МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

ОЛЕНИЧ
Ігор Богданович

УДК 535.37; 535.215; 538.93; 537.312

НЕРІВНОВАЖНІ ЕЛЕКТРОННІ ПРОЦЕСИ У НАНОСИСТЕМАХ НА ОСНОВІ КРЕМНІЮ

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Львів – 2020

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі радіоелектронних і комп'ютерних систем Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор
Монастирський Любомир Степанович,
завідувач кафедри радіоелектронних і комп'ютерних систем Львівського національного університету імені Івана Франка.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Лепіх Ярослав Ілліч,
директор Міжвідомчого науково-навчального фізико-технічного центру МОН і НАН України при Одеському національному університеті імені І.І. Мечнікова;

доктор фізико-математичних наук, професор
Шпотюк Олег Йосипович,
завідувач сектору оптичного скла і кераміки Інституту фізичної оптики імені О.Г. Влоха МОН України;

доктор фізико-математичних наук, доцент
Федосов Сергій Анатолійович,
завідувач кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки.

Захист відбудеться "23" вересня 2020 р. о 15^{00} годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 при Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Львівського національного університету імен Івана Франка (79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5) та на веб-сторінці http://physics.lnu.edu.ua/research/zahysty-dysertatsij.

Автореферат розіслано "___" серпня 2020 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09
доктор фіз.-мат. наук, професор А.А. Ровенчак

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток електроніки сьогодні тісно пов'язаний з функціональними напівпровідниковими наноматеріалами. Це обумовлено низкою факторів, зокрема, потребою вдосконалення матеріальних основ інформаційної техніки, а також можливостями виявлення нових фізичних явищ чи ефектів, у тому числі, в уже добре вивчених матеріалах. Оскільки кремній є базовим матеріалом мікроелектроніки, актуальними є дослідження кремнієвих нанокристалів (nc-Si), які характеризуються значним збільшенням питомої поверхні порівняно з монокристалами кремнію та виявом квантово-розмірних ефектів, що суттєво впливає на властивості напівпровідникових наносистем. Фізичні ефекти, які спостерігаються у наноструктурах, дають перспективу непрямозонному кремнію перейти в клас оптичних матеріалів, що відкриває можливість створення нової елементної бази оптоелектроніки: випромінювачів і приймачів світла, оптичних підсилювачів і сонячних елементів нового покоління. Такі елементи можна легко інтегрувати в сучасну кремнієву технологію.

Одним із поширених методів отримання масивів кремнієвих наноструктур є електрохімічне формування поруватого кремнію (ПК). Завдяки розгалуженій системі пор ПК є ідеальною основою для осадження та інфільтрації наночастинок різної природи, зокрема графену, напівпровідникових чи металевих нанокластерів. Завдяки синергетичному ефекту поєднання корисних властивостей окремих складових може сприяти підвищенню функціональності наносистем на основі кремнію. З іншого боку, ПК є зручним модельним об'єктом для вивчення фундаментальних закономірностей процесів генерації, перенесення і релаксації носіїв заряду у напівпровідникових наносистемах, оскільки нескладно контролювати структурні характеристики поруватого шару у процесі його формування.

Для вирішення низки фундаментальних і прикладних задач сучасної електроніки все більшу увагу приділяють вивченню нерівноважних електронних процесів у напівпровідникових наноструктурах, які зумовлені дією зовнішніх чинників: температури, адсорбції газів, електромагнітного випромінювання, іонізуючої радіації тощо. Агрегування окремих кремнієвих нанокристалів у наносистеми дає змогу спостерігати зумовлені нанорозмірами ефекти на макроскопічному рівні. Встановлення умов формування і систематичне вивчення функціональних властивостей наносистем на основі кремнію залишається актуальною проблемою, розв'язання якої розширює перспективу застосування наноматеріалів у різних галузях сучасної мікро- та наноелектроніки.

Крім інтересу до фундаментальних властивостей наноструктурованих кремнієвих матеріалів, також інтенсивно ведуться прикладні дослідження, які пов'язані із застосуванням наносистем у сенсорних, фото- та оптоелектронних пристроях, елементах пам'яті, приладах спінтроніки та молекулярної електро-

ніки. Тому комплексне дослідження структурних, електричних, оптико-люмінесцентних і сенсорних характеристик наносистем на основі кремнію та з'ясування механізмів нерівноважних електронних процесів у таких матеріалах є актуальною науковою проблемою фізики напівпровідників і діелектриків як з фундаментальної, так і практичної точок зору.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Дисертаційна робота пов'язана з науковими дослідженнями на кафедрі радіоелектронних і комп'ютерних систем Львівського національного університету імені Івана Франка і виконана у рамках держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: "Механізм взаємодії компонентів, електронні та транспортні процеси у гібридних наносистемах полімер-напівпровідник" (реєстраційний № 0109U002086); "Фізико-хімія гібридних наноструктур на основі спряжених полімерів, карбонових, магнітних нанокластерів та просторово-неоднорідних напівпровідників" (реєстраційний № 0112U001294); "Гібридні наносистеми на основі кон'югованих полімерів та неорганічних напівпровідників з оптоелектронними і сенсорними властивостями" (реєстраційний № 0115U003262); "Електронні процеси в кремнієвих структурах та створення недорогих сенсорів подвійного призначення на їх основі" (реєстраційний № 0116U001543); "Механізм формування поліфункціональних наноматеріалів на основі спряжених полімерів та оксидних і карбонових нанокластерів" (реєстраційний № 0118U003613).

Мета і завдання дисертаційної роботи. Мета роботи полягає у встановленні основних закономірностей фото-, термо- та адсорбційно-стимульованих електронних процесів у наносистемах на основі кремнію.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні ***завдання***:

- дослідити фізико-хімічні та технологічні умови формування кремнієвих наносистем у середовищах різної природи;
- дослідити структурні особливості, атомарний і молекулярний склад, а також, фрактальні властивості отриманих наносистем;
- вивчити оптичні та люмінесцентні властивості систем на основі кремнієвих наноструктур;
- дослідити вплив компонентів наносистем на основі кремнію, зокрема оксиду кремнію, електропровідних полімерів, графену, наночастинок металів та напівпровідників на їх люмінесцентні, електричні, фотоелектричні та сенсорні властивості;
- дослідити вплив адсорбції полярних та хімічно активних молекул на електричні та фотоелектричні характеристики кремнієвих наноструктур з метою з'ясування механізмів провідності в умовах адсорбції та вивчення можливості ефективного керування їх функціональними властивостями;
- на основі комплексних досліджень електричних і фотоелектричних властивостей та релаксаційних процесів з'ясувати механізми перенесення

носіїв заряду, які визначають фотоелектричні особливості досліджуваних наноматеріалів;

- розвинути фізичні моделі нерівноважних електронних процесів у системах на основі наноструктур кремнію;
- на основі отриманих результатів запропонувати ефективні методи створення кремнієвих наносистем для оптоелектронних і сенсорних пристроїв;
- провести апробацію отриманих матеріалів у макетах сенсорних і оптоелектронних пристроїв, детекторів електромагнітного випромінювання у широкому спектральному діапазоні.

Об'єктом дослідження є нерівноважні електронні процеси у кремнієвих наноструктурах і наносистемах кремній–діелектрик, кремній–напівпровідник, кремній–провідник і кремній–спряжений полімер.

Предметом дослідження є адсорбоелектричні, радіаційні і термостимульовані явища, а також структурні, оптико-люмінесцентні, електричні, фотоелектричні, сенсорні властивості неорганічних та органічно-неорганічних наносистем на основі кремнію.

Методи дослідження. Для досягнення поставленої мети використовувались сучасні методи одержання кремнієвих наносистем, а саме: фотоелектрохімічне формування наноструктур ПК, термічне окиснення, термічне осадження плівки SiO_x, електроосадження нанокластерів металів та оксиду цинку на поверхню ПК, електрополімеризація та повільне випаровування розчинів і суспензій; методи атомно-силової мікроскопії (АСМ, "Solver Pro") та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ, JEOL 7600F, "Selmi" РЕММА-102); інфрачервона Фур'є спектроскопія (спектрометр "Avatar"); оптико-люмінесцентні методи (флуорометр "Solar" СМ2203); еліпсометричний метод; методики дослідження газоадсорбційних процесів і фотовольтаїчного ефекту; методи термостимульованої провідності (кріокулер Gifford McMahon з регулятором температури Cryo-Con 32) і деполяризації (ТСД); імпедансна спектроскопія; чисельні методи моделювання.

Наукова новизна. У роботі встановлено закономірності нерівноважних електронних процесів у неорганічних і органічно-неорганічних системах на основі кремнієвих наноструктур. При цьому вперше:

1. Розвинуто фізичні основи формування неорганічних і органічно-неорганічних наносистем на основі кремнію з прогнозованими структурними характеристиками і функціональними властивостями. Запропоновано спосіб визначення фрактальної розмірності наносистем за їх растровим зображенням, який базується на методах нечіткого моделювання. Встановлено кореляцію між фрактальною розмірністю і ступенем поруватості шарів ПК.

2. Виявлено, що опромінення плівок SiO_x ізотопом радію ^{226}Ra перед термічним відпалом сприяє збільшенню інтенсивності видимої фотолюмінесценції (ФЛ) наносистем nc-Si–SiO_x. Одночасний вплив β- та γ- випромінювання на електронні процеси у наносистемах на основі ПК полягає у зменшенні інтенсивності та ширини смуги ФЛ у спектральній області 680–

750 нм, зменшенні опору та збільшенні енергії активації провідності внаслідок зміни стану пасивації поверхні нанокристалів кремнію.

3. Встановлено, що анізотропія форми кремнієвих наноструктур зумовлює анізотропію поляризації видимої смуги ФЛ та ефективного показника заломлення системи орієнтованих нанокристалів ПК у епоксидній матриці. Врахування форми орієнтованих нанокристалів кремнію підвищує точність моделі ефективного середовища.

4. Продемонстровано можливість керування спектром фотоемісії гібридних наносистем на основі ПК за допомогою електрохромної плівки поліаніліну (PANI), вибором складу наносистем ПК – $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Mn, Zn, Cu) або ПК – ZnO, а також зміною енергії квантів збудження ФЛ.

5. Розширено уявлення про особливості ефекту поля у поруватих напівпровідниках з циліндричною формою пор. Встановлено, що дебаєвська довжина екранування зменшується із збільшенням кривизни поверхні. Зумовлений ефектом поля перерозподіл носіїв заряду спричиняє не тільки зміну електропровідності поруватого шару, але й може призвести до інверсії типу провідності, глибина якої залежить від густини поверхневого заряду та кривизни поверхні.

6. Запропоновано нові фізичні моделі утворення фоточутливих електричних бар'єрів у структурах ПК/Si внаслідок інверсії типу провідності адсорбційно-модифікованого поруватого шару. Продемонстровано можливість керування електронними характеристиками кремнієвих наноструктур шляхом адсорбційного легування як з газової, так і рідкої фаз.

7. Виявлено збільшення електропровідності та фотоерс сандвіч-структур на основі ПК внаслідок осадження полі-3,4-етилендиоксітіофену (PEDOT), наночастинок оксиду графену (GO) та відновленого оксиду графену (RGO) або інкорпорації у поруватий шар нанокластерів металів Ag, Ni, Co та Pd. Поєднання нанокристалів ZnO і ПК з різною шириною забороненої зони забезпечує розширення спектральної фоточутливості наносистем ПК – ZnO у діапазоні 400–1100 нм. Виявлено, що величина фотоерс гібридної структури PEDOT/ПК/*n*-Si змінюється у результаті адсорбції молекул NO_2, NH_3 і H_2O.

8. Встановлено механізми перенесення заряду у неорганічних та органічно-неорганічних наносистемах на основі кремнію. Виявлено стрибкоподібний механізм перенесення заряду через систему локалізованих станів поблизу рівня Фермі у температурному діапазоні 12–120 К і активаційний механізм провідності у діапазоні 120–300 К. Визначено енергію активації електропровідності кремнієвих наносистем у різних температурних діапазонах.

9. На основі спектрів імпедансу та ТСД встановлено, що релаксація заряду у кремнієвих наносистемах пов'язана з локалізованими станами на поверхні нанокристалів кремнію. Ідентифіковано природу електрично активних дефектів, визначено енергію їх активації. Поєднання електретних властивостей наноструктур ПК і кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Zn, Cu) дає змогу керувати

поляризаційними властивостями гібридних наносистем шляхом контролю температури.

Практичне значення результатів дослідження.

У роботі одержано та досліджено неорганічні та органічно-неорганічні наносистеми на основі кремнію. Запропоновано спосіб і створене програмне забезпечення для локального визначення ступеня поруватості на основі фрактального аналізу СЕМ зображень із різною контрастністю та яскравістю. Запропоновано спосіб адсорбційного легування наноструктур поруватого кремнію, який може бути використаний для контрольованої модифікації електричних характеристик напівпровідникових наноматеріалів. Виявлена у роботі фоточутливість гібридних структур на основі ПК у широкому спектральному діапазоні може бути використана для створення багатошарових фотодетекторів електромагнітного випромінювання. Незворотні зміни електричних характеристик гібридних плівок PEDOT:PSS–ПК під дією β- та γ-випромінювання відкривають перспективу застосування нанокомпозиту у недорогих пристроях індивідуального контролю поглинутої дози радіації.

Гібридні структури і нанокомпозити на основі ПК завдяки значній площі поверхні та високій чутливості до дії полярних молекул є перспективними в галузі сенсорної електроніки для створення селективних сенсорних елементів резистивного та ємнісного типів з високою швидкодією за кімнатних температур. Продемонстровано можливість створення мультиелементної сенсорної системи для ідентифікації газу і визначення його концентрації у повітрі. Запропоновано новий принцип роботи газо-адсорбційних сенсорних елементів, який базується на залежності фото-вольтаїчного сигналу гібридних структур PEDOT/ПК/*n*-Si від природи та концентрації адсорбованих молекул.

Формування активного електрохромного шару поліаніліну на поверхні люмінесцентних наноструктур ПК відкриває можливість створення оптичних елементів з керованим електричним струмом спектром випромінювання. Одержані в роботі наносистеми ПК–$[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Mn, Zn, Cu) та ПК–ZnO можуть бути використані при розробці джерел білого світла. Крім того, поєднання електретних властивостей наноструктур ПК і кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Zn, Cu) дає змогу керувати поляризаційними властивостями гібридних наносистем шляхом контролю температури.

Загалом, одержані у дисертаційній роботі результати поглиблюють наукову основу для створення функціональних пристроїв нового покоління. Новизна практичних розробок захищена 5 патентами України. Одержані результати використовуються у навчальному процесі при викладанні дисциплін для магістрів і бакалаврів у Львівському національному університеті імені Івана Франка.

Особистий внесок здобувача. Дисертація написана за матеріалами наукових досліджень, які виконано як особисто автором, так і за його участю. Здобувачем здійснено вибір наукового напряму досліджень, сформульовано

мету та завдання роботи. Безпосередньо автором одержано основні результати дисертаційної роботи, проведено пошук та аналіз наукової літератури щодо механізмів формування та властивостей кремнієвих наноструктур та гібридних матеріалів на його основі. Наукові положення, що виносяться на захист, і висновки роботи підготовлені здобувачем особисто.

У спільних працях, що відображають основні результати дисертації авторові належить постановка задач, вибір методик та одержання експериментальних зразків неорганічних наносистем на основі кремнію, розробка моделей, проведення низки експериментальних досліджень та чисельних розрахунків, інтерпретація та узагальнення результатів, формулювання висновків.

Автор брав активну участь в обговорені та аналізі отриманих результатів досліджень, здійснював підготовку статей та доповідей, представляв результати на наукових конференціях.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації доповідались на міжнародних та регіональних наукових конференціях та семінарах, зокрема особисто здобувачем у формі усних та стендових доповідей: Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-5,7,8 (2011, Ужгород; 2016, Дніпро; 2018, Ужгород); Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” СЕМСТ-5,7,8 (2012, 2016, 2018, Одеса); International Meeting “Clusters and nanostructured materials” (2012, 2015, Uzhgorod); V Международная научная конференция “Функциональная база наноэлектроники” (2012, Кацивели, Украина); Науково-практична конференція “Електроніка та інформаційні технології” (2012, 2013, 2014, 2015, 2017, Львів-Чинадієво); International Conference on Electronic Processes in Organic Materials ICEPOM-9, 10, 11 (2013, Lviv; 2016, Ternopil; 2018, Ivano-Frankivsk); VIII International Scholl-Conference “Semiconductor physics urgent problems” (2013, Drohobych, Ukraine); International Conference “Oxide Materials for Electronic Engineering” OMEE (2014, 2017, Lviv); International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” NANO-2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019 (2014, Lviv; 2015, Lviv; 2016, Lviv; 2017, Chernivtsi; 2018, Kyiv; 2019, Lviv); Polish-Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications (2014, Zakopane; 2018, Lublin, Poland); International Conference “Nanomaterials: Applications and Properties” (2014, 2015, Lviv); Наукова конференція “Фізичні методи в екології, біології та медицині”, (2014, 2015, Львів-Ворохта); XV International Conference “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems” (2015, Ivano-Frankivsk); Міжнародна науково-практична конференція “Структурна релаксація у твердих тілах” (2015, Вінниця); XX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (2015, Lviv); IX International Conference on Topical Problems of Semiconductor Physics (2016, Truskavets); International Conference “Radio Electronics & InfoCommunications” (2016, Kiev); International Scientific and

Practical Conference “Electronics and Information Technologies” (2019, Lviv); на щорічних звітних конференціях університету.

Публікації. Основні результати дисертації висвітлено у 73 наукових працях, серед яких 28 статей у виданнях, які індексуються міжнародними наукометричними базами даних Web of Science та/або Scopus, 6 статей у фахових наукових виданнях України, 3 статті у реферованих наукових виданнях, 1 розділ монографії у закордонному виданні, 5 патентів України та 30 публікацій у матеріалах і тезах доповідей міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій, з яких 2 індексуються базами даних Web of Science та/або Scopus.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел і двох додатків. Загальний об’єм роботи становить 339 сторінок тексту, в тому числі 146 рисунків та 10 таблиць. Бібліографія нараховує 330 посилань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У ***вступі*** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, показано її зв’язок з науковими програмами, сформульовано мету та основні завдання роботи, визначено об’єкт і предмет дослідження, висвітлено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, визначено особистий внесок здобувача в процесі виконання роботи, відзначено кількість публікацій за матеріалами дисертації, наведені апробація результатів, структура та обсяг роботи.

Перший розділ присвячений огляду літератури за темою дисертації та аналізу електронних процесів у кремнієвих наноструктурах. Показано, що електронні процеси у кремнієвих наноструктурах визначаються низкою фундаментальних явищ, роль яких залежить від розмірів наноструктур. У випадку переходу від об’ємного кремнію до системи квантово-розмірних нанокристалів суттєво змінюються фактори, які визначають електронні процеси у таких наноматеріалах. Поряд з квантовим обмеженням, яке зумовлює дискретні значення енергетичного спектра, квазіпрямі оптичні переходи, збільшення ширини забороненої зони і, як наслідок, видиму ФЛ кремнієвих наноструктур, зростає роль поверхневих електронних станів, які можуть слугувати центрами як випромінювальної, так безвипромінювальної рекомбінації. У разі, коли розміри кремнієвих наноструктур складають 10–100 нм, вплив поверхні стає домінуючим. Розглянуто особливості електронних процесів у кремнієвих нанокристалах з органічними та неорганічними оболонками різної природи.

Проаналізовано залежність електричних властивостей від структурних характеристик кремнієвих нанокристалів та їх діелектричного оточення. Відзначено, що зменшення розмірів нанокристалів кремнію зумовлює збільшення енергії активації та зменшення ефективності іонізації легуючої домішки. Значний вплив на процеси перенесення та релаксації заряду в

кремнієвих наноструктурах виявляють локалізовані на інтерфейсі Si/SiO_2 рівні захоплення нерівноважних носіїв заряду.

Розглянуто основну інформацію про фотоелектричні властивості кремнієвих наноструктур. Показано, що велика площа поверхні наноструктур ПК, низький коефіцієнт оптичного відбивання, збільшена ширина забороненої зони у порівнянні з об'ємним кремнієм зумовлюють широкі перспективи використання цього матеріалу для створення фотоелектричних пристроїв. Зроблено висновок про відсутність однозначної інтерпретації щодо процесів збудження носіїв заряду, їх перенесення та релаксації у кремнієвих наносистемах. Перспектива практичного застосування кремнієвих наноструктур у фотоелектроніці зумовлює необхідність пошуку шляхів підвищення ефективності збору та виведення фотогенерованих носіїв заряду, розширення спектральної фоточутливості та зменшення електричного опору наносистем на основі ПК.

На основі аналізу літератури з досліджень оптико-люмінесцентних, електричних та фотоелектричних властивостей наносистем на основі кремнію, сформульовані основні завдання дисертаційної роботи.

У ***другому розділі*** представлені методи отримання кремнієвих наноструктур, які базуються на концепціях виготовлення нанооб'єктів "знизу – вверх" і "зверху – вниз", а також наносистем на їх основі. Зокрема, фотолюмінесцентні нанокристали кремнію (nc-Si) одержано шляхом самозбирання атомів силіцію в процесі термічного відпалу плівки SiO_x за температури 1000^oC. Для стимулювання процесу утворення nc-Si застосовано радіаційне опромінення плівок SiO_x ізотопом радію ^{226}Ra з активністю 0,1 мКі. Для отримання nc-Si в оксидній оболонці також використовувалось термічне окисненням субмікронних кристалів кремнію у водяній парі. Методом фотоелектрохімічного травлення кремнієвих пластин з кристалографічною орієнтацією [100] та [111] і відокремлення утвореного шару ПК від підкладки за допомогою епоксидної смоли одержано орієнтовані масиви nc-Si у діелектричній матриці. Висока контрольованість процесу анодного травлення робить наноструктури ПК зручним модельним об'єктом для дослідження нерівноважних електронних процесів у напівпровідникових наносистемах.

Завдяки розгалуженій системі пор ПК є ідеальною основою для осадження та інфільтрації нанооб'єктів різної природи, зокрема сегнетоелектриків $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Mn, Zn, Cu); нанокластерів металів Ag, Co, Ni, Pd; наноструктур ZnO, GO, RGO; електропровідних полімерів PANI та PEDOT, що дає змогу одержати наносистеми nc-Si – діелектрик, nc-Si – напівпровідник, nc-Si – провідник, а також гібридні органічно-неорганічні наносистеми (рис. 1).

СЕМ та АСМ методами встановлено, що осаджені частинки не лише покривають поверхню поруватого шару, але й частково проникають у пори, покращуючи пасивацію кремнієвих нанокристалів. Показано, що морфологією кристалічних масивів ZnO на поверхні ПК можна ефективно керувати шляхом

зміни температури електроліту в процесі їх електроосадження. У випадку плівкових органічно-неорганічних наносистем встановлено, що електропровідний полімер формує монолітну плівку, яка добре охоплює інкорпоровані наночастинки.

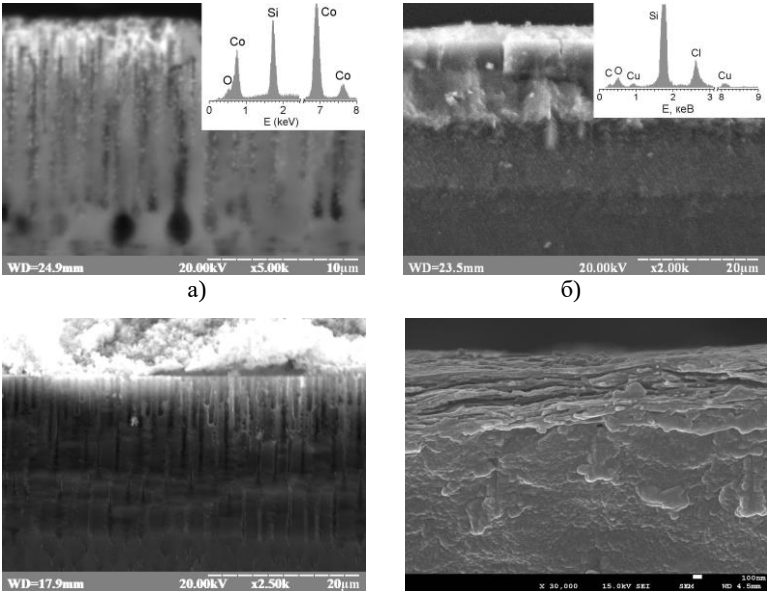

Рис.1. СЕМ зображення поперечного перерізу ПК, легованого наночастинками Co (а), структур $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$/ПК/Si (б), ZnO/ПК/Si (в) і GO/ПК/Si (г).

Досліджено фрактальні властивості наноструктур ПК. Запропоновано спосіб автоматичного визначення фрактальної розмірності самоподібних структур за їх растровим зображенням, який ґрунтується на методах нечіткого моделювання. Запропонований підхід апробовано на СЕМ-зображеннях ПК різної контрастності та яскравості. На основі фрактальної розмірності визначено ступінь поруватості шарів ПК. Показано, що фрактальний аналіз може бути простим і надійним методом визначення поруватості матеріалів.

Методом ІЧ Фур'є спектроскопії досліджено молекулярну структуру та механізми взаємодії компонент неорганічних та органічно-неорганічних наносистем на основі ПК. Встановлено, що основні смуги ІЧ поглинання зумовлені гідридною та оксигенною пасивацією поверхні кремнієвих нанокристалів, а також молекулярними комплексами, що містять карбон та гідроксильні групи. Додаткові смуги поглинання в ІЧ спектрах органічно-неорганічних наносистем зумовлені взаємодією структурних ланок полімеру з поверхнею nc-Si.

У ***третьому розділі*** представлено результати досліджень електронних процесів у наносистемах nc-Si – діелектрик. Вивчено вплив тривалості термічного відпалу, а також β- і γ-випромінювання з енергією 0,168 і 0,186 МеВ, відповідно, на оптико-люмінесцентні властивості наносистем nc-Si/SiO_x. Встановлено, що термічна обробка нестехіометричних плівок SiO_x зумовлює зменшення ефективного показника заломлення і появу видимої смуги ФЛ з максимумом близько 740 нм, яка пов'язана з утворенням nc-Si. Опромінення плівок SiO_x ізотопом радію ^{226}Ra сприяє збільшенню інтенсивності фотоемісії завдяки радіаційно-стимульованому впорядкуванню надлишкового кремнію (рис. 2), на відміну від зменшення інтенсивності випромінювання у довгохвильовій ділянці спектра ФЛ наноструктур ПК внаслідок зміни молекулярного покриття люмінесцентних нанокристалів.

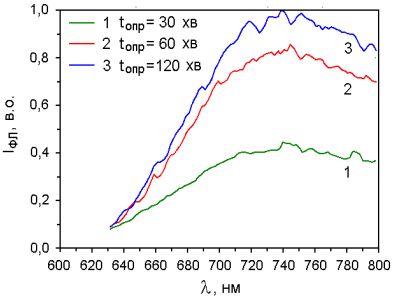

Рис.2. Спектри ФЛ наносистем nc-Si/SiO_x, опромінених ізотопом ^{226}Ra упродовж 30 хв (1), 60 хв (2) і 120 хв (3), після термічного відпалу за температури 1000°С упродовж 60 хв.

З метою аналізу впливу оксидної пасивації nc-Si на їх фотоемісію досліджено спектри ФЛ наноструктур ПК з осадженою на поверхні поруватого шару тонкою плівкою SiO_x. Встановлено, що інтенсивність ФЛ і спектральне положення максимуму випромінювання залежать від наявності пасивуючої плівки та тривалості експозиції зразків на повітрі. Тривале зберігання наноструктур ПК зумовлює зміщення спектрального максимуму в область більших енергій, що пов'язано зі зменшенням розмірів кремнієвих нанокристалів. Утворення комплексів Si–O–Si внаслідок як природного окиснення так і осадження плівки SiO_x забезпечує більш стабільну пасивацію обірваних зв'язків силіцію порівняно з гідридною.

Вивчено вплив орієнтації nc-Si на оптико-люмінесцентні властивості системи кремнієвих наноструктур у епоксидній матриці. Продемонстровано, що анізотропія форми орієнтованих нанокристалів кремнію зумовлює анізотропію поляризації фотолюмінесценції та ефективного показника заломлення всієї наносистеми. Встановлено зменшення інтенсивності фотоемісії з поляризацією, перпендикулярною до поляризації світла збудження порівняно з інтенсивністю випромінювання з паралельною поляризацією (рис. 3). Крім того, нанокристали кремнію з кристалографічною орієнтацією [111] (nc-Si_{111}) демонструють більший ступінь поляризації люмінесцентного випромінювання порівняно з nc-Si_{100}. Несферичність кремнієвих нанокристалів і різниця між діелектричними сталими nc-Si та оточуючого їх середовища також зумовлюють анізотропію оптичних властивостей всієї наносистеми. Значення ефективного показника заломлення і коефіцієнта екстинції залежить

від кута між орієнтацією кремнієвих нанокристалів і променем еліпсометра. Оптичні властивості наносистеми проаналізовані в рамках моделі ефективного середовища з циліндричною формою частинок:

$$\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{eff}+L(\varepsilon_1-\varepsilon_{eff})}\right)f_1+\left(\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{eff}+L(\varepsilon_2-\varepsilon_{eff})}\right)f_2=0, \qquad (1)$$

де ε_{eff} – ефективна діелектрична проникність середовища, L – фактор деполяризації, який для циліндричної форми частинок дорівнює 1/2, ε_1 і ε_2 – діелектричні сталі двох компонентів середовища з об'ємними частками f_1 і f_2, відповідно. На основі моделі визначено об'ємні частки складових дво- та трикомпонентного середовищ (кремній–повітря та кремній–повітря–епоксидна матриця) і показано, що навіть невелика частка (близько 20%) орієнтованих наноструктур ПК визначає анізотропію оптико-люмінесцентних властивостей системи nc-Si в епоксидній матриці.

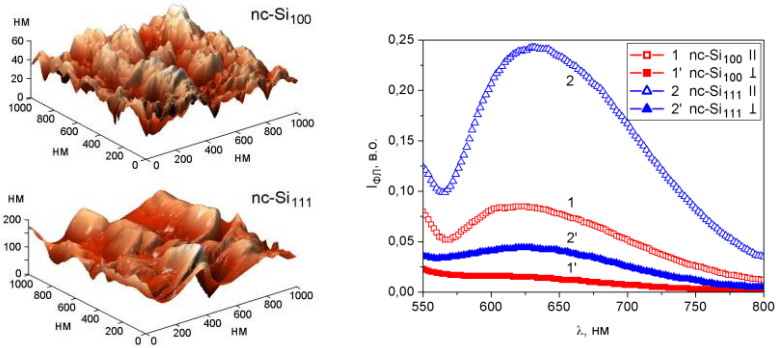

Рис.3. АСМ зображення і спектри ФЛ орієнтованих масивів nc-Si_{100} (1, 1') та nc-Si_{111} (2, 2') в епоксидній матриці. Поляризація фотоемісії паралельна (1, 2) або перпендикулярна (1', 2') до поляризації світла збудження.

Процеси перенесення та релаксації заряду у наносистемах nc-Si–діелектрик досліджувались у режимах постійного і змінного струмів. На основі аналізу температурної залежності електропровідності у діапазоні 80–300 К встановлено, що у фрактальних структурах на основі ПК може бути реалізовано два механізми перенесення заряду. Зокрема, за температури <130 К перенесення заряду здійснюється по системі локалізованих станів, розміщених поблизу рівня Фермі за допомогою стрибкового механізму, а у температурному діапазоні 140–290 К домінує активаційний механізм провідності. Енергія активації електропровідності та межі температурних діапазонів з різними механізмами перенесення заряду залежать від стану пасивації поверхні кремнієвих наноструктур.

Встановлено, що спектри імпедансу наносистем nc-Si – діелектрик визначаються релаксацією заряду на міжфазних границях. Методом ТСД вивчено процеси релаксації заряду в кремній-оксидних наносистемах у температурному

діапазоні 80–330 К. На основі температурних залежностей стуму деполяризації визначено енергетичний розподіл густини заповнення локалізованих станів, який характеризується максимумами у діапазонах 0,2–0,3; 0,4–0,45 та 0,55–0,6 еВ (рис. 4).

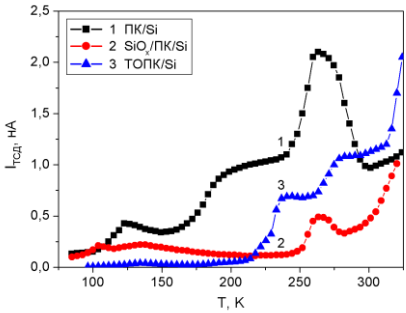

Рис.4. Температурні залежності струму деполяризації структур ПК/Si (1), SiO$_x$/ПК/Si (2) і термічно окисненого ПК/Si (3).

Смуга 0,2–0,3 еВ відповідає енергіям активації іонів H^+, а рівні захоплення носіїв заряду в енергетичних діапазонах 0,4–0,5 та 0,55–0,7 еВ пов'язані з електрично активними дефектами в оксидній плівці та на інтерфейсі Si–SiO$_x$. Зміна пасивації кремнієвих нанокристалів спричиняє перерозподіл густини заповнення станів зазначених смуг. Показано, що поєднання електретних властивостей наноструктур ПК і кристалів із сегнетоелектричною фазою $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Zn, Cu) розширює перспективу використання гібридних наносистем у пристроях з керованими поляризаційними властивостями.

Четвертий розділ присвячений дослідженню адсорбоелектричних ефектів у неквантово-розмірних наноструктурах ПК. Вивчено особливості ефекту поля у поруватих напівпровідниках з циліндричною формою пор. Просторовий розподіл електричного потенціалу φ у ПК було визначено шляхом розв'язку рівняння Пуассона у циліндричних координатах для моделі поруватого шару у вигляді періодично розміщених циліндричних пор радіуса r_0, відстань між центрами яких становить $2R$:

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{d\varphi}{dr}=\frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0}\left[n_0\exp\left(\frac{e\varphi}{kT}\right)-p_0\exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right)+N_A-N_D\right], \qquad (2)$$

де ε – відносна діелектрична проникність матеріалу, ε_0 – електрична постійна, n_0, p_0 – концентрації вільних електронів та дірок за умови відсутності поверхневого заряду, N_A, N_D – концентрації іонізованих акцепторів та донорів.

Рівняння (2) доповнено двома граничними умовами, перша з них випливає із умови симетрії (посередині між порами потенціал повинен досягати екстремуму), а друга задає нормальну складову напруженості електричного поля на поверхні пори радіуса r_0:

$$\left.\frac{d\varphi}{dr}\right|_{r=R}=0, \qquad \left.\frac{d\varphi}{dr}\right|_{r=r0}=-\frac{\sigma}{\varepsilon\varepsilon_0}, \qquad (3)$$

де σ – поверхнева густина заряду. Застосувавши у задачі безрозмірні величини

$$\overline{\varphi}=\frac{e\varphi}{kT},\ \overline{r}=\frac{r}{L_D},\ \overline{r}_0=\frac{r_0}{L_D},\ \overline{R}=\frac{R}{L_D},\ \overline{\sigma}=\frac{\sigma}{e(n_0+p_0)L_D}, \qquad (4)$$

де одиницею довжини є дебаєвська довжина екранування L_D:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{e^2\left(n_0 + p_0\right)}}\,, \tag{5}$$

розв'язано крайову задачу для рівняння Пуассона в циліндричних координатах:

$$\frac{d^2\overline{\varphi}}{d\overline{r}^2} + \frac{1}{\overline{r}}\frac{d\overline{\varphi}}{d\overline{r}} = k_n \exp\left(\overline{\varphi}\right) - k_p \exp\left(-\overline{\varphi}\right) + \overline{N}_{AD}\,, \tag{5}$$

$$k_n = \frac{n_0}{n_0 + p_0}\,,\ k_p = \frac{p_0}{n_0 + p_0}\,,\ \overline{N}_{AD} = \frac{N_A - N_D}{n_0 + p_0}\,, \tag{6}$$

$$\left.\frac{d\overline{\varphi}}{d\overline{r}}\right|_{\overline{r}=\overline{R}} = 0\,, \qquad \left.\frac{d\overline{\varphi}}{d\overline{r}}\right|_{\overline{r}=\overline{r}0} = -\overline{\sigma}\,. \tag{7}$$

У разі незначного викривлення зон $e\varphi << kT$ можна отримати лінійне наближення рівняння (5) у вигляді модифікованого рівняння Бесселя уявного аргументу нульового порядку. Його аналітичний розв'язок вказує на основні закономірності ефекту поля у поруватих напівпровідниках. Зокрема, показано, що електростатичний потенціал монотонно зменшується із збільшенням віддалі від поверхні пор, а також зі зменшенням їх радіуса. Встановлено, що дебаєвська довжина екранування зменшується зі збільшенням кривизни поверхні:

$$L_D^* \approx L_D\left(1 + \frac{L_D}{2r_0}\right)^{-1}. \tag{8}$$

У випадку збільшення поверхневого заряду і, як наслідок, значного викривлення енергетичних зон координатну залежність електростатичного потенціалу у поруватому шарі отримано шляхом комп'ютерного моделювання рівняння (5) з граничними умовами (7). Розраховані залежності електростатичного потенціалу проаналізовано для різних значень радіуса пор, відстані між порами та густини поверхневого заряду (рис. 5). Виявлено, що вплив ефекту поля зростає у разі збільшення радіуса пор і зменшення відстані між порами. У випадку, коли відстань між порами сумірна з дебаєвською

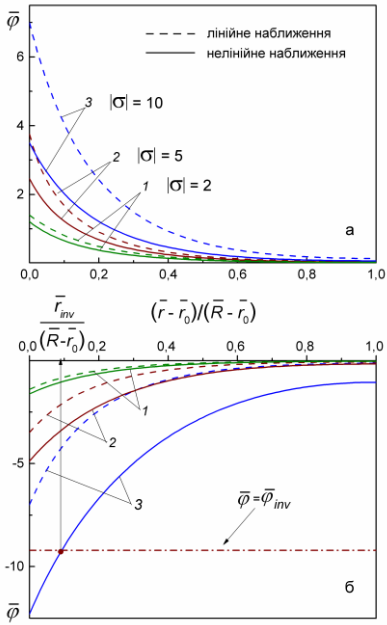

Рис. 5. Координатні залежності електростатичного потенціалу у поруватому кремнії у випадку позитивного (а) та негативного (б) поверхневого заряду.

довжиною екранування, ефект поля зумовлює перерозподіл вільних носіїв заряду у всьому поруватому шарі.

Показано, що перерозподіл носіїв заряду зумовлює не тільки зміну електропровідності поруватого шару, але й може спричинити інверсію типу провідності (рис. 6). Глибина інверсії залежить від густини поверхневого заряду та радіуса пор і навіть може охопити весь поруватий шар. Залежність критичної густини поверхневого заряду $\bar{\sigma}^*$, за якої відбувається інверсія типу провідності від радіуса пор зображена на вставці рис. 6.

Адсорбційно-стимульовані електронні процеси в кремнієвих наносистемах не тільки лежать в основі створення чутливих елементів газових сенсорів, але й можуть бути використані для адсорбційного легування напівпровідникових наноструктур. Для встановлення механізму адсорбційного легування наноструктур ПК досліджено вплив адсорбції молекул з акцепторними та донорними властивостями на електропровідність поруватого шару електронного і діркового типів провідності (рис. 7). Виявлено збільшення електропровідності структур ПК/*n*-Si під дією молекул аміаку і ПК/*p*-Si внаслідок адсорбції молекул брому або йоду.

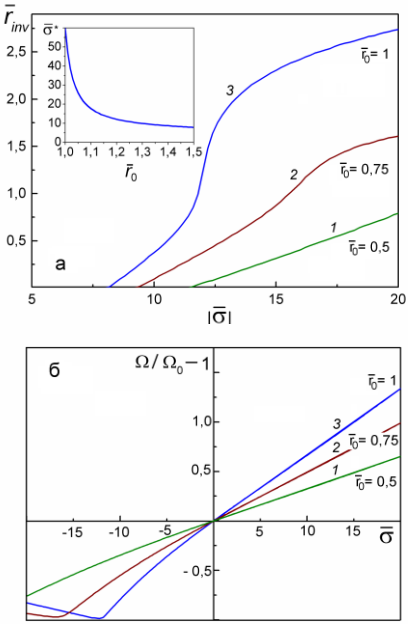

Рис. 6. Залежність глибини інверсії (а) та відносної зміни електропровідності (б) від густини поверхневого заряду для різних радіусів пор. На вставці: залежність критичної густини поверхневого заряду від радіуса пор.

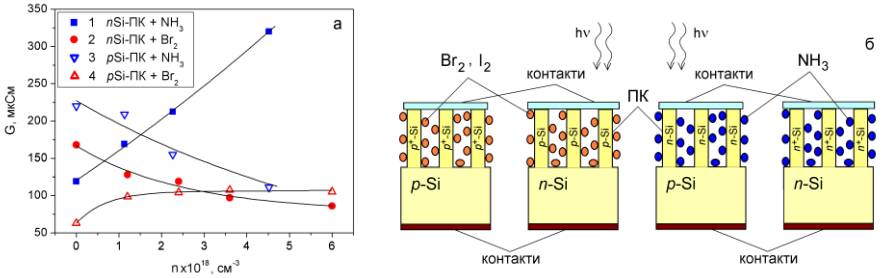

Рис.7. а) Залежність провідності структур ПК/*n*-Si (1, 2) і ПК/*p*-Si (3, 4) від концентрації молекул NH_3 (криві 1 і 3) та Br_2 (криві 2 і 4); б) схема структур на основі ПК у разі адсорбції акцепторних і донорних молекул.

І навпаки, зареєстровано зменшення провідності, а також утворення фоточутливих електричних бар'єрів у структурах ПК/*p*-Si та ПК/*n*-Si у результаті адсорбційного легування поруватого шару молекулами NH_3 та Br_2 або I_2, відповідно. Як наслідок, кремнієві сандвіч-структури, які містять інверсійний шар ПК можна розглядати як сукупність паралельно включених *p*-*n*-переходів на межі поруватого шару і кремнієвої підкладки. Аргументами на користь запропонованої моделі є випрямляючі ВАХ структур на основі модифікованого ПК і подібність їх спектральних залежностей фотосигналу до спектральних характеристик кремнієвого фотодіода.

У ***п'ятому розділі*** представлено результати досліджень електричних і фотоелектричних властивостей неорганічних наносистем на основі ПК. Вивчено вплив модифікації поруватого шару наночастинками металів з різною роботою виходу на ВАХ структур ПК, а також їх спектральні, часові і температурні залежності фотовідклику. Нелінійний характер ВАХ зумовлений домінуванням електричного бар'єру на контакті метал–напівпровідник (рис. 8).

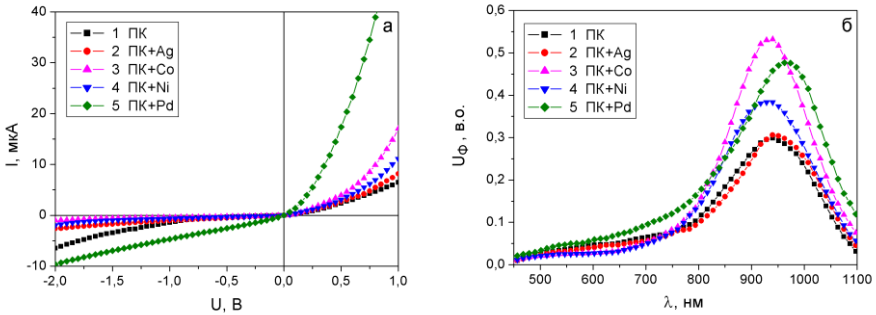

Рис. 8. ВАХ (а) і спектральні залежності фотоерс (б) структури Ag/ПК/n-Si/Au (1) і структур, модифікованих нанокластерами Ag (2), Co (3), Ni (3) і Pd (4).

Встановлено, що інкорпорація металів у поруватий шар зумовлює підвищення електропровідності та фотоерс сандвіч-структур ПК внаслідок пасивації поверхні кремнієвих нанокристалів, збільшення площі контакту метал–напівпровідник і утворення додаткових каналів проходження струму через поруватий шар. Зміну стану пасивації поруватого шару кластерами різних металів підтверджують температурні залежності фотосигналу (рис. 9), немонотонний характер яких визначається низкою причин, а саме:

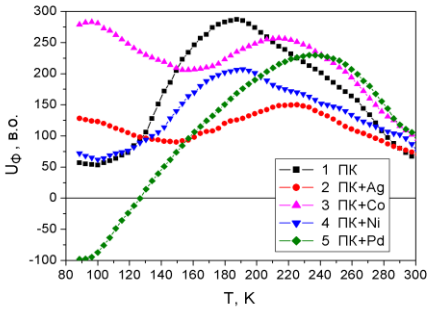

Рис. 9. Температурні залежності фотоерс структури Ag/ПК/n-Si/Au (1) і структур, модифікованих нанокластерами Ag (2), Co (3), Ni (3) і Pd (4).

наявністю на поверхні наноструктур ПК рівнів захоплення нерівноважних носіїв заряду та зміною з температурою положення рівня Фермі. Час фотовідклику на П-подібні світлові імпульси з довжиною хвилі λ=940 нм становить близько 1 мс і дещо зменшується внаслідок пасивації поверхні наноструктур ПК кластерами металів.

На основі комплексних досліджень ВАХ і частотних залежностей імпедансу виявлено збільшення електропровідності сандвіч-структур на основі ПК у результаті осадження на поверхню поруватого шару графенових нанолистів. Різний характер пасивації наноструктур ПК частинками GO та RGO зумовлює особливості ВАХ, виміряні за допомогою зонда АСМ (рис. 10).

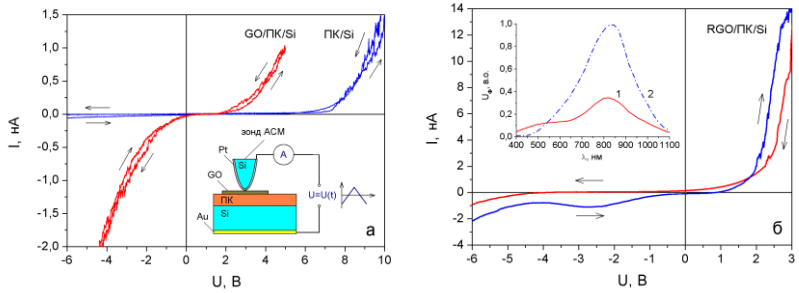

Рис. 10. ВАХ структур ПК/Si, GO/ПК/Si (а) та RGO/ПК/Si (б). На вставках: схема вимірювання ВАХ за допомогою зонда АСМ і спектри фотоерс структури RGO/ПК/Si (1) та кремнієвого фотодіода (2).

Методом імпедансної спектроскопії встановлено, що структури на основі ПК і графену демонструють зменшення електричної ємності та внутрішнього опору зі збільшенням частоти. Для інтерпретації спектрів імпедансу побудовано моделі еквівалентних схем досліджуваних структур і виявлено, що використання елемента постійної фази (CPE) забезпечує більшу точність апроксимації діаграми Найквіста (рис. 11) у разі фрактальних структур на основі ПК. За результатами апроксимації спектрів імпедансу визначено електричні параметри наносистем ПК–GO і ПК–RGO.

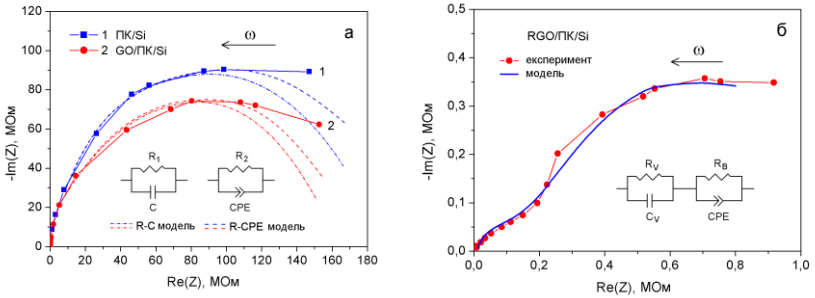

Рис. 11. Діаграма Найквіста структур ПК/Si, GO/ПК/Si (а) та RGO/ПК/Si (б). На вставках: еквівалентні схеми досліджуваних структур.

Аналіз температурних залежностей електропровідності структур на основі ПК у діапазоні 12–300 К свідчить про різні механізми перенесення заряду у різних температурних діапазонах (рис. 12). Виявлено стрибковий механізм перенесення заряду через систему локалізованих станів поблизу рівня Фермі у температурному діапазоні 12–120 К. За вищих температур домінує активаційний механізм провідності, який для різних наносистем на основі ПК характеризується різною енергією активації у температурних діапазонах 120–200 і 230–290 К. Обчислені значення енергії активації електропровідності та відповідні температурні діапазони приведені у табл. 1.

Таблиця 1. Температурні діапазони і енергія активації провідності структур на основі ПК

Структура	Діапазон температур, К	Енергія активації, еВ
ПК/Si	120–200	0,07
	230–290	0,24
GO/ПК/Si	100–160	0,065
	230–290	0,24
RGO/ПК/Si	110–150	0,13
	230–290	0,39

Пасивація поверхні ПК графеновими наноструктурами зумовила зміщення меж зазначених діапазонів у бік нижчих температур. Вужчий температурний діапазон реалізації стрибкової провідності у структурах GO/ПК/Si та RGO/ПК/Si зумовлений зменшенням концентрації електрично активних дефектів завдяки кращій пасивації нанокристалів ПК. Визначення енергії активації електрично активних дефектів у структурах ПК – графен здійснювалось на основі аналізу спектрів ТСД. Виявлено перерозподіл густини заповнення станів у енергетичних діапазонах 0,4–0,45 і 0,5–0,6 еВ та її збільшення в діапазоні 0,6–0,65 еВ. Спостережувані зміни ймовірно пов'язані з пасивацією обірваних зв'язків силіцію графеновою плівкою. Покращення пасивації поверхні кремнієвих нанокристалів і, як наслідок, зменшення коефіцієнта поверхневої рекомбінації нерівноважних носіїв заряду поряд з утворенням додаткових каналів виведення з поруватого шару носіїв заряду зумовлює збільшення ефективності фотоелектричних структур RGO/ПК/Si.

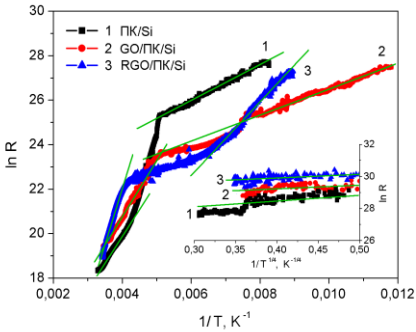

Рис. 12. Температурні залежності опору структур ПК/Si (1), GO/ПК/Si (2) та RGO/ПК/Si (3) у координатах $\ln R - T^{-1}$ і $\ln R - T^{-1/4}$.

Спектральна залежність фотоерс характеризується широким максимумом у діапазоні 750–950 нм і незначним збільшенням чутливості в області 500–600 нм (вставка рис. 10, б), що пов'язано з поглинанням світла наноструктурами ПК.

З метою розширення спектральної чутливості сандвіч-структур на основі ПК вивчено електричні та фотоелектричні властивості наносистем ПК–ZnO. Виявлено, що морфологія кристалічних масивів оксиду цинку впливає на процеси перенесення і релаксації носіїв заряду. Зокрема, збільшення розмірів наноструктур ZnO зумовлює зменшення електропровідності напівпровідникових наносистем, що пов'язано з більшим опором широкозонного оксиду цинку, а також зменшення енергії активації процесу перенесення заряду.

Кристалічні масиви ZnO на поверхні ПК спричиняють появу додаткової смуги емісії заряду у температурному діапазоні 190–210 К спектрів ТСД. Аналіз енергетичного розподілу густини заповнення локалізованих станів у структурах ZnO/ПК/Si виявив зменшення густини у діапазоні 0,2–0,3 еВ і появу додаткової смуги 0,5–0,55 еВ порівняно з ПК. Можливою причиною виявлених змін є заміна гідридної пасивації нанокристалів кремнію шаром ZnO та утворення електрично активних дефектів на інтерфейсі Si–ZnO.

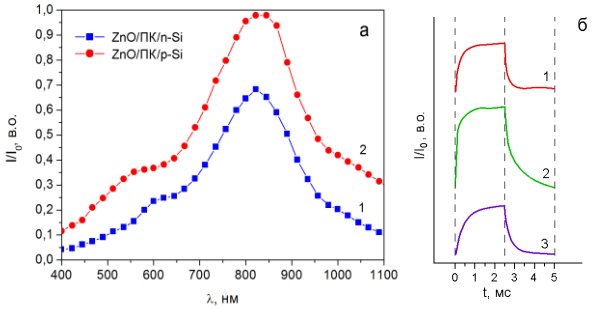

Рис. 13. а) Спектральні залежності фотовідклику структур ZnO/ПК/n-Si (1) і ZnO/ПК/p-Si (2); б) кінетика фотовідклику на П-подібний імпульс світла з довжиною хвилі λ=940 нм (1), λ=570 нм (2), λ=390 нм (3).

Оскільки нелеговані кристали ZnO характеризуються електронним типом провідності, то сандвіч-структура ZnO/ПК/*p*-Si містить електричний бар'єр *p*-*n*-переходу, а наносистему ZnO/ПК/*n*-Si можна розглядати як структуру з двома гетеропереходами. Завдяки цьому спектральна фоточутливість структур ZnO/ПК/*p*-Si є більшою (рис. 13). Розширення спектра фоточутливості структур ZnO/ПК/Si зумовлено поглинанням світла у різних шарах гібридної структури і різною шириною забороненої кремнієвої підкладки і нанокристалів ZnO та ПК. Час наростання і загасання фотосигналу залежить від довжини хвилі світлових імпульсів і складає 1–2,5 мс.

Шостий розділ присвячений експериментальним дослідженням електронних процесів в органічно-неорганічних наносистемах на основі ПК. Виявлено, що осадження на поверхню поруватого шару електропровідної

плівки PEDOT зумовлює утворення потенціального бар'єру, який домінує у гібридній структурі PEDOT/ПК/*n*-Si та визначає її електричні та фотоелектричні характеристики. Спектральна залежність фотоерс є подібною до спектра фоточутливості кремнієвого фотодіода та гетероструктур на основі ПК, що свідчить про поглинання світла напівпровідником. Крім того, що тонкоплівкове покриття достатньо прозоре для видимого світла, полімерна плівка підвищує ефективність фотовольтаїчних структур PEDOT/ПК/*n*-Si завдяки кращій пасивації поверхні кремнієвих нанокристалів.

Для збільшення електропровідності гібридних структур полімерна плівка PEDOT:PSS додатково легувалась наночастинками RGO. ВАХ сандвіч-структур PEDOT:PSS:RGO/ПК/*n*-Si демонструють випрямляючий характер і під впливом опромінення змінюються подібно до фотодіода (рис. 14). Спектральна характеристика і кінетика відклику фотоерс вказують на фотогенерацію вільних носіїв заряду у різних шарах гібридної структури PEDOT:PSS:RGO/ПК/*n*-Si.

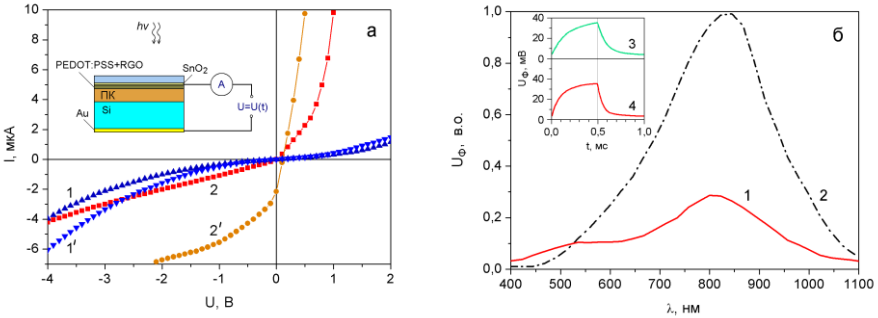

Рис. 14. а) ВАХ структур ПК/n-Si (1, 1') та PEDOT:PSS:RGO/ПК/n-Si (2, 2'), виміряні у темноті (криві 1 та 2) і під час опромінення світловипромінювальним діодом FYLP–1W–UWB–A (криві 1' і 2'); б) спектри фотоерс структури PEDOT:PSS:RGO/ПК/n-Si (1) та кремнієвого фотодіода (2). На вставці: кінетика фотовідклику на імпульси світла з довжиною хвилі 570 нм (3) і 940 нм (4).

Вивчено електрохромний ефект у люмінесцентних органічно-неорганічних наносистемах PANI–ПК. Продемонстровано, що поєднання широкої смуги ФЛ наноструктур ПК і електрохромних властивостей плівки PANI може бути використано для створення двохелектродних оптичних елементів з керованим електричним струмом спектром випромінювання (рис. 15). Залежно від величини і полярності прикладеного до полімерної плівки потенціалу, вона може змінювати свій колір від майже безбарвного до жовтого, зеленого і синього кольорів та їх перехідних відтінків, що супроводжується зміною максимуму смуги пропускання від 610 до 480 нм. Використання PANI як активного оптичного фільтра у гібридній структурі SnO_2/PANI/ПК/Si дає змогу змінювати положення максимуму смуги фотоемісії

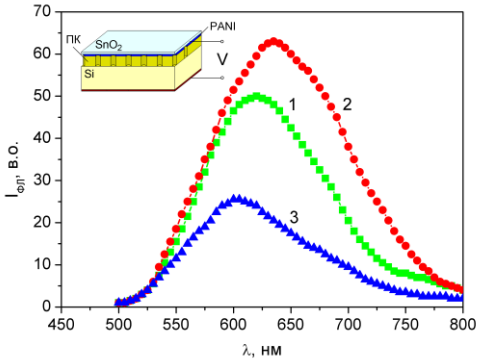

Рис. 15. Спектри ФЛ електрохромної структури SnO_2/PANI/ПК/Si без прикладеної напруги (1), у випадку прикладеної різниці потенціалів -10 В (2) і +10 В (3).

від 635 нм за потенціалу -10 В до 600 нм за потенціалу +10 В на полімерній плівці.

На основі комплексних досліджень спектрів імпедансу, температурних залежностей електропровідності та струмів деполяризації вивчено процеси перенесення та релаксації заряду у наносистемах PEDOT:PSS–ПК і PEDOT:PSS–ПК–ZnO, в яких напівпровідникові наночастинки інтегровані у полімерну плівку. Електричні властивості композитних плівок визначаються електронними процесами як у електропровідному полімері, так і у нанокристалах ПК та ZnO. Зокрема, виявлено збільшення на два-три порядки електричного опору нанокомпозиту PEDOT:PSS–ПК порівняно з плівкою PEDOT:PSS. Методом імпедансної спектроскопії встановлено, що внутрішній опір багатокомпонентної наносистеми PEDOT:PSS–ПК–ZnO залежить від співвідношення об’ємного вмісту наночастинок ПК і ZnO (рис. 16). Опір композитних плівок майже не залежить від частоти у діапазоні 25–1000 Гц і стрімко зменшується зі збільшенням частоти в діапазоні 0,1–1 МГц. Відповідно до *RC* моделі наносистеми PEDOT:PSS–ПК–ZnO збільшення вмісту наночастинок ZnO зумовлює збільшення внутрішнього опору гібридних плівок з 20 до 70 МОм, що може бути пов’язано з більшим опором нанокристалів оксиду цинку порівняно з опором наночастинок ПК. Низька концентрація вільних носіїв заряду у напівпровідникових наноструктурах визначає малу ємність композитних плівок (3,9–5,5 пф).

Аналіз температурних залежностей електропровідності вказує на активаційний механізм перенесення заряду в органічно-неорганічних плівкових наносистемах (рис. 17). Енергія активації провідності нанокомпозиту PEDOT:PSS–ПК–ZnO у температурному діапазоні 90–220 К становить 0,044 еВ і є близькою до енергії активації провідності плівки PEDOT:PSS, яка дорівнює 0,04 еВ, що вказує на домінуючу роль полімерної плівки в процесах перенесення заряду у зазначеному діапазоні температур. Після смуги наростання струму в області 255–280 К, що пов’язано з вивільненням захоплених пастками носіїв заряду, спостерігається збільшення енергії активації провідності, яка у діапазоні 290–330 К становить 0,21–0,28 еВ.

Визначення енергії активації електрично активних дефектів у органічно-неорганічних наносистемах PEDOT:PSS–ПК–ZnO здійснювалось на основі

аналізу спектрів ТСД. Виявлено групи рівнів захоплення нерівноважних носіїв заряду з енергіями активації в діапазонах 0,2–0,3; 0,5–0,55 та 0,6–0,65 еВ. Проводячи аналогію з сандвіч-структурами ZnO/ПК/Si, можна стверджувати, що смуги з енергією 0,2–0,3 та 0,6–0,65 еВ асоціюються з електрично активними дефектами в наночастинках ПК, а рівні захоплення з енергіями 0,5–0,55 еВ пов'язані з нанокристалами ZnO. Збільшення об'ємної частки наночастинок ZnO зумовлює збільшення густини заповнення станів у діапазоні 0,5–0,55 еВ. Термостимульована емісія зарядів у полімерній плівці PEDOT:PSS не спостерігалась.

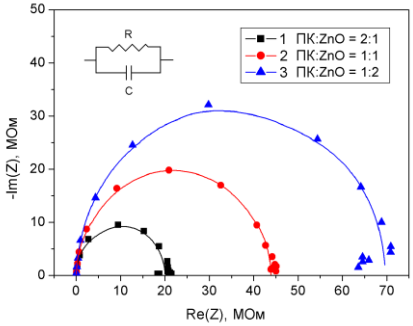

Рис. 16. Діаграми Найквіста та еквівалентна схема плівок композиту PEDOT:PSS–ПК–ZnO з різним вмістом напівпровідникових наночастинок.

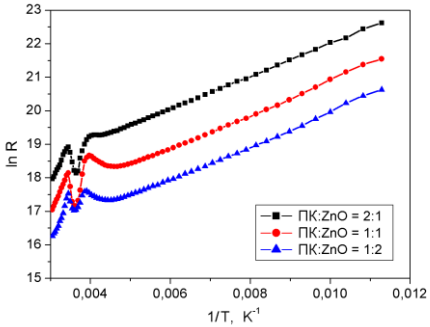

Рис. 17. Температурні залежності опору плівок композиту PEDOT:PSS–ПК–ZnO з різним вмістом напівпровідникових наночастинок.

У ***сьомому розділі*** представлено результати апробації наносистем на основі кремнію у сенсорних та оптоелектронних пристроях. Продемонстровано, що одночасна фотоемісія наноструктур ПК і кристалів металхлорид тетраметиламонію забезпечує багатоколірну ФЛ структур $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$/ПК/Si (Me = Mn, Zn, Cu). Спектри ФЛ зазначених гібридних структур характеризуються двома смугами видимого випромінювання різної інтенсивності (рис. 18, а). Смуга фотоемісії з максимумом в області 600–620 нм зумовлена випромінювальною рекомбінацією фотогенерованих електрон-діркових пар у квантово-розмірних нанокристалах ПК. Крім червоної смуги випромінювання зареєстровано короткохвильові смуги ФЛ гібридних структур, спектральне положення яких залежить від природи іонів металу у кристалах $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$. Зокрема, фотоемісія в околі 430 нм пов'язана з іонами Zn^{2+}, а випромінювання у спектральних діапазонах 450–500 і 500–530 нм асоціюється з іонами Cu^{2+} та Mn^{2+}, відповідно.

Поєднання фотолюмінесцентних властивостей наноструктур ПК і ZnO утворює багатосмугову фотоемісію у діапазоні 480–780 нм (рис. 18, б), що розширює перспективу застосування кремнієвих наносистем для створення

джерел білого світла. У спектрах ФЛ структур ПК/ZnO поряд з довгохвильовою смугою фотоемісії нанокристалів ПК, зареєстровано зелену і жовту смуги випромінювання з максимумами близько 545 і 585 нм, які пов'язані зі структурними дефектами у нанокристалах ZnO.

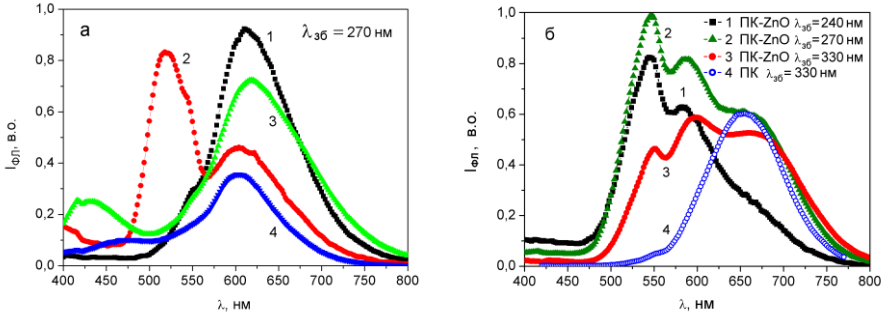

Рис. 18. а) Спектри ФЛ ПК (1), гібридних структур $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$/ПК/Si (2), $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$/ПК/Si (3) і $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$/ПК/Si (4); б) спектри ФЛ структури ZnO/ПК/Si (1, 2, 3) і вихідного ПК (4) за різних умов збудження.

На основі аналізу спектрів збудження і випромінювання ФЛ гібридних структур $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$/ПК/Si (Me = Mn, Zn, Cu) та ZnO/ПК/Si показано, що ефективно керувати спектрами фотоемісії можна не тільки вибором необхідного складу наносистеми, але й зміною енергії квантів збудження.

Значна питома поверхня кремнієвих наноструктур і виявлені особливості ефекту поля у поруватих напівпровідниках розширюють можливості використання ПК і наносистем на його основі як чутливих елементів газоадсорбційних сенсорів. Виявлено, що резистивні та ємнісні характеристики структур ПК/Si, GO/ПК/Si, RGO/ПК/Si та ZnO/ПК/Si, а також плівкових композитів, що містять наночастинки ПК, суттєво залежать від концентрації водяної пари у повітрі і визначаються адсорбцією полярних молекул H_2O. Максимальну адсорбційну чутливість за кімнатних температур і високу швидкодію демонструють плівкові сенсори вологості на основі нанокомпозиту PEDOT:PSS–ПК–CNT (рис. 19). Висока чутливість наноматеріалів у діапазоні відносної вологості 85–95 % може бути пов'язана з протонною провідністю конденсованої у порах води і зміною мономолекулярного механізму адсорбції води на полімолекулярний. Час відклику плівкового сенсора і час відновлення становить близько 30 с.

Поєднання адсорбційних властивостей різних складових наносистеми сприяє підвищенню чутливості та селективності сенсорів. На основі дослідження сенсорних властивостей нанокомпозитів PEDOT:PSS–ПК–ZnO встановлено, що шляхом зміни співвідношення між вмістом наночастинок ПК і ZnO можна налаштувати чутливість сенсорного елемента до певного типу газу. Зокрема, у разі співвідношення ПК:ZnO=2:1 спостерігається максимальна чутливість до адсорбції молекул аміаку, у випадку ПК:ZnO=1:1 найбільшою є

чутливість до молекул етанолу, а композити з складом ПК:ZnO=1:2 демонструють максимальну чутливість до молекул ацетону в діапазоні концентрацій аналізованих газів 0,5–1,5 %. Час відклику плівкових сенсорів на зміну концентрації молекул аміаку становить близько 70 с, а швидкодія сенсорів ацетону та етанолу знаходиться у межах 80–90 с.

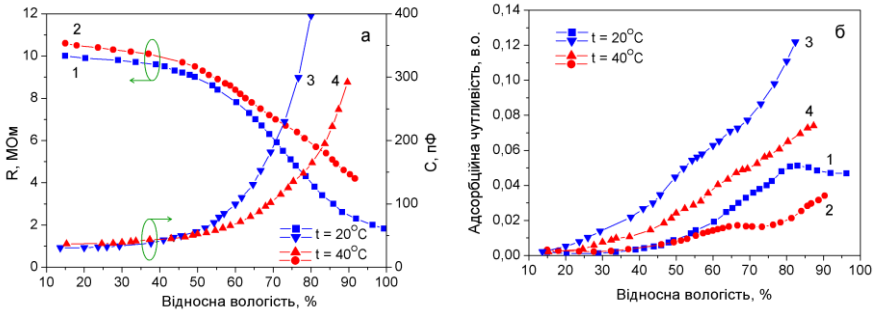

Рис. 19. а) Залежність опору (1,2) та ємності (3,4) плівки PEDOT:PSS–ПК–CNT від відносної вологості повітря; б) залежність адсорбційної чутливості сенсорів резистивного (1,2) та ємнісного (3,4) типу від відносної вологості повітря.

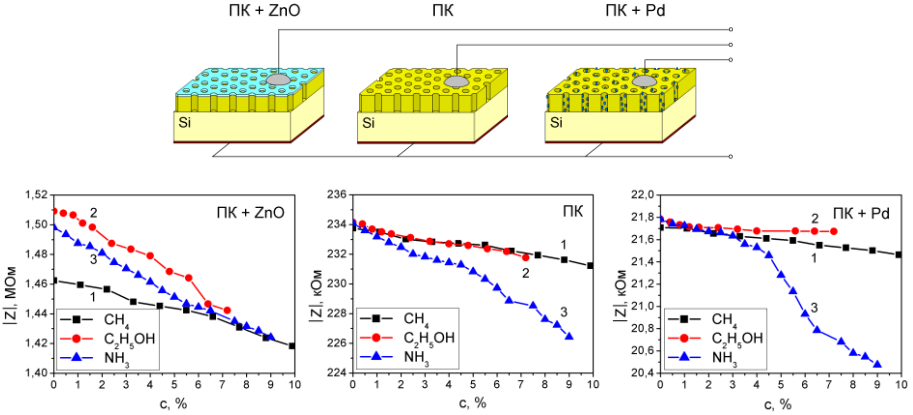

Рис. 20. Схема мультисенсорної системи і залежність модуля імпедансу сенсорних елементів на основі ПК від концентрації молекул метану (1), етанолу (2) та аміаку (3).

Опираючись на індивідуальну чутливість сенсорних елементів різного складу до адсорбції молекул метану, аміаку та етанолу, продемонстровано можливість ідентифікації газу і визначення його концентрації у повітрі на основі аналізу сукупного відклику імпедансу елементів мультисенсорної системи (рис. 20). Для формування сенсорної лінійки як чутливі елементи запропоновано структури ПК і наносистеми ПК–Pd, ПК–ZnO. Для аналізу

використано залежність відклику їх резистивних і ємнісних характеристик від природи та концентрації адсорбованих молекул.

У процесі дослідження фотовольтаїчних властивостей гібридних структур PEDOT:PSS/ПК/*n*-Si встановлено, що величина фотосигналу в значній мірі залежить від оточуючої атмосфери. Зокрема, збільшення відносної вологості повітря та концентрації молекул NH_3, які володіють донорними властивостями, призводить до зменшення фотоерс. Навпаки, збільшення концентрації молекул NO_2 з акцепторними властивостями спричиняє збільшення фотосигналу за однакових умов освітлення (рис. 21). На основі виявлених залежностей запропоновано новий принцип роботи газоадсорбційних сенсорних елементів фотовольтаїчного типу.

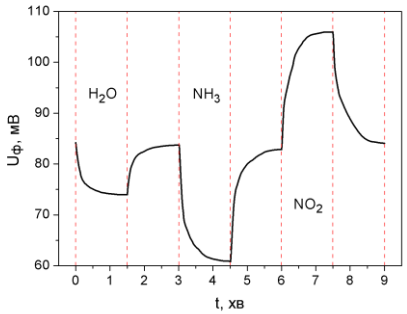

Рис. 21. Часова залежність відклику фотоерс структури PEDOT:PSS/ПК/*n*-Si на зміну концентрації молекул H_2O, NH_3 і NO_2.

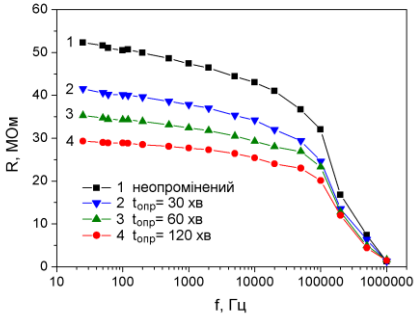

Рис. 22. Частотні залежності опору плівки PEDOT:PPS–ПК до (1) і після опромінення ізотопом радію ^{226}Ra упродовж 30 хв (2), 60 хв (3), 120 хв (4).

Виявлено зменшення електричного опору наноструктур ПК і композитних плівок PEDOT:PPS–ПК внаслідок радіаційного опромінення ізотопом ^{226}Ra з активністю 0,1 мКі. Максимальна зміна опору під впливом одночасної дії β- та γ-випромінювання спостерігалась у низькочастотному діапазоні після перших 30 хв опромінення (рис. 22). У температурному діапазоні 220–280 К зареєстровано збільшення енергії активації провідності гібридних плівок з 0,25 до 0,42 еВ після радіаційного опромінення упродовж 120 хв. Результуючий електричний відклик наносистеми PEDOT:PSS–ПК на дію іонізуючого випромінювання поєднує радіаційно-індуковані зміни як у пасивації поверхні нанокристалів ПК, так і в електропровідному полімері, що підтверджує трансформація спектрів ІЧ поглинання композитної плівки. Енергія активації електрично активних радіаційних дефектів у наноструктурах ПК становить 0,35–0,40 еВ. Незворотна зміна електричного опору плівок PEDOT:PSS–ПК може бути використана для створення недорогих дозиметричних пристроїв.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ

Сукупність результатів теоретичних та експериментальних досліджень розв'язує науково-прикладну проблему встановлення закономірностей фото-, термо- та адсорбційно-стимульованих електронних процесів у наносистемах на основі кремнію, що розширює функціональні властивості наноматеріалів і перспективу їх застосування у сенсориці та оптоелектроніці. Отримано такі основні результати:

1. Методами фотоелектрохімічного травлення кремнію, термічного окиснення nc-Si, термічного осадження плівки SiO_x, самозбирання атомів силіцію у плівці SiO_x, електроосадження нанокластерів металів та оксиду цинку на поверхню ПК, електрополімеризації та повільного випаровування розчинів і суспензій одержано наносистеми nc-Si – діелектрик, nc-Si – напівпровідник, nc-Si – провідник, а також гібридні органічно-неорганічні наносистеми на основі кремнію.

2. Методами АСМ і СЕМ встановлено: нанокристали ПК добре інтегруються в епоксидну матрицю і зберігають свою форму та орієнтацію; атоми металів Ag, Co, Ni, Pd осаджуються на стінках між порами в атомарному вигляді або у формі дрібних нанокластерів; нанолисти оксиду графену і відновленого оксиду графену утворюють на поверхні ПК суцільні плівки з багатошаровою структурою та частково проникають у пори; структури ZnO утворюють на поверхні ПК кристалічні масиви у вигляді невпорядкованої мережі нанодротин і неорієнтованих наностержнів, морфологія яких визначається умовами електроосадження; структурні характеристики наносистем на основі ПК корелюють з їх фрактальною розмірністю.

3. Встановлено, що основні смуги поглинання в ІЧ спектрах ПК і наносистем на його основі зумовлені гідридною та оксидною пасивацією поверхні кремнієвих нанокристалів внаслідок адсорбції молекул води, оксигену, карбону та гідроксильних груп. Додаткові смуги поглинання, які спостерігаються в органічно-неорганічних наносистемах зумовлені адсорбцією молекул, які складають структурну ланку полімеру.

4. Методом фотолюмінесцентної спектроскопії встановлено: опромінення плівок SiO_x ізотопом радію ^{226}Ra сприяє збільшенню інтенсивності ФЛ наносистем nc-Si–SiO_x з максимумом в околі 740 нм; вплив іонізуючого випромінювання на спектри фотоемісії наноструктур ПК полягає у зменшення інтенсивності та ширини смуги ФЛ у спектральній області 680–750 нм; поєднання фотоемісії ПК і кристалічних масивів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Mn, Zn, Cu) або ZnO забезпечує багатосмугову ФЛ у діапазоні 480–780 нм, спектром якої можна керувати зміною енергії квантів збудження.

5. Виявлено, що анізотропія форми нанокристалів зумовлює анізотропію поляризації ФЛ та ефективного показника заломлення системи кремнієвих наноструктур у епоксидній матриці. Інтенсивність фотоемісії з поляризацією, перпендикулярною поляризації світла збудження, є у 4–5 разів меншою від інтенсивності випромінювання з паралельною поляризацією, а значення

ефективного показника заломлення залежить від кута між орієнтацією кремнієвих нанокристалів і променем еліпсометра.

6. Розширено уявлення про особливості ефекту поля у поруватих напівпровідниках з циліндричною формою пор. Встановлено, що електростатичний потенціал у ПК та дебаєвська довжина екранування зменшуються із збільшенням кривизни поверхні. Зумовлений ефектом поля перерозподіл носіїв заряду може спричинити не тільки зміну електропровідності поруватого шару, але й інверсію типу провідності. Глибина інверсії залежить від густини поверхневого заряду та кривизни поверхні.

7. Зареєстровано утворення світлочутливих електричних бар'єрів у структурах ПК/*n*-Si внаслідок адсорбції молекул Br_2 або I_2, а також у структурах ПК/*p*-Si у результаті адсорбції молекул NH_3, яке зумовлено інверсією типу провідності поруватого шару. Продемонстровано можливість керування електронними параметрами кремнієвих наноструктур шляхом адсорбційного легування.

8. Встановлено, що осадження на поверхню ПК графенових нанолистів, плівки електропровідного полімеру PEDOT, а також інкорпорація металів Ag, Ni, Co і Pd у поруватий шар зумовлює збільшення електропровідності та фотоерс сандвіч-структур на основі ПК завдяки кращій пасивації поверхні кремнієвих наноструктур, більшій площі контакту метал-напівпровідник, утворенню додаткових каналів проходження струму і виведення фотогенерованих носіїв з поруватого шару. Розширення спектра фоточутливості структур ZnO/ПК/Si у діапазоні 400–1100 нм пов'язане з різною шириною забороненої нанокристалів ZnO, ПК і кремнієвої підкладки, що забезпечує ефективне поглинання світлових квантів різної енергії. Час наростання і загасання фотосигналу сандвіч-структур на основі ПК залежить від довжини хвилі світлових імпульсів і становить 1–2,5 мс.

9. Встановлено механізми перенесення заряду у фрактальних структурах на основі ПК. У діапазоні 12–120 К виявлено стрибкоподібний механізм перенесення заряду через систему локалізованих станів поблизу рівня Фермі. За вищих температур виявлено активаційний механізм електропровідності, який для різних неорганічних наносистем на основі ПК характеризується різною енергією активації у температурних діапазонах 120–200 і 230–300 К. У діапазоні 230–300 К зареєстровано збільшення енергії активації провідності наносистем на основі ПК внаслідок осадження плівки SiO_x, графенових наночастинок і структур ZnO. Визначено енергію активації провідності плівкових органічно-неорганічних наносистем, яка у низькотемпературній області становить 0,04–0,08 еВ і є близькою до енергії активації провідності плівки PEDOT:PSS, а у разі наближення до кімнатних температур залежить від складу композитних плівок. Енергія активації провідності нанокомпозитів PEDOT:PSS–ПК і PEDOT:PSS–ПК–ZnO становить 0,38 та 0,21–0,28 еВ у діапазонах 200–260 і 290–330 К, відповідно.

10. Встановлено, що спектри імпедансу неорганічних та органічно-

неорганічних наносистем на основі кремнію визначаються релаксацією заряду на міжфазних границях, причому часові параметри релаксаційних процесів залежать від електричних характеристик кремнієвих наночастинок і їх оточення. Виявлено, що графенові наночастинки збільшують, а наноструктури оксиду цинку зменшують електропровідність сандвіч-структур на основі ПК. Внутрішній опір плівок нанокомпозиту PEDOT:PSS–ПК–ZnO залежить від об'ємного співвідношення вмісту напівпровідникових наночастинок.

11. За результатами вивчення процесів релаксації заряду у наносистемах на основі кремнію та аналізу температурних залежностей струму деполяризації у діапазоні 90–330 К визначено енергетичний розподіл густини заповнення локалізованих станів у наноструктурах ПК, який володіє максимумами у діапазонах 0,2–0,3; 0,4–0,45 та 0,55–0,6 еВ. Ідентифіковано природу електрично активних дефектів і встановлено, що зміна пасивації поверхні нанокристалів кремнію зумовлює зміну густину заповнення станів у різних енергетичних діапазонах. Продемонстровано, що синергетичне поєднання електретних властивостей наноструктур ПК і кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Zn, Cu) дає змогу керувати поляризаційними властивостями гібридних наносистем шляхом контролю температури.

12. За результатами дослідження сенсорних властивостей наносистем на основі ПК встановлено: величина фотоерс гібридної структури PEDOT/ПК/*n*-Si збільшується у результаті адсорбції молекул NO_2 і зменшується внаслідок адсорбції молекул NH_3 і H_2O; збільшення відносної вологості повітря зумовлює зменшення електричного опору та збільшення ємності наносистем на основі ПК; максимальні значення адсорбційної чутливості до водяної пари демонструють сандвіч-структури RGO/ПК/Si та композитні плівки PEDOT:PSS–ПК–CNT у діапазоні відносної вологості 80–95%; максимальна чутливість плівок нанокомпозиту PEDOT:PSS–ПК–ZnO до молекул аміаку, ацетону та етанолу знаходиться у діапазоні концентрацій 0,5–1,5 %; час відклику і час відновлення сенсорних елементів на основі ПК становить 30–90 с; незворотна зміна електричного опору і збільшення енергії активації провідності гібридної плівки PEDOT:PSS–ПК внаслідок одночасного впливу β- та γ-випромінювання можуть бути використані у дозиметричних приладах.

НАУКОВІ ПРАЦІ, У ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Electrochromic effect in photoluminescent porous silicon–polyaniline hybrid structures / **I.B. Olenych**, O.I. Aksimentyeva, L.S. Monastyrskii, M.R. Pavlyk // Journal of Applied Spectroscopy. - 2012. - Vol. 79, No 3. - P. 495-498. *(Здобувачу належать постановка задачі, результати люмінесцентних досліджень та інтерпретація одержаних результатів).*
2. **Оленич І.Б.** Фотодетектори на основі поруватого кремнію / **І.Б. Оленич**, Л.С. Монастирський, Б.С. Соколовський // Журнал нано- та електронної фізики. - 2012. - Т. 4, № 3. - С. 03025. *(Здобувачу належать постановка*

задачі, результати досліджень фотоелектричних і спектральних характеристик, інтерпретація результатів і побудова фізичних моделей).

3. Effect of Bromine Adsorption on the Charge Transport in Porous Silicon - Silicon Structures / **I.B. Olenych**, L.S. Monastyrskii, O.I. Aksimentyeva, B.S. Sokolovskii // Electronic Materials Letter. - 2013. - Vol. 9, No 3. - P. 257-260. *(Здобувачу належать постановка задачі, результати досліджень фотоелектричних і спектральних характеристик, а також інтерпретація результатів і побудова фізичних моделей).*
4. **Оленич І.Б.** Вплив термічного окислення на процеси перенесення носіїв заряду в поруватому кремнії / **І.Б. Оленич** // Журнал нано- та електронної фізики. - 2013. - Т. 5, №4. - С. 04072.
5. Photosensitive Structures of Conjugated Polymer - Porous Silicon / L.S. Monastyrskii, O.I. Aksimentyeva, **I.B. Olenych**, B.S. Sokolovskii // Molecular Crystals and Liquid Crystals. - 2014. - Vol. 589. - P. 124-131. *(Здобувачу належать постановка задачі, результати досліджень фотоелектричних і спектральних характеристик, а також інтерпретація результатів).*
6. **Оленич І.Б.** Електричні і фотоелектричні властивості поруватого кремнію, модифікованого наночастинками кобальту / **І.Б. Оленич** // Журнал нано- та електронної фізики. - 2014. - Т. 6, №4. - С. 04022.
7. Sensory properties of hybrid composites based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) - porous silicon - carbon nanotubes / **I.B. Olenych**, O.I. Aksimentyeva, L.S. Monastyrskii, Yu.Yu. Horbenko, L.I. Yarytska // Nanoscale Research Letters. - 2015. - Vol. 10. - P. 187. *(Здобувачу належать постановка задачі, результати досліджень сенсорних властивостей та інтерпретація результатів).*
8. Preparation and Properties of Nanocomposites of Silicon Oxide in Porous Silicon / **I. Olenych**, B. Tsizh, L. Monastyrskii, O. Aksimentyeva, B. Sokolovskii // Solid State Phenomena. - 2015. - Vol. 230. - P. 127-132. *(Здобувачу належать постановка задачі, аналіз імпедансних та термодеполяризаційних спектрів, побудова відповідних моделей).*
9. **Оленич І.Б.** Вплив радіаційного опромінення на властивості наноструктур поруватого кремнію / **І.Б. Оленич**, Л.С. Монастирський, О.С. Дзендзелюк // Журнал нано- та електронної фізики. - 2015. - Т. 7, № 4. - С. 04063. *(Здобувачу належать постановка задачі, аналіз механізмів перенесення та релаксації носіїв заряду, інтерпретація результатів).*
10. Effect of Graphene Oxide on the Properties of Porous Silicon / **I.B. Olenych**, O.I. Aksimentyeva, L.S. Monastyrskii, Yu.Yu. Horbenko, M.V. Partyka, A.P. Luchechko, L.I. Yarytska // Nanoscale Research Letters. - 2016. - Vol. 11. - P. 43. *(Здобувачу належать постановка задачі, результати досліджень електричних властивостей, інтерпретація результатів).*
11. Effect of radiation on the electrical and luminescent properties of conjugated polymer - porous silicon composite / **I.B. Olenych**, O.I. Aksimentyeva, L.S. Monastyrskii, O.S. Dzendzeliuk // Molecular Crystals and Liquid Crystals. -

2016. - Vol. 640. - P. 165-172. *(Здобувачу належать постановка задачі, встановлення механізмів перенесення та релаксації носіїв заряду, інтерпретація результатів).*

12. Influence of passivating SiO_x films on porous silicon photoluminescence / **I.B. Olenych**, L.S. Monastyrskii, B.P. Koman, A.P. Luchechko // Journal of Applied Spectroscopy. - 2016. - Vol. 83, No 1. - P. 111-114. *(Здобувачу належать постановка задачі, аналіз спектрів фотолюмінесценції та ІЧ поглинання, інтерпретація результатів).*
13. **Оленич І.Б.** Фоточутливі структури на основі модифікованого паладієм поруватого кремнію / **І.Б. Оленич**, О.Б. Перевізник // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. - 2016. - Т. 14, №2. - С. 191-202. *(Здобувачу належать постановка задачі, результати досліджень фотоелектричних і спектральних характеристик, а також інтерпретація результатів).*
14. Effect of Radiation on the Electrical Properties of PEDOT-Based Nanocomposites / I. Karbovnyk, **I. Olenych**, O. Aksimentyeva, H. Klym, O. Dzendzelyuk, Y. Olenych, O. Hrushetska // Nanoscale Research Letters. - 2016. - Vol. 11. - P. 84. *(Здобувачем здійснено вимірювання електричних характеристик і проаналізовано результати).*
15. Electrical and Photoelectrical Properties of Reduced Graphene Oxide – Porous Silicon Nanostructures / **I.B. Olenych**, O.I. Aksimentyeva, L.S. Monastyrskii, Yu.Yu. Horbenko, M.V. Partyka // Nanoscale Research Letters. - 2017. - Vol. 12. - 272. *(Здобувачу належать постановка задачі, результати досліджень електричних та фотоелектричних властивостей, а також інтерпретація одержаних результатів).*
16. **Olenych I.B.** Photoluminescence of porous silicon–zinc oxide hybrid structures / **I.B. Olenych**, L.S. Monastyrskii, A.P. Luchechko // Journal of Applied Spectroscopy. - 2017. - Vol. 84, No 1. - P. 66-70. *(Здобувачу належать постановка задачі, підготовка зразків, аналіз спектрів збудження і випромінювання люмінесценції, інтерпретація результатів).*
17. **Оленич І.Б.** Електричні властивості оксидокремнієвих гетероструктур на основі поруватого кремнію / **І.Б. Оленич**, Л.С. Монастирський, Б.П. Коман // УФЖ. - 2017. - Т. 62, № 2. - С. 166-171. *(Здобувачу належать постановка задачі, результати досліджень електричних властивостей, аналіз механізмів перенесення та релаксації носіїв заряду).*
18. Фотолюмінесценція гібридних структур поруватий кремній – марганцехлорид тетраметиламонію / **І.Б. Оленич**, Л.С. Монастирський, С.А. Свелеба, А.П. Лучечко, Л.І. Ярицька // Журнал нано- та електронної фізики. - 2018. - Т. 10, №1. - С. 01015. *(Здобувачу належать постановка задачі, аналіз спектрів збудження і випромінювання люмінесценції, інтерпретація результатів).*
19. **Оленич І.Б.** Перенесення і релаксація заряду в $Si–SiO_2$ наносистемах / **І.Б. Оленич** // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. - 2018. - Т. 16, №1. - С. 191-200.

20. **Olenych I.B.** Electrical and sensory properties of zinc oxide – porous silicon nanosystems / **I.B. Olenych**, L.S. Monastyrskii // Molecular Crystals and Liquid Crystals. - 2018. - Vol. 671. - P. 97-103. *(Здобувачу належать постановка задачі, побудова моделі та результати досліджень фотоелектричних процесів, інтерпретація результатів).*
21. **Olenych I.B.** Photosensitive organic-inorganic hybrid structures based on porous silicon / **I.B. Olenych**, O.I. Aksimentyeva // Molecular Crystals and Liquid Crystals. - 2018. - Vol. 671. - P. 90-96. *(Здобувачу належать постановка задачі, результати досліджень електричних і фотоелектричних властивостей, аналіз результатів).*
22. Charge Transport in Porous Silicon/Graphene-Based Nanostructures / **I.B. Olenych**, L.S. Monastyrskii, O.I. Aksimentyeva, L. Orovcík, M.Y. Salamakha // Molecular Crystals and Liquid Crystals. - 2018. - Vol. 673. - P. 32-38. *(Здобувачу належать постановка задачі, результати досліджень електричних і деполяризаційних характеристик, аналіз механізмів перенесення та релаксації носіїв заряду).*
23. Фотолюмінесцентні та електретні властивості гібридних структур поруватий кремній / $[N(CH3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Zn, Cu) / **І.Б. Оленич**, С.А. Свелеба, І.М. Куньо, Ю.І. Оленич, А.П. Лучечко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. - 2018. - Т. 16, № 4. - С. 701-711. *(Здобувачу належать постановка задачі, результати досліджень електретних властивостей, аналіз спектрів збудження та випромінювання люмінесценції, інтерпретація результатів і обговорення моделей).*
24. Transport and Relaxation of Charge in Organic-Inorganic Nanocomposites / **I.B. Olenych**, O.I. Aksimentyeva, B.R. Tsizh, Y.Y. Horbenko // Acta Physica Polonica A. - 2018. - Vol. 133, No 4. - P. 851-855. *(Здобувачу належать постановка задачі, результати досліджень електричних та сенсорних властивостей, визначення енергії активації провідності та інтерпретація результатів).*
25. Photoluminescent properties of nc-Si/SiO_x nanosystems / **I.B. Olenych**, L.S. Monastyrskii, Y.V. Boyko, A. P. Luchechko, A. M. Kostruba // Applied Nanoscience. - 2019. - Vol. 9, No 5. - P. 781-786. *(Здобувачу належать постановка задачі, підготовка експериментальних зразків, вивчення впливу радіаційного опромінення на спектри фотолюмінесценції, аналіз та інтерпретація результатів).*
26. **Olenych I.** Electrical Properties of Porous Silicon Nanocrystals in a Dielectric Matrix / **I. Olenych**, I. Girnyk, L. Orovcík // Journal of Nano- and Electronic Physics. - 2019. - Vol. 11, No 5. - P. 05016. *(Здобувачу належать постановка задачі, підготовка експериментальних зразків, результати дослідження процесів перенесення та релаксації заряду, аналіз результатів).*
27. Монастирський Л.С. Моделювання розподілу електростатичного потенціалу у поруватому кремнії / Л.С. Монастирський, **І.Б. Оленич**, Б.С. Соколовський // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. - 2019. -

Т. 17, № 3. - С. 519-528. *(Здобувачу належать постановка задачі, побудова і обговорення моделі, аналіз та інтерпретація результатів).*

28. Photoluminescence polarization and refractive index anisotropy of porous silicon nanocrystals arrays / **I.B. Olenych**, L.S. Monastyrskii, A.P. Luchechko, A.M. Kostruba, Y.I. Eliyashevskyy // Applied Nanoscience. - 2019. https://doi.org/10.1007/s13204-019-01085-3. *(Здобувачу належать постановка задачі, аналіз впливу анізотропії форми на оптико-люмінесцентні властивості наносистем і побудова моделі).*
29. Адсорбційне легування наноструктур поруватого кремнію / **І.Б. Оленич**, Л.С. Монастирський, О.І. Аксіментьєва, Б.С. Соколовський // Фізика і хімія твердого тіла. - 2012. - Т. 13, № 4. - С. 1021-1024. *(Здобувачем запропоновано фізичну модель, досліджено електричні та фотоелектричні властивості наноструктур, проведено аналіз результатів).*
30. Застосування гібридних структур на основі поруватого кремнію для створення елементів сенсорних пристроїв / Л.С. Монастирський, О.І. Аксіментьєва, **І.Б. Оленич,** Б.С. Соколовський, М.Р. Павлик, П.П. Парандій // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. - 2012. - Т. 3(9), № 3. - С. 87-91. *(Здобувачу належать результати дослідження впливу адсорбції газових молекул на значення фотоерс, аналіз та інтерпретація результатів).*
31. **Olenych I.B.** Electrical and photoelectrical properties of iodine modified porous silicon on silicon substrates / **I.B. Olenych** // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. - 2012. - Vol. 15, No 4. - P. 382-385.
32. Сенсорні властивості гібридних композитів полі-3,4-етилендиоксітіофен – поруватий кремній / Л.С. Монастирський, О.І. Аксіментьєва, **І.Б. Оленич**, Л.І. Ярицька, Ю.Ю. Горбенко // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. - 2014. - Т. 11, №1. - С. 63-69. *(Здобувачу належать результати дослідження чутливості нанокомпозиту до адсорбції водяної пари, аналіз та інтерпретація результатів).*
33. Газові сенсори на основі органо-неорганічних нанокомпозитів / **І.Б. Оленич**, Л.С. Монастирський, О.І. Аксіментьєва, Ю.Ю. Горбенко // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. - 2016. - Т. 13, №3. - С. 39-47. *(Здобувачу належать постановка задачі, результати газоадсорбційних досліджень та аналіз результатів).*
34. Система аналізу газів на основі структур поруватого кремнію / Л.С. Монастирський, **І.Б. Оленич**, О.І. Петришин, В.М. Лозинський // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. - 2018. - Т. 15, №2. - С. 88-96. *(Здобувачем запропоновано та апробовано методику визначення типу та концентрації адсорбованого газу).*
35. Modification of the Electrical Properties of Porous Silicon by Adsorption of Ammonia Molecules / **I.B. Olenych**, L.S. Monastyrskii, O.I. Aksimentyeva, L.I. Yarytska // Universal Journal of Physics and Application. - 2014. - Vol. 2, No 4. - P. 201-205. *(Здобувачу належать постановка задачі, результати*

досліджень електричних і фотоелектричних властивостей, а також інтерпретація результатів і побудова фізичних моделей).

36. **Olenych I.B.** Effect of ZnO Layers on Transport and Relaxation of Charge in Porous Silicon–Silicon Structures / **I.B. Olenych** // Nanoscience and Nanoengineering. - 2016. - Vol. 4, No 2. - P. 40-45.
37. **Оленич І.Б.** Електричні та фотоелектричні властивості гібридних структур на основі поруватого кремнію і оксиду цинку / **І.Б. Оленич** // Журнал фізики та інженерії поверхні. - 2016. - Т. 1, № 2. - С. 186-193.
38. **Olenych I.B.** Photovoltaic structures based on porous silicon / **I.B. Olenych**, L.S. Monastyrskii, O.I. Aksimentyeva / In: Sattler K. (eds) Silicon Nanomaterials Sourcebook: Hybrid Materials, Arrays, Networks, and Devices. CRC Press. Taylor & Francis Croup, New York. - 2017. - Vol. 2. - P. 499-522. *(Здобувачу належать побудова фізичних моделей, результати досліджень електричних, фотоелектричних і сенсорних властивостей)*.
39. Пат. № 105248 Україна, МПК H01L 29/861, H01L 21/04, H01L 31/00. Спосіб отримання фотовольтаїчних кремнієвих структур / **Оленич І.Б.**, Монастирський Л.С., Морозов Л.М., Соколовський Б.С., Аксіментьєва О.І. Заявник і власник - Львівський національний університет імені Івана Франка. - № a201206714; заявл. 31.05.2012; опубл. 25.04.2014, Бюл. №8. *(Здобувачем запропоновано спосіб модифікації електронних характеристик наноструктур).*
40. Пат. № 100132 Україна, МПК H01L 29/861, H01L 21/04, H01L 31/00. Спосіб отримання фотовольтаїчних сенсорних структур на основі поруватого кремнію / Монастирський Л.С., Аксіментьєва О.І., **Оленич І.Б.** Заявник і власник - Львівський національний університет імені Івана Франка. - № u201500681; заявл. 28.01.2015; опубл. 10.07.2015, Бюл. № 13. *(Здобувачем досліджено чутливість фотовольтаїчних структур до адсорбції газових молекул).*
41. Пат. №109647 Україна, МПК H01L 21/04, H01L 21/20, H01L 31/00, H01L 31/0352, H01L 31/06, H01L 31/09. Спосіб отримання фоточутливих структур на основі поруватого кремнію / **Оленич І.Б.**, Аксіментьєва О.І., Монастирський Л.С. Заявник і власник - Львівський національний університет імені Івана Франка. - № u201602941; заявл. 22.03.2016; опубл. 25.08.2016, Бюл. №16. *(Здобувачем запропоновано електрохімічний метод отримання наноструктур ZnO на поверхні поруватого кремнію і досліджено спектральні характеристики гібридних структур).*
42. Пат. №107110 Україна, МПК G01N27/12, G01N29/00, B82Y30/00. Спосіб отримання газового сенсора на основі композитного матеріалу / **Оленич І.Б.**, Аксіментьєва О.І., Монастирський Л.С., Горбенко Ю.Ю. Заявник і власник - Львівський національний університет імені Івана Франка. - № u201510669; заявл. 02.11.2015; опубл. 25.05.2016, Бюл. №10. *(Здобувачем досліджено характеристики газоадсорбційних сенсорних елементів).*

43. Пат. № 127257 Україна, МПК G02B 1/00, G02F 1/00, C09K 11/00. Спосіб отримання електрохромної структури на основі поруватого кремнію / **Оленич І.Б.**, Аксіментьєва О.І., Монастирський Л.С. Заявник і власник - Львівський національний університет імені Івана Франка. - № u201801408; заявл. 13.02.2018; опубл. 25.07.2018, Бюл. № 14. *(Здобувачем запропоновано спосіб керування спектром фотоемісії електрохромної структури).*
44. Organic-Inorganic Nanocomposites for Gas Sensing / **I.B. Olenych**, O.I. Aksimentyeva, Y.Y. Horbenko, B.R. Tsizh // International Conference "Radio Electronics & InfoCommunications" (UkrMiCo), September 11-16, 2016, Kiev, Ukraine: Proceedings. - P. 7739609. *(Здобувачем досліджено електричні та сенсорні властивості нанокомпозиту).*
45. Fractal analysis of porous structures using a fuzzy logic system / **I. Olenych**, Y. Olenych, A. Kostruba, Y. Pryima // International Scientific and Practical Conference "Electronics and Information Technologies", September 16-18, 2019, Lviv, Ukraine: Proceedings. - P. 97-101. *(Здобувачем запропоновано спосіб підвищення точності визначення фрактальної розмірності).*
46. Електрохромний ефект у фотолюмінесцентних гібридних структурах поліанілін – поруватий кремній / О.І. Аксіментьєва, **І.Б. Оленич**, Л.С. Монастирський, М.Р. Павлик // V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-5, 9-15 жовтня 2011р.,Ужгород, Україна: Тези доповідей. - С. 126-127. *(Здобувачем досліджено спектри люмінесценції електрохромної структури).*
47. Застосування поруватого кремнію та гібридних структур на його основі для створення елементів сенсорних пристроїв / Л.С. Монастирський, О.І. Аксіментьєва, **І.Б. Оленич**, Б.С. Соколовський, М.Р. Павлик, П.П. Парандій // 5-та Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології", 4-8 червня 2012 р., Одеса, Україна: Тези доповідей. - С. 80. *(Здобувачем встановлено зміну фотовольтаїчного сигналу внаслідок адсорбції газових молекул).*
48. Photosensitive Structures of Conjugated Polymer - Porous Silicon / L.S. Monastyrskii, O.I. Aksimentyeva, **I.B. Olenych**, B.S. Sokolovskii // 9-th International Conference "Electronic Processes in Organic Materials", May 20-24, 2013, Lviv, Ukraine: Abstracts. - P. 117-118. *(Здобувачем визначено фотоелектричні і спектральні характеристики гібридної структури).*
49. Influence of ammonia adsorption on electrical and photoelectrical properties of the porous silicon – silicon structures / **I.B. Olenych**, L.S. Monastyrskii, O.I. Aksimentyeva, L.I. Yarytska, V.Yu. Menshykh // VIII International Scholl-Conference "Semiconductor physics urgent problems", June 25-28, 2013, Drohobych, Ukraine: Abstracts. - P. 99-100. *(Здобувачем виявлено зміну електронних характеристик наноструктур внаслідок адсорбційного легування).*
50. **Olenych I.B.** Electrical Properties of Silicon Oxide Nanocomposites of porous silicon / **I.B. Olenych**, L.S. Monastyrskii, B.S. Sokolovskii // International

Conference “Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and applications”, May 26-30, 2014, Lviv, Ukraine: Proceedings. - P. 96-97. *(Здобувачем досліджено та проаналізовано процеси перенесення і релаксації заряду).*

51. Composite sensory elements based on poly-3,4-ethylenedioxythiophene doped by carbon and silicon nanoparticles / **I.B. Olenych**, O.I. Aksimentyeva, L.S. Monastyrskii, Yu.Yu. Horbenko, L.I. Yarytska // International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, August 27-30, 2014, Lviv, Ukraine: Abstracts. - P. 245. *(Здобувачем досліджено та проаналізовано сенсорні властивості нанокомпозиту).*
52. Sensor properties of hybrid structures based on poly-3,4-ethylenedioxythiophene doped by carbon or silicon nanoclusters / Yu.Yu. Horbenko, **I.B. Olenych**, O.I. Aksimentyeva, Ya.S. Rymarchuk // XIV Polish-Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications, September 9-13, 2014, Zakopane, Poland: Abstracts. - P. 43. *(Здобувачем визначено адсорбційну чутливість до водяної пари).*
53. **Оленич І.** Вплив термічного окиснення на електричні властивості поруватого кремнію / **І. Оленич**, Л. Монастирський, М. Любчак // VI Українсько-польська науково-практична конференція “Електроніка та інформаційні технології”, 28-31 серпня 2014 р., Львів-Чинадієво, Україна: Матеріали конференції. - С. 165-166. *(Здобувачем визначено механізми електропровідності).*
54. **Оленич І.Б.** Газові сенсори на основі фотовольтаїчних структур полі-3,4-етилендиоксітіофен – поруватий кремній / **І.Б. Оленич**, Л.С. Монастирський, О.І. Аксіментьєва // V наукова конференція “Фізичні методи в екології, біології та медицині”, 18-21 вересня 2014 р., Львів-Ворохта, Україна: Матеріали конференції. - С. 70-72. *(Здобувачем визначено газоадсорбційні характеристики сенсорних елементів).*
55. **Olenych I.B.** Electrical Properties of Hybrid Composites Based on Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with ZnO and Porous Silicon Nanoparticles / **I.B. Olenych**, O.I. Aksimentyeva, Y.Y. Horbenko // Proceeding of the International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties", September 16-23, 2015, Lviv, Ukraine. - Vol. 4, No 2. - P. 02NNSA15. *(Здобувачем визначено енергію активації електропровідності).*
56. Sensor properties of the photovoltaic structures poly(3,4-ethylenedioxythiophene) - porous silicon / **I.B. Olenych**, L.S. Monastyrskii, O.I. Aksimentyeva, L.I. Yarytska // XV International Conference “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems”, May 11-16, 2015, Ivano-Frankivsk, Ukraine: Proceedings. - P. 196. *(Здобувачем визначено швидкодію сенсорних структур).*
57. Вплив іонізуючого випромінювання на релаксацію зарядів у нанорозмірному поруватому кремнії і композитах на його основі / **І.Б. Оленич**, Л.С. Монастирський, О.І. Аксіментьєва, Л.І. Ярицька // Міжнародна науково-практична конференція “Структурна релаксація у

твердих тілах”, 26-28 травня 2015 р., Вінниця, Україна: Матеріали конференції. - С. 69-70. *(Здобувачем встановлено перерозподіл густини заповнення локалізованих станів).*

58. Effect of graphene oxide on the properties of porous silicon / **I.B. Olenych**, O.I. Aksimentyeva, L.S. Monastyrskii, Yu.Yu. Horbenko, M.V. Partyka, L.I. Yarytska // International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, August 26-29, 2015, Lviv, Ukraine: Abstracts. - P. 164. *(Здобувачем досліджено спектри імпедансу і встановлено збільшення провідності структур внаслідок осадження оксиду графену).*
59. Електричні властивості оксидокремнієвих гетероструктур на основі поруватого кремнію / **І.Б. Оленич**, Л.С. Монастирський, Б.П. Коман, О.І. Петришин // VII Українсько-польська науково-практична конференція “Електроніка та інформаційні технології”, 27-30 серпня 2015 р., Львів-Чинадієво, Україна: Матеріали конференції. - С. 175-176. *(Здобувачем визначено енергію активації провідності гетероструктур).*
60. Preparation and electrical properties of organic–inorganic nanocomposites / **I.B. Olenych**, O.I. Aksimentyeva, L.S. Monastyrskii, Yu.Yu. Horbenko // XX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, September 12-15, 2015, Lviv, Ukraine: Abstracts. - P. 96-97. *(Здобувачем визначені електричні характеристики нанокомпозиту).*
61. Детектори іонізуючого випромінювання на основі нанокомпозиту полі-3,4-етилендиоксітіофен – поруватий кремній / **І.Б. Оленич**, Л.С. Монастирський, О.І. Аксіментьєва, Ю.Ю. Горбенко, О.С. Дзендзелюк, О.М. Грушецька // VI наукова конференція “Фізичні методи в екології, біології та медицині”, 17-20 вересня 2015 р., Львів-Ворохта, Україна: Матеріали конференції. - С. 27-29. *(Здобувачем встановлено збільшення енергії активації провідності внаслідок радіаційного опромінення).*
62. Effect of radiation on the electrical and luminescent properties of conjugated polymer – porous silicon composite / **I.B. Olenych**, O.I. Aksimentyeva, L.S. Monastyrskii, O.S. Dzendzeliuk // 10-th International Conference “Electronic processes in organic and inorganic materials”, May 23-27, 2016, Ternopil, Ukraine: Abstracts. - P. 143. *(Здобувачем вивчено вплив β- і γ-випромінювання на провідність композиту).*
63. Electrical and photoelectrical properties of reduced graphene oxide – porous silicon nanostructures / **I.B. Olenych**, O.I. Aksimentyeva, L.S. Monastyrskii, Yu.Yu. Horbenko, M.V. Partyka // International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, August 24-27, 2016, Lviv, Ukraine: Abstracts. - P. 184. *(Здобувачем визначено фотоелектричні характеристики структур).*
64. **Оленич І.Б.** Фотодетектори на основі гібридних структур поруватий кремній – оксид цинку / **І.Б. Оленич**, Л.С. Монастирський // VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-7, 26-30 вересня

2016 р., Дніпро, Україна: Тези доповідей. - С. 143-144. *(Здобувачем визначено фотоелектричні характеристики структур).*

65. **Olenych I.B.** Characterisation and electrical properties of silicon-silicon oxide nanosystems / **I.B. Olenych** // International Conference “Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and applications”, May 29 - June 2, 2017, Lviv, Ukraine: Abstracts. - P. 105.
66. Photoluminescent properties of nc-Si–SiO_x nanosystems / **I.B. Olenych**, L.S. Monastyrskii, Ya.V. Boyko, A.P. Luchechko, A.M. Kostruba // V International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, August 23-26, 2017, Chernivtsi, Ukraine: Abstracts. - P. 236. *(Здобувачем вивчено вплив радіаційного опромінення на спектри фотолюмінесценції).*
67. **Olenych I.B.** Sensory Properties of Zinc Oxide – Porous Silicon Nanosystems / **I.B. Olenych**, L.S. Monastyrskii // International Conference “Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials”, May 21-25, 2018, Ivano-Frankivsk, Ukraine: Abstracts. - P. 129. *(Здобувачем досліджено фотоелектричні процеси у гібридних структурах).*
68. Монастирський Л.С. Система аналізу газів на основі структур поруватого кремнію / Л.С. Монастирський, **І.Б. Оленич**, О.І. Петришин, В.М. Лозинський // 8-ма Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології”, 28 травня - 1 червня 2018 р. - Одеса, Україна: Тези доповідей. - С. 151. *(Здобувачем апробовано методику визначення типу та концентрації адсорбованого газу).*
69. Photoluminescent polarization anisotropy of porous silicon nanocrystalls array / **I.B. Olenych**, L.S. Monastyrskii, A.P. Luchechko, A.M. Kostruba // International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, August 27-30, 2018, Kyiv, Ukraine: Abstracts. - P. 162. *(Здобувачем вивчено вплив анізотропії форми на оптико-люмінесцентні властивості наносистем).*
70. **Olenych I.B.** Hybrid structures based on graphene / **I.B. Olenych**, O.I. Aksimentyeva, Yu.Yu. Horbenko // XVI Polish-Ukrainian Symposium “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications, August 28-31, 2018, Lublin, Poland: Abstracts. - P. 109. *(Здобувачем встановлено збільшення провідності структур внаслідок осадження графену).*
71. Сенсорні властивості наноструктур поруватий кремній – відновлений оксид графену / **І.Б. Оленич**, Л.С. Монастирський, О.І. Аксіментьєва, Ю.Ю. Горбенко // VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-8, 2-4 жовтня 2018 р., Ужгород, Україна: Тези доповідей. - С. 136-137. *(Здобувачем досліджено залежність імпедансу структур від відносної вологості повітря).*
72. Monastyrskii L.S. Simulation of field effect in porous silicon nanostructures / L.S. Monastyrskii, **I.B. Olenych**, B.S. Sokolovskii // International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, August 27-30, 2019,

Lviv, Ukraine: Abstracts. - P. 571. *(Здобувачем проаналізовано зміни провідності поруватого кремнію, зумовлені поверхневим зарядом).*

73. Low-temperature study of electrical properties of porous silicon/graphene-based nanostructures / **I.B. Olenych**, L.S. Monastyrskii, O.I. Aksimentyeva, I.S. Girnyk, Yu.I. Eliyashevskyy, M.S. Rudko // International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials", August 27-30, 2019, Lviv, Ukraine: Abstracts. - P. 193. *(Здобувачем встановлено механізми перенесення заряду).*

Оленич І.Б. Нерівноважні електронні процеси у наносистемах на основі кремнію. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. Львівський національний університет імені Івана Франка, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2020.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-прикладної проблеми – встановленню закономірностей фото-, термо- та адсорбційно-стимульованих електронних процесів у наносистемах на основі кремнію. Досліджено структурні та фрактальні характеристики кремнієвих наносистем, їх молекулярну структуру. Встановлено механізми впливу радіаційного опромінення ізотопом ^{226}Ra на фотолюмінесцентні та електричні властивості поруватого кремнію і плівкових нанокомпозитів на його основі. Вивчено вплив орієнтації нанокристалів кремнію на оптико-люмінесцентні властивості системи кремнієвих наноструктур у епоксидній матриці. Продемонстровано можливість керування спектром багатосмугової фотоемісії структур поруватий кремній/ZnO шляхом зміни енергії квантів збудження.

Вивчено особливості ефекту поля у поруватих напівпровідниках з циліндричною формою пор. Встановлено, що поверхневий потенціал і дебаєвська довжина екранування зменшуються зі збільшенням кривизни поверхні. Показано, що перерозподіл носіїв заряду може спричинити інверсію типу провідності, глибина якої залежить від густини поверхневого заряду та радіуса пор. Зареєстровано утворення фоточутливих електричних бар'єрів у структурах на основі поруватого кремнію внаслідок адсорбційного легування поруватого шару. Виявлено підвищення електропровідності та фотоерс, а також розширення спектральної фоточутливості структур внаслідок осадження електропровідних полімерів і наночастинок металів, графену та ZnO.

Досліджено процеси перенесення та релаксації заряду у фрактальних структурах поруватого кремнію і наносистемах на його основі. Виявлено стрибкоподібний механізм перенесення заряду через систему локалізованих станів поблизу рівня Фермі у температурному діапазоні 12–120 К і активаційний механізм провідності у діапазоні 120–300 К. Визначено енергію активації провідності неорганічних та органічно-неорганічних кремнієвих наносистем. На основі температурних залежностей струму деполяризації визначено

енергетичний розподіл густини заповнення локалізованих станів та ідентифіковано природу електрично активних дефектів.

Вивчено сенсорні властивості наносистем на основі поруватого кремнію. Проаналізовано концентраційні залежності адсорбційної чутливості та визначено часові характеристики сенсорних елементів. Продемонстровано можливість ідентифікації газу і визначення його концентрації на основі аналізу сукупного відклику імпедансу елементів мультисенсорної системи.

Ключові слова: поруватий кремній, наносистема, фотолюмінесценція, фотоерс, ефект поля, провідність, рівні захоплення носіїв заряду, сенсори.

Оленич И.Б. Неравновесные электронные процессы в наносистемах на основе кремния. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Министерство образования и науки Украины, Львов, 2020.

Диссертация посвящена решению научно-прикладной проблемы – установлению закономерностей фото-, термо- и адсорбционно-стимулированных электронных процессов в наносистемах на основе кремния. Исследованы структурные и фрактальные характеристики кремниевых наносистем, их молекулярная структура. Установлены механизмы влияния радиационного облучения изотопом ^{226}Ra на фотолюминесцентные и электрические свойства пористого кремния и пленочных нанокомпозитов на его основе. Изучено влияние ориентации нанокристаллов кремния на оптико-люминесцентные свойства системы кремниевых наноструктур в эпоксидной матрице. Продемонстрирована возможность управления спектром многополосной фотоэмиссии структур пористый кремний/ZnO путем изменения энергии квантов возбуждения.

Изучены особенности эффекта поля в пористых полупроводниках с цилиндрической формой пор. Установлено, что поверхностный потенциал и дебаевская длина экранирования уменьшаются с увеличением кривизны поверхности. Показано, что перераспределение носителей заряда может вызвать инверсию типа проводимости, глубина которой зависит от плотности поверхностного заряда и радиуса пор. Зарегистрировано образование фоточувствительных электрических барьеров в структурах на основе пористого кремния вследствие адсорбционного легирования пористого слоя. Выявлено увеличение электропроводности и фотоэдс, а также расширение спектральной фоточувствительности структур вследствие осаждения электропроводящих полимеров, а также наночастиц металлов, графена и ZnO.

Исследованы процессы переноса и релаксации заряда в фрактальных структурах пористого кремния и наносистемах на его основе. Выявлен прыжковый механизм переноса заряда по системе локализованных состояний вблизи уровня Ферми в температурном диапазоне 12–120 К и активационный

механизм проводимости в диапазоне 120–300 К. Определена энергия активации проводимости неорганических и органо-неорганических кремниевых наносистем. На основе температурных зависимостей тока деполяризации определено энергетическое распределение плотности заполнения локализованных состояний и идентифицирована природа электрически активных дефектов.

Изучены сенсорные свойства наносистем на основе пористого кремния. Проанализированы концентрационные зависимости адсорбционной чувствительности и определены временные характеристики сенсорных элементов. Продемонстрирована возможность идентификации газа и определение его концентрации на основе анализа совокупного отзыва импеданса элементов мультисенсорной системы.

Ключевые слова: пористый кремний, наносистема, фотолюминесценция, фотоэдс, эффект поля, проводимость, уровни захвата носителей заряда, сенсоры.

Olenych I.B. Non-equilibrium electronic processes in silicon-based nanosystems. – Manuscript.

Thesis for a scientific degree of Doctor of Science in Physics and Mathematics, specialty 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics. Ivan Franko National University of Lviv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2020.

Dissertation addresses scientific and applied problem related to the study of regularities of light, temperature and adsorption stimulated electronic processes in silicon-based nanosystems. Main regularities of the formation of nc-Si – dielectric, nc-Si – semiconductor, nc-Si – conductor and also hybrid organic-inorganic porous silicon-based nanosystems with predictable structural, optical and electrical properties were studied to establish the mechanisms of environmental influence on the electronic processes in silicon nanostructures. Using AFM and SEM methods structural and fractal properties of obtained nanosystems were studied. Molecular structure and mechanisms of interaction between the components of porous silicon based inorganic and organic-inorganic systems were investigated by means of Fourier IR spectroscopy.

The mechanisms of influence of irradiation from ^{226}Ra isotope on the photoluminescent and electrical properties of porous silicon and silicon-based film nanocomposites have been established. The influence of silicon nanocrystals orientation on optical-luminescent properties of silicon nanostructures in epoxy matrix was studied. It is demonstrated that nanocrystals shape anisotropy leads to anisotropy in photoluminescence polarization and effective refraction index of the nanosystem as a whole. Optical properties of the nanosystems are analyzed in the frame of effective medium model with cylindrical particles shape. The possibility of controlling the spectrum of multi-band photoemission of the porous silicon – zinc oxide nanosystems by adjusting the excitation energy is demonstrated.

Peculiarities of the field effect in porous semiconductors with cylindrical pore shape were studied. Dependencies of electrostatic potential on the coordinate were analyzed for different pore radius, interpore distance and surface charge density. It is established that surface potential and Debye screening length decrease with increasing surface curvature. It is demonstrated that redistribution of charge carriers not only changes the electric conductivity of the porous layer but can also cause the inversion of the conductivity type. The inversion depth depends on the surface charge density and pore radius and can extend even through the entire layer. The possibility of controlling electronic parameters of silicon nanostructures by means of adsorption of chemically active or polar molecules from vapor or liquid phases was demonstrated. The formation of photosensitive electrical barriers in porous silicon-based structures due to adsorption doping of porous layer has been found.

The effect of modification of porous layer by metallic nanoparticles having different inner work function and the influence of ZnO and graphene nanosheets deposition on electrical and photoelectrical properties of porous silicon structures was studied. It was established that incorporation of metals and graphene into porous silicon leads to the increase in conductivity and photoinduced voltage of sandwich structures due to the passivation of silicon nanocrystals and the formation of additional conductive channels in the porous layer. The expansion of spectral photosensitivity of porous silicon based structures due to ZnO deposition is revealed.

Charge transport and relaxation processes in porous silicon based nanostructures were studied. Electrical conductivity mechanisms were established for the wide range of temperatures. Fractal structures based on porous silicon were shown to have several mechanisms of conductivity. Hopping charge transport via the system of localized states near the Fermi level in the temperature range of 12–120 K was revealed. At higher temperatures, activation mechanism of electric conductivity is dominating which is characterized by different activation energies in the temperature ranges of 120–200 K and 220–290 K. Activation energy of the electric conductivity for porous silicon in the low temperature region was found to be around 0.05 eV. The increase in activation energy due to oxide or polymer passivation of silicon nanostructures and graphene nanoparticle deposition was detected. Energy distribution of the localized states population density in porous silicon nanostructures was determined by means of thermally stimulated depolarization method. The nature of electrically active defects was identified and it was established that the change of silicon nanocrystals surface passivation causes a redistribution of the density of states in different energy ranges.

The sensory properties of nanosystems based on porous silicon have been studied. Dependencies of adsorption sensitivity on the concentration were analyzed and time characteristics of sensor elements were determined. The possibility of gas identification based on overall impedance response of the multisensory system was demonstrated.

Key words: porous silicon, nanosystem, photoluminescence, photovoltage, field effect, conductivity, charge carrier capture levels, sensors.