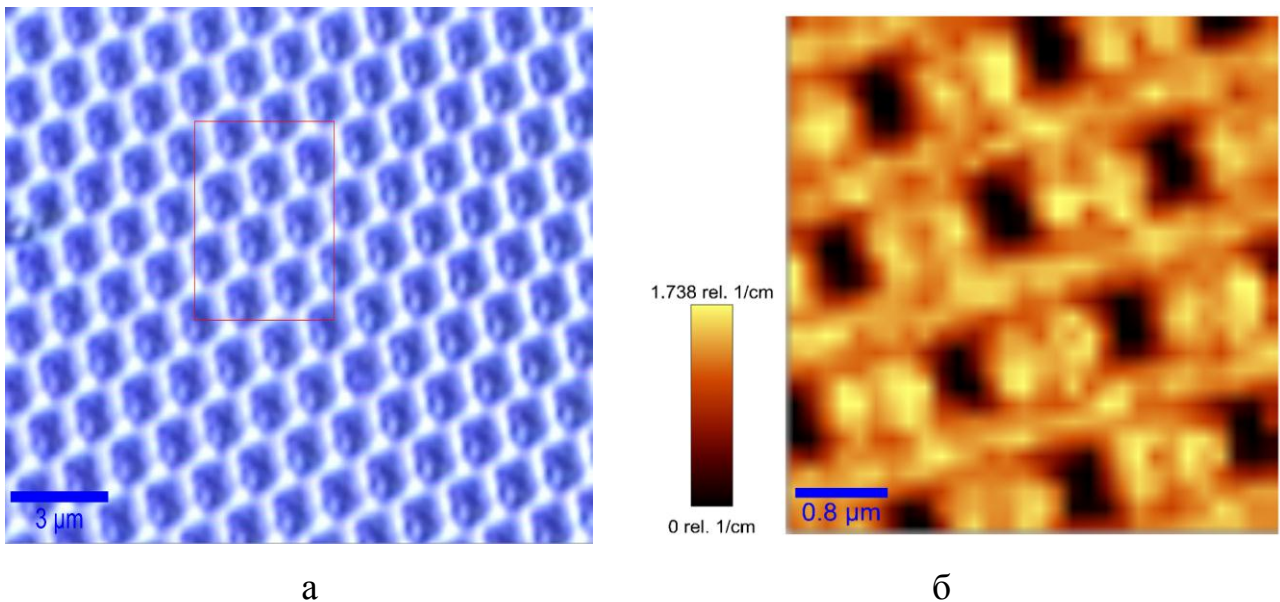
Після відпалу в печі виявилось, що кремній з усіма його численними порами покрито тонкою плівкою червоного кольору товщиною декілька нанометрів.

## **2.2 Дослідження шарів SiC отриманих на макропоруватій поверхні Si (100)**

Як підкладки для вирощування шарів SiC були використані пластини кремнію Si *n*-типу провідності орієнтації (100) з питомим опором 1,0÷1,5 Ом·см, на які була нанесена система періодичних макропор.



**Рисунок 2.2** СЕМ-зображення поверхні (а) та поперечного перерізу (б) зразку Si (100) із системою макропор



**Рисунок 2.3** Оптичне зображення поверхні зразка макропоруватого Si (100) (а) та карта Раман на основі FWHM кремнієвої смуги ( $521 \text{ cm}^{-1}$ ) (б).

Для нанесення впорядкованої макропоруватої структури була використана технологія електрохімічного травлення [171, 24, 15, 124]. На першому етапі на поверхні кремнієвої пластини *n*-типу створюється плівка  $\text{SiO}_2$ , в якій методом фотолітографії формується сітка правильних отворів (вікон). Далі у вікнах створюються ямки травлення у вигляді перевернутих пірамід. Після цього проводиться електрохімічне травлення при додатковому підсвічуванні з тильного

боку [73].

Отримані зразки охарактеризовані за допомогою растрової та атомно-силової мікроскопії.

На рис. 2.2 представлено СЕМ-зображення поверхні Si (100) зі сформованою системою пор. Рис. 2.3, а показує оптичне зображення поруватої поверхні Si (100). Пори в Si (100) розташовані перпендикулярно поверхні Si і мають форму близьку до квадрату. За даними растрової електронної мікроскопії встановлено параметри поруватих шарів.

Результати дослідження морфології макропоруватого кремнію проаналізовано та занесено до таблиці 2.3.

**Таблиця 2.3** Параметри поруватого Si (100)

| Параметр               | Значення             |
|------------------------|----------------------|
| Висота пори $h$ , м    | $150 \times 10^{-6}$ |
| Діаметр пори $d$ , м   | $500 \times 10^{-9}$ |
| Відстань між порами, м | $1,4 \times 10^{-6}$ |
| Розмір пластини, $m^2$ | $10^{-4}$            |

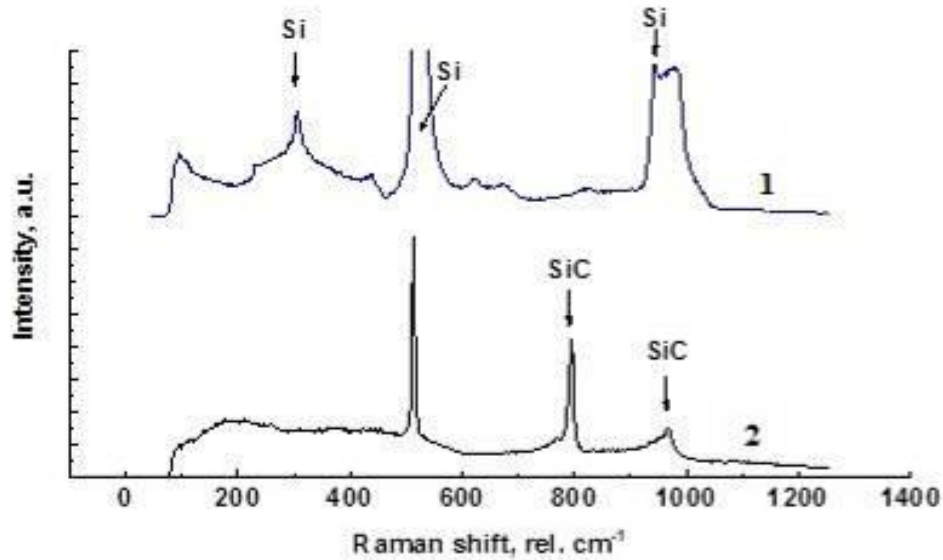
Після дослідження отриманих зразків, вони були піддані відпалу в атмосфері суміші газів монооксиду вуглецю (CO) і силану (SiH<sub>4</sub>) за умов наведених у таблиці 2.1.

Отримані структури вивчалися методами скануючої електронної мікроскопії, конфокальної раманівської мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу.

**Раманівська спектроскопія.** На рис. 2.4 представлено раманівські спектри зразків до і після обробки, зняті з поверхні пластин: лінія 1 відповідає вихідним зразкам кремнію, 2 – поверхні плівки SiC вирощеної на макропоруватій поверхні кремнію. Спектри зразків після обробки демонструють наявність ліній карбїду кремнію кубічного політипу в області



794  $\text{cm}^{-1}$  та 965  $\text{cm}^{-1}$  [144], а також лінії кремнію 521  $\text{cm}^{-1}$  [144]. Лінії, що відповідають гексагональним політипам SiC, не спостерігалися.



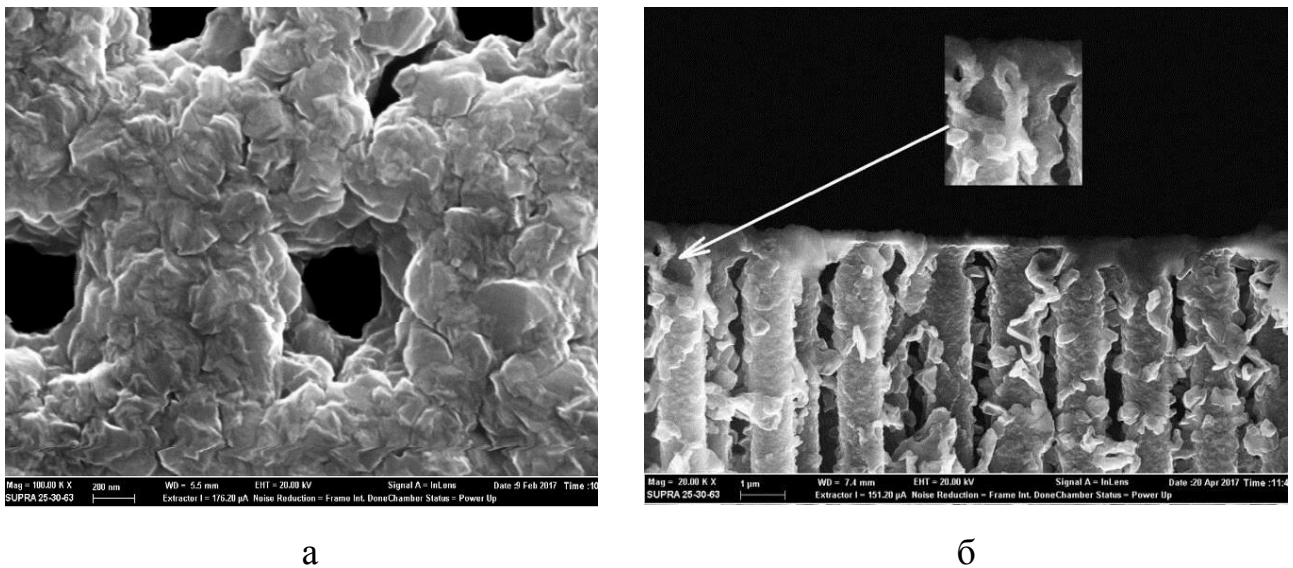
**Рисунок 2.4.** Раманівський спектр вихідного кремнію (1) та структури SiC/Si з макропорами (2).

**Дослідження морфології шару SiC, сформованого на поверхні макропоруватого Si (100).** На рис. 2.5 наведено зображення поверхні та поперечного перерізу шару SiC, сформованого на поверхні Si (100) із попередньо нанесеною системою макропор, отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопу ZeissSupra 25.

Рис. 2.6 демонструє оптичне зображення поверхні SiC, отриманої на зразках макропоруватого Si.

Дані СЕМ-зображення поверхні і поперечного перерізу зразків SiC/porous-Si/Si демонструють істотну зміну морфології поверхні після синтезу. Попереднє травлення поверхні Si значно впливає на структуру вирощуваного шару SiC. На поверхні зразків спостерігається структура з невеликих кристалітів. Вихідна структура зразка зберігається, проте діаметр пор зменшується практично в 2 рази, від вихідних 500 нм до 250-300 нм. На поперечному перерізі цього зразка (рис. 2.5, б) видно, що стовпці кремнію,

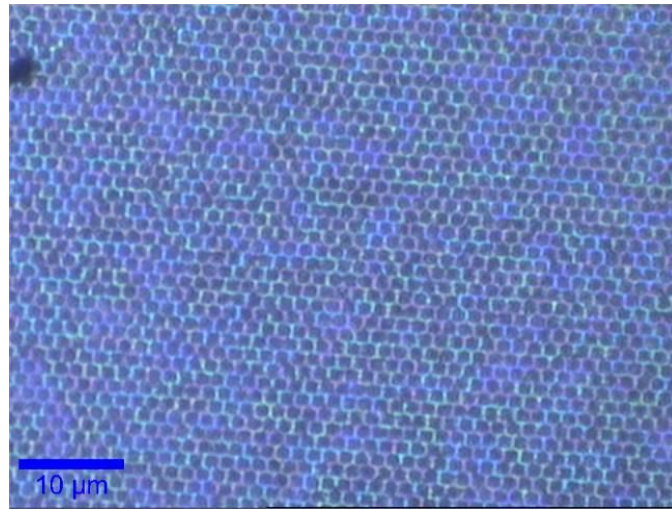
стають порожніми, а стінки, що оточують пори, мають товщину близько 150 нанометрів. Таким чином, з огляду на зменшення діаметра пор, можна зробити оцінку, що звільнений від кремнію об'єм близький до об'єму, зайнятого карбідом кремнію після процесу росту. Це добре узгоджується з тим фактом, що об'єм кристалічної комірки SiC кубічного політипу ( $81,5 \text{ \AA}^3$ ) приблизно в 2 рази менше, ніж об'єм комірки кремнію ( $160,1 \text{ \AA}^3$ ) [57].



**Рисунок 2.5** СЕМ-зображення поверхні (а) та поперечного перерізу (б) шару SiC, сформованого на поверхні Si (100) із попередньо нанесеною системою макропор.

Глибина, на якій спостерігаються зміни в структурі речовини, за даними СЕМ-вимірювань становить близько 115 мікрон, що відповідає глибині початкового поруватого шару Si.

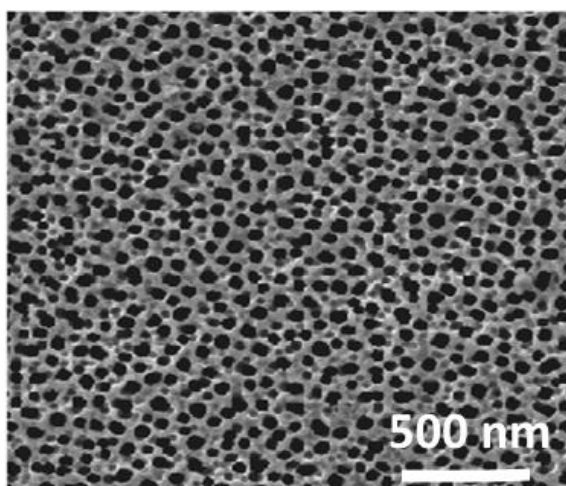
Початкова форма пор стала більш подібною до круга неправильної форми. При цьому на рис. 2.5, а добре видно, що плівка SiC, за товщиною, складається з безлічі кристалітів, що мають плоску форму. У процесі перетворення каналів Si в канали SiC кристаліти частково перекривають отвори і, тим самим, зменшують доступ CO до внутрішніх областей Si.



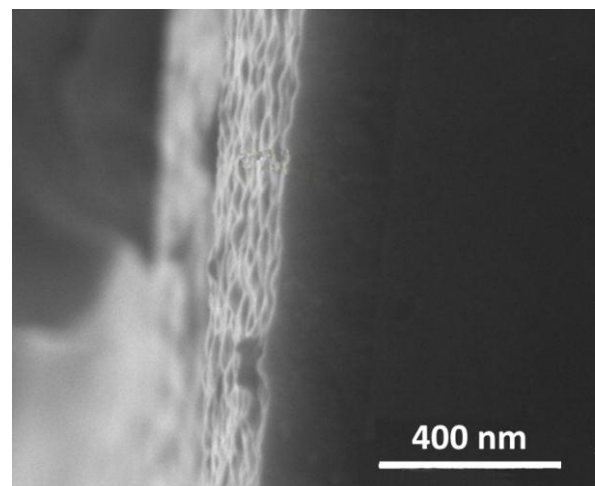
**Рисунок 2.6** Оптичне зображення поверхні SiC, отриманої на зразках макропоруватого Si.

### 2.3 Дослідження шарів SiC отриманих на мезопоруватій поверхні Si (100)

Як підкладки для вирощування SiC були використані пластини мезопоруватого кремнію *p*-типу орієнтації (100), отриманого методом електрохімічного травлення.



а



б

**Рисунок 2.7** СЕМ-зображення поверхні зразка Si (100) із системою мезопор.

На рис. 2.7 наведено SEM-мікрофотографії поверхні мезопоруватого Si (100).

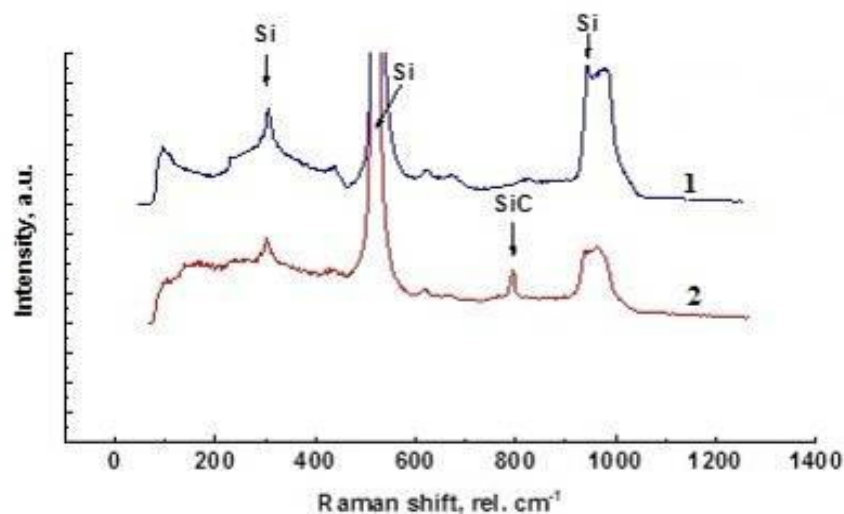
Результати дослідження морфології (за даними SEM) мезопоруватого кремнію проаналізовано та занесено до таблиці 2.4.

**Таблиця 2.4** Параметри мезопоруватого Si (100)

| Параметр               | Значення             |
|------------------------|----------------------|
| Висота пори $h$ , м    | $242 \times 10^{-6}$ |
| Діаметр пори $d$ , м   | $15 \times 10^{-9}$  |
| Відстань між порами, м | $10 \times 10^{-9}$  |
| Розмір пластини, $m^2$ | $10^{-4}$            |

Далі методом заміщення атомів на порувату поверхню нанесено шар SiC за умовами наведеними у таблиці 2.1. Після процесу формування шару SiC зразки вивчалися методами скануючої електронної мікроскопії, конфокальної раманівської мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу.

**Раманівська спектроскопія.** Як і у випадку з макропоруватими підкладками, на раманівських спектрах зразків після обробки лінії, відповідні гексагональним політипам SiC, не спостерігаються.

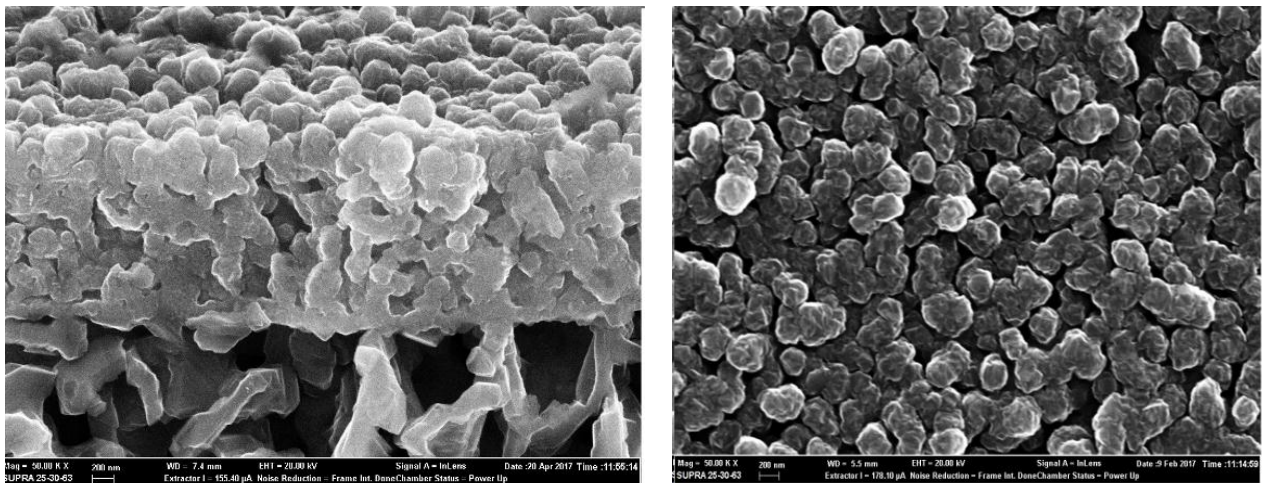


**Рисунок 2.8** Раманівський спектр мезопоруватого кремнію (1) та структури SiC/porous-Si/Si (2).

Наявні лише лінії карбиду кремнію кубічного політипу в області  $794\text{ см}^{-1}$ ,  $965\text{ см}^{-1}$  [144] та лінія кремнію  $521\text{ см}^{-1}$  [144].

Аналізуючи результати представлені на рис. 2.4 та 2.8, можна помітити, що інтенсивність ліній SiC значно вище на зразку з макропорами, що викликано більшою товщиною плівки.

**Дослідження морфології шару SiC, сформованого на поверхні мезопоруватого Si (100).** На рис. 2.9 наведено зображення поверхні та поперечного перерізу структур SiC/porous-Si/Si, сформованого на поверхні Si (100) із попередньо нанесеною системою мезопор, отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопу ZeissSupra 25.



а

б

**Рисунок 2.9** SEM-мікрофотографії плівок SiC на поверхні мезопоруватого Si (100): а) поперечний переріз та б) поверхня плівки.

На зразку з мезопорами вихідна структура пор не збереглася і його поверхня однорідно покрита кристалітами. Глибина формування карбиду кремнію становить порядку одиниць мікрон. SEM-зображення відколу цього зразку (рис. 2.9, а) демонструє, що плівка практично «висить» над підкладкою Si і об'єм пустот під нею значно перевищує зазвичай спостережувані при рості методом заміщення атомів [58].

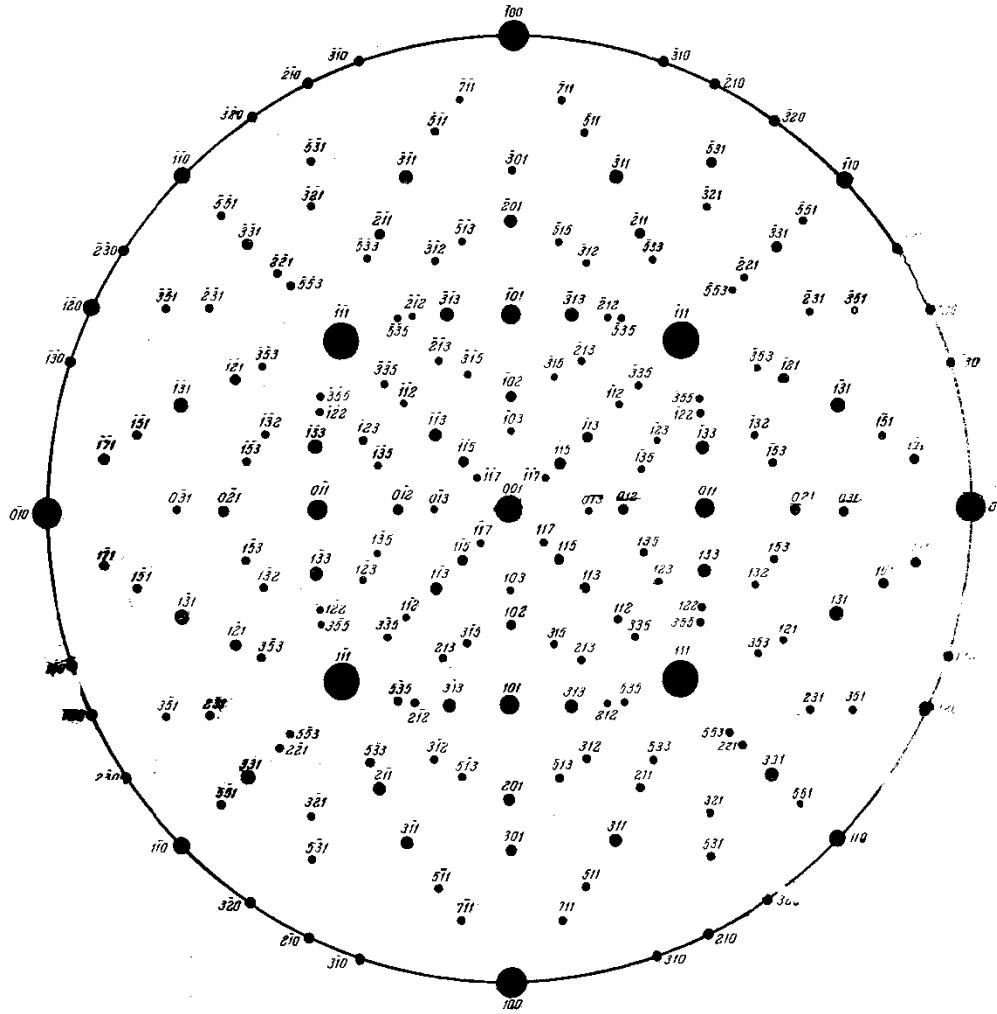
У випадку з мезопоруватою підкладкою кремнію, як і у випадку з макропоруватою поверхнею, наявність заздалегідь заданої структури пор сприяє проникненню газу СО вглиб підкладки, в результаті чого процес перетворення кремнію в карбід кремнію йде одночасно у більших об'ємах, ніж при реакції СО з плоскою підкладкою кремнію [144].

## 2.4 Рентгеноструктурний аналіз плівок SiC на поруватому Si (100)

Виготовлені структури SiC/porous-Si/Si досліджено за допомогою установки ДРОН-УМ-1.0 (випромінювання  $\text{CuK}\alpha_1$ , довжина хвилі  $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ).

Виходячи з отриманих даних РСА, підтверджена орієнтація підкладки (001), орієнтація країв пластини (110) – за наявністю і напрямку піків (115) і (113), що лежать в зонах з такими осями, як [110] і є симетричними, тобто повторюються кожні  $90^\circ$  азимутального повороту (в рентгенограмах від кубічних ґраток). На рис. 2.10 приведена загальна картина напрямків вектора розсіювання, здатних дати рефлекси в кубічній ґратці.

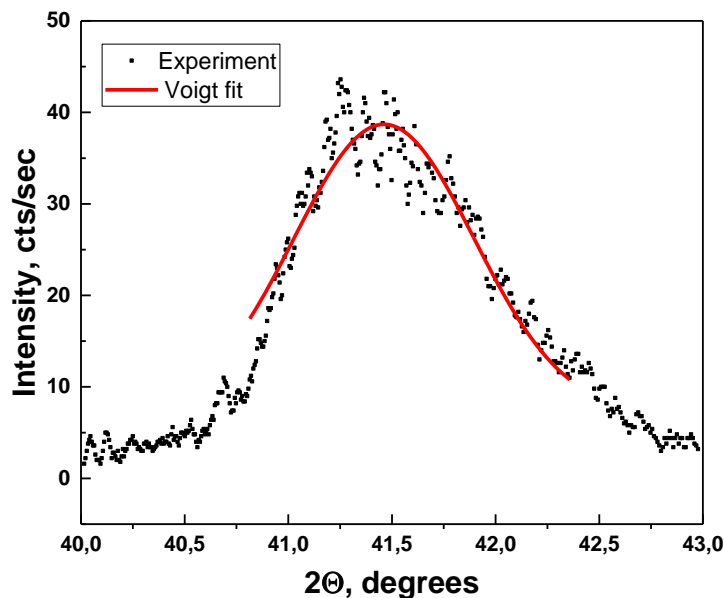
При повороті на  $90^\circ$  навколо вертикальної осі (Z) картина повторюється з перестановкою двох перших індексів при зміні знаку одного з них. Так, наприклад, в зонах з осями загального вигляду  $[\pm 1, \pm 1, 0]$  (рис. 2.11) повторюються рефлекси (113),  $(\bar{1}\bar{1}3)$ ,  $(1\bar{1}3)$ ,  $(\bar{1}13)$ , які збігалися за інтенсивністю і положенням бреггівського кута розсіювання  $56.10^\circ$  при випромінюванні  $\text{Cu K}\alpha_1$ . Кут відхилення кристалографічної площини (113) від площини (001) дорівнює  $25.2^\circ$ , що менше кута  $\theta$  для даного рефлексу ( $\text{Cu K}\alpha_1$   $28.05^\circ$ ), і тому існує можливість зареєструвати цей дифракційний пік з боку площини зразка, тобто, в режимі відображення. Таким чином, з урахуванням цієї вимоги до геометрії експерименту всі відображення далі (335) на плоскому зразку недоступні.



азимутному обертанні зразка кожні  $90^\circ$  навколо осі (001). Таким чином, епітаксійний ріст кубічного SiC був орієнтований вздовж напрямку [001] перпендикулярно фізичній площині підкладки, тобто, збігається з віссю (001) підкладки кремнію.

На рис. 2.12 приведена форма рефлексу (002) карбіду кремнію.

Вивчення форми рефлексу (002) (рис. 2.12) дозволило зробити нижні оцінки розмірів частинок кубічного SiC в напрямку [001], тобто товщини кластерів. Для чого було використано модель Селякова-Шерера.



**Рисунок 2.12** Форма рефлексу (002) SiC.

Аналіз дифракційних піків (002) і (113) кубічного SiC відповідно до моделі Селякова-Шерера дозволяє оцінювати розмір кристалітів  $L$  в напрямку, що відповідає даному рефлексу:

$$L = \frac{K\lambda}{W \cos \theta} \quad (2.2)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі,  $W$  – ширина рефлексу на піввисоті (Full Width at Half Maximum, FWHM) в радіанах вздовж  $2\theta$ -шкали,  $\theta$  – кутове положення



рефлексу,  $K$  – безрозмірний параметр, який залежить від форми кристаліту (зазвичай, близький 1).

Нижня оцінка розмірів зерен карбіду кремнію склала 7,70 і 8,65 нм в напрямках [001] і [113] відповідно. Співвідношення розмірів  $L_{113}/L_{001}=1,12$  є близьким до величини  $\sqrt{11/9} \approx 1.106$ , яка відповідала б відношенню протяжностей уздовж даних напрямків для доменів плоскої форми, орієнтованих перпендикулярно [001] (тобто паралельно поверхні плівки). Таким чином, отримані оцінки розмірів частинок кубічного SiC узгоджуються з припущенням про форму часток.

Оцінка ширини рефлексу (002) в наближенні Фойгта (суцільна лінія на рис. 2.12) дає значення ширини рефлексу на піввисоті  $\beta$  порядку 1.1 градуси.

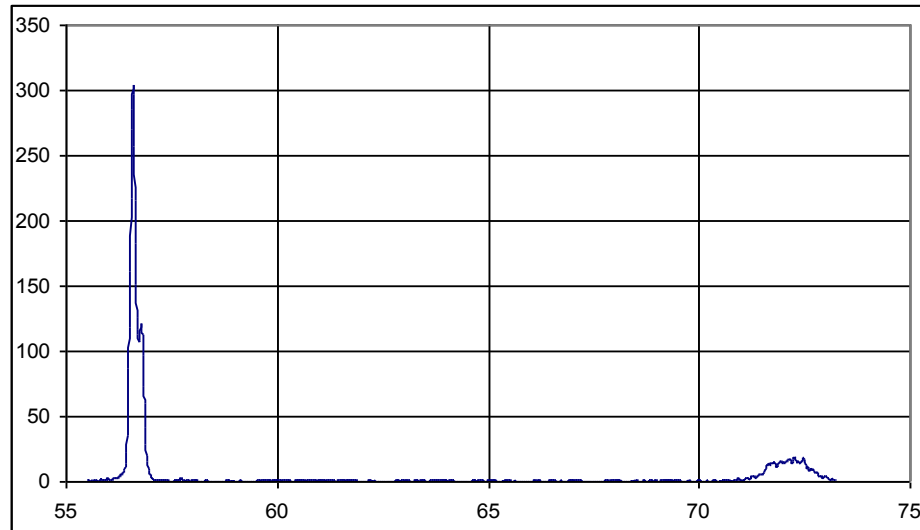
З розрахунків і рис. 2.12 випливає, що розмір кристалітів в напрямку [001], тобто його товщина, становить приблизно 27,5 нм. Дане значення співпадає зі значенням отриманими за допомогою скануючої мікроскопії. Таким чином, отримані оцінки розмірів частинок кубічного SiC узгоджуються з припущенням про форму часток.

Однак в розширення рефлексів РСА вносить вклад не тільки ефект, обумовлений просторовими розмірами зерен (Селякова-Шерера), але і мікрODEформації в атомній матриці зразка, а також апаратурні чинники. Тому реальні розміри нанокластерів, які складаються з конгломератів частинок, можуть бути значно більшими, ніж значення, обчислені за оцінкою півширини піків (FWHM) відповідно до моделі Селякова-Шерера.

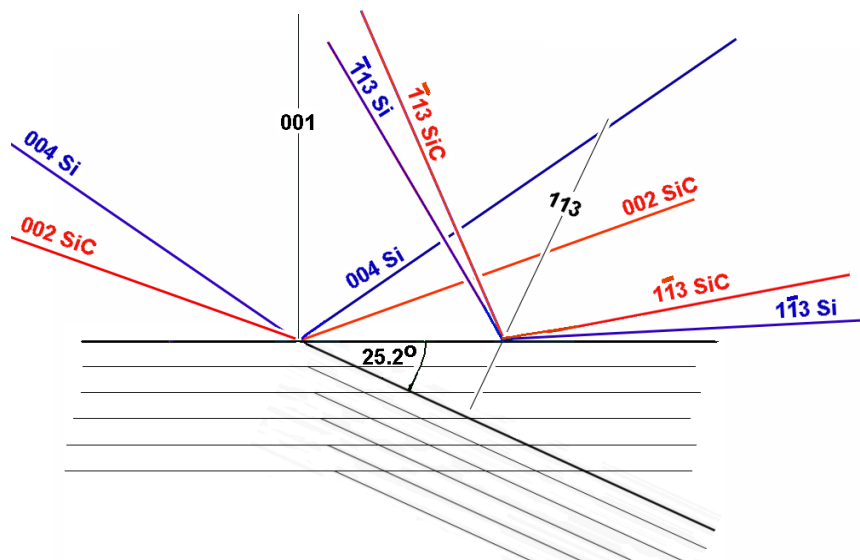
Питання азимутального оберту епітаксійного шару вивчалось на основі припущення про можливу орієнтацію (011) кубічного SiC і (011) Si або паралельної, або в інших конфігураціях (в першу чергу, з азимутним обертом на  $45^\circ$ ).

Пошук можливих рефлексів у зворотному просторі однозначно показав збіг азимутальних кристалографічних напрямків кубічного SiC і підкладки Si,

що дозволило в єдиному вимірі спільно реєструвати піки (113) від кубічного SiC і Si.



**Рисунок 2.13.** Крива дифракційного відображення рефлексів (113) Si ( $56.1^\circ$ ) та кубічного SiC ( $71.4^\circ$ ).



**Рисунок 2.14** Схема вимірювань

- а) симетричні відображення  $002$  SiC та  $004$  Si,
- б) асиметричні відображення  $113$  SiC та  $113$  Si.

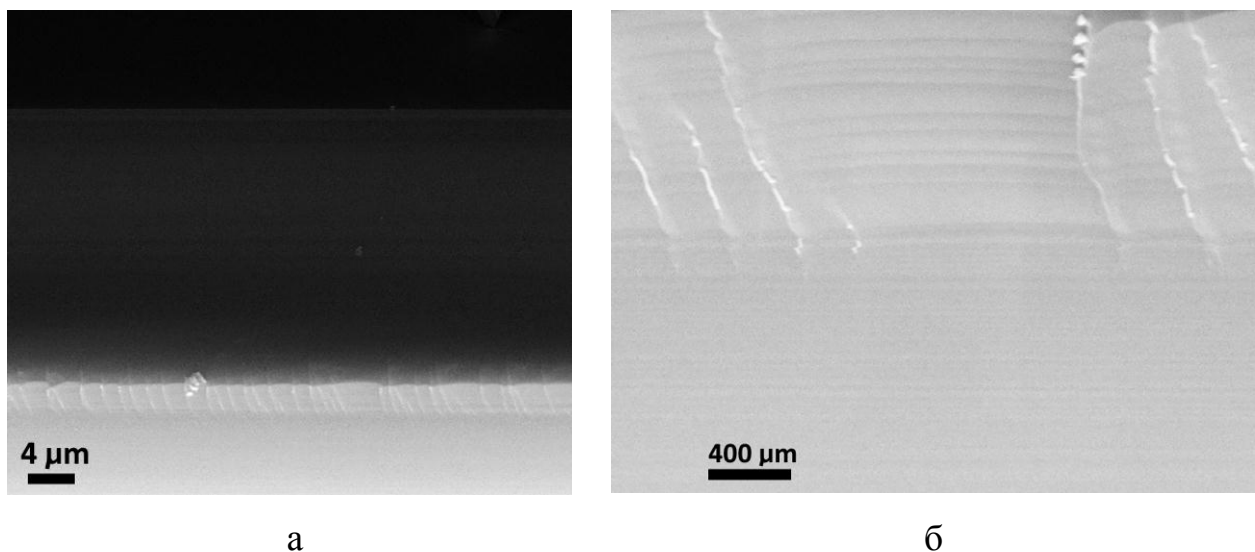
Із кривої дифракційного відбиття (рис. 2.13), записаної в єдиному експерименті, видно, що інтенсивність розширеного піку кубічного SiC є

приблизно в 10 разів слабкішою, ніж інтенсивність ослабленого подвійним проходженням крізь шар піку від Si.

Дослідження шару з мезорозмірною літографією позбавила змоги однозначно знайти рефлекси від передбачуваних компонент кубічного або гексагонального SiC, оскільки рефлекс від підкладки був сильно послаблений масовим поглинанням в мезоструктурованому шарі (рис. 2.14).

## 2.5 Дослідження шарів SiC отриманих на мезопоруватій поверхні Si (111)

Як підкладки для росту SiC були використані пластини мезопоруватого *p*-Si (111) (рис. 2.15).



**Рисунок 2.15** РЕМ-зображення поперечного перерізу Si (111) з ансамблем мезопор при різному збільшенні.

Під час електрохімічного травлення зразків кремнію орієнтації (111) процес росту пор у приповерхневий шар кремнієвої підкладки сповільнюється тим, що напрямок [111], перпендикулярний поверхні підкладки, відповідає найменшій швидкості реакції. Система пор має складний характер. Пори в

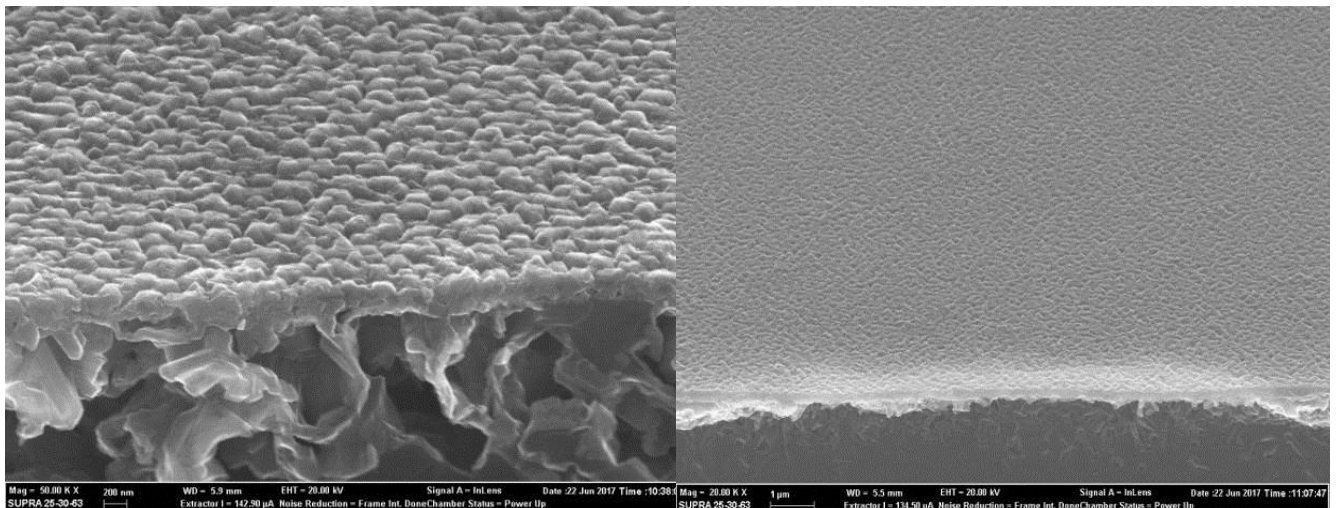
кремнії орієнтації (111) розташовані під кутом до поверхні, в той час як пори в кремнії орієнтації (100), розташовані перпендикулярно поверхні.

**Таблиця 2.5** Параметри мезопоруватого Si (111)

| Параметр               | Значення             |
|------------------------|----------------------|
| Висота пори $h$ , м    | $220 \times 10^{-6}$ |
| Діаметр пори $d$ , м   | $20 \times 10^{-9}$  |
| Відстань між порами, м | $15 \times 10^{-9}$  |
| Розмір пластини, $m^2$ | $10^{-4}$            |

Результати дослідження морфології поруватого Si (111) за допомогою растрового електронного мікроскопу проаналізовано та занесено до таблиці 2.5.

Наступним кроком був відпал поруватих зразків в атмосфері суміші газів монооксиду вуглецю (CO) і силану (SiH<sub>4</sub>) (умови формування SiC представлені в таблиці 2.1 та 2.2).



а)

б)

**Рисунок 2.16** РЕМ-зображення структури SiC/porous-Si/Si, вирощеної за тиску 53 Па (а) та 133 Па (б).

Сформовані зразки вивчалися методами скануючої електронної мікроскопії та електронографії.

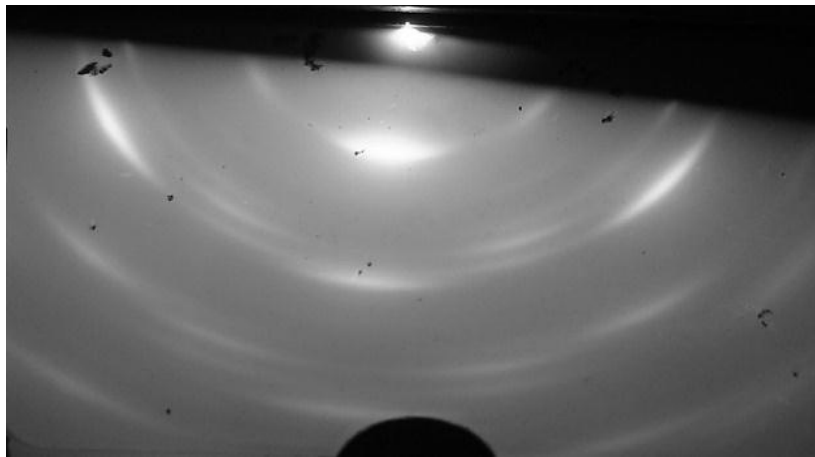
Товщина плівки SiC склала близько 200 нм. На зразку вихідна структура пор не збереглася і його поверхня однорідно покрита кристалітами. СЕМ-зображення поперечного перерізу цього зразка (рис. 2.16, а) демонструє, що плівка «огортає» підкладку Si. Поверхня SiC, вирощеного за тиску CO 53 Па (рис. 2.16, а) є досить шорсткою та покритою пірамідальними виступами, а шар SiC, синтезований за тиску 133 Па, є гладкішим (рис. 2.16, б). При невеликому тиску CO об'єм Si під плівкою SiC «поїдений» більше (рис. 2.16, а), ніж в разі росту SiC при великому тиску CO (рис. 2.16, б). Під шаром SiC розташовані пори, середній розмір яких складає 1,5 мкм (рис. 2.16, б). Таким чином, ці пори утворюються після утворення шару SiC. Сам шар SiC не містить пори. У процесі протікання реакції заміщення при невисокому тиску CO відбувається додаткове травлення поверхні Si. Це веде до створення високої дефективності шару і виходу гвинтових дислокацій на поверхню.

Вирощений шар SiC має лише незначний контакт з Si, що вигідно його відрізняє від шару SiC, вирощеного при тих самих умовах, але на монокристалічному Si. Це дуже важливий ефект для використання подібних структур як буферного шару для подальшого росту на їх поверхні епітаксійних плівок широкозонних напівпровідникових з'єднань.

**Електронографія.** Вирощені плівки SiC були досліджені методом електронографії на електронографі EMP-100 при енергії електронів 50 кеВ.

На рис. 2.17 приведені електронограми досліджуваної плівки SiC. Електронограми були отримані з поверхні (111) підкладки SiC в напрямку [110]. Точкові рефлекси електронограми однозначно вказують на те, що на поверхні Si лежить шар SiC політипу 3C-SiC з вихідною на поверхню підкладки площиною (111). На рис. 2.17, а приведена електронограма знята з поверхні плівки, вирощеної при  $P_{CO}=53$  Па, на рис. 2.17, б представлена електронограма знята з поверхні плівки, вирощеної при  $P_{CO}=133$  Па. Добре видно, що

електронограма на рис. 2.17, а відповідає полікристалічному, а на рис. 2.17, б – монокристалічному шару карбиду кремнію високої якості. Це пов'язано з тим, що з підвищенням тиску CO збільшується швидкість утворення суцільного шару SiC, який обмежує доступ газу CO вглиб підкладки Si і не призводить до її травлення під шаром SiC. Отже, експеримент показав, що наявність пор в приповерхневих шарах Si призводить до значної релаксації пружних напружень в плівках SiC, викликаних відмінностями в коефіцієнтах термічного розширення між SiC і Si і плівки карбиду кремнію є монокристалічними.



а



б

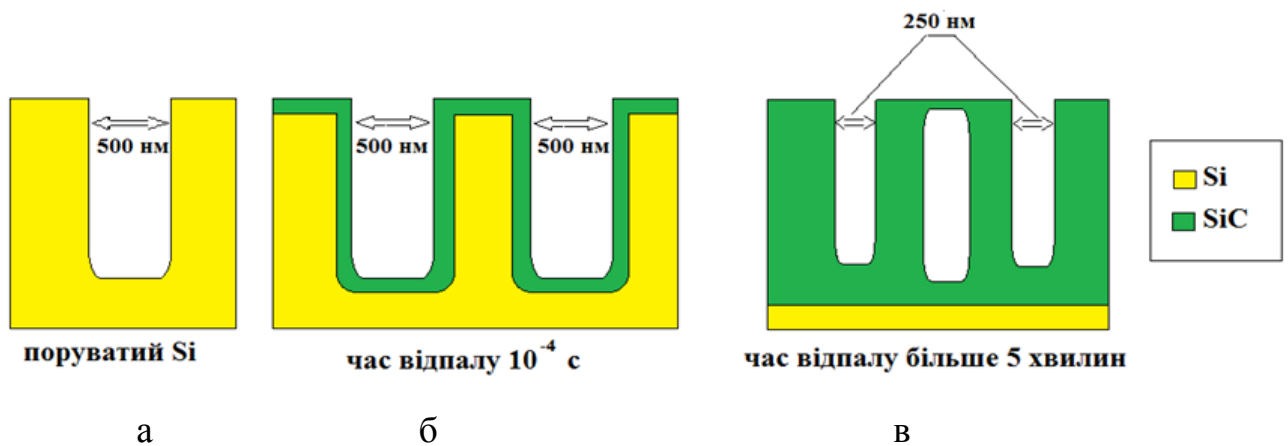
**Рисунок 2.17** Електронограми від поверхні шарів SiC, синтезованих на поверхні Si (111) з попередньо нанесеною системою мезоропор при різних тисках газу CO; (а) – тиск CO  $P_{CO}=53$  Па; (б) – тиск CO  $P_{CO}=133$  Па.

## 2.6 Модель росту плівок SiC на поруватому Si (100)

Експеримент показав, що наявність пор в Si сприяє більш інтенсивному проникненню газу CO в підкладку і, як слідство до більш активного протікання хімічної реакції CO з кремнієм. При наявності в підкладці пор реакція перетворення Si в SiC зачіпає значно більший об'єм підкладки Si, ніж при реакції CO із плоскою підкладкою кремнію, оскільки газ CO проникає на значну глибину в об'ємі кремнію по штучно створеними каналами.

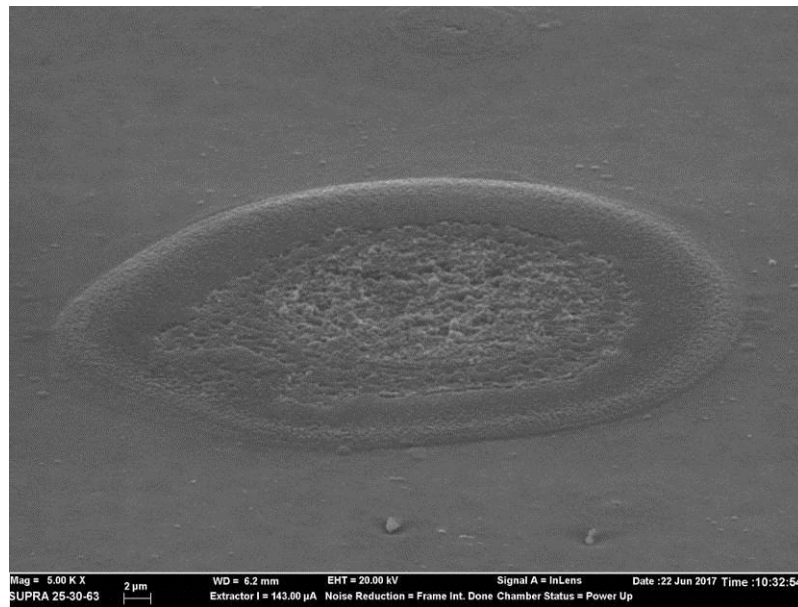
Ріст плівки на поверхні поруватого кремнію відбувається протягом декількох стадій. На початку процесу утворюються пари точкових дефектів у кристалічній ґратці (кремнієва вакансія та атом вуглецю у міжвузлії), які пружно взаємодіють між собою. Такі пари дефектів називають дилатаційними диполями. Молекули CO проникають всередину кристалу Si не за рахунок броунівської міграції, а за рахунок дрейфу молекул CO спочатку каналами кристалу Si, насиченими дилатаційними диполями, а потім каналами SiC за рахунок різниці тисків CO зовні та всередині кристалу. Ріст плівки зупиняється, тому що продукт реакції «засмічує» канали кристалу, зменшуючи їх гідравлічний діаметр.

Схематично механізм формування пустот між порами представлено на рис. 2.18.



**Рисунок 2.18** Механізм формування структури SiC на поверхні макропоруватого кремнію (вигляд збоку).

На першому етапі процесу відпалу в приповерхневій області кремнієвої підкладки формується велика кількість дилатаційних диполів - комплексів, що складаються з кремнієвої вакансії й атома вуглецю, що знаходяться в міжвузловій позиції, і кремній на поверхні поступово переходить у так званий передкарбідний стан (рис. 2.18, б). У міру збільшення концентрації дилатаційних диполів, запасеної пружної енергії стає досить для того, щоб атоми вуглецю перемістилися в позиції вакансій кремнію. У цей момент відбувається перетворення кремнію (рис. 2.18, б) у плівку карбиду кремнію. Оскільки, при перетворенні Si в SiC майже в два рази зменшується об'єм кристалічної ґратки, порожнисті «труби», утворені карбідом кремнію зі стінок пор, прагнуть «стиснутися» і зменшитися в діаметрі (рис. 2.5, а). У тих місцях між ними, де раніше був кремній, з геометричною необхідністю утворюються порожнечі, що і спостерігається в експерименті (рис. 2.5, б).



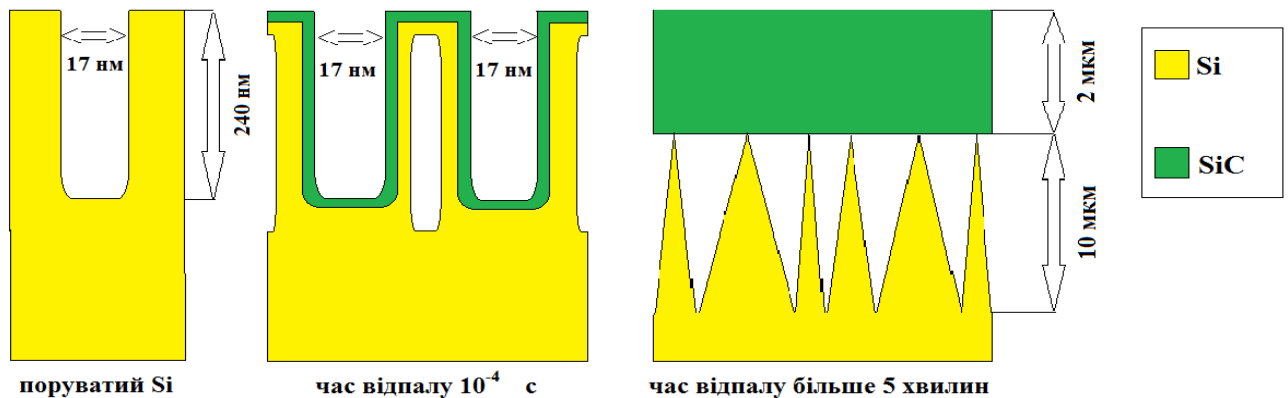
**Рисунок 2.19** Воронки, утворені на поверхні плівки SiC.

Якщо газ-продукт реакції так і не вийшов назовні, і частково залишився в якій-небудь області кристалу, то в цій області існують великі пружні напруження, викликані тиском цього газу. Коли газ виривається назовні, на



поверхні плівки залишаються воронки діаметром близько 10 мкм (рис. 2.19). При збільшенні тиску, коли продукт реакції «засмічує» канали, подібні воронки на поверхні зникають.

Слід зазначити, що у випадку з мезопорами (рис. 2.20) така картина не спостерігається і вихідна порувата структура не зберігається, оскільки відстань між порами істотно менше характерних дифузійних довжин CO в кремнії, в результаті чого «схлопування» відбувається одночасно у всьому об'ємі і відсутній виділений «остов» для формування SiC.



**Рисунок 2.20** Механізм формування структури SiC на поверхні мезопоруватого кремнію.

Час життя пружних диполів на кремнії Si (100) *p*-типу провідності значно більше, ніж на Si (100) *n*-типу провідності. В результаті, завдяки кремнієвим вакансіям газ CO глибоко проникає в підкладку Si. Оскільки Si після травлення став досить рихлим, утворення різноспрямованих площин призводить до масового відшарування кристалітів SiC від матриці Si. Кристаліти SiC набувають неправильної кулястої форми. При цьому, під шаром пухкої кірки SiC весь об'єм Si покритий конгломератами стрічкових кристалів SiC, які є залишками від колишніх каналів, якими рухалися молекули CO.

При рості SiC методом заміщення [57] незалежно від первісної вихідної кристалографічної площини Si, на якій синтезовано SiC, обов'язково утворюється площину (111). Цей ефект пов'язаний з тим, що пружні диполі

атом вуглецю - кремнієва вакансія, про які було сказано вище, завжди розташовані перпендикулярно напрямку [111] і лежать в площині (110) перпендикулярній площині (111). В результаті, якщо синтез SiC проводиться на межі Si (100), то вона не перетворюється в SiC (100), а перетворюється в грань, що складається з безлічі фасеток, які нагадують пилковидні структури, бічні грані яких покриті площинами (111) і (110) і (210). При цьому, чим нижче тиск CO, тим інтенсивніше йде перетворення межі (100) в фасетки орієнтації (111) і, навпаки, чим більше тиск CO, тим гладкішою по морфології буде утворена грань SiC і, тим більше ближчою за формою і кристалографією вона буде до межі (100). Оскільки в кремнії *n*-типу провідності час життя пружних диполів, внаслідок наявності вільних електронів, значно менше ніж їх час життя в кремнії *p*-типу провідності, в Si *n*-типу, канали будуть швидко заростати. В результаті шари SiC матимуть кулясту структуру, що і спостерігається при рості SiC, на мезопоруватій поверхні (100) Si *n*-типу провідності.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

Вперше за допомогою розробленої технології отримано плівки 3C-SiC на макropоруватій поверхні Si орієнтації (100) методом хімічного заміщення атомів за температури обробки 1290<sup>0</sup>C, що огортають порувату поверхню підкладки. Показано, що внаслідок дворазового зменшення об'єму кристалічної комірки при перетворенні Si в SiC утворюються порожні канали, стінки яких складаються з карбіду кремнію. Морфологія поверхні плівки свідчить, що шар SiC складається з безлічі кристалітів, які мають плоску форму. Глибина проникнення плівки близька до глибини поруватого шару Si (~ 150 мкм) і становить 115 мкм. Встановлено товщину даних кристалітів SiC, яка знаходиться в межах 20-40 нм.

Встановлено, що при хімічному заміщенні атомів на мезопоруватій поверхні Si орієнтації (100) з діаметром пор ~ 17 нм, спостерігається руйнація

поруватої структури. Плівка SiC є полікристалічною та являє собою масив кристалітів неправильної кулястої форми.

Встановлено, що в залежності від тиску CO, при використанні підкладки *p*-Si (111) з діаметром пор близько  $\sim 10 \div 15$  нм і глибиною поруватою шару  $\sim 220$  нм, може бути отримано шар карбїду кремнію як з полікристалічною, так і з монокристалічною структурою. За результатами електроннографії встановлено, що при обробці вихідних зразків поруватою кремнію в атмосфері суміші газів монооксиду вуглецю (CO) і силану (SiH<sub>4</sub>) при загальному тиску газової суміші  $P_{CO}=53$  Па, вирощений шар SiC відповідає полікристалічному типу, за тиску  $P_{CO}=133$  Па – монокристалічному шару карбїду кремнію високої якості. Це пов'язано з тим, що з підвищенням тиску CO збільшується швидкість утворення суцільного шару SiC, який обмежує доступ газу CO в підкладку Si і не призводить до її травлення під шаром SiC.

## РОЗДІЛ 3 НАПІВПРОВІДНИКОВІ КВАНТОВІ НАНОСТРУКТУРИ

### 3.1 Наноструктуровані підкладки ZnSe

Останнім часом зріс інтерес до поруватих напівпровідників, які активно застосовуються при виробництві оптоелектронних пристроїв ІЧ-діапазону, як антивідбиттєві покриття сонячних батарей, мікроелектронних сенсорів, а також як активні середовища компактних напівпровідникових лазерів і т. д. Все це робить дослідження властивостей поруватих напівпровідникових матеріалів актуальним завданням.

Серед подібних структур до теперішнього часу найбільш детально вивчені бінарні сполуки групи  $A_3B_5$  [46, 98, 142]. Велике число публікацій присвячено дослідженню властивостей цих сполук, однак питання зі з'ясування механізму формування поруватих напівпровідникових з'єднань групи  $A_2B_6$  поки залишаються маловивченими [108, 77, 143]. До того ж у роботах [77, 42, 76] встановлено, що для даних з'єднань (на прикладі ZnSe) не притаманний приріст пор уздовж певних кристалографічних напрямків.

Таким чином, дослідження морфологічних особливостей та розробка методів формування поруватих структур групи  $A_2B_6$  є актуальним і вирішення даного питання дозволить використовувати дані матеріали при створенні електронних та оптоелектронних приладів з високими технічними характеристиками.

Поруватий селенід цинку отримано шляхом анодного електрохімічного травлення пластин монокристалічного селеніду цинку. Для експериментів були використані зразки низькоомних монокристалів ZnSe *n*-типу провідності орієнтованих у площини (110) з полірованою поверхнею.

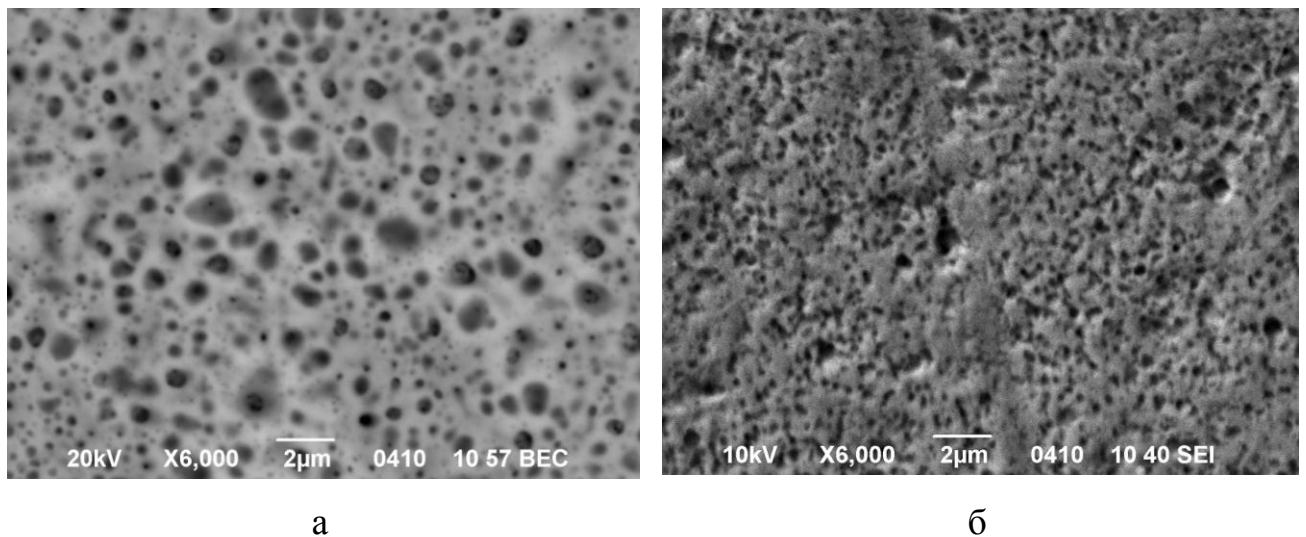
Джерелом напруги слугував прецизійний блок живлення на основі модуля KIS-3R33S. Струмова кінетика процесу травлення реєструвалася АЦП і відображалась на екрані комп'ютера в режимі реального часу.

Як електроліт використано суміші плавикової, соляної та азотної кислот, а саме:  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HCl}=2:3:3$  і  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HCl}=2:3:2$  у часовому проміжку від 10 до 30 хвилин, при зазначених складах і концентраціях компонентів електролітів щільності струмів варіювали в діапазоні від 30 до  $270 \text{ mA/cm}^2$ . Експеримент проводився при кімнатній температурі в кілька етапів:

1. полірування поверхні, знежирення;
2. безпосередньо сам процес електрохімічного травлення;
3. очищення поверхні від продуктів травлення.

Мікроструктуру зразків досліджено за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-649.

На рис. 3.1 представлені СЕМ-мікрофотографії поруватих шарів обробленого монокристалу ZnSe.



**Рисунок 3.1** СЕМ-зображення поверхні поруватого *n*-ZnSe, отриманого в розчині  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HCl}$ : а)  $j=80 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t=20 \text{ хв}$ ; б)  $j=150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t=30 \text{ хв}$ .

Електронно-мікроскопічні дослідження демонструють мозаїчну структуру поверхні зразка у вигляді численних пор. Пори мають чіткі обриси. Спостерігаються дві характерні області. Одна – область зародження пор, інша – вже сформованих.

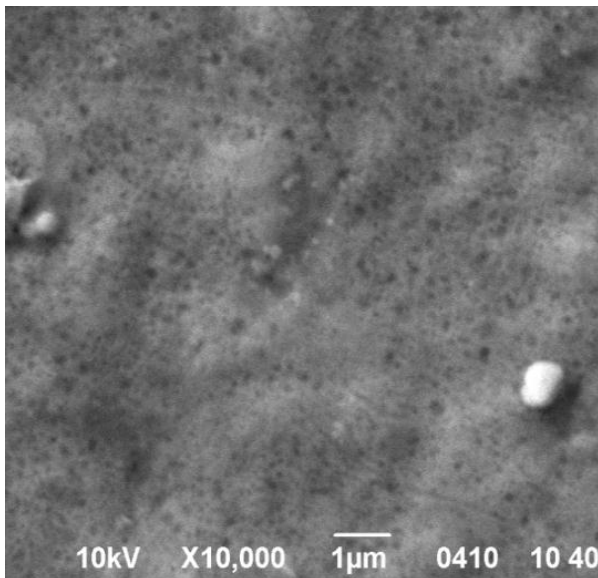
Товщина поруватого шару на поверхні зразків набувала різних значень,

що залежало від подаваного струму, складу і концентрації кислот у розчині електроліту, від часу анодування і т. д.

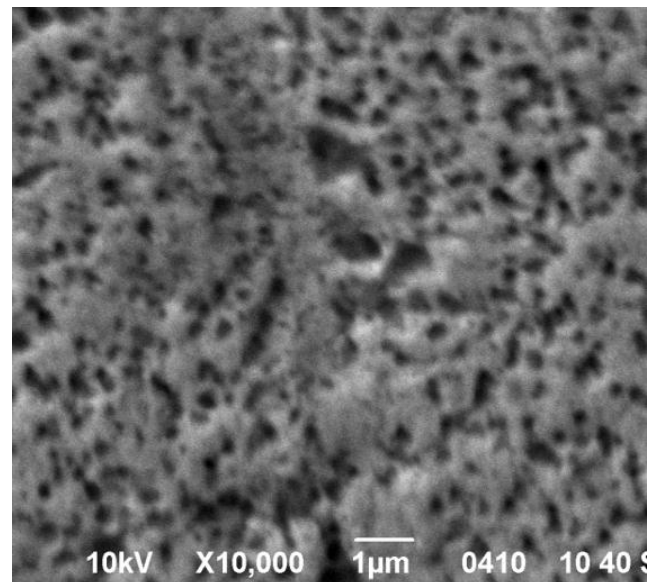
Найбільш якісна порувата структура була отримана при використанні електроліту  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HCl}=2:3:3$  при щільності струму  $150 \text{ mA/cm}^2$  (рис. 3.1, б). За даними електронної мікроскопії встановлено параметри поруватого шару та занесено їх до таблиці 3.1.

**Таблиця 3.1** Параметри поруватого ZnSe, отриманого при використанні електроліту  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HCl}=2:3:3$

| Параметр                                      | Значення             |
|---|----------------------|
| Висота пори $h$ , м                           | $150 \times 10^{-6}$ |
| Діаметр пори $d$ , м                          | $1 \times 10^{-6}$   |
| Відстань між порами, м                        | $0,5 \times 10^{-6}$ |
| Розмір пластини поруватого ZnSe, $\text{m}^2$ | $10^{-4}$            |



а



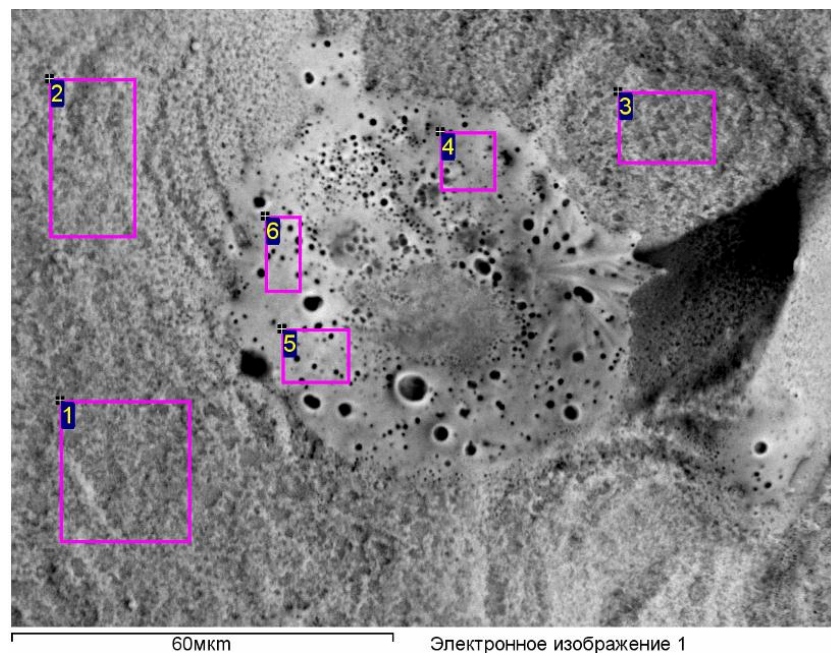
б

**Рисунок 3.2** СЕМ-зображення поверхні поруватого  $n\text{-ZnSe}$ , отриманого в розчині  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HCl}$ : а)  $j=30 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t=15 \text{ хв}$ ; б)  $j=150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t=30 \text{ хв}$ .

Цікавим є розгляд процесу утворення мозаїчної структури в залежності

від часу травлення та щільності струму. При малих часах травлення (15 хвилин) та щільності струму  $30 \text{ mA/cm}^2$  мозаїчна структура на протравленій поверхні спостерігається слабо (рис. 3.2, а), на відміну від зразків, що піддавали електрохімічному травленню протягом 30 хвилин за щільності струму  $150 \text{ mA/cm}^2$  (рис. 3.2, б).

При травленні протягом 30 хвилин на протравленій поверхні спостерігається більш чітке зародження мозаїчної структури. Отже, мозаїчна структура починає проявлятися при часах травлення  $\geq 30$  хвилин і щільностях струму  $> 30 \text{ mA/cm}^2$ .



**Рисунок 3.3** Поверхня поруватого ZnSe, для якого було проведено хімічний аналіз.

Якщо процес електрохімічного травлення відбувався при низькій щільності струму, то кількість дірок в напівпровіднику виявляється недостатньою для організації суцільного фронту. Як наслідок відбувається розчинення напівпровідника лише на поверхні. Відповідно до теорії, пори починають рости в місцях виникнення дефектів на поверхні і під дією дрейфу дірок проникають всередину зразка. В області просторового заряду (ОПЗ)

напівпровідника *n*-типу утворюється шар зі сконцентрованим позитивним зарядом, товщина якого визначається виключно кількістю вільних дірок у напівпровіднику.

При використанні двох із зазначених кислот пороутворення відбувалося, проте розміри пор були досить великими. У разі змішування трьох кислот HF, HNO<sub>3</sub>, HCl спостерігалось утворення дрібніших отворів.

Вивчення поперечних перерізів зразків поруватого ZnSe не виявило слідів присутності рідкої фази в порах. Хімічні елементи, присутні в розчині електроліту, не були виявлені ні на поверхні зразків, ні всередині утворених пор.

**Таблиця 3.2** Елементний склад поверхневих шарів поруватого ZnSe

| Спектр      | O    | Zn    | Se    | Підсумок |
|-------------|------|-------|-------|----------|
| 1           | 0.96 | 43.04 | 56.00 | 100.00   |
| 2           | 0.95 | 44.89 | 54.16 | 100.00   |
| 3           | 2.92 | 44.26 | 52.82 | 100.00   |
| 4           | 0.58 | 22.78 | 76.64 | 100.00   |
| 5           | 0.78 | 16.36 | 82.86 | 100.00   |
| 6           | 0.82 | 12.91 | 86.28 | 100.00   |
| Максимальне | 2.92 | 44.89 | 86.28 |          |
| Мінімальне  | 0.58 | 12.91 | 52.82 |          |

При дослідженні хімічного складу поруватої поверхні отриманих зразків, встановлено, що в процесі електрохімічного травлення пластин ZnSe відбулося порушення стехіометричного складу напівпровідникового з'єднання. З таблиці 3.2 видно, що максимальна кількість оксидів на поверхні становить не більше 3 %.



### 3.2 Оксидні нанотрубки

У технології створення елементної бази наноелектроніки намітився суттєвий прогрес, пов'язаний із використанням нанотрубок як досить досконалих квантових дротів. Вже створені діючі макети нанодіодів, нанотранзисторів і навіть логічні комп'ютерні схеми [69, 131].

Успіх у створенні елементної бази наноелектроніки з нанотрубками залежить від володіння технологією виготовлення нанотрубок, їх осадження на поверхню підкладки та переміщення поверхнею до заданої пари електродів, вміння створити електричний контакт між електродами і нанотрубкою.

Для цілей електроніки важливо те, що нанотрубки можуть бути виготовлені не тільки з вуглецевих, але і з інших матеріалів.

В останні роки багато наукових груп активно зосереджені на отриманні наноструктурованих оксидних напівпровідників, таких як ZnO [132], SnO<sub>2</sub> [109], Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [137] та In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [167, 160] та вивченні їх властивостей.

Особливо цікавим широкозонним напівпровідником через його унікальні властивості є оксид цинку. Нанотрубки ZnO володіють високою механічною стабільністю та адсорбційною здатністю, радіаційною стійкістю, прозорістю у видимому діапазоні електромагнітного випромінювання та прямою широкою забороненою зоною, до того ж вони характеризуються великою поверхневою площею.

Однак в даний час в оптоелектронній техніці широкого застосування набувають й інші представники даної групи матеріалів, серед яких чільне місце займає оксид індію. Одномірні структури In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можуть бути використані для розробки дисплеїв, сонячних батарей, бездротових мобільних датчиків токсичного чадного газу тощо.

Для синтезу одновимірних оксидних структур використовуються різноманітні методи: хімічне осадження з газової фази (CVD), високочастотне вакуумне розпилення, осадження з водних розчинів та ін. Однак існуючі методи

недостатньо селективні – їх продукти надзвичайно неоднорідні і містять поряд з нанотрубками багато інших оксидних нанорозмірних морфологій (стрічки, нитки, цвяхи тощо).

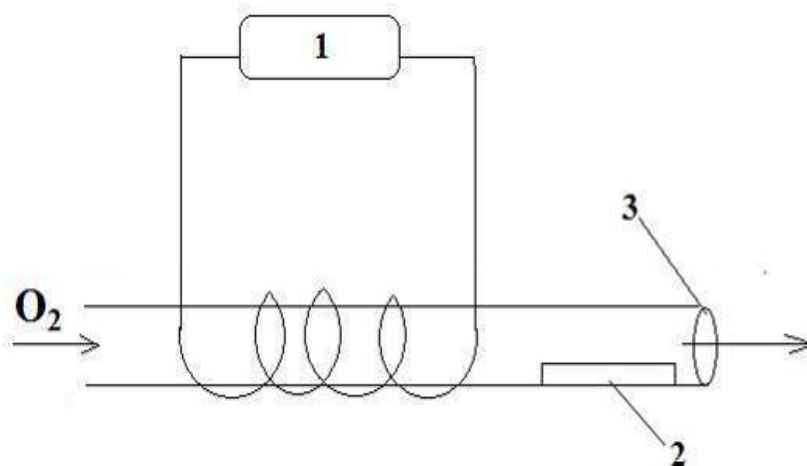
Незважаючи на досить розвинені технології нанесення оксидних покриттів, дослідження в цій області продовжуються. Їх актуальність пов'язана з необхідністю створення більш дешевих і стійких покриттів, що володіють поліпшеними експлуатаційними характеристиками.

### 3.2.1 Технологія отримання оксидних нанотрубок

Для виготовлення оксидних нанотрубок використано метод радикало-променевої епітаксії, який полягає у відпалі поруватих напівпровідникових підкладок у потоці атомарного кисню.

Експеримент проводився в два етапи:

1. отримання поруватої поверхні напівпровідників методом електрохімічного травлення;
2. відпал поруватих зразків у потоці атомарного кисню.



**Рисунок 3.4** Схематичне зображення установки для проведення відпалу: 1 – генератор УВЧ, 2 - поруватий зразок, 3 - турбомолекулярний насос.

Поруваті зразки відпалювали протягом 50 хвилин у потоці атомарного кисню за температури 400 °С. Процеси відпалу проводилися наступним чином. Поруватий зразок було завантажено в проточну систему. З одного боку в дану систему подавали атомарний кисень, інша була підключена до турбомолекулярного насосу. Схематичне зображення установки наведено на рис. 3.4.

Як підкладки для вирощування оксидних нанотрубок використовувалися зразки поруватого ZnSe та поруватого InP.

Температура процесу поступово збільшувалася з кроком в 50 °С. Умови проведення даного етапу наведено у таблиці 3.3.

**Таблиця 3.3** Умови отримання оксидних нанотрубок на поруватій поверхні напівпровідників

| Параметр  | Значення            |
|---|---------------------|
| Початкова температура відпалу, °С                           | 400                 |
| Кінцева температура відпалу, °С                             | 500                 |
| Час відпалу, хв.  | 50                  |
| Тиск кисню в камері росту, Па                               | $10^{-3}$           |
| Потік радикалів кисню $J_O$ , $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ | $1,5 \cdot 10^{17}$ |

Отримані структури охарактеризовано за допомогою скануючої електронної мікроскопії та рентгенівської дифракції. Морфологію досліджено за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6490 з дозволом  $\times 60000$ . Хімічний склад визначено за допомогою мікрозонду марки JAMP-10S фірми JEOL та рентгеноспектрального мікроаналізу. Фазовий аналіз отриманих гетероструктур визначався за допомогою рентгенівської установки ДРОН-3М (CuK $\alpha$  випромінювання,  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ) з графітовим монохроматором у діапазоні  $2\theta=15-65^\circ$ .

### 3.2.2 Одномірні структури ZnO на поруватій поверхні ZnSe

Оксид цинку – це II-VI напівпровідник з провідністю *n*-типу, що володіє хімічною стабільністю і має широку пряму заборонену зону ( $E_g=3,2-3,37$  eV), яку можна змінювати шляхом заміщення двовалентного цинку на інші двовалентні катіони (кадмій, магній). Напівпровідникове з'єднання ZnO добре пропускає видиме світло, володіє низьким електричним опором і достатньою хімічною інертністю.

Підвищений інтерес викликають структури, в яких за одним або двома вимірами проявляються ефекти квантової локалізації – нанотрубки, нанострижні, нановіскери тощо.

Одномірні структури оксиду цинку володіють унікальними властивостями [119]. Дані структури широко застосовуються в оптоелектронній техніці (дисплеях, сонячних батареях), а також можуть бути використані при розробці бездротових мобільних датчиків токсичного чадного газу. Сенсорний сигнал визначається хімічними процесами на поверхні оксиду цинку й особливостями транспорту носіїв заряду – ці властивості залежать від площі поверхні, тому особливу увагу при створенні газочутливих матеріалів приділяється створенню наноструктур.

У роботі [126] пропонується оригінальний метод отримання нанотрубок оксиду цинку на поруватій поверхні ZnSe.

Поруватий ZnSe отримано в результаті електрохімічного травлення низькоомних монокристалів ZnSe *n*-типу провідності. Дана методика отримання поруватої поверхні ZnSe наведено у роботі [127]. Як електроліт використано суміш плавикової, соляної та азотної кислот, а саме: HF:HNO<sub>3</sub>:HCl=2:4:3 і HF:HNO<sub>3</sub>:HCl=1:2:3 в часовому проміжку від 10 до 30 хвилин, при зазначених складах і концентраціях компонентів електролітів щільності струмів варіювала в діапазоні від 30 до 270 mA/cm<sup>2</sup>. Експеримент проводився при кімнатній температурі.

Електронно-мікроскопічні дослідження демонструють, що даний матеріал являє собою систему вертикально орієнтованих нанониток, сформованих в об'ємі пластини. Стовпці мають чіткі обриси. Товщина поруватого шару та розмір стовпців на поверхні зразків набували різних значень, що залежало від подаваного струму, складу і концентрації кислот в розчині електроліту, від часу анодування і т. д.

Результати дослідження морфології поруватого ZnSe проаналізовано та внесено до таблиці 3.4.

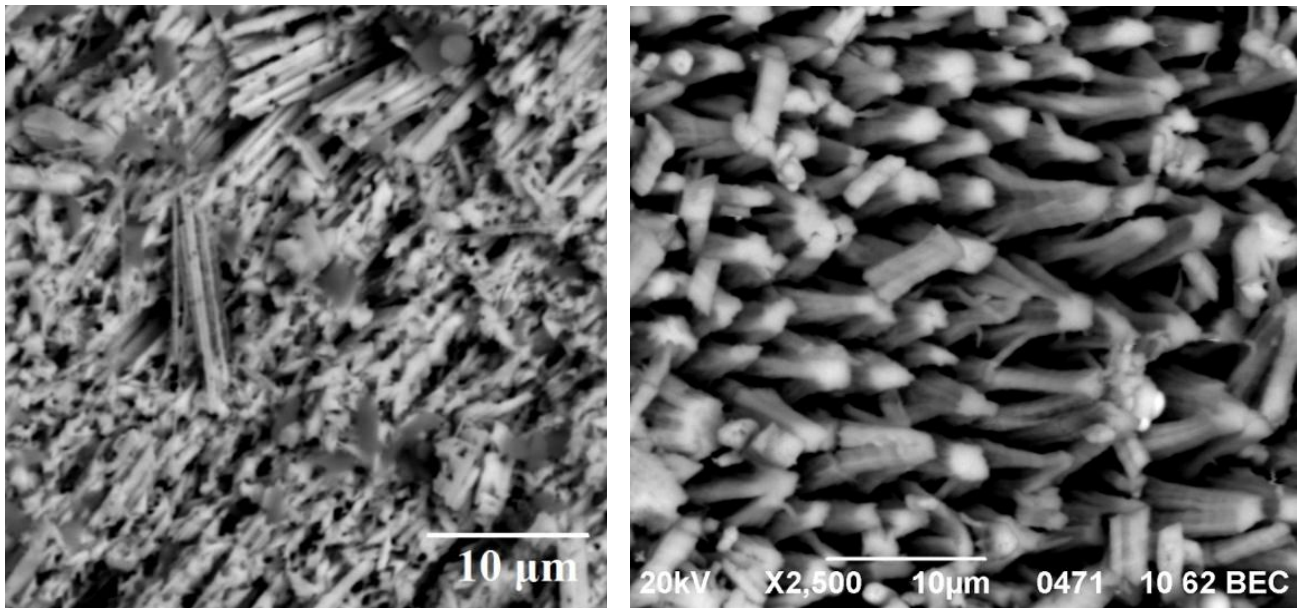
**Таблиця 3.4** Параметри поруватого ZnSe

| Параметр                               | Значення             |                      |
|--|----------------------|----------------------|
|  | Зразок 1             | Зразок 2             |
| Висота стовпців $h$ , м                | $10 \times 10^{-6}$  | $15 \times 10^{-6}$  |
| Діаметр стовпців $d$ , м               | $1 \times 10^{-6}$   | $5 \times 10^{-6}$   |
| Відстань між стовпцями, м              | $0,5 \times 10^{-6}$ | $1,5 \times 10^{-6}$ |
| Розмір пластини поруватого ZnSe, $m^2$ | $10^{-4}$            | $10^{-4}$            |

На другому етапі поруваті зразки відпалювалися в потоці атомарного кисню.

Після відпалу порувата поверхня зазнає значних змін. У результаті поверхня підкладок змінює свій колір з жовто-зеленого на білий, що свідчить про утворення нової хімічної сполуки внаслідок заміщення атомів селену атомами кисню.

Поверхню отриманих зразків досліджено за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6490. З SEM-мікрофотографій (рис. 3.5) видно, що поверхня складається з колоноподібних нанокристалів. При цьому нанотрубки утворені на поверхні зразка 1, розташовані вертикально, а на зразку 2 – перпендикулярно до поверхні підкладки.

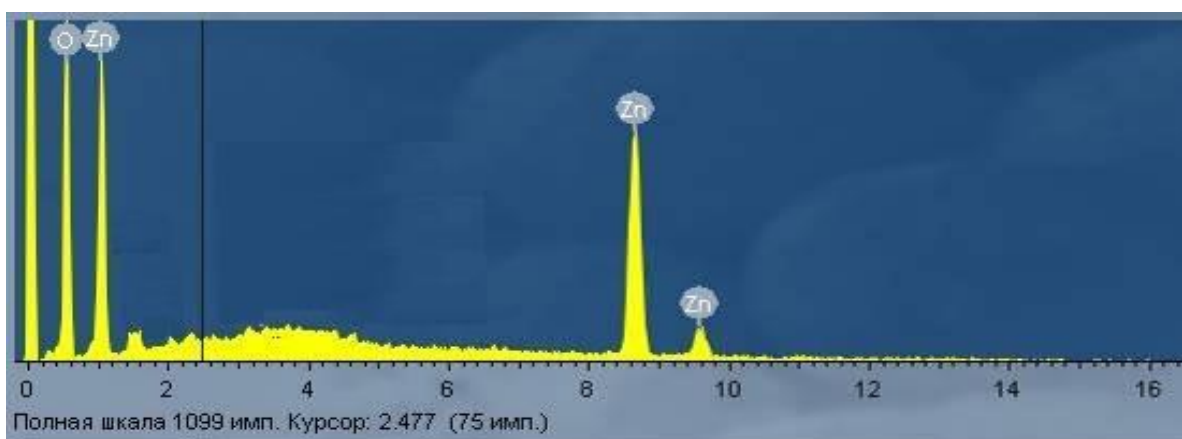


а

б

**Рисунок 3.5** СЕМ-зображення оксидних нанотрубок ZnO отриманих на поруватій поверхні ZnSe: а) зразок 1; б) зразок 2.

За допомогою рентгеноспектрального мікроаналізу були визначено хімічний склад поверхні утвореної гетероструктури (рис. 3.6). встановлено, що на поверхні наностовпців ZnSe утворилося покриття, до складу якого входить кисень і цинк.



**Рисунок 3.6** Результати дослідження поверхні гетероструктур ZnO/porous-ZnSe/ZnSe методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

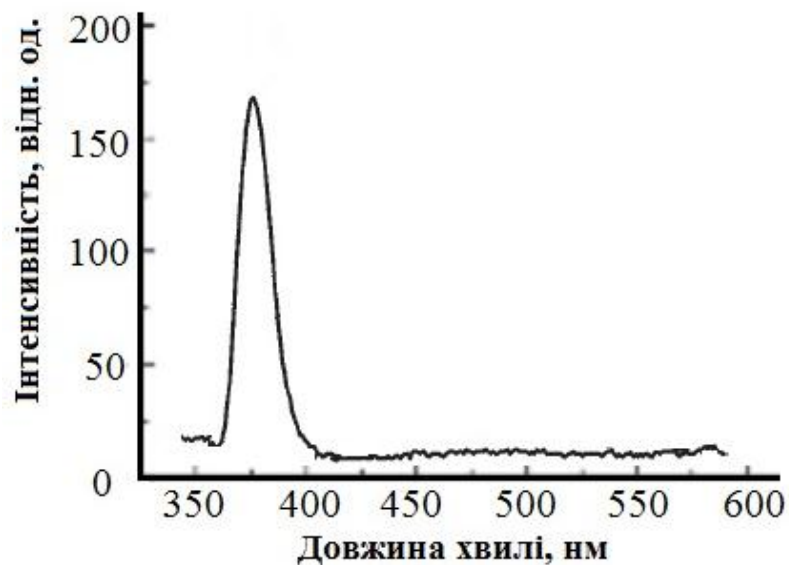
Дослідження дозволяють стверджувати, що наностовпці, утворені при електрохімічному травленні на поверхні ZnSe, конвертуються в нанотрубки ZnO (атоми Se зберігаються в незначній кількості).

Довжина нанотрубок оксиду цинку досягає десяти мікрон, при цьому зовнішній діаметр трубок варіює в межах від 0,5 до 2 мкм.

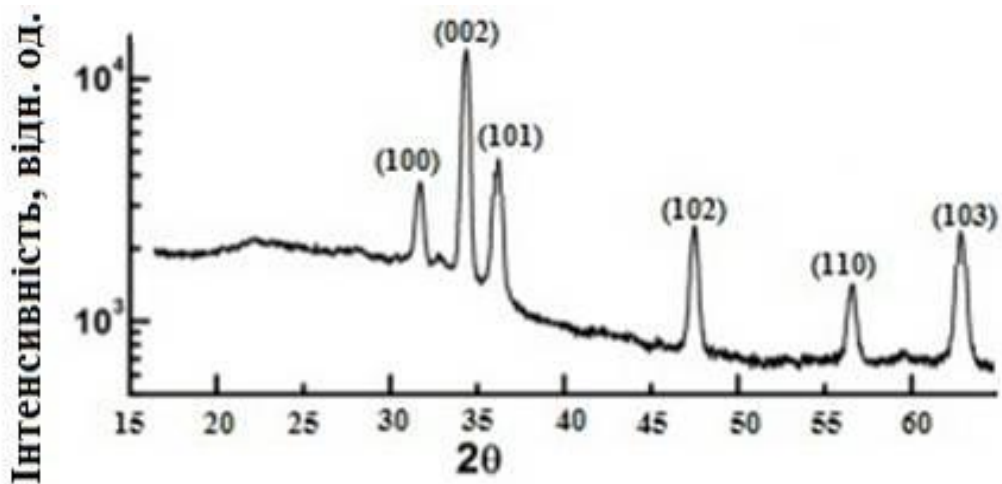
Дослідження фотолюмінесценції відбувалося за температури 77 К, для чого використовувався азотний лазер ЛЛГІ-503 з довжиною хвилі 337.1 нм та довжиною імпульсу 10 нс. За допомогою монохроматору МДР-12 було проаналізовано отримані спектри.

На рис. 3.7 наведено спектри ФЛ отриманих нанотрубок. Спектри випромінювання містять вузьку смугу в ультрафіолетовій (УФ) області спектру, обумовлену рекомбінацією вільних екситонів.

З аналізу спектрів видно, що після відпалу спостерігається одна УФ смуга з довжиною хвилі 385 нм.



**Рисунок 3.7** Спектри фотолюмінесценції нанотрубок ZnO.



**Рисунок 3.8** Дифрактограми нанотрубок ZnO, отриманих відпалом на поруватому ZnSe у потоці атомарного кисню.

Рентгенографічні дослідження кристалічної структури шарів (рис. 3.8) показали, що вони мають полікристалічну природу з гексагональною решіткою типу вюрцит. Кутове положення піків добре узгоджується з табличними JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) ZnO-даними для номінально чистого оксиду цинку.

**Таблиця 3.5** Дані рентгеноструктурного аналізу для плівок оксиду цинку

| Кристаліграфічна орієнтація, [hkl] | ZnO (JCPDS), $2\theta^\circ$ ( $\theta^\circ$ – кут Брегга) | Покриття ZnO, $2\theta^\circ$ |
|------------------------------------|---|-------------------------------|
| [002]                              | 34.42   | 34.44                         |
| [101]                              | 36.25   | 36.38                         |
| [110]                              | 56.60   | 56.70                         |
| [201]                              | 69.09   | 69.07                         |
| [004]                              | 72.42   | 72.42                         |



### 3.2.3 Нанотрубки на поруватій поверхні InP

$\text{In}_2\text{O}_3$  є напівпровідником з шириною забороненої зони 2,9 eV, добре пропускає видиме світло, володіє низьким електричним опором і достатньою хімічною інертністю. У даний час оксид індію широко застосовується в оптоелектронній техніці: дисплеях і сонячних батареях. Одномірні структури  $\text{In}_2\text{O}_3$  можуть бути використані для розробки бездротових мобільних датчиків токсичного чадного газу.

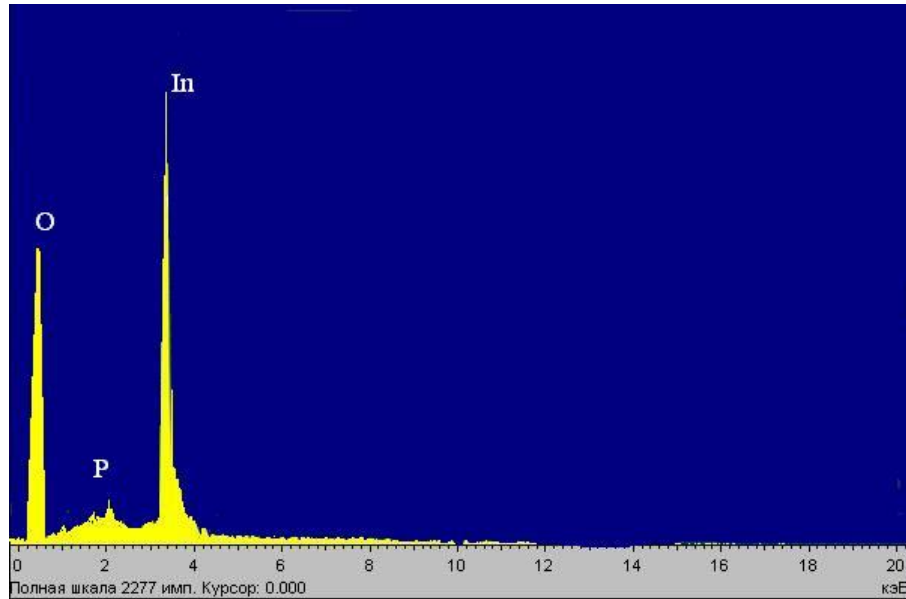
Для отримання поруватих шарів InP були обрані зразки монокристалічного *n*-InP (100), вирощені за методом Чохральського, концентрація домішок становить  $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Як електроліт було обрано розчин плавикової кислоти, води та етанолу в співвідношенні 1:1:2.

Щільність струму обиралася в діапазоні від 5 до 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , час травлення становив 5-25 хвилин. Експеримент здійснювався при кімнатній температурі в темряві.

РЕМ дослідження вказують, що після електрохімічного травлення монокристалічного фосфіду індію поверхня зразків набула вигляду циліндричних пор. Середній розмір пор становив 50 нм, глибина поруватого шару  $\sim 350$  нм.

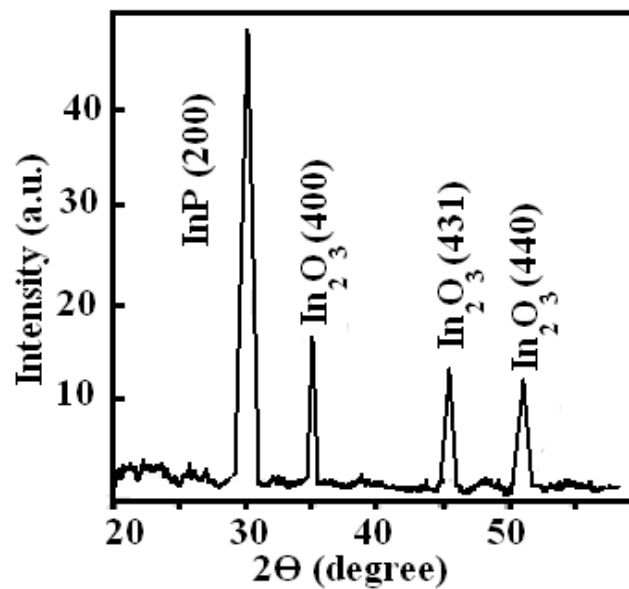
Хімічний склад поверхні після відпалу поруватого InP у потоці атомарного кисню було вивчено за допомогою методу енергодисперсійного аналізу рентгенівських променів (EDAX). За результатами цих даних (рис. 3.9) можна зробити висновок, що на поверхні поруватого *p*-InP утворилося покриття, до складу якого входить кисень та індій.

Рентгеноструктурний аналіз поверхні й окремих кристалів усередині пор дозволяє стверджувати, що пори, утворені при електрохімічному травленні на поверхні InP, заповнені оксидом індію (атоми P зберігаються у незначній кількості).



**Рисунок 3.9** Хімічний склад вбудованих нанотрубок оксиду індію, отриманий методом EDAX.

На рис. 3.10 наведено типові результати рентгенівської дифрактометрії отриманих структур.



**Рисунок 3.10** Результати рентгенівської дифрактометрії вбудованих нанотрубок оксиду індію.

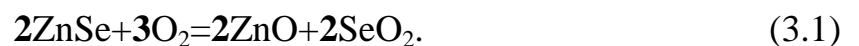
Аналіз спектрів рентгеноструктурного аналізу свідчить, що крім дифракційних піків від площини (200) вихідного InP спостерігаються піки  $2\theta=36,80, 46,60, 51^{\circ}$ , які відповідають відображенню від площин (400), (431), (440) плівки  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Дифрактометричний аналіз покриттів  $\text{In}_2\text{O}_3$ , отриманих при різних температурах, показав, що у всіх досліджених зразках ідентифікується тільки фаза  $\text{In}_2\text{O}_3$  кубічної модифікації.

При кімнатній температурі спостерігається інтенсивна синя фотолюмінісценція з піками при 416 і 439 нм. Синє випромінювання 416 і 439 нм [14] пов'язане з випромінювальною рекомбінацією між електроном на кисневій вакансії і дірки на центрі вакансій індію-кисню в наноконусах  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

### **3.2.4 Механізм утворення оксидних нанотрубок на поруватій поверхні**

Головна відмінність вказаного методу від традиційної епітаксії в тому, що один компонент надходить з газової фази (атомарний кисень), а другий гетерується з об'єму оброблюваного кристалу. На початкових стадіях відпалу в гетерофазній системі конкурують два механізми дефектоутворення: квазіепітаксійний та заміщення атомів.

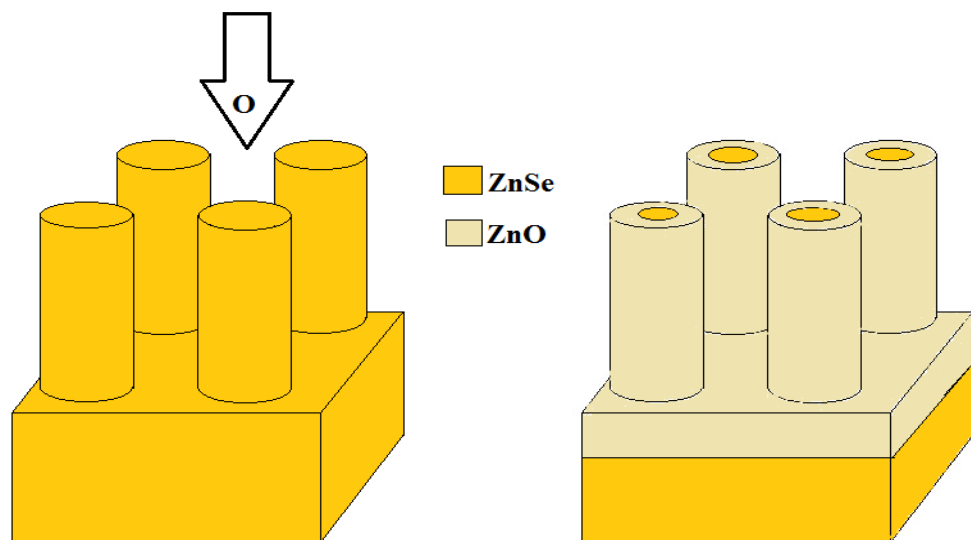
При осадженні на поверхню ZnSe атомів O однією з важливих проблем є заміщення атомів Se атомами O, що призводить до формування тонкого огортаючого шару ZnO на поверхні ZnSe. Синтез оксидного покриття відбувається відповідно до хімічної реакції:



При подальшому покроковому підвищенні температури покриття ZnO росте за рахунок дифузії кисню в об'єм. Процес буде відбуватися до тих пір, поки атоми кисню повністю не «витіснять» атоми селену. Межа розділу шарів

буде розмитою. Глибина дифузійного шару сильно залежить від умов проведення відпалу.

При високих температурах відпалу спостерігається інтенсивна десорбція селену з ZnSe. При проведенні відпалу киснем не тільки розривається зв'язок цинку з селеном, а й відбувається вихід селену за межі матеріалу, де утворюється з'єднання селену і кисню з формулою  $\text{SeO}_2$ . Оксид, який присутній у повітрі в достатній кількості, є ізовалентним по відношенню до ZnSe.



**Рисунок 3.11** Схематичне зображення утворення нанотрубок оксиду цинку.

Таким чином, відпал призводить до реорганізації поруватої структури – на поверхні відбувається утворення оксиду цинку. Модель формування нанотрубок ZnO представлено на рис. 3.11.

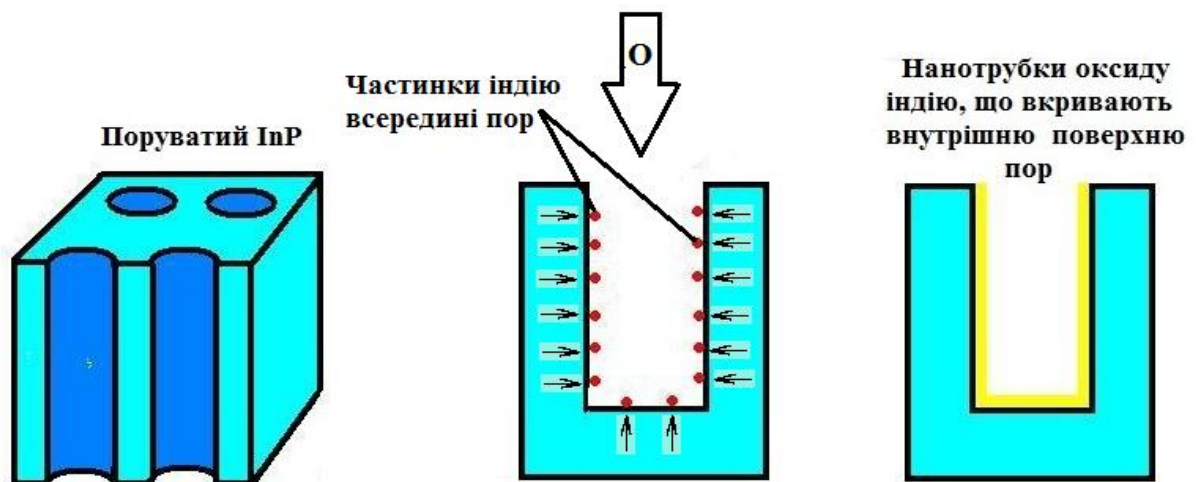
У процесі відпалу поруватого InP відбуваються процеси термічного окислення поверхні: кисень дифундує у глибину пор, а індій, що входить до складу поруватого напівпровідника, витягується (гетерується) на поверхню:



Якщо на порувату поверхню падає потік атомарного кисню, то на поверхні відбувається утворення оксиду індію:



Внутрішня поверхня стінок кожної пори покривається киснем по всій її довжині від основи (дна стовпчика) до поверхні зразка, утворюючи кисневмісні нанотрубки, що повторюють форму пор. Модель формування вбудованих нанотрубок  $\text{In}_2\text{O}_3$  представлено на рис. 3.12.



**Рисунок 3.12** Схематичне зображення утворення вбудованих нанотрубок оксиду індію на поверхні поруватого InP.

При цьому буде мати місце як зустрічна дифузія активних атомів кисню з газової фази постійної концентрації в об'єм InP й атомів фосфору з наступною їх конвертацією, так і витягування атомів In з об'єму підкладки, а також реакція сполучення їх з адсорбованими на поверхні InP атомами кисню. Причому останній механізм росту (квазіепітаксійний) буде переважати, тобто, процес трансформації поверхневого шару InP у  $\text{In}_2\text{O}_3$  при досягненні певного значення зупиниться. У цьому полягає принципова відмінність даної моделі від дифузійної.

### 3.3 Нітридизація поруватих підкладок GaAs

Головна задача сучасної оптоелектроніки пошук матеріалів для ультрафіолетової області спектру. Нітрид-галієві епітаксійні плівки грають важливу роль у створенні приладів короткохвильової електроніки. Напівпровідникова сполука GaN є перспективним матеріалом для світлодіодів та лазерів, які працюють у цьому діапазоні (GaN 3,4 eV (360 нм)) [114].

Однак для отримання випромінювання у більш далекій ультрафіолетовій області можна використовувати квантові цятки GaN. Як відомо, на структурах зниженої розмірності відбувається зміщення основної полоси фотолюмінесценції в ультрафіолетову область спектру [156]. Тому зацікавленість викликають питання пов'язані з отриманням квантових цяток GaN на поруватих напівпровідниках GaAs в результаті нітридизації, при якій відбувається конвертація шарів GaAs у нові шари GaN. Такі структури можуть знайти застосування при виготовленні сенсорів, ефективних джерел випромінювання, в області виробництва високопродуктивних сонячних батарей, фото- і світловипромінюючих діодів, фотодетекторів і навіть одноелектронних транзисторів.

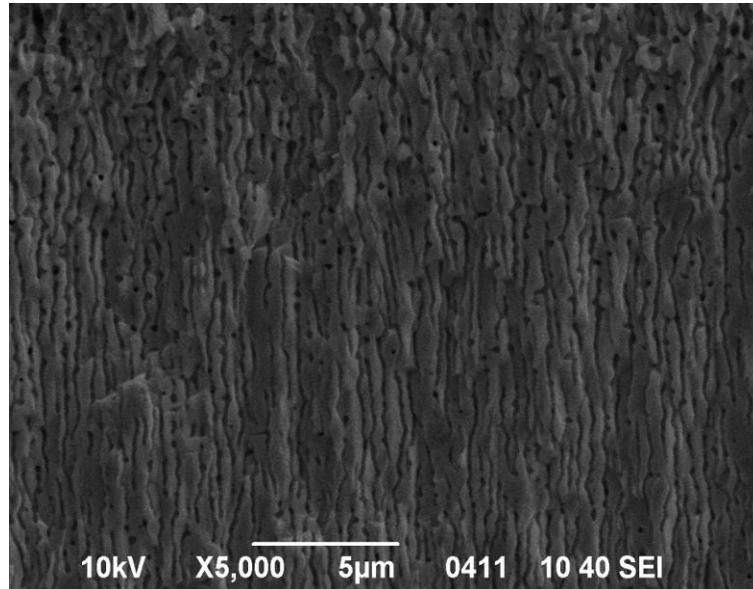
Поруватий GaAs одержували шляхом електрохімічної обробки пластин монокристалічного GaAs орієнтації (001) *n*-типу провідності.

Щільності струмів варіювала в діапазоні від 30 до 270 мА/см<sup>2</sup>. Як електроліт використовувалися розчини HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=2:1, HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:1, HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:2 протягом часового проміжку від 2 до 15 хвилин. Експеримент проводився при кімнатній температурі.

Отримані зразки досліджувалися за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6490.

На рис. 3.13 наведено мікрофотографію поперечного перерізу поруватого зразку GaAs, отриманого методом анодного електрохімічного травлення.

Наявна велика кількість довгих і вузьких пор, які розходяться в широкому діапазоні кутів. Межа поруватий шар GaAs – монокристал GaAs нечітка. За даними електронної мікроскопії встановлено параметри поруватого GaAs (таблиця 3.6).



**Рисунок 3.13** СЕМ-зображення поперечного перерізу поруватого зразка *n*-GaAs (001), отриманого методом анодного електрохімічного травлення, щільність струму 180 мА/см<sup>2</sup>, час травлення – 10 хвилин.

**Таблиця 3.6** Параметри поруватого GaAs отриманого методом електрохімічного травлення

| Параметр  | Значення             |
|---|----------------------|
| Висота пори <i>h</i> , м                        | $100 \times 10^{-6}$ |
| Діаметр пори <i>d</i> , м                       | $1 \times 10^{-6}$   |
| Відстань між порами, м                          | $0,5 \times 10^{-6}$ |
| Розмір пластини поруватого GaAs, м <sup>2</sup> | $10^{-4}$            |

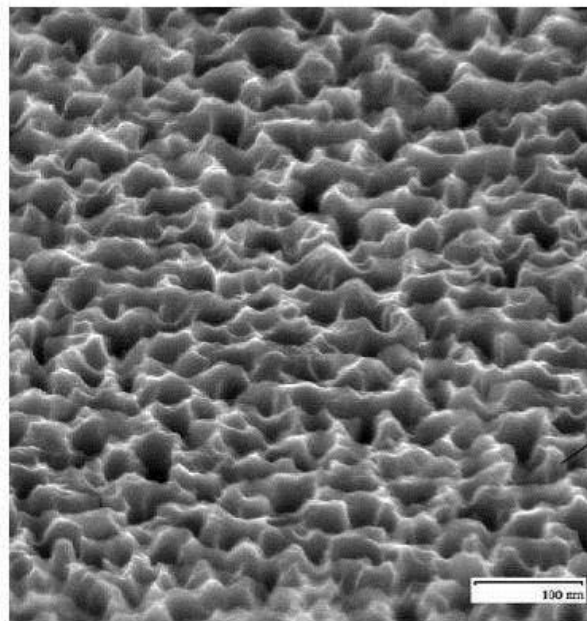
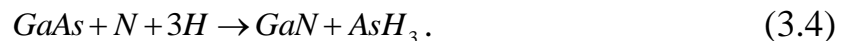
Отриманий зразок також було досліджено за допомогою методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (рис. 3.15, а).

Окрім основних речовин на поверхні присутні в незначній кількості й інші хімічні елементи (кисень, фтор). Імовірно за все джерелом домішок можуть бути проміжні сполуки, які виникають у ході реакції. Дослідження розподілу концентрації елементів за глибиною показали, що в об'ємі зразку вміст домішок знижується.

Нітридизація поруватого GaAs проводилась за наступними параметрами – час відпалу від 40 до 60 хв, температура відпалу 820-1020 К, робочий тиск у реакторі –  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  бар.

При осадженні на поверхню GaAs однією з важливих проблем є заміщення атомів As атомами N, яке призводить до формування тонкого шару GaN на поверхні GaAs. Після осадження GaN починається розпад шару GaN на квантові цятки.

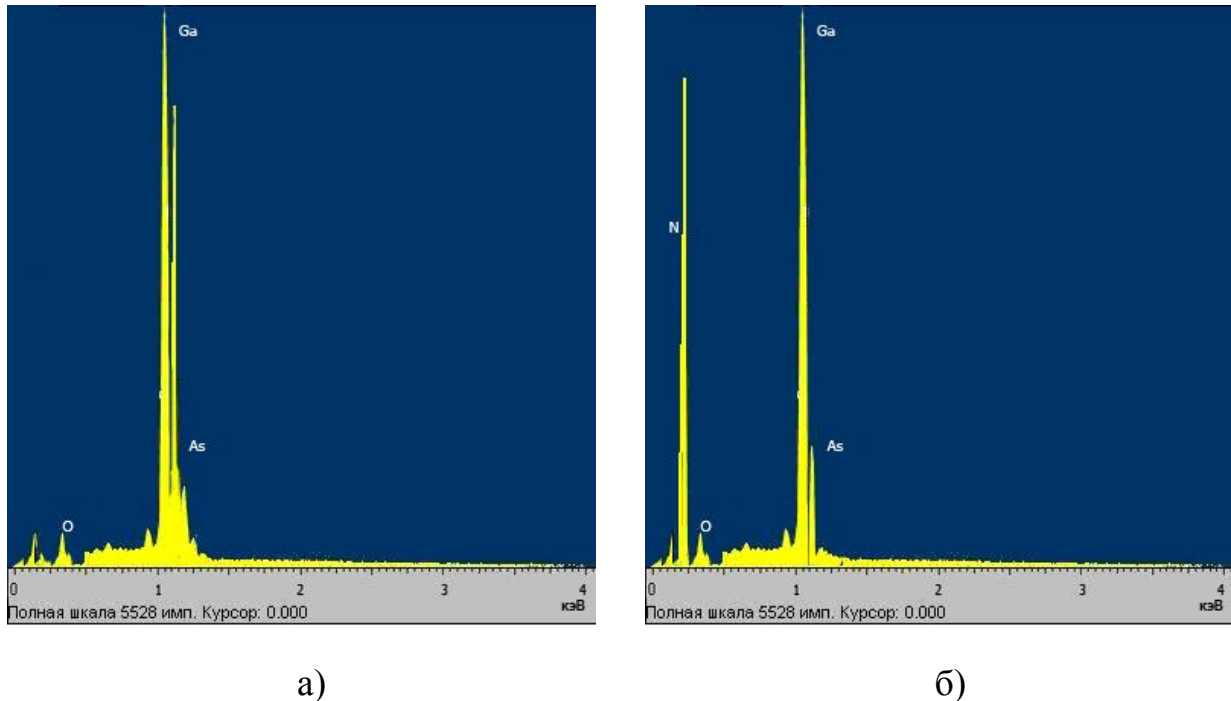
Процес нітридизації проводився в розряді  $N_2+H_2$  (2 %  $H_2$ ). Водень пов'язує миш'як в  $AsH_3$  і останній адсорбується з поверхні відповідно до реакції:



**Рисунок 3.14** СЕМ-зображення квантових цяток GaN на поверхні поруватих шарів GaAs (111), отриманих після відпалу в атомарному азоті.



Вивчення морфології відбувалося за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6490 (рис. 3.14).

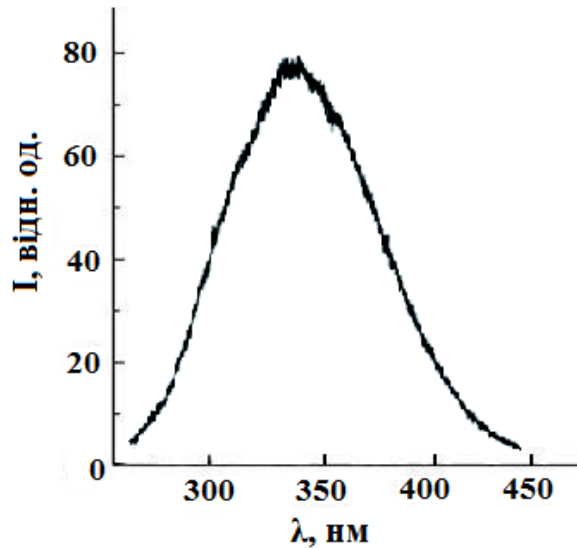


**Рисунок 3.15** Хімічний склад поруватого GaAs (а) та квантових цяток GaN (б), отриманий за допомогою EDAX методу.

Хімічний склад квантових цяток отримано за допомогою методу EDAX (рис. 3.15, б), відповідно до якого на поверхні отриманих зразків присутні атоми Ga і N, As, O (останні в незначній кількості).

Наслідком міграції іонів може бути переформування наночастинок GaN, що супроводжується зміною їх стехіометрії та розміру, що призводить до зсуву максимуму смуги в спектрах ФЛ.

Дослідження фотолюмінесценції відбувалося при температурі 77 К, для чого використовувався азотний лазер ІЛГІ-503 з довжиною хвилі 337.1 нм та довжиною імпульсу 10 нс. За допомогою монохроматора МДР-12 було проаналізовано отримані спектри.



**Рисунок 3.16** Спектр ФЛ квантових цяток GaN. Зсув спектру становить 23 нм, що відповідає значенню енергії  $\Delta E = 3,6$  еВ ( $\lambda = 345$  нм).

Як видно з рис. 3.16, спектр основної смуги ФЛ зміщується вбік і являє собою симетричну смугу з максимумом при 337 нм. Зміщення основної смуги ФЛ відбувається в короткохвильову область спектру, яке можна пояснити за допомогою квантово-розмірного ефекту (електронно-оптичні властивості квантово-розмірних структур залежать від розміру кристалу в напрямку, за яким обмежено рух носіїв заряду). Спектр отриманої структури, у порівнянні зі спектром ФЛ GaN, суттєво розширений, пік полоси ФЛ розміщується поблизу енергії 3,6 еВ (345 нм).

Енергія високоенергетичних квантових переходів зумовлена обмеженням розмірів квантових об'єктів та може бути представлена як функція діаметру наноб'єктів  $d$ :

$$\hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1,786e^2}{\epsilon_1 R}, \quad (3.5)$$

де другий доданок відповідає за енергію електрона і дірки, поміщених в потенційну яму, третій доданок враховує їх кулонівську взаємодію між собою.

Підставивши отримані дані в рівняння отримаємо при  $d = 20 - 30$  нм значення енергії  $\Delta E = 3,6$  еВ ( $\lambda = 345$  нм), а зміщення спектру становитиме 23 нм. Ці результати підтверджуються експериментально (рис. 3.14).

Отже, проведені дослідження показали, що розмір квантових цяток GaN складає приблизно 20-30 нм.

Фізико-математична модель зводиться до задачі дифузії хімічного елементу з газової фази в об'єм кристалу, який описується другим рівнянням Фіка, заснованому на законі балансу мас, тобто:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}, \quad (3.6)$$

де  $C(x,t)$  - концентрація атомів азоту,  $D$  – коефіцієнт дифузії.

Вихідними умовами є  $C(x,0) = 0$ , граничними умовами –  $C(0,t) = N_0$ ,  $C(x \gg 0,t) = 0$ , де  $N_0$  - постійна концентрація атомів азоту на поверхні кристалу,  $x$  - координата, вздовж якої розглядається процес дифузії.

Профіль розподілу концентрації азоту і миш'яку визначається системою рівнянь масопереносу, розв'язавши які можна знайти найбільш оптимальні умови для експерименту. Аналіз результату аналітико-чисельного розрахунку показав, що тільки при температурах вище 773 К відбувається повне заміщення атомів миш'яку атомами азоту в підкладках GaAs. Визначено постійну концентрації атомів азоту на поверхні кристалу  $N_0$ , яка дорівнює  $1,83 \times 10^{22}$  см<sup>2</sup>/с.

### ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

Розроблено технологію отримання оксидних нанотрубок ZnO та In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поруватій поверхні ZnSe та InP, відповідно, на базі процесу заміщення атомів внаслідок термічного відпалу в потоці атомарного кисню при температурі 400 °С. Процес заміщення при вирощуванні нанотрубок ZnO носить дифузійний

характер, а  $\text{In}_2\text{O}_3$  – як дифузійний, так і квазіепітаксійний. Встановлено, що після відпалу в атомарному кисні зразків поруватого  $n\text{-ZnSe}$ , в результаті заміщення атомів контактуючих речовин, на поверхні підкладки утворюються нанотрубки  $\text{ZnO}$ . При цьому довжина нанотрубок оксиду цинку досягає  $\sim 10$  мкм, зовнішній діаметр трубок варіює в межах від 0,5 до 2 мкм. Після відпалу поруватого  $\text{InP}$  всередині пор формуються вбудовані нанотрубки  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Аналіз спектрів рентгеноструктурного аналізу свідчить, що у покритті  $\text{InP}$  ідентифікується тільки фаза  $\text{In}_2\text{O}_3$  кубічної модифікації.

Показано, що внаслідок відпалу поруватих підкладок  $\text{GaAs}$  після нітридизації утворюється гетероструктура  $\text{GaN}/\text{porous-GaAs}/\text{GaAs}$  з квантовими цятками  $\text{GaN}$ . Встановлено, що під час процесу утворення квантових цяток  $\text{GaN}$  на поруватій поверхні  $\text{GaAs}$  слід враховувати крім дифузійного характеру росту також квазіепітаксійний (витягування атомів  $\text{Ga}$  з об'єму підкладки і подальше сполученням їх з атомами  $\text{N}$ ). Визначено, що розмір квантових цяток  $\text{GaN}$  складає приблизно 20-30 нм.

## РОЗДІЛ 4 ТОНКОПЛІВКОВІ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ

### 4.1 Гетероструктури CdS/porous-Si/Si

Сульфід кадмію (CdS) є класичним прямозонним напівпровідником  $A_2B_6$  (ширина зони 2,42 eV), й інтерес до нього проявляється вже довгий час [87]. В останні роки цей інтерес помітно зріс завдяки можливому застосуванню CdS в мікро- й оптоелектроніці, зокрема в світлодіодах, лазерах, фотоелектричних перетворювачах, сонячних елементах, елементах пам'яті і т. д. Для цих цілей дуже часто необхідно вирощувати епітаксійні плівки CdS на провідній або напівпровідниковій підкладці [32, 172, 136, 158].

Різноманітними є і методи отримання високоякісних епітаксійних шарів CdS: випаровування у вакуумі [75], розпилення [172], піролізу аерозоля [158] тощо.

У роботі [136] для отримання плівок CdS розглядається можливість використання методу хімічного поверхневого осадження (ХПО), який відрізняється від інших можливістю отримувати покриття великих площ за низьких температур, мінімальним використанням реагентів з мінімальною кількістю відходів.

Однак виникає питання про можливість отримання тонких плівок CdS на поверхні наноструктурованого кремнію, тобто, отримання гетеропереходів CdS/porous-Si/Si.

Поруватий Si може бути використаний як приймаюча підкладка для вирощування CdS шарів, завдяки його пружним властивостям внаслідок наявності дрібних пор і великої внутрішньої специфічної області. Дійсно, за допомогою поруватого Si як проміжного шару, контакт між матеріалами CdS і Si діє в обох напрямках: як в об'ємі, так і на межі поділу, і в результаті напруження через велику неузгодженість параметрів ґраток і різницю в коефіцієнтах теплового розширення між CdS і Si можуть бути зменшені.

Формування шарів CdS відбувалося методом осадження в хімічній ванні з водного розчину. Особливість методу ХПО полягає у використанні поверхні підкладки як джерела тепла, що дозволяє локалізувати на ній область протікання хімічної реакції й осадження плівки CdS.

Для хімічного поверхневого осадження плівок CdS використовували свіжоприготовлений 0,015 М водний розчин кадмію хлориду CdCl<sub>2</sub>, 1,5 М розчин тіосечовини CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, 14,28 М розчин амоній гідроксиду NH<sub>4</sub>OH. Через низьку розчинність Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тривалого нагрівання і змішування протягом декількох годин не потрібно. рН кінцевого електроліту доводили до 12.

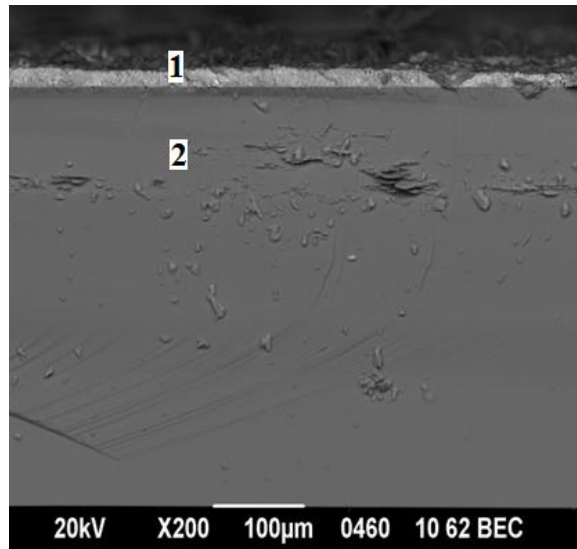
Для створення гетеропереходів тонкі плівкиCdS наносились на порувату поверхню кремнію (Si). Безпосередньо перед ХПО плівок CdS підкладку знежирювали. Потім підкладки, з нанесеним на них приготовленим розчином, нагрівалися до температури 80° С протягом 5 хвилин.

За допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6490 досліджено морфологію поверхні та хімічний склад плівок.

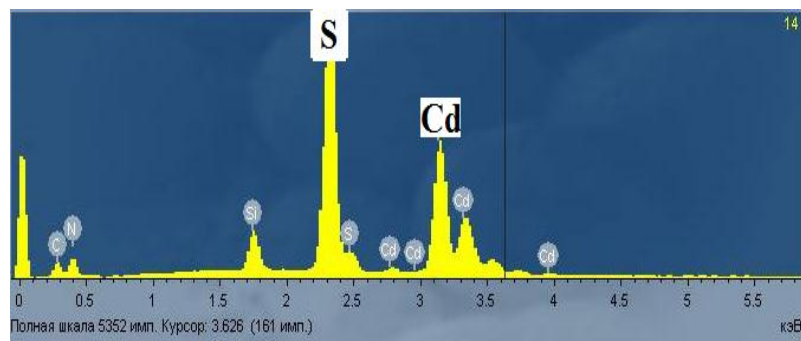
Напівпровідникові підкладки Si після процесу ХПО CdS по всій робочій поверхні були покриті суцільною плівкою з характерним для кадмій сульфїду жовто-зеленим кольором.

На рис. 4.1, б, в зображено дослідження отриманих плівок за допомогою методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

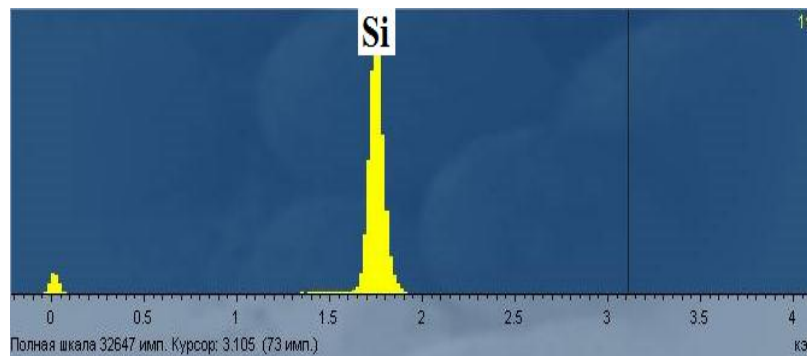
Мікрофотографія поперечного перерізу (рис. 4.2) показує, що CdS вирощували на поруватій поверхні Si *p*-типу, що має товщину близько 242 мкм. Дійсно, можна спостерігати поверхню розділу між шаром і підкладкою.



а)



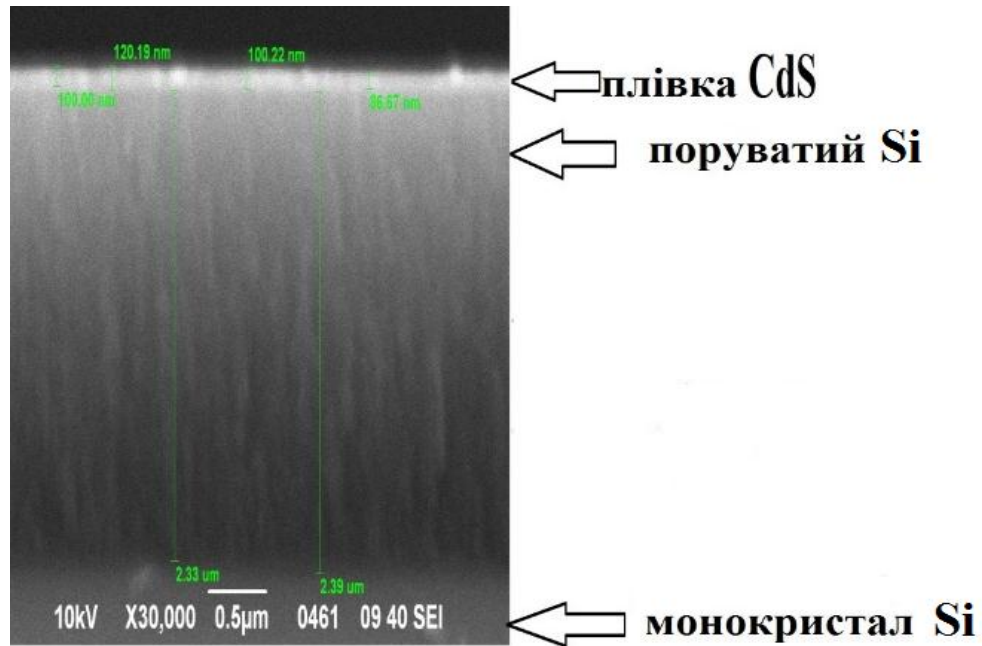
б)



в)

**Рисунок 4.1** а) СЕМ-мікрофотографія поперечного перерізу отриманих структур (1 – плівка CdS, 2 – підкладка Si); дослідження за допомогою методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії: б) плівки CdS та в) підкладки Si.

Із СЕМ-мікрофотографії поперечного перерізу шару CdS утвореного на поруватій підкладці Si (рис. 4.2), можна спостерігати поруватий Si – проміжний шар між плівкою CdS і підкладкою Si. Колоноподібна структура CdS в початковій стадії росту перетворювалася на суцільний шар в процесі росту і шар CdS проникнув у пори.



**Рисунок 4.2** СЕМ-зображення поперечного перерізу гетероструктури CdS/porous-Si/Si.

Справді, ріст шару CdS на підкладці поруватого Si починається в порах і, отже, створює об'ємний контакт і закінчується з ростом в просторовому режимі (3D).

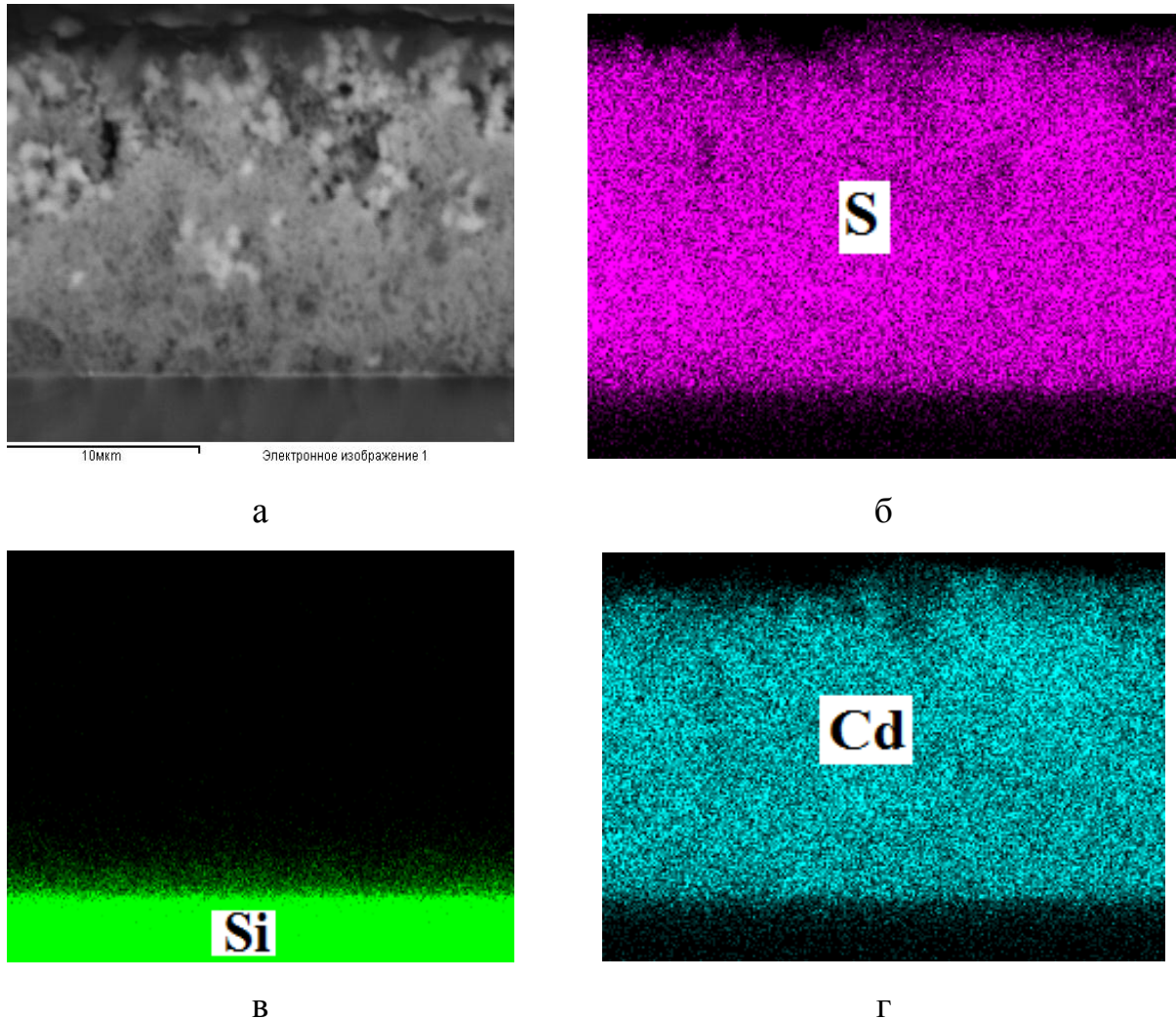
СЕМ-мікрофотографія поперечного перерізу показує, що товщина цього шару CdS є однорідною і варіює від 100 до 120 нм (рис. 4.2) і вказує на рівномірний розподіл S і Cd по всій товщині плівки.

Представлені на рис. 4.3 дані демонструють наявність атомів Cd, S в отриманих структурах.

Окрім основних з'єднань на поверхні присутні й інші хімічні елементи в незначній кількості. Джерелом вуглецю можуть бути проміжні сполуки, які



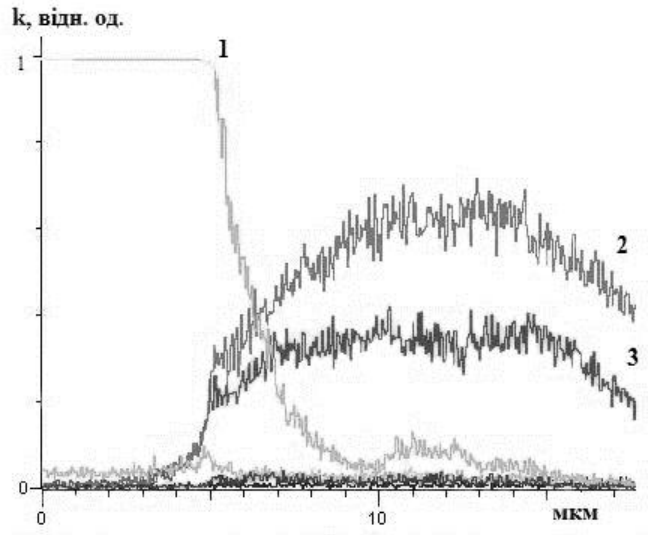
виникають при дисоціації тиосечовини  $N_2H_4CS$  у ході реакції. Найбільш імовірним джерелом кисню може бути з'єднання  $CdO$ , що виникає за рахунок окислення кадмію киснем, які містяться в реакційному об'ємі.



**Рисунок 4.3** SEM-мікрофотографія поперечного перерізу плівки  $CdS$  (а) отриманої на поруватій поверхні  $Si$  та розподіл елементів у плівці (б, в, г) (рівномірний).

Дослідження розподілу концентрації домішок за глибиною (рис. 4.4) показало, що в об'ємі плівок  $CdS$  вміст вуглецю і кисню знижується вдвічі, концентрації інших домішок суттєво не змінюються. Вочевидь, що іншим джерелом вуглецю і кисню є поверхнева адсорбція, що протікає після

виготовлення зразків при їх сушінні за підвищеної температури ( $80^{\circ}\text{C}$ ), а також при тривалому зберіганні на повітрі.



**Рисунок 4.4** Розподіл елементів у структурі CdS/porous-Si за глибиною: 1 – кремній, 2 – сульфур, 3 – кадмій.

**Дифрактометричні дослідження.** Фазовий аналіз отриманих гетероструктур CdS/porous-Si/p-Si визначався за допомогою рентгенівської установки ДРОН-3 (CuK $\alpha$ -випромінювання). Результати досліджень дали можливість провести ідентифікацію кристалічних фаз.

Рентгенівські дифрактограми зразка демонструють явно виражені піки при  $2\theta \approx 26.5^{\circ}$  та  $2\theta \approx 43.3^{\circ}$ , які відповідають гексагональній модифікації CdS. Також спостерігаються інтенсивні піки від кремнієвої підкладки.

#### 4.2 Гетероструктура ZnO:Al/porous-CdTe/CdTe

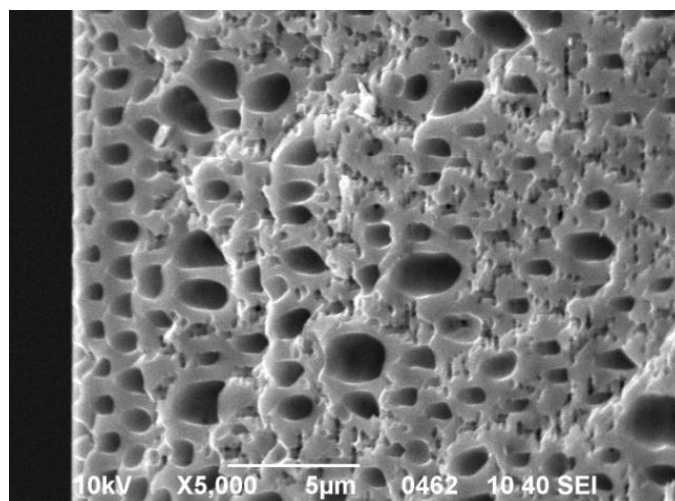
Найбільш повно функціональні властивості оксидів можуть бути реалізовані в епітаксійних плівкових гетероструктурах, різні способи отримання яких інтенсивно розвиваються в останні роки.

Актуальною є проблема розробки технології отримання плівок ZnO методом золь-гель із наступним центрифугуванням на поверхні поруватого CdTe.

Отримані структури *n*-ZnO:Al/porous-CdTe/*p*-CdTe та безпосередньо плівки охарактеризовано за допомогою скануючої електронної мікроскопії та рентгенівської дифракції. Морфологія та поперечний переріз досліджувались за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6490 з дозволом  $\times 60000$ . За допомогою рентгеноспектрального мікроаналізу було визначено хімічний склад підкладок та отриманих плівок. Фазовий аналіз отриманих гетероструктур визначався за допомогою рентгенівської установки ДРОН-3М.

Як підкладки для вирощування плівки ZnO використовувалися пластини поруватого телуриду кадмію виготовлені методом електрохімічного травлення. Для експериментів використовувалися зразки CdTe *p*-типу провідності площею  $0,5 \text{ cm}^2$  і товщиною 1,5-2 мм, вирощені методом Бріджмена з орієнтацією поверхні (100).

На рис. 4.5 наведено SEM-мікрофотографію поперечного перерізу поруватого CdTe отриману за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6490. За результатами SEM діаметр пор отриманих зразків варіює в межах 0,2-2 мкм.



**Рисунок 4.5** SEM-зображення поперечного перерізу porous-CdTe.

Плівкоутворюючий розчин було виготовлено наступним чином. Розчин 0,3 М ацетату цинку  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 12H_2O$  заливали абсолютним ізопропіловим спиртом ( $C_3H_8O$ ), деметилформамідом  $(CH_3)_2NCH_3$ , 2-метоксиетанолом  $C_3H_8O_2$  і перемішували.

Щоб змістити положення максимуму fotocутливості в область більших енергій, в процесі осадження плівки ZnO легували Al (зсув Бурштейна-Мосса) [93]. Як легуючий реактив використано хлорид алюмінію  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ . Потім розчин поміщався в ультразвукову ванну. Отриману суміш перемішували протягом 30 хвилин. Для дозрівання розчину його витримували 2–3 дні при кімнатній температурі ( $22 \pm 2$ ) °C.

З метою прискорення процесу розділу фаз розчин було осаджено на поруваті підкладки CdTe методом центрифугування (spin-coating) покриття (3000 обертів на хвилину, 30 секунд).

Після нанесення золю на поверхню пластин, вони поміщалися в піч, де були нагріті протягом 10 хвилин покроково з інтервалом 20° C до температури 350 °C. Процес нанесення і сушка повторювалися до отримання необхідної товщини. На останній стадії підкладки поміщали у піч і нагрівали покроково з інтервалом 20° C до 550° C.

Процес повторювався 10 разів після того, як кожна плівка охолоджувалась до кімнатної температури. Потім ці плівки відпалювали у вакуумі. Багаторазове нанесення шарів оксиду цинку дозволяє залікувати тріщини на нижніх шарах і уникати несучільності плівки.

Виведення залишків розчину з поверхні відбулося в процесі сушіння, який супроводжувався значною усадкою та ущільненням плівки.

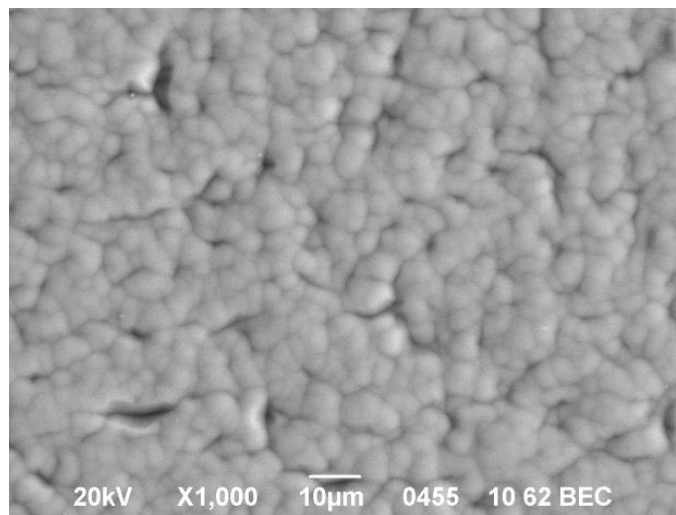
Робоча поверхня напівпровідникових підкладок CdTe після процесу центрифугування була покрита суцільною плівкою матового білого кольору. Отримані плівки характеризуються високою адгезією до підкладок і не

відшаровуються при нагріванні вище  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . На рис. 4.6 зображено СЕМ-мікрофотографію поверхні плівки ZnO:Al.

Товщина утворених плівок склала порядку 1 мкм.

Плівкоутворюючий розчин проникає в пори підкладки CdTe (100) за рахунок капілярного ефекту та повністю заповнює їх оксидом цинку.

З проведених експериментів видно, що ріст суцільної плівки стає можливим, якщо на початку епітаксії має місце заростання як мілкового рельєфу, так і глибоких вхідних отворів пор. Ріст шару ZnO:Al на підкладці поруватого CdTe починається в порах і, отже, створює об'ємний контакт і закінчується з ростом в просторовому режимі.

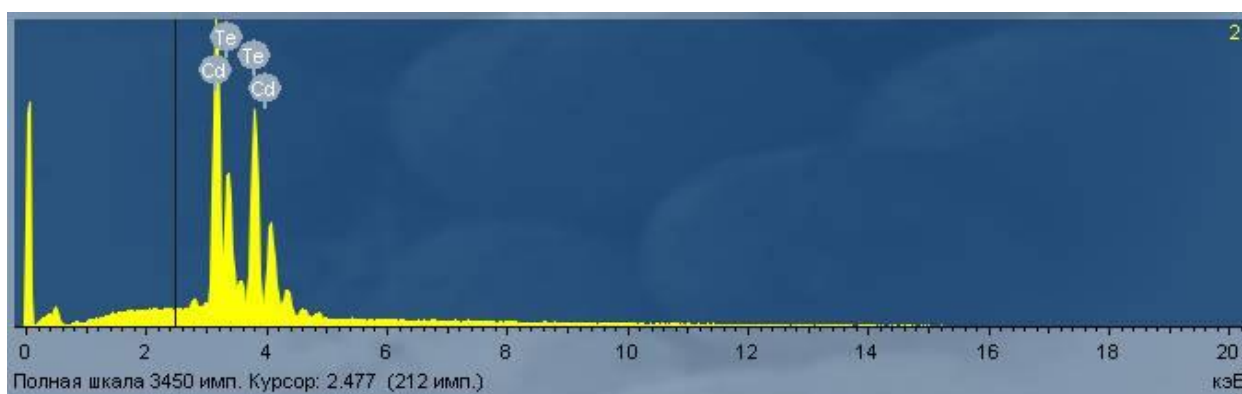


**Рисунок 4.6** СЕМ-мікрофотографія поверхні плівки ZnO:Al.

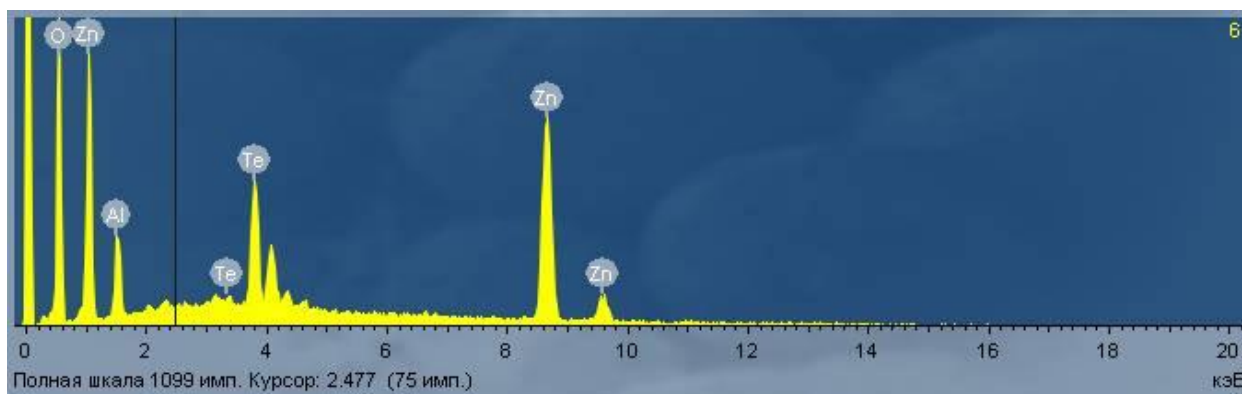
З результатів РЕМ (рис. 4.6) випливає, що тонка плівка ZnO тісно пов'язана з поруватою підкладкою, і при вивченні поперечного перерізу отриманої структури зазор між шарами не спостерігається. Це може бути пов'язано з частковим заповненням поруватого шару тонкою плівкою ZnO. Плівка ZnO, отримана після відпалу при  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , відрізняється утворенням на поверхні лабіринтових візерунків (рис. 4.6). Повітря, присутнє в порах, запечатуюється, і під час процесу нагрівання підкладки воно починає зникати, що

призводить до стресу плівки й утворенню гребенів, що і викликає появу лабіринтових візерунків.

Дані, представлені на рис. 4.7, б, демонструють наявність атомів Zn, O в отриманих структурах. На поверхні досліджуваної ГС присутні елементи легованої домішки Al та елементи підкладки Cd і Te, а також інші хімічні елементи в незначній кількості (вуглець, азот, тощо), джерелом яких можуть бути проміжні сполуки, що виникають в ході хімічної реакції при виготовленні золя.



а



б

**Рисунок 4.7** Дослідження хімічного складу за допомогою методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії: а) porous-CdTe; б) гетероструктури ZnO:Al/porous-CdTe/CdTe.

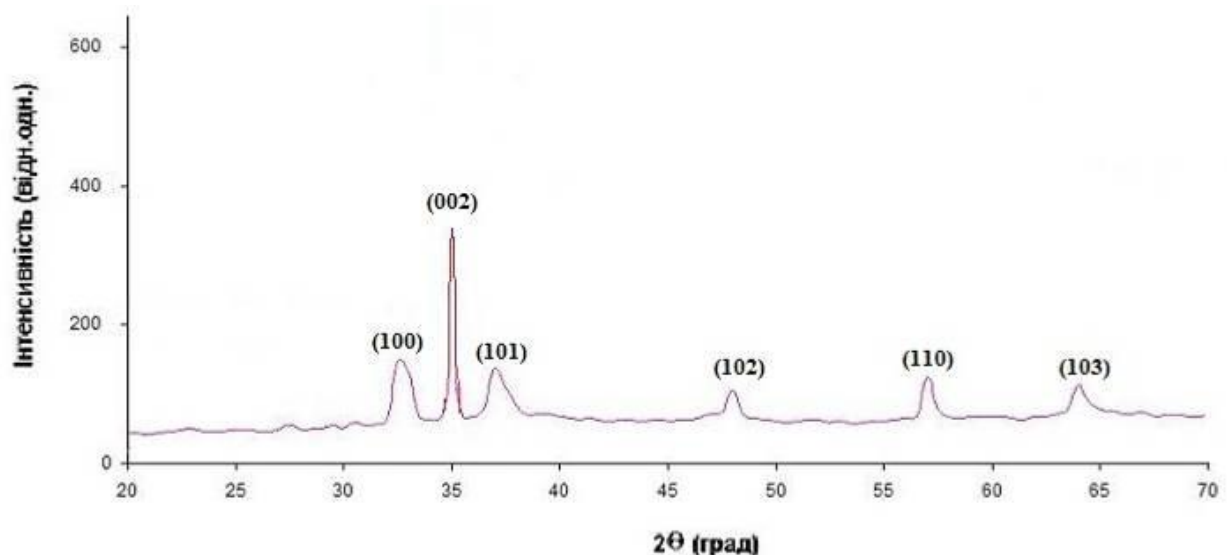
Дослідження елементного складу плівок ZnO:Al показало, що вміст алюмінію в цих шарах складає в середньому 2.4 % (табл. 4.1).

**Таблиця 4.1** Елементний склад гетероструктур n-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe

| O     | Al   | Zn    | Cd   | Te   |
|-------|------|-------|------|------|
| 40.52 | 2.42 | 40.48 | 8.23 | 8.35 |

Фазовий аналіз отриманих гетероструктур ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe визначався за допомогою рентгенівської установки ДРОН-3М (CuK $\alpha$  випромінювання,  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ) з графітовим монохроматором у діапазоні  $2\theta=10\text{--}70^\circ$ . Результати досліджень дали можливість провести ідентифікацію кристалічних фаз.

Рентгенографічні дослідження кристалічної структури шарів показали, що вони мають полікристалічну природу з гексагональною решіткою типу вюрцит. Кутове положення піків добре узгоджується з табличними JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) ZnO-даними для номінально чистого оксиду цинку. Всі кристаліти в покриттях ZnO високо орієнтовані за віссю  $c$ , перпендикулярної до поверхні підкладки.

**Рисунок 4.8** Рентгенівські дифрактограми тонких плівок ZnO:Al.

На рентгенограмах (рис. 4.8) при куті дифракції  $2\theta=34,37^{\circ}$  спостерігається інтенсивний дифракційний пік, що відповідає площині (002).

Дифракційні піки (100), (101), (102), (110), (103) мають значно меншу інтенсивність та знаходяться на кутах  $2\theta=31,84-32,70^{\circ}$ ;  $35,92-36,46^{\circ}$ ;  $46,68-47,54^{\circ}$ ;  $56,11-56,94^{\circ}$ ;  $63,64-64,12^{\circ}$ , відповідно.

При цьому сторонні фази, такі як Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, у плівках не виявлені. Це свідчить про те, що іони алюмінію не порушують гексагональну структуру вюрциту ZnO.

За результатами досліджень розраховано текстурний параметр  $TC(hkl)$  за допомогою виразу [170]:

$$TC(hkl) = \left[ \frac{I(hkl)}{I^*(hkl)} \right] / \left[ \sum_n \frac{I(hkl)}{I^*(hkl)} \right], \quad (4.1)$$

де  $I(hkl)$  та  $I^*(hkl)$  – експериментальні інтенсивності рентгенівської дифракції ( $hkl$ )-орієнтації та інтенсивності отримані за даними таблиць JCPDS,  $n$  – кількість дифракційних піків.

З розрахунків випливає, що більше значення текстурного параметру має площина (002). Отже, плівки мають переважно структуру з (002) орієнтацією. Наявність інтенсивного піку, відповідного кристалографічній площині (002), і наявність піку, відповідного кристалографічній площині (004), вказує на переважну орієнтацію плівки ZnO з віссю-С, перпендикулярної підкладці (гексагональна структура).

Таким чином, рентгенівські дифрактометричні дослідження структури і фазовий склад електроосаджених шарів оксиду цинку виявили, що всі дифракційні піки, за винятком тих, що відносяться до підкладок рогоус-CdTe, відповідають гексагональній модифікації ZnO типу вюрцит.



## 4.3 Застосування низькорозмірних структур

### 4.3.1 Сонячні елементи

Сонячні елементи відносно просто виготовити з багатьох напівпровідникових матеріалів. Однак виникає необхідність в отриманні високоефективних та економічних приладів з високим значенням коефіцієнта корисної дії (ККД). Для розширення спектрального діапазону пропускання сонячного випромінювання ширина забороненої зони  $E_{g2}$  поверхневого шару повинна бути якомога більше і перебувати в інтервалі від 1,4 до 1,6 еВ, при цьому матеріал повинен залишатися низькоомним.

ККД сонячного елемента може бути значно підвищений при використанні фоточутливих структур на основі нанокристалічних матеріалів. Так останнім часом відкрилися широкі перспективи розвитку сонячних елементів на основі кремнію [165].

Ще одним ефективним шляхом підвищення коефіцієнта корисної дії сонячних елементів є нанесення на їх поверхню антивідбиттєвих покриттів [164, 162]. Це дозволяє різко зменшити відбивання світла від поверхні сонячних елементів і є особливо актуальним для сонячних елементів, виготовлених на основі матеріалів, які мають великий показник заломлення в області максимуму сонячного спектру. Рельєфна поверхня поруватого напівпровідника ефективна при захопленні фотонів, різко знижує втрати на відбиття світла. До того ж використання поруватих напівпровідників і поруватих напівпровідникових структур значно збільшує ККД, не вимагає нанесення антивідбиттєвого покриття, не вимагає особливих капіталовкладень і спеціальних дорогих приладів для їх виготовлення.

У сонячному елементі створюють *p-n*-перехід, що є доступним для світла. Під час висвітлення між *p*- і *n*-областями виникає напруга холостого ходу, яка

забезпечує збільшення струму короткого замикання, коефіцієнта заповнення і коефіцієнта корисної дії.

**СЕ на гетероструктурі CdS/porous-Si/Si.** Формування омичних контактів до кремнієвої підкладки та плівки CdS проводили шляхом пайки індію з наступною формовкою електричним імпульсом.

Контактна сітка на фронтальній поверхні та суцільна плівка на тильній поверхні кремнієвого зразка створювались методом магнетронного напилення алюмінієвої плівки товщиною 1 мкм за тиском  $7 \cdot 10^{-5}$  Па на автоматизованому агрегаті безперервної дії Ораторія 2М з наступним відпалом при температурі  $550^{\circ}\text{C}$  протягом 15 хвилин.

Вимірювання світлових вольт-амперних характеристик отриманих гетероструктур CdS/porous-Si/Si здійснювалося в режимі освітлення АМ 1,5 при інтенсивності випромінювання  $1000 \text{ Вт/м}^2$  і температурі  $18^{\circ}\text{C}$ .

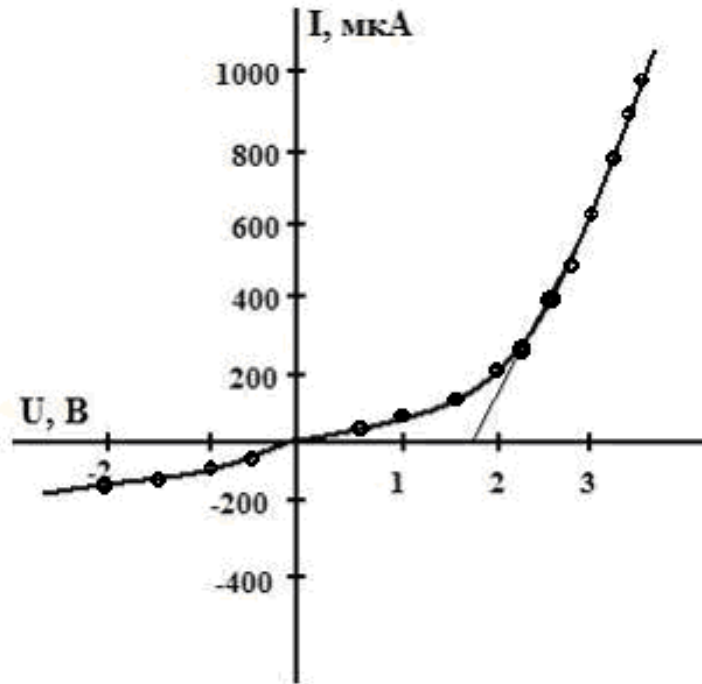
Вимірювалася напруга холостого ходу  $U_{xx}$ , щільність струму короткого замикання  $J_{кз}$  і коефіцієнт заповнення вольт-амперної характеристики ФЕП  $FF$ .

Дослідження прямих вольт-амперних характеристик гетероструктур CdS/porous-Si/Si, виміряних при кімнатній температурі, показало, що вони можуть бути представлені залежністю:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \quad I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right), \quad (4.2)$$

де  $I_0$  – струм насичення, А;  $q$  – заряд електрона, Кл;  $V$  – напруга, В;  $k$  – постійна Больцмана, Дж/К;  $T$  – абсолютна температура, К;  $n$  – показник ідеальності.

Напруга відсічки вольт-амперної характеристики  $I(U)$  в структурах  $n$ -CdS/porous-Si, як видно з рис. 4.9,  $U_0 \approx 1,9 \text{ В}$  і близька до ширини забороненої зони  $E_G$  поруватого кремнію.



**Рисунок 4.9** Вольт-амперна характеристика гетеропереходу CdS/porous-Si/Si при  $T=300$  К.

Таким чином, в ФЕП на основі гетероструктури CdS/porous-Si/Si поглинання світла та генерація носіїв заряду відбуваються в області просторового заряду або квазінейтральній області кремнію.

**СЕ на гетероструктурі ZnO:Al/porous-CdTe/CdTe.** У результаті осадження плівок ZnO на поруваті кремнієві підкладки, були виготовлені сонячні фотоелементи. Такий сонячний елемент являє собою гетероструктуру  $n$ -ZnO:Al/porous-CdTe/ $p$ -CdTe.

Верхній контакт до плівки ZnO:Al створювався методом вакуумного термічного напилення алюмінію через маску. Напилення відбувалося при температурі підкладки  $200^{\circ}\text{C}$ .

Омічні контакти до плівки  $n$ -ZnO:Al і підкладки porous-CdTe (100) були виготовлені з використанням провідної срібної пасти.

У результаті проведених досліджень вивчено характеристики сонячних елементів і визначено їх ефективність. Вимірювання світлових вольт-амперних

характеристик отриманих гетероструктур  $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$  здійснювалося в режимі освітлення АМ 1,5 при кімнатній температурі.

**Таблиця 4.2** Результати дослідних випробувань гетероструктур porous-CdTe/p-CdTe та  $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$

| №<br>п/п | Параметр   | Гетероструктура<br>$n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$ |
|----------|--|---|
| 1        | Напруга холостого ходу $U_{xx}$ , мВ                             | 780   |
| 2        | Густина струму короткого замикання $J_{кз}$ , мА/см <sup>2</sup> | 6,3   |
| 3        | Коефіцієнт заповнення вольт-амперної характеристики FF           | 0,52  |
| 4        | ККД, %   | 2,5   |

Вимірювалася напруга холостого ходу  $U_{xx}$ , густина струму короткого замикання  $J_{кз}$  і коефіцієнт заповнення вольт-амперної характеристики ФЕП. Результати проведених досліджень наведено в таблиці 4.2.

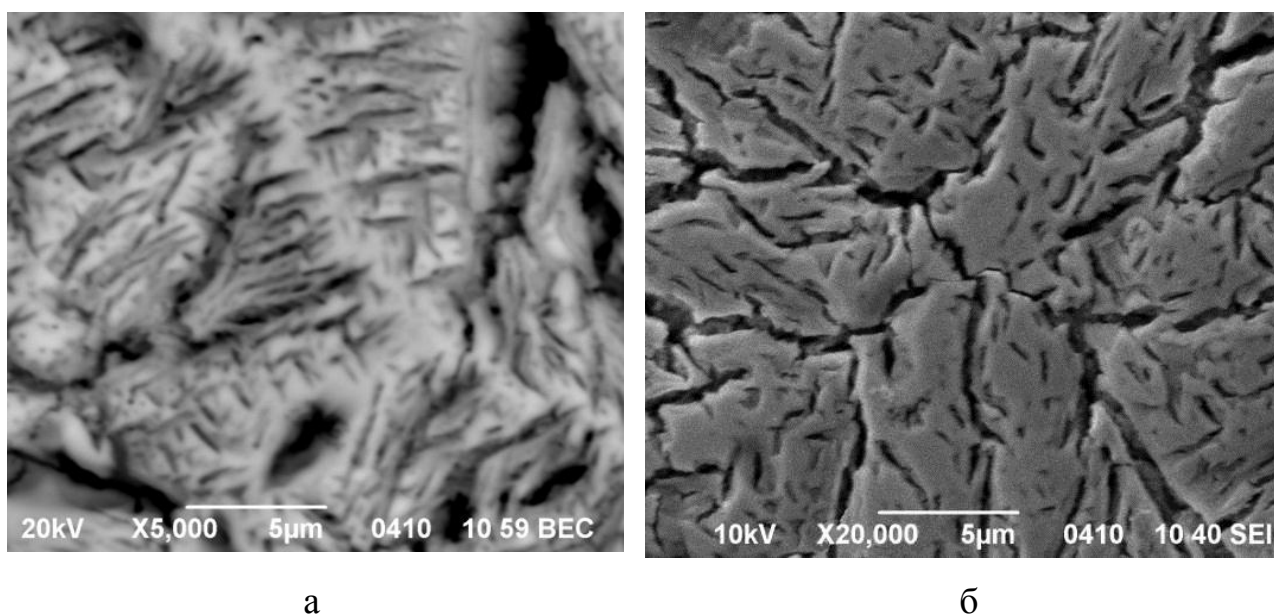
#### 4.3.2 Поруваті GaAs та GaP як обкладинки СК

Як заміна активованого вугілля для електродів суперконденсаторів запропоновано використання поруватих GaAs і GaP. Завдяки використанню поруватих матеріалів для виготовлення електродів суперконденсатора значно збільшується питома площа поверхні [175], хімічна і термічна стійкість, електропровідність [66], що призводить до росту ємності суперконденсаторів до декількох тисяч фарад. Це є ще однією відмінною рисою СК від звичайних конденсаторів.

Основним напрямком для підвищення питомих енергетичних характеристик суперконденсаторів є заміна водного електроліту на органічний, а також оптимізація характеристик пар активної маси: структури поруватості та хімії поверхні поруватого матеріалу використаного як електрод.

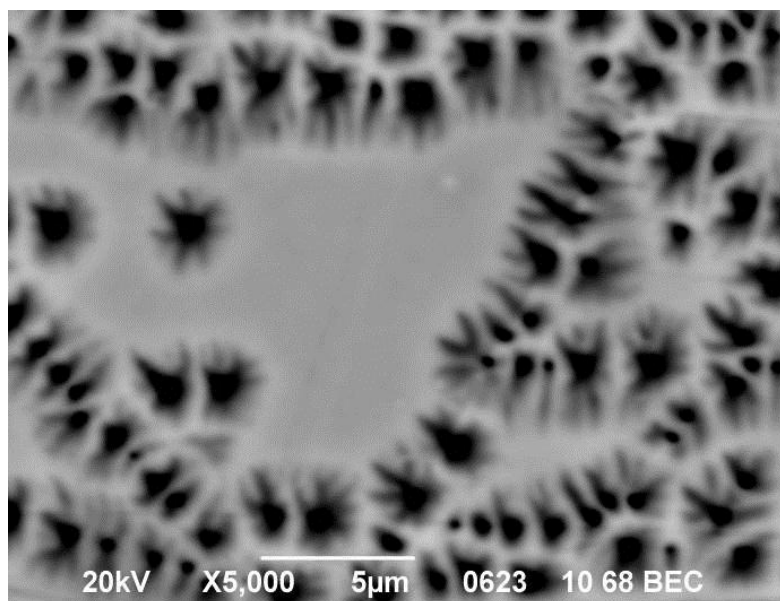
Як електроди суперконденсатора виступали в першому випадку пластини porous-GaAs, у другому – porous-GaP [128, 161].

На рис. 4.10-4.11 наведені мікрофотографії поверхні поруватих зразків GaAs і GaP використані як електроди для СК.

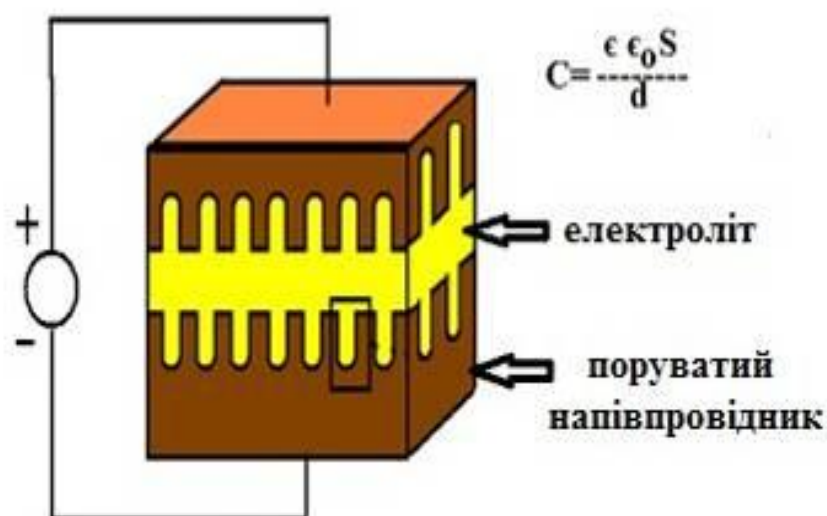


**Рисунок 4.10** СЕМ-зображення поверхні поруватого *n*-GaAs: а) час електрохімічного травлення  $t=20$  хвилин; б) час електрохімічного травлення  $t=30$  хвилин.

Отримані зразки відповідали основним вимогам, що висуваються до матеріалу електродів, тобто мали високу електропровідність за електронною складовою і були «ідеально поляризовані» в області потенціалів, обмежених величиною потенціалу розкладання розчинника [55]. Це і дало поштовх до подальшого використання отриманого поруватого матеріалу для виготовлення електродів суперконденсаторів.



**Рисунок 4.11** СЕМ-зображення поверхні поруватого  $n$ -GaP, час електрохімічного травлення  $t=20$  хвилин.



**Рисунок 4.12** Схематичне представлення суперконденсатора на поруватих електродах.

Загальний вигляд суперконденсатора з поруватими електродами наведено на схемі (рис. 4.12). Він складається з послідовно з'єднаних електродів – поруватих напівпровідників, розділених іонопровідним сепаратором. Ця структура занурювалася в електроліт, завдяки чому відбувалося послідовне

з'єднання. Заряд знімався з електронних оболонок, утворених в поруватому матеріалі.

Однак напівпровідники досить активно реагують з більшістю речовин, що входять до складу електроліту, в результаті чого відбувається швидке руйнування обкладинок суперконденсатора. До того ж максимальна енергія, запасена в СК, визначається потенціалом дисоціації електроліту. Тому вибір електроліту проводився з урахуванням максимально можливого часу збереження обкладинок у первісному стані.

Як електроліт використовувалася суміш сірчаної кислоти зі спиртом  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  у співвідношенні 1:1. Вибір електроліту був обґрунтованим, оскільки фосфід галію погано розчиняється з розбавленою сірчаною кислотою, арсенід галію в свою чергу повільно реагує з  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Електродами в суперконденсаторах виступали в першому випадку пластини поруватого GaAs, у другому – поруватого GaP.

Оскільки електричні шари Гельмгольца (утворюються при контакті електродів з рідиною) можна інтерпретувати як обкладинки плоского конденсатора, не складе особливої складності розрахувати ємність виготовленого СК, використовуючи вираз для визначення ємності плоского конденсатора.

Площа поверхні поруватих зразків визначалася в експерименті за сорбцією газу за допомогою рівняння Брунауера, Еммета і Теллера [115].

У результаті обчислень отримали наступні значення ємності: у випадку з електродами поруватого GaAs значення ємності склало 300 мкФ; у випадку з електродами поруватий GaP – 43 мкФ.

Зміни в структурі поруватих обкладинок досліджувалися після роботи суперконденсатора по закінченню 3 і 4 годин на скануючому електронному мікроскопі JSM-6490. Результати показали, що поруваті електроди дійсно практично не змінюються після закінчення зазначеного часу під дією електроліту.

Проведені дослідження показують, що існує можливість використання як матеріалу електродів суперконденсаторів поруватих зразків GaAs і GaP.

**Таблиця 4.3** Параметри обкладинок суперконденсатора

| Параметр  | Значення             |                      |
|---|----------------------|----------------------|
|   | GaAs                 | GaP                  |
| Висота пори $h$ , м                             | $100 \times 10^{-6}$ | $50 \times 10^{-6}$  |
| Радіус пори $r$ , м                             | $05 \times 10^{-6}$  | $750 \times 10^{-9}$ |
| Відстань між порами, м                          | $0,5 \times 10^{-6}$ | $10^{-6}$            |
| Розмір пластини мезопоруватого кремнію, $m^2$   | $10^{-4}$            | $10^{-4}$            |
| Діелектрична проникність електроліту $\epsilon$ | 63                   | 63                   |
| Діаметр шару Гельмгольца $d$ , м                | $0,5 \times 10^{-9}$ | $0,1 \times 10^{-9}$ |
| <b>Ємність суперконденсатора, мкФ</b>           | <b>300</b>           | <b>43</b>            |

#### ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

Розроблено низькотемпературну технологію отримання гетероструктур CdS/porous-Si/Si, що являють собою нанорозмірну плівку CdS виготовлену на поверхні поруватого  $p$ -Si шляхом хімічного поверхневого осадження. За результатами скануючої електронної мікроскопії встановлено, що товщина шару CdS є однорідною і варіює від 100 до 120 нм, а розподіл S і Cd є рівномірним по всій товщині плівки. Рентгенівські дифрактограми зразка демонструють явно виражені піки при  $2\theta \approx 26,5$  та при  $2\theta \approx 43,3^\circ$ , які відповідають гексагональній модифікації CdS.

Методом золь-гель з наступним центрифугуванням виготовлено плівку ZnO на поруватій поверхні  $p$ -CdTe. Визначено умови синтезу тонких плівок оксиду цинку товщиною 1 мкм з розчинів методом нанесення на обертову



підкладку. Рентгенівські дифрактометричні дослідження структури і фазовий склад електроосаджених шарів оксиду цинку виявили, що всі дифракційні піки, за винятком тих, що відносяться до підкладок porous-CdTe, відповідають гексагональній модифікації ZnO типу вюрцит.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Вперше за допомогою розробленої технології отримано плівки 3С-SiC на макropоруватій поверхні Si орієнтації (100) методом хімічного заміщення атомів за температури обробки 1290<sup>0</sup>С, що огортають порувату поверхню підкладки. Показано, що внаслідок дворазового зменшення об'єму кристалічної комірки при перетворенні Si в SiC утворюються порожні канали, стінки яких складаються з карбіду кремнію. Морфологія поверхні плівки свідчить, що шар SiC складається з безлічі кристалітів, які мають плоску форму. Глибина проникнення плівки близька до глибини поруватого шару Si (~ 150 мкм) і становить 115 мкм. Встановлено товщину даних кристалітів SiC, яка знаходиться в межах 20-40 нм.

2. Встановлено, що при хімічному заміщенні атомів на мезопоруватій поверхні Si орієнтації (100) з діаметром пор ~17 нм, спостерігається руйнація поруватої структури. Плівка SiC є полікристалічною та являє собою масив кристалітів неправильної кулястої форми.

3. Встановлено, що в залежності від тиску CO, при використанні підкладки *p*-Si (111) з діаметром пор близько ~10÷15 нм і глибиною поруватого шару ~ 220 нм, може бути отримано шар карбіду кремнію як з полікристалічною, так і з монокристалічною структурою. За результатами електронографії встановлено, що при обробці вихідних зразків поруватого кремнію в атмосфері суміші газів монооксиду вуглецю (CO) і силану (SiH<sub>4</sub>) при загальному тиску газової суміші P<sub>CO</sub>=53 Па, вирощений шар SiC відповідає полікристалічному типу, за тиску P<sub>CO</sub>=133 Па – монокристалічному шару карбіду кремнію високої якості. Це пов'язано з тим, що з підвищенням тиску CO збільшується швидкість утворення суцільного шару SiC, який обмежує доступ газу CO в підкладку Si і не призводить до її травлення під шаром SiC.

4. Розроблено технологію отримання оксидних нанотрубок ZnO та  $\text{In}_2\text{O}_3$  на поруватій поверхні ZnSe та InP, відповідно, на базі процесу заміщення атомів внаслідок термічного відпалу в потоці атомарного кисню при температурі  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Процес заміщення при вирощуванні нанотрубок ZnO носить дифузійний характер, а  $\text{In}_2\text{O}_3$  – як дифузійний, так і квазіепітаксійний. Встановлено, що після відпалу в атомарному кисні зразків поруватого *n*-ZnSe, в результаті заміщення атомів контактуючих речовин, на поверхні підкладки утворюються нанотрубки ZnO. При цьому довжина нанотрубок оксиду цинку досягає  $\sim 10$  мкм, зовнішній діаметр трубок варіює в межах від 0,5 до 2 мкм. Після відпалу поруватого InP всередині пор формуються вбудовані нанотрубки  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Аналіз спектрів рентгеноструктурного аналізу свідчить, що у покритті InP ідентифікується тільки фаза  $\text{In}_2\text{O}_3$  кубічної модифікації.

5. Показано, що внаслідок відпалу поруватих підкладок GaAs після нітридизації утворюються гетероструктура GaN/porous-GaAs/GaAs з квантовими цятками GaN. Встановлено, що під час процесу утворення квантових цяток GaN на поруватій поверхні GaAs слід враховувати крім дифузійного характеру росту також квазіепітаксійний (витягування атомів Ga з об'єму підкладки і подальше сполученням їх з атомами N). Визначено, що розмір квантових цяток GaN складає приблизно 20-30 нм.

6. Розроблено низькотемпературну технологію отримання гетероструктур CdS/porous-Si/Si, що являють собою нанорозмірну плівку CdS виготовлену на поверхні поруватого *p*-Si шляхом хімічного поверхневого осадження. За результатами скануючої електронної мікроскопії встановлено, що товщина шару CdS є однорідною і варіює від 100 до 120 нм, а розподіл S і Cd є рівномірним по всій товщині плівки. Рентгенівські дифрактограми зразка демонструють явно виражені піки при  $2\theta \approx 26,5$  та при  $2\theta \approx 43,3^\circ$ , які відповідають гексагональній модифікації CdS.

7. Методом золь-гель з наступним центрифугуванням виготовлено плівку ZnO на поруватій поверхні *p*-CdTe. Визначено умови синтезу тонких

плівок оксиду цинку товщиною 1 мкм з розчинів методом нанесення на обертову підкладку. Рентгенівські дифрактометричні дослідження структури і фазовий склад електроосаджених шарів оксиду цинку виявили, що всі дифракційні піки, за винятком тих, що відносяться до підкладок porous-CdTe, відповідають гексагональній модифікації ZnO типу вюрцит.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Alhamed M., Abdullah W. Structural and optical properties of ZnO:Al Film prepared by the sol-gel method. *J. Electron. Device.* 2010. Vol. 7, № 1. P. 245 – 249.
2. Ammaih Y., Lfakir A., Hartiti B. [et al.]. Structural, optical and electrical properties of ZnO:Al thin films for optoelectronic applications. *Optical and Quantum Electronics.* 2014. Vol. 46, Issue 1. Pp. 229 – 234.
3. Ashfold M. N. R., Doherty R. P., Ndifor-Angwafor N. G. [et al.]. The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Thin Solid Films.* 2007. Vol. 515, Issue 24. P. 8679 – 8683.
4. Bahadur H., Srivastava A. K., Haranath D. [et al.]. Nano-structured ZnO films by sol-gel process. *Indian Journal of Pure & Applied Physics.* 2007. Vol. 45. Pp. 395 – 399.
5. Bourret-Courchesnea E. D., Derenzob S. E., Weber M. J. Development of ZnO:Ga as an ultra-fast scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* 2009. Vol. 601, Issue 3. P. 358 – 363.
6. Chen J. J., Gao Y., Zeng F. [et al.]. Effect of sputtering oxygen partial pressures on structure and physical properties of high resistivity ZnO films. *Appl. Surf. Sci.* 2004. Vol. 223, Issue 4. Pp. 318 – 329.
7. Chen S. J., Liu Y. C., Ma J. G. [et al.]. Effects of thermal treatment on the properties of ZnO films deposited on MgO-buffered Si substrates. *J. Cryst. Growth.* 2003. Vol. 86. P. 254.
8. Chen W.-J., Liu W.-L., Hsieh S.-H., Hsu Y.-G. Synthesis of ZnO:Al Transparent Conductive Thin Films Using Sol-gel Method. *Procedia Engineering.* 2012. Vol. 36. Pp. 54 – 61.
9. Chen Y., Bagnall D., Yao T. ZnO as a novel photonic material for the UV region. *Mater. Sci. Eng. B.* 2000. Vol. 75, Issue 2-3. Pp. 190 – 198.

10. Cheng W. X., Ding A. L., Zheng X. S. [et al.]. Optical and electrical properties of ZnO nanocrystalline textured films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *J. Phys.: Conf. Series.* 2009. Vol. 152. P. 012036.
11. Coskun C., Guney H., Gur E., Tuzemen S. Effective Annealing of ZnO Thin Films Grown by Electrochemical Deposition Technique. *Turkish J. Phys.* 2009. Vol. 33, Issue 1. Pp. 49 – 56.
12. Craciun V., Lambers E., Bassim N. D. [et al.]. Growth of Dense SiC Films on Si at Medium Temperatures by Pulsed Laser Deposition. *J. Vac. Sci. and Technol. A.* 2001. Vol. 19, № 5. Pp. 2691 – 2694.
13. Delgado G., Romero C. I., Hernandez S. A. [et al.]. Optical and structural properties of the sol–gel-prepared ZnO thin films and their effect on the photocatalytic activity. *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 2009. Vol. 93, Issue 1. Pp. 55 – 59.
14. Dong H.-X., Yang H.-Q., Yu J. [et al.]. In situ Synthesis and Photoluminescence Properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocones with Different Diameters on the Surface of Indium. *Acta Chimica Sinica.* 2008. Vol. 66, Issue 13. Pp. 1604 – 1610.
15. Dyadenchuk A. F. Obtaining and research of properties of porous GaAs. *International Journal of Modern Communication Technologies & Research.* 2014. Vol. 2, Issue 11. Pp. 5 – 6.
16. Dyadenchuk A. F., Kidalov V. V. Determination of energy of the ground state of an electron in a quantum wire ZnO. IV International research and practice conference: *Nanotechnology and Nanomaterials* (NANO-2016). Lviv, Ukraine, 2016, 24–27 August.
17. Dyadenchuk A. F., Kidalov V. V. Films CdS Grown on porous Si Substrate. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2018. Vol. 10, № 1. Pp. 01007-1 – 01007-4.
18. Dyadenchuk A. F., Kidalov V. V. Heterostructures CdS/porous-Si and CdS/porous-CdTe for the manufacture of photovoltaic cells. *Фізика і технологія тонких плівок і наносистем* (МКФТТПН-XVI): матеріали XVI Міжнародної

конференції (м. Івано-Франківськ, 15-20 травня 2017). Івано-Франківськ. 2017. С. 213.

19. Dyadenchuk A. F., Kidalov V. V. Heterostructures CdS/porous-Si and CdS/porous-CdTe for the manufacture of photovoltaic cells. *Фізика і технологія тонких плівок і наносистем* (МКФТТПН-XVI): матеріали XVI Міжнародної конференції (м. Івано-Франківськ, 15-20 травня 2017). Івано-Франківськ. 2017. С. 213.

20. Dyadenchuk A. F., Kidalov V. V. Quantum dots GaN on the porous semiconductor GaAs by nitridation. *Porous Semiconductors - Science and Technology* (PSST). Benidorm, Alicante, ES, 2014. 03-P1-07. Pp. 98 – 99.

21. Dyadenchuk A. F., Kidalov V. V. Solar cells based on heterostructures n-CdS/porous-Si/p-Si. V International research and practice conference: *Nanotechnology and Nanomaterials* (NANO-2017) (Chernivtsi, 23 - 26 August 2017). Chernivtsi. 2017. P. 177.

22. Dyadenchuk A. F., Kidalov V. V. Morphology of the porous ZnSe obtained by electrochemical etching. I International research and practice conference: *Nanotechnology and Nanomaterials* (NANO-2013) (Bukovel, August 29 - September 1 2013). Bukovel. 2013.

23. Dyadenchuk A. F., Kidalov V. V. Process of pore formation on the surface of single-crystal ZnSe. *Nanomaterials: Application & Properties '2013* (the Crimea, 16-21 September 2013). Crimea. 2013.

24. Dyadenchuk A. F., Kidalov V. V. Synthesis and properties of porous ZnSe. *Фізика і технологія тонких плівок і наносистем* (МКФТТПН-XIV): матеріали XIV Міжнародної конференції (м. Івано-Франківськ, 20-25 травня 2013). Івано-Франківськ. 2013. С. 261.

25. Ellmer K. In: *Handbook of transparent conductors*, ed. by D. S. Ginley, H. Hosono, D. C. Paine. N.Y. : Springer, 2010. P. 19.

26. Fan J. C., Chang S. L., Xie Z. ZnO-Based Light-Emitting Diodes, Optoelectronics. Advanced Materials and Devices, Prof. Sergei Pyskin (Ed.), 2013. InTech, DOI: 10.5772/51181.
27. Fan Z., Ho J. C., Huang B. One-Dimensional Nanostructures for Energy Harvesting. *One-Dimensional Nanostructures*, John Wiley & Sons, Inc. 2012. Pp. 237–270.
28. Feng Ed. Zhe Chuan, Jian H. Zhao. Silicon Carbide: Materials Processing and Devices. Vol. 1-2. NY : London, 2004. P. 416.
29. Fissel A., Schroter B., Richter W. Low-Temperature Growth of SiC Thin-Films on Si and 6H–SiC by Solid-Source Molecular-Beam Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 66, Issue 23. Pp. 3182 – 3184.
30. Guo D., Sato K., Hibino S., Takeuchi T., Bessho H. Low-temperature preparation of (002)-oriented ZnO thin films by sol–gel method. *Thin Solid Films.* 2014. Vol. 550. Pp. 250 – 258.
31. Gupta M., Pinisetty D., Flake J. C., Spivey J. J. Pulse Electrodeposition of Cu–ZnO and Mn–Cu–ZnO Nanowires. *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157, Issue 9. P. D473.
32. Han J., Spanheimer C., Haindl G. [et al.]. Optimized chemical bath deposited CdS layers for the improvement of CdTe solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2011. Vol. 95, Issue 3. Pp. 816 – 820.
33. Hanada T. Basic Properties of ZnO, GaN, and Related Materials. Oxide and nitride semiconductors: processing, properties, and applications / Eds. Y. Takafumi, H. SoonKu. BerlinHeidelberg : Springer, 2009. P. 1–19.
34. Hani H. Ahmed. Study of Optoelectronic Properties CdS-Si Heterojunction Prepared by Chemical Bath Deposition Method. *J. of university of anbar for pure science.* 2012. Vol. 6, № 3. Pp. 79 – 84.
35. Heo Y. W., Norton D. P., Pearton S. J. Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy. *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98. Pp. 73 – 81.



36. Hop B. X., Trinh H. V., Dat K. Q., Bao P. Q. Growth of CdS thin films by chemical bath deposition technique. *VNU Journal of Science, Mathematics – Physics*. 2008. Vol. 24. P. 119 – 123.
37. Hsu Y.-J., Lu S.-Y. Additive Effects on Chemical Vapor Deposition of CdS. *Aerosol and Air Quality Research*. 2004. Vol. 4, № 1. Pp. 17 – 26.
38. Hu X., Masuda Y., Ohji T., Kato R. Synthesis of highly conductive and transparent ZnO nanowhisker films using aqueous solution. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2008. Vol. 116, Issue 1351. P. 384 – 388.
39. Huihui Huang, Guojia Fang, Xiaoming Mo [et al.]. ZnO-Based Fairly Pure Ultraviolet Light-Emitting Diodes With a Low Operation Voltage. *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*. 2009. Vol. 30, № 10. Pp. 1063 – 1065.
40. Hwang Y., Ahn H., Kang M. [et al.]. Electronic and optical properties in ZnO:Ga thin films induced by substrate stress. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2015. Vol. 87. Pp. 122 – 127.
41. Iacomi F., Purica M., Budianu E. [et al.]. Structural studies on some doped CdS thin films deposited by thermal evaporation. *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515, Issue 15. P. 6080 – 6084.
42. Irmer G., Monaico E., Tiginyanu I. M. [et al.]. Fröhlich vibrational modes in porous ZnSe studied by Raman scattering and Fourier transform infrared reflectance. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009. Vol. 42, № 4. P. 045405.
43. Jafarov M. A., Nasirov E. F., Jahangirova S. A. Nano-CdS/ porous silicon heterojunction for solar cell. *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 2015. Vol. 6, Issue 7. Pp. 849 – 853.
44. Ju X., Feng W., Zhang X. [et al.]. Fabrication of organic photovoltaic cells with double-layer ZnO structure. *Sol. En. Mater. Solar Cells*. 2009. Vol. 93, Issue 9. Pp. 1562 – 1567.
45. Junichi Nishino, Sunao Chatani, Yukifumi Uotani, Yoshio Nosaka. Electrodeposition method for controlled formation of CdS films from aqueous

solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999. Vol. 473, Issues 1–2. Pp. 217 – 222.

46. Kang Y., Jorne J. Morphological Stability Analysis of Porous Silicon Formation. *J. Electrochem. Soc.* 1993. Vol. 140. Pp. 2258 – 2265.

47. Kathalingam A., Kim M. R., Chae Y. S., Rhee J. K. *J. Korean Phys. Soc.* 2009. Vol. 55, Issue 6. Pp. 2476.

48. Keffous A., Bourenane K., Manseri O. [et al.]. Structural and optical Properties of Polycrystalline 6H-SiC and Crystalline SiC Film grown onto Silicon Substrate by PLD. *Modern Physics Letters B*. 2008. 22:01. Pp. 61 – 72.

49. Kenji Y., Satoshi O., Minory Y. Structural and magnetic characterization of Mn doped ZnO films grown by sol-gel method. *J. Mater. Sci. Engin.* 2008. Vol. 148. Pp. 236 – 240.

50. Khan I. H. The Epitaxial Growth Of Beta Silicon Carbide. Proceedings of the International Conference on Silicon Carbide, University Park, Pennsylvania, October 20–23, 1968. – P. 285.

51. Khan I. H., Summergrad R. N. The Growth of Single-Crystal Films of cubic Silicon Carbide on Silicon. *Appl. Phys. Lett.* 1967. Vol. 11, Issue 1. Pp. 12 – 14.

52. Khawaja E. E., Al-Daous M. A., Durrani S. M. [et al.]. Chemical inhomogeneity in zinc telluride thin films prepared by thermal evaporation. *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 485, № 3. Pp. 16 – 21.

53. Kidalov V. V., Kukushkin S. A., Osipov A. V. [et al.]. Properties of SiC Films Obtained by the Method of Substitution of Atoms on Porous Silicon. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2018. V. 7, № 4. P1 – P3.

54. Koumanakos E., Dalas E., Koutsoukos P. G. The precipitation of cadmium sulphide in aqueous solutions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1990. Vol. 86. Pp. 973 – 977.

55. Kovalyuk Z. D., Yrtsenyuk S. P., Mintyanskii I. V., Savitskii P. I. Activated carbon based supercapacitors. *Functional Materials*. 2002. Vol. 9, № 3. P. 550.
56. Kubo N., Kawase T., Asahina S. [et al.]. Epitaxial Growth of 3C-SiC on Si (111) Using Hexamethyldisilane and Tetraethylsilane. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2004. Vol. 43, Part 1, № 11A. Pp. 7654 – 7660.
57. Kukushkin S. A. Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films. *J. Phys. D : Appl. Phys.* 2014. Vol. 47. P. 313001 (41 pp).
58. Kukushkin S. A., Osipov A. V. A new method for the synthesis of epitaxial layers of silicon carbide on silicon owing to formation of dilatation dipoles. *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 113, Issue 2. Pp. 024909 (7 pp).
59. Li X. H., Huang A. P., Zhu M. K. [et al.]. Investigation of optical and electrical properties of ZnO thin films. *Mater. Lett.* 2003. Vol. 57. P. 4655.
60. Li Y., Qian F., Xiang J., Lieber C. M. Nanowire electronic and optoelectronic devices. *Mater. Today*. 2006. Vol. 9, Issue 10. Pp. 18 – 27.
61. Liewhirman C., Phanichphant S. Influence of Thickness on Ethanol Sensing Characteristics of Doctor-bladed Thick Film from Flame-made ZnO Nanoparticles. *Sensors*. 2007. Vol. 7, Issue 2. Pp. 185 – 201.
62. Lincot D. Electrodeposition of semiconductors. *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 487, Issue 1-2. Pp. 40 – 48.
63. Liu D.-S., Wu C.-Y., Sheu C.-S. [et al.]. The Preparation of Piezoelectric ZnO Films by RF Magnetron Sputtering for Layered Surface Acoustic Wave Device Applications. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 45, Part 1, № 4B. Pp. 3531 – 3536.
64. Liu T. Q., Sakurai O., Mizutani N., Kato M. Preparation of spherical fine ZnO particles by the spray pyrolysis method using ultrasonic atomization techniques. *J. Mater Science*. 1986. Vol. 21, № 10. Pp. 3698 – 3702.

65. Lu C.-Y., Chang S.-P., Chang S.-J. [et al.]. ZnO Nanowire-Based Oxygen Gas Sensor. *IEEE Sen. J.* 2009. Vol. 9, Issue 4. P. 485 – 489.
66. Lufrano F., Staiti P. Conductivity and Capacitance Properties of a Supercapacitor Based on Nafion Electrolyte in a Nonaqueous System. *Electrochem. Solid State Lett.* 2004. V. 7, issue 11. Pp. A447-A450.
67. Lupan O., Guerin V. M., Tiginyanu I. M. [et al.]. Well-aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO-coated glass and their integration in dye sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* 2010. Vol. 211, Issue 1. P. 65 – 73.
68. Mahdi M. A., Ramizy A., Hassan Z. [et al.]. CdS nanocrystalline structured grown on porous silicon substrates via chemical bath deposition method. *Chalcogenide Letters.* 2012. Vol. 9, № 1. P. 19 – 25.
69. Matrel R., Schmit T., Shea H.R., Avoris Ph. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Applied Physics Letters.* 1998. Vol. 73. Pp. 2447 – 2452.
70. Matsubara K., Fons P., Iwata K. [et al.]. ZnO transparent conducting films deposited by pulsed laser deposition for solar cell applications. *Thin Solid Films.* 2002. Vol. 176. P. 422.
71. Memarian N., Rozati S. M., Concina I., Vomiero A. Deposition of Nanostructured CdS Thin Films by Thermal Evaporation Method: Effect of Substrate Temperature. *Materials (Basel).* 2017. Vol. 10, Issue 7. P. 773.
72. Michaelis E., Wohrle D., Rathouysky J., Wark M. Electrodeposition of porous zinc oxide electrodes in the presence of sodium laurylsulfate. *Thin Solid Films.* 2006. Vol. 497, Issue 163. Pp. 163 – 169.
73. Michaelis S., Romme C. E., Endell J. [et al.]. Macroporous silicon chips for laterally resolved, multi-parametric analysis of epithelial barrier function. *Lab Chip.* 2012. Vol. 12. Pp. 2329 – 2336.

74. Miorin E., Montagner F., Battiston S. [et al.]. ZnO:Al thin films deposited by RF-magnetron sputtering with tunable and uniform properties. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011. Vol. 11 № 3. Pp. 2191 – 2195.
75. Missaoui A., Beji L., Gaidi M. [et al.]. Structural characterisation of CdS layers deposited on porous p-type GaAs. *Microelectronics Journal.* 2007. Vol. 38. Pp. 96 – 101.
76. Monaico E., Tighineanu P., Langa S. [et al.]. ZnSe-based conductive nanotemplates for nanofabrication. *Phys. Status Solidi.* 2009. Vol. 3, Issue 4. Pp. 97 – 99.
77. Monaico E., Tiginyanu I. M., Ursaki V. V. [et al.]. Photoluminescence and vibrational properties of nanostructured ZnSe templates. *Semiconductor Science and Technology.* 2007. Vol. 22. Pp. 1115 – 1121.
78. Ohta H., Hosono H. Transparent oxide optoelectronics. *Materials Today.* 2004. Vol. 7, Issue 6. Pp. 42 – 51.
79. Orton J. W. On the analysis of space-charge-limited-current-voltage characteristics and the density of states in amorphous silicon. *Phil. Mag.* 1984. Vol. B49, № 1. Pp. L1 – L7.
80. Osaki H., Yasuda H., Watatsuki T. [et al.]. Optical properties of electrochemically processed ZnO nanowire array in quasi-microgravity condition. *Space Utiliz Res.* 2007. Vol. 23. P. 36 – 39.
81. Peng F., Wang H., Yu H., Chen S. Preparation of aluminum foil-supported nano-sized ZnO thin films and its photocatalytic degradation to phenol under visible light irradiation. *Mater. Res. Bull.* 2006. Vol. 41, Issue 11. Pp. 2123 – 2129.
82. Peulon S., Lincot D. Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films. *Adv. Mater.* 1996. Vol. 8, Issue 2. P. 166 – 170.

83. Pradhan D., Leung K. T. Vertical Growth of Two-Dimensional Zinc Oxide Nanostructures on ITO-Coated Glass: Effects of Deposition Temperature and Deposition Time. *J. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112, Issue 5. Pp. 1357 – 1364.
84. Purica M., Budianu E., Rusu E. [et al.] Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD). *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 403. P. 485 – 488.
85. Pushparajaht P., Kariem Aroft A., Radhakrishnat S. Properties of ZnO films deposited onto by spray pyrolysis. *Phys. D. Appl. Phys.* 1994. Vol. 4, № 3. Pp. 1518 – 1521.
86. Razykov T. M., Ferekides C. S., Morel D. [et al.]. Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. *Solar Energy*. 2011. Vol. 85. P. 1592.
87. Rizakhanov M. A., Magomedov M. A., Kurbanova A. M. Electrical properties of semiconductor CdS studied by adsorption spectroscopy. *Inorganic Materials*. 2017. Vol. 53, Issue 1. Pp. 35–38.
88. Sahay P. P., Nath R. K., Tewari S. Optical properties of thermally evaporated CdS thin films. *Crystal Research and Technology*. 2007. Vol. 42, Issue 3. Pp. 275 – 280.
89. Schulze N., Barrett D., Pensl G. Controlled Growth of 15R-SiC Single Crystals by the Modified Lely Method. *Physica status solidi*. 2000. Vol. 178, Issue 2. Pp. 645 – 650.
90. Severino A., Locke C., Anzalone R. [et al.]. Electrochemical Studies of Morpholino-DNA Surface Hybridization. *ECS Transactions*. 2011. Vol. 35, Issue 6. Pp. 99 – 110.
91. Shyam Singha Ch., Nomita Devib K., Sarma H. N. K. Optical and Structural Properties of Thermally Evaporated CdS Thin Films. *AIP Conference Proceedings*. 2011. Vol. 1372. P. 313.
92. Song D., Aberle A., Xia J. Optimisation of ZnO:Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application. *Appl. Surf. Sci.* 2002. Vol. 195, Issue 1-4. Pp. 291 – 296.

93. Suche M., Christoulakis S., Katsarakis N., Kitsopoulos T. Comparative study of zinc oxide and aluminum doped zinc oxide transparent thin films grown by direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515, Issue 16. Pp. 6562 – 6566.
94. Tena-Zaera R., Ryan M. A., Katty A. [et al.]. Fabrication and characterization of ZnO nanowires/CdSe/CuSCN eta-solar cell. *C. R. Chimie*. 2006. Vol. 9, Issue 5-6. Pp. 717 – 729.
95. Tomakin M., Altunbas M., Bacaksiz E., Celik S. Current transport mechanism in CdS thin films prepared by vacuum evaporation method at substrate temperatures below room temperature. *Thin Solid Films*. 2012. Vol. 520, Issue 7. Pp. 2532 – 2536.
96. Uda H., Yonezawa H., Ohtsubo Y., Kosaka M. Thin CdS films prepared by metalorganic chemical vapor deposition. *Solar energy materials and solar cells*. 2003. № 75. Pp. 219 – 226.
97. Uthanna S., Subramanyam T. K., Naidu B. S., Rao G. M. Structure-composition-property dependence in reactive magnetron sputtered ZnO thin films. *Opt. Mater*. 2002. Vol. 19, Issue 4. P. 461 – 469.
98. Valance A. Porous silicon formation: Stability analysis of the silicon-electrolyte interface. *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 52, Issue 11. Pp. 8323–8336.
99. Vanmaekelbergh D., van Vugt L. K. ZnO nanowire lasers. *Nanoscale*. 2011. Vol. 3, Issues 7. Pp. 2783 – 800.
100. Vázquez-Luna J. G., López Flores R. B., Rubin-Falfán M. [et al.]. CdS thin-films deposited by a modified chemical-bath deposition method. *Journal of Crystal Growth*. 1998. Vol. 187, Issues 3–4. P. 380 – 386.
101. Velázquez-Nevárez G. A., Vargas-García J. R., Aguilar-Hernández J. [et al.]. Optical and Electrical Properties of (002)-Oriented ZnO Films Prepared on Amorphous Substrates by Sol-Gel Spin-Coating. *Mat. Res*. 2016. Vol. 19, supl. 1.
102. Xavier R. J., Prema A. A., Sahayaraj P. A., Pragathiswaran C. The properties of chemical bath deposited cadmium sulfide thin films with the effect of

ammonia salt concentration. *Advances in Applied Science Research*. 2016. Vol. 7, Issues 2. Pp. 178 – 182.

103. Xu Z. Q., Deng H., Li Y., Guo Q. H. Characteristics of Al-doped c-axis orientation ZnO thin films prepared by the sol–gel method. *Materials Research Bulletin*. 2006. Vol. 41, № 2. Pp. 354 – 358.

104. Zhang Q., Chou T. P., Russo B., Jenekhe S. A. Aggregation of ZnO Nanocrystallites for High Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *Angewandte Chemie Edition*. 2008. Vol. 47, Issue 13. Pp. 2402 – 2406.

105. Zhang Y., Lin B., Sun X. [et al.]. Temperature-dependent photoluminescence of nanocrystalline ZnO thin films grown on Si (100) substrates by the sol-gel process. *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 6., № 1. Pp. 66 – 72.

106. Zhao J.-L., Li X.-M., Bian J.-M. Structural, optical and electrical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition (PLD). *J. of Crystal Growth*. 2005. Vol. 276. Pp. 507 – 512.

107. Zhuxi F., Bixia L., Zu J. Photoluminescence and structure of ZnO films deposited on Si substrates by metal-organic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 3, № 2. Pp. 302 – 306.

108. Zimin S., Vasin V., Gorlachev E., Buchin E. Investigations of PbSe layers after anodic electrochemical etching by scanning electron microscopy. *Phys. Status Solidi C*. 2011. Vol. 8, № 6. Pp. 1918 – 1922.

109. Амосова Л. П., Исаев М. В. Магнетронное напыление прозрачных электродов ИТО из металлической мишени на холодную подложку. *Журнал технической физики*. 2014. Т. 84, № 10. С. 127 – 132.

110. Антипов В. В., Кукушкин С. А., Осипов А. В. Эпитаксиальный рост пленок сульфида кадмия на кремнии. *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58, вып. 3. С. 612 – 615.

111. Аракелова Э. Р., Хачатрян А. М., Авджян К. Э. Оптимизация процесса магнетронного осаждения для формирования качественных,



ориентированных пленок ZnO. *Известия НАН Армении, Физика*. 2012. Т. 47, № 4. С. 277 – 287.

112. Багамадова А. М., Атаев Б. М., Мамедов В. В. и др. Способ получения нитевидных нанокристаллов оксида цинка. *Письма ЖТФ*. 2010. Т. 36, № 1. С. 76 – 81.

113. Бажин А. И., Покинтелица А. Е., Щеглова Н. С. и др. Структурные и оптические свойства легированных галлием тонких пленок оксида цинка, полученных методом импульсного магнетронного распыления. *Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури*. 2013. Вып. 4. С. 109 – 116.

114. Беляев А. Е., Болтовец Н. С., Иванов В. Н., Конакова Р. В. и др. Термическая стабильность многослойных контактов, сформированных на GaN. *Письма в ЖТФ*. 2005. Т. 31, вып. 24. С. 88 – 94.

115. Вячеславов А. С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов : методическая разработка. Москва, 2011. 65 с.

116. Георгобиани А. Н., Котляревский М. Б., Кидалов В. В., Рогозин И. В. Структуры ZnO/ZnSe, полученные методом радикало–лучевой геттерирующей эпитаксии. *Неорганические материалы*. 1997. Т. 33, № 2. С. 232 – 235.

117. Георгобиани А. Н., Грузинцев А. Н., Волков В. Т., Воробьев М. О. Влияние отжига в радикалах кислорода на люминесценцию и электропроводность пленок ZnO:N. *Физика и техника полупроводников*. 2002. Т. 36, вып. 3. С. 284 – 288.

118. Голованова В. В., Буковский В. Е., Назарчук Б. В., Голованов В. В. Исследование структуры и химического состава тонких поликристаллических пленок сульфида кадмия при  $\gamma$ -облучении. *Физическая инженерия поверхности*. 2015. Т. 13, № 1. С. 4 – 11.

119. Горбик П. П., Дубровин И. В., Кашин Г. Н. Получение и исследование нанотрубок оксида цинка. *Металлофиз. новейшие технол.* 2016. Т. 38, № 3. С. 341 – 351.
120. Григорьев Ф. И. Осаждение тонких пленок из низкотемпературной плазмы и ионных пучков в технологии микроэлектроники: учебное пособие. М. : МГИЭМ, 2006. 35с.
121. Гусев А. С., Рындя С. М., Зенкевич А. В. и др. Исследование морфологии и структуры тонких пленок  $3C-SiC$  на кремнии методами электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. *Материалы электронной техники.* 2013. № 2. С. 44 – 48.
122. Данишевский А. М., Шуман В. Б., Гук Е. Г., Рогачев А. Ю. Интенсивная фотолюминесценция пористых слоев пленок  $SiC$ , выращенных на кремниевых подложках. *Физика и техника полупроводников.* 1997. Т. 31, № 4. С. 420 – 424.
123. Дергачева М. Б., Мить К. А., Маева К. А. Наноструктура электроосажденных пленок  $CdS$ . *Вестник ТГУ.* 2013. Т. 18, вып. 5. С. 2352 – 2355.
124. Дяденчук А. Ф., Кидалов В. В. Получение периодических слоев  $GaAs$  методом электрохимического травления. *Физическая инженерия поверхности.* 2014. Т. 12, № 4. С. 454-456.
125. Дяденчук А. Ф., Кідалов В. В. Низькорозмірні структури  $GaN$ . *Журнал нано- і електронної фізики.* 2014. Т. 6, № 4. С. 04043-04046.
126. Дяденчук А.Ф., Кідалов В. В. Нанотрубки оксиду цинку отримані методом радикало-променевої епітаксії на поруватій поверхні селеніду цинку. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки.* 2018. Т. 29 (68), № 1. С. 214 – 218.
127. Дяденчук А. Ф., Кидалов В. В. Получение пористого  $ZnSe$  методом электрохимического травления. *Журнал нано- и электронной физики.* 2013. Т. 5, № 3. С. 03033-1-03033-3.

128. Дяденчук А. Ф., Кидалов В. В. Использование пористых соединений  $\text{AZB5}$  для обкладок суперконденсатора. *Журнал нано- и электронной физики*. 2015. Т. 7, № 1. С. 01021-1-01021-4.
129. Дяденчук А. Ф., Кидалов В. В. Гетероструктуры  $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$  в якості фотоелектричних перетворювачів. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2017. Т. 15, № 3. С. 487-494.
130. Дяденчук А. Ф., Кидалов В. В. Отримання та дослідження властивостей нанотрубок  $\text{ZnO}$  на поверхні поруватого  $\text{ZnSe}$ . *Елементи, прилади та системи електронної техніки*. 2017. Вип. 1, № 1. С. 51-57.
131. Дьячков П. Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 488 с.
132. Залесский В. Б., Леонова Т. Р., Гончарова О. В. и др. Получение тонких пленок оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления и исследование их электрических и оптических характеристик. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2005. Т. 6, № 1. С. 44 – 49.
133. Зарецкая Е. П., Гременок В. Ф., Семченко А. В. и др. Структурные свойства пленок  $\text{ZnO:Al}$ , полученных золь-гель методом. *Фізика и техника полупроводников*. 2015. Т. 49, вып. 10. С. 1297 – 1303.
134. Захвалинский В. С., Борисенко Л. В., Хмара А. Н. и др. Исследование свойств тонких пленок  $\text{ZnO}$ , выращенных на подложках пористого  $\text{Si}$ . *Вестник ТГУ*. 2015. Т. 20, вып. 1. С. 102 – 104.
135. Зубрилов А. С. Электрические свойства гетеропереходов  $3\text{C-SiC/Si}$ . *Фізика и техника полупроводников*. 1994. Т. 28, вып. 10. С. 1742 – 1749.
136. Ильчук Г. А., Кусьнэж В. В., Рудь В. Ю. и др. Фоточувствительность гетеропереходов  $n\text{-CdS/p-CdTe}$ , полученных химическим поверхностным осаждением  $\text{CdS}$ . *Фізика и техника полупроводников*. 2010. Т. 44, вып. 3. С. 335 – 337.

137. Калыгина В. М., Зарубин А. Н., Новиков В. А. и др. Пленки оксида галлия, полученные методом термического напыления. *Физика и техника полупроводников*. 2013. Т. 47, № 5. С. 598 – 603.
138. Карбид кремния: технология, свойства, применение / О. А. Агеев и др.; под общей редакцией член-корр. НАНУ, д.ф.-м.н., проф. Беляева А. Е. и д. т.н., проф. Конаковой Р. В. Харьков: «ИСМА», 2010. 532 с.
139. Кидалов В. В., Дяденчук А. Ф. Нанотрубки оксида индия полученные методом радикало-лучевой эпитаксии. *Журнал нано- и электронной физики*. 2015. Т. 7, № 3. С. 03026-1-03026-3.
140. Кировская И. А., Тимошенко О. Т. Возможности создания газовых анализаторов микропримесей CO и NH<sub>3</sub> на основе CdS. *Современные проблемы науки и образования*. 2006. № 2. С. 50 – 52.
141. Ключко Н. П., Хрипунов Г. С., Мягченко Ю. А. и др. Управляемый рост одномерных наноструктур оксида цинка в режиме импульсного электролиза. *Физика и техника полупроводников*. 2012. Т. 46, вып. 6. С. 845 – 851.
142. Компан М. Е. Механизм первичной самоорганизации регулярной структуры пористого кремния. *Физика твердого тела*. 2003. Т. 45, вып. 5. С. 902 – 906.
143. Крамущенко Д. Д., Ильин И. В., Солтамов В. А. и др. ЭПР-диагностика лазерных материалов на основе кристаллов ZnSe, активированных переходными элементами. *Физика твердого тела*. 2013. Т. 55, вып. 2. С. 234 – 242.
144. Кукушкин С. А., Осипов А. В., Редьков А. В. Отделение эпитаксиальных гетероструктур III-N/SiC от подложки Si и их перенос на подложки других типов. *Физика и техника полупроводников*. 2017. Т. 51, № 3. С. 414 – 420.

145. Кукушкин С. А., Лукьянов А. В., Осипов А. В., Феокистов Н. А. Эпитаксиальный карбид кремния на 6-дюймовой пластине кремния. *Письма в ЖТФ*. 2014. Т. 40, вып. 1. С. 71 – 79.
146. Кульментьева О. П., Мухаммед А. А.-К. М., Кульментьев А. И. Структурно-фазовое состояние и оптические свойства покрытий из ZnO. *Ж. нано- электрон. физ.* 2010. Т. 2, № 4. С. 82 – 89.
147. Латухина Н., Чепурнов В., Писаренко Г. Новые перспективы старых материалов: кремний и карбид кремния. *Электроника : наука, технология, бизнес*. 2013. № 4. С. 104 – 110.
148. Наумов А. В. Формирование пленок сульфидов кадмия и меди термической деструкцией тиомочевинных координационных соединений : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01. Воронеж, 2001. 154 с.
149. Оленич І. Б. Електричні та фотоелектричні властивості гібридних структур на основі поруватого кремнію і оксиду цинку. *Журнал фізики та інженерії поверхні*. 2016. Т. 1, № 2. С. 186 – 193.
150. Орлов Л. К., Дроздов Ю. Н., Дроздов М. Н. и др. Комплексный анализ структуры пленок карбида кремния, выращенных на кремнии в установках вакуумной эпитаксии из гидридов и углеводородов. *Журнал структурной химии*. 2010. Т. 51. С. 148 – 154.
151. Орлов Л. К., Дроздов Ю. Н., Шевцов В. Б. и др. Морфология гетероэпитаксиальных пленок  $\beta$ -SiC, выращенных на Si (111) методом химической конверсии в вакууме из паров гексана. *Физика твердого тела*. 2007. Т. 49, вып. 4. С. 596 – 601.
152. Орлов Л. К., Штейнман Э. А., Смыслова Т. Н. и др. Особенности и механизмы роста пленок кубического карбида кремния на кремнии. *Физика твердого тела*. 2012. Т. 54, вып. 4. С. 666 – 672.
153. Петухов И. А., Зуев Д. А., Шорохова А. В. и др. Тонкие плёнки сульфида кадмия для фотовольтаики. *Computational nanotechnology*. 2014. № 1. С. 68 – 73.

154. Погребняк А. Д., Мухаммед А. А.-К. М., Букальцева Ю. С. Структура и свойства покрытий из ZnO. *ФИП*. 2010. Т. 8, № 4. С. 348 – 352.
155. Пронин И. И., Гомоюнова М. В., Валдайцев Д. Л., Фараджев Н. С. Формирование SiC при термическом разложении фуллеренов на кремнии. *Физика и химия обработки материалов*. 2001. № 2. С. 48-52.
156. Саченко А. В., Крюченко Ю. В., Соколовский И. О., Сресели О. М. Проявление квантово-размерных осцилляций времени излучательной экситонной рекомбинации в фотолюминесценции кремниевых наноструктур. *Физика и техника полупроводников*. 2004. Т. 38, вып. 7. С. 877 – 883.
157. Семенов А. В., Козловский А. А., Пузиков В. М. Фотоэлектрические свойства гетеропереходов n-SiC/n-Si. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2012. № 5. С. 27 – 30.
158. Сергеева А. В., Наумов А. В., Семенов В. Н. Получение пленок (CdS, CdO)/мопо-Si методом пиролиза аэрозоля. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. Т. 18, № 3. С. 367 — 373.
159. Сермакашева Н. Л., Шульга Ю. М., Метелева Ю. В., Новиков Г. Ф. Влияние условий пиролиза аэрозоля водных растворов тиомочевинных комплексов на СВЧ фотопроводимость пленок сульфида кадмия. *Физика и техника полупроводников*. 2006. Т. 40, вып. 5. С. 513 – 518.
160. Смирнова И. П., Марков Л. К., Павлюченко А. С. и др. Оптимизация технологии нанесения тонких пленок ITO, применяемых в качестве прозрачных проводящих контактов светодиодов синего и ближнего ультрафиолетового диапазонов. *Физика и техника полупроводников*. 2014. Т. 48, № 1. С. 61 – 66.
161. Спосіб отримання обкладок суперконденсаторів з поруватих пластин GaAs і GaP : пат. 108200 Україна : МПК H01G 11/24 (2013.01). № и 2015 12588 ; заявл. 21.12.2015 ; опубл. 11.07.2016, Бюл. № 13/2016.

162. Спосіб отримання плівки SnO<sub>2</sub> легованої фтором методом спреї-піролізу : пат. 78436 Україна, МПК (2013.01): B29D 7/00. № у 2012 06441; заяв. 28.05.2012; опубл. 25.03.2013, Бюл. № 6.

163. Спосіб отримання плівок ZnO:Al на поруватих підкладках CdTe : пат. 120280 Україна, МПК: H01L 31/073 (2012.01), C23C 14/02(2006.01), G02B 1/10 (2015.01). № у 2017 04685; заявл. 15.05.2017; опубл. 25.10.2017, Бюл. № 20/2017.

164. Спосіб отримання прозорої плівки ZnO, легованої алюмінієм : пат. 118645 Україна : МПК (2006): H01L 21/00, H01L 31/00. № у 2016 09697; заявл. 20.09.2016; опубл. 28.08.2017, Бюл. № 16/2017.

165. Спосіб отримання сонячних елементів на монокристалічному кремнії з використанням нанорозмірного поруватого кремнію : пат. 116768 Україна : МПК (2006) H01L 21/00, H01L 31/00, C30B 29/06(2006.01). № у 2016 10841; заявл. 28.10.2016; опубл. 12.06.2017, Бюл. № 11.

166. Сукач Г. О., Кідалов В. В., Яценко Ю. І. Шари ZnO:P р-типу з ультрафіолетовою фотолюмінесценцією, отримані методом радикало-променевої епітаксії. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2007. Т. 8, № 1. С. 53 – 55.

167. Тамбасов И. А., Мягков В. Г., Иваненко А. А. и др. Структурные и оптические свойства тонких пленок In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных автоволновым окислением. *Физика и техника полупроводников*. 2013. Т. 47, вып. 4. С. 546 – 550.

168. Ткачева Т. М., Иванова Л. М., Демаков К. Д., Шахов М. Н. Напряжение и адгезия поликристаллических пленок 3C–SiC, выращенных методом осаждения из газовой фазы на кремниевых подложках. *Материалы электронной техники*. 2012. № 4. С. 24 – 27.

169. Трегулов В. В., Скопцова Г. Н., Балаганский С. С., Толкач Н. М. Исследование особенностей поверхности пленки CdS, изготовленной гидрохимическим осаждением на текстурированной кремниевой подложке.

*Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта.* 2014. Вып. 10. С. 91 — 96.

170. Хрипко С. Л., Жолудев Г. К. Электричні та оптичні властивості нелегованих плівок ZnO, отриманих методом пульверизації. *Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского: Серия «Физика».* 2008. Т. 21 (60), № 1. С. 139 – 146.

171. Хрипко С. Л., Кидалов В. В. Сонячні батареї створенні на основі низько-розмірних нанокompatитних структур. *Журнал нано-и электронной физики.* 2016. Т. 8, № 4. С. 04071-1 – 04071-10.

172. Хрипунов Г. С., Бойко Б. Т. Гибкие солнечные элементы ITO/CdS/CdTe/Cu/Au с высокой удельной мощностью. *ФИП.* 2011. Т. 2, № 1. С. 69 – 73.

173. Шаповал П. Й., Цюпко Ф. І., Кусьнеж В. В., Ільчук Г. А. Властивості тонких плівок CdS, отриманих способом хімічного поверхневого осадження. *Вісник НУ "ЛП" "Хімія, технологія речовин та їх застосування".* 2009. № 644. С. 28-33.

174. Шерстнёв А. И., Чубенко Е. Б., Редько С. В. и др. Формирование нанокompatитных материалов на основе пористого кремния и оксида цинка электрохимическим методом. *ДОКЛАДЫ БГУИР.* 2016. № 1. С. 82 – 88.

175. Шурыгина В. Суперконденсаторы: размеры меньше, мощность выше. *ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес.* 2009. № 7. С. 10 – 20.



## ДОДАТКИ

## СПИСОК РОБІТ ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

**1\***. Дяденчук А. Ф., Кідалов В. В. Отримання поруватих напівпровідників методом електрохімічного травлення : монографія. Бердянськ : БДПУ, 2017. 111 с.

**2\***. Kidalov V. V., Kukushkin S. A., Osipov A. V., Redkov A. V., Grashchenko A. S., Soshnikov I. P., Boiko M. E., Sharkov M. D., **Dyadenchuk A. F.** Properties of SiC Films Obtained by the Method of Substitution of Atoms on Porous Silicon. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2018. V. 7, № 4. P1-P3.

**3\***. Kidalov V. V., Kukushkin S. A., Osipov A. V., Redkov A. V., Grashchenko A. S., Soshnikov I. P., Boiko M. E., Sharkov M. D., **Dyadenchuk A. F.** Growth of SiC films by the method of substitution of atoms on porous Si (100) and (111) substrates. *Materials Physics and Mechanics*. 2018. V. 36. P. 39-52.

**4\***. Дяденчук А. Ф., Кідалов В. В. Получение пористого ZnSe методом электрохимического травления. *Журнал нано- и электронной физики*. 2013. Т. 5, № 3. С. 03033-1-03033-3.

**5\***. Кідалов В. В., Дяденчук А. Ф. Нанотрубки оксида индия полученные методом радикало-лучевой эпитаксии. *Журнал нано- и электронной физики*. 2015. Т. 7, № 3. С. 03026-1-03026-3.

**6\***. Дяденчук А. Ф., Кідалов В. В. Низькорозмірні структури GaN. *Журнал нано- і електронної фізики*. 2014. Т. 6, № 4. С. 04043-04046.

**7\***. **Dyadenchuk A. F.**, Kidalov V. V. Films CdS Grown on porous Si Substrate. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. Vol. 10, № 1. P. 01007-1-01007-4.

**8\*.** Дяденчук А. Ф., Кидалов В. В. Использование пористых соединений  $A_3B_5$  для обкладок суперконденсатора. *Журнал нано- и электронной физики*. 2015. Т. 7, № 1. С. 01021-1-01021-4.

**9\*.** Дяденчук А. Ф., Кидалов В. В. Гетероструктури  $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$  в якості фотоелектричних перетворювачів. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2017. Т. 15, № 3. С. 487-494.

**10\*.** Дяденчук А. Ф., Кидалов В. В. Получение периодических слоев GaAs методом электрохимического травления. *Физическая инженерия поверхности*. 2014. Т. 12, № 4. С. 454-456.

**11\*.** Дяденчук А. Ф., Кидалов В. В. Нанотрубки оксиду цинку отримані методом радикало-променевої епітаксії на поруватій поверхні селеніду цинку. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2018. Т. 29 (68), № 1. С. 214 – 218.

**12\*.** Dyadenchuk A. F. Obtaining and research of properties of porous GaAs. *International Journal of Modern Communication Technologies & Research*. 2014. Volume 2, Issue 11. P. 5-6.

**13\*.** Дяденчук А. Ф., Кидалов В. В. Отримання та дослідження властивостей нанотрубок ZnO на поверхні поруватого ZnSe. *Елементи, прилади та системи електронної техніки*. 2017. Вип. 1, № 1. С. 51-57.

**14\*.** Спосіб отримання плівок ZnO:Al на поруватих підкладках CdTe : пат. 120280 Україна : МПК H01L 31/073 (2012.01), C23C 14/02(2006.01), G02B 1/10 (2015.01). № у 2017 04685 ; заявл. 15.05.2017 ; опубл. 25.10.2017, Бюл. № 20/2017.

**15\*.** Спосіб отримання обкладок суперконденсаторів з поруватих пластин GaAs і GaP : пат. 108200 Україна : МПК H01G 11/24 (2013.01). № у 2015 12588 ; заявл. 21.12.2015 ; опубл. 11.07.2016, Бюл. № 13/2016.

**16\*.** Спосіб отримання плівок CdS на поруватих підкладках Si : пат. 123226 Україна : МПК H01L 31/073 (2012.01) C23C 14/02 (2006.01) G02B 1/10 (2015.01). № у 2017 01460 ; заявл. 16.02.2017 ; опубл. 26.02.2018, Бюл. № 4.

**Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**

**17\*. Dyadenchuk A. F., Kidalov V. V.** Determination of energy of the ground state of an electron in a quantum wire ZnO. IV International research and practice conference: *Nanotechnology and Nanomaterials* (NANO-2016). Lviv, Ukraine, 2016, 24–27 August.

**18\*. Dyadenchuk A. F., Kidalov V. V.** Synthesis and properties of porous ZnSe. *Фізика і технологія тонких плівок і наносистем* (МКФТТПН-XIV): матеріали XIV Міжнародної конференції (м. Івано-Франківськ, 20-25 травня 2013). Івано-Франківськ. 2013. С. 261.

**19\*. Dyadenchuk A. F., Kidalov V. V.** Quantum dots GaN on the porous semiconductor GaAs by nitridation. *Porous Semiconductors - Science and Technology* (PSST). Benidorm, Alicante, ES, 2014. 03-P1-07. Pp. 98 – 99.

**20\*. Dyadenchuk A. F., Simchenko S. V.** Obtaining regular porous Gallium Arsenide surface by electrochemical etching. *Фізика і технологія тонких плівок і наносистем* (МКФТТПН-XV): матеріали XV Міжнародної конференції (м. Івано-Франківськ, 11-16 травня 2015). Івано-Франківськ. 2015. С. 207.

**21\*. Dyadenchuk A. F., Kidalov V. V.** Solar cells based on heterostructures n-CdS/porous-Si/p-Si. V International research and practice conference: *Nanotechnology and Nanomaterials* (NANO-2017) (Chernivtsi, 23 - 26 August 2017). Chernivtsi. 2017. P. 177.

**22\*. Dyadenchuk A. F., Kidalov V. V.** Heterostructures CdS/porous-Si and CdS/porous-CdTe for the manufacture of photovoltaic cells. *Фізика і технологія тонких плівок і наносистем* (МКФТТПН-XVI): матеріали XVI Міжнародної конференції (м. Івано-Франківськ, 15-20 травня 2017). Івано-Франківськ. 2017. С. 213.

**23\* Дяденчук А. Ф., Кидалов В. В.** Изготовление одномерных полупроводниковых структур. *Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь*

– *Россия – Украина : НАНО–2016* : материалы V Международной научной конференции (Минск, 22–25 ноября 2016). Минск. 2016. С. 456-458.

**24\***. Дяденчук А. Ф., Кідалов В. В. Оксидні нанотрубки на поверхні поруватих напівпровідників. *Фізика, електроніка, електротехніка* (ФЕЕ: 2018) : матеріали науково-технічної конференції (м. Суми, 5–9 лютого 2018). Суми. 2018. С. 54.

**Дифракційні рефлекси гексагональної і кубічної фаз SiC і Si**

| SiC, Hex (186)<br>a=3.081 Å<br>c=15.1248 Å |          |          |           |          |            | Si<br>a=5.43 Å      |            |              | SiC,<br>Cub(216)<br>a=4.348 Å |          |          |          |            |              |
|--|----------|----------|-----------|----------|------------|---------------------|------------|--------------|-------------------------------|----------|----------|----------|------------|--------------|
| 2θCuK <sub>α1</sub>                        | <i>i</i> | <i>j</i> | <i>k</i>  | <i>l</i> | <i>Int</i> | 2θCuK <sub>α1</sub> | <i>hkl</i> | <i>φ 001</i> | 2θCuK <sub>α1</sub>           | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>Int</i> | <i>φ 001</i> |
|  |          |          |           |          |            | 28.4                | 111        | 54.73        |                               |          |          |          |            |              |
| <b>33,56</b>                               | <b>1</b> | <b>0</b> | <b>-1</b> | <b>0</b> | 79         |                     |            |              |                               |          |          |          |            |              |
| 35,60                                      | 0        | 0        | 0         | 6        | 58         |                     |            |              |                               |          |          |          |            |              |
| <b>38,13</b>                               | <b>1</b> | <b>0</b> | <b>-1</b> | <b>3</b> | 100        |                     |            |              | 35,64                         | 1        | 1        | 1        | 100        | 54.73        |
|  |          |          |           |          |            |                     |            |              |                               |          |          |          |            |              |
| <b>49,72</b>                               | <b>1</b> | <b>0</b> | <b>-1</b> | <b>6</b> | 28         |                     |            |              | <b>41,386</b>                 | <b>0</b> | <b>0</b> | <b>2</b> | <b>20</b>  | 0            |
|  |          |          |           |          |            | 47.03               | 220        | 45           |                               |          |          |          |            |              |
|  |          |          |           |          |            | 56.1                | 113        | 25.2         |                               |          |          |          |            |              |
|  |          |          |           |          |            |                     |            |              |                               |          |          |          |            |              |
| 60,00                                      | 2        | -1       | -1        | 0        | 42         |                     |            |              | 59,96                         | 2        | 2        | 0        | 63         |              |
| <b>65,61</b>                               | <b>1</b> | <b>0</b> | <b>-1</b> | <b>9</b> | 40         |                     |            |              |                               |          |          |          |            |              |
|  |          |          |           |          |            | <b>69.17</b>        | <b>400</b> | <b>0</b>     |                               |          |          |          |            |              |
| 70,53                                      | 2        | 0        | -2        | 0        | 60         |                     |            |              |                               |          |          |          |            |              |
| 71,75                                      | 2        | -1       | -1        | 6        | 32         |                     |            |              | 71,74                         | 1        | 1        | 3        | 50         | 25.2         |
| <b>73,34</b>                               | <b>2</b> | <b>0</b> | <b>-2</b> | <b>3</b> | 13         |                     |            |              |                               |          |          |          |            |              |
| 75,37                                      | 0        | 0        | 0         | 12       | 2          |                     |            |              | 75,47                         | 2        | 2        | 2        | 50         |              |
| 81,58                                      | 2        | 0        | -2        | 6        | 5          |                     |            |              |                               |          |          |          |            |              |
| 85,07                                      | 1        | 0        | -1        | 12       | 2          |                     |            |              |                               |          |          |          |            |              |
|  |          |          |           |          |            | 88.05               | 224        | 35.27        |                               |          |          |          |            |              |
| <b>94,995</b>                              | <b>2</b> | <b>0</b> | <b>-2</b> | <b>9</b> | 13         |                     |            |              | <b>89,937</b>                 | <b>4</b> | <b>0</b> | <b>0</b> | 6          |              |
|  |          |          |           |          |            | 94.97               | 115        | 15.8         |                               |          |          |          |            |              |
| 99,594                                     | 3        | -1       | -2        | 0        | 4          |                     |            |              | 100,73                        | 3        | 3        | 1        | 18         |              |
|  |          |          |           |          |            | 106.7               | 440        | 45           |                               |          |          |          |            |              |
|  |          |          |           |          |            | 127.                | 206        | 18.5         |                               |          |          |          |            |              |

