

В.Г. ЛИТОВЧЕНКО

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028; e-mail: lvq@isp.kiev.ua)**ПРО ДЕЯКІ ВАЖЛИВІ РЕЗУЛЬТАТИ
З ФІЗИКИ ПОВЕРХНІ НАПІВПРОВІДНИКІВ,
ОТРИМАНІ В УКРАЇНІ ЗА РОКИ
НЕЗАЛЕЖНОСТІ (1991–2016)**

УДК 539

В огляді наведено результати вибраних важливих результатів з фізики поверхні напівпровідників, отриманих в Україні за роки незалежності (1991–2016 роки). Після короткого історичного вступу викладено результати, систематизовані по основних наукових школах з фізики поверхні напівпровідників, а саме: школи фізики реальної поверхні (Василь Іванович Ляшенко), школи фізики межі поділу метал–напівпровідник (Віталій Ілларионович Стріха), школи атомарно-чистої поверхні напівпровідників (Микола Григорович Находкін), школи поверхнево-чутливих напівпровідникових сенсорів (В.В. Сердюк). Отримані результати в більшості базуються на нанорозмірних та квантоворозмірних структурах.

Ключові слова: фізика поверхні напівпровідників, фізика реальної поверхні напівпровідників, фізика поверхні контакту метал–напівпровідник, фізика атомарно-чистої поверхні, фізика поверхнево-чутливих напівпровідникових сенсорів.

ЗМІСТ

1. Вступ	18
2. Нові результати, отримані за роки незалежності України колективом школи фізики реальної поверхні напівпровідників, очолюваної В.Г. Литовченко [1–18]	19
2.1. Ефекти, що виникають в квантових катодах (КК). Керівники досліджень – В.Г. Литовченко, А.А. Євтух) [1–3]	19
2.2. Нові поверхневі ефекти в квантово-розмірних надґратках [4–7] (Керівник досліджень – Д.В. Корбутяк)	20
2.3. Новий тип кремнієвих сонячних перетворювачів з поверхневим бар'єром (Керівники досліджень – А.П. Горбань, В.П. Костильов) [8–15] (Досягнення з фізики відновлюваної напівпровідникової сонячної енергетики)	22
2.4. Новий клас ефективних газових сенсорів, сформованих на основі нанокластерів перехідних металів з окисленою поверхнею [16–17] (Керівники досліджень – В.Г. Литовченко, Т.І. Горбанюк)	24
2.5. Нетрадиційний механізм формування системи нанорозмірних напівпровідникових кристалів кремнію на поверхні підкладок [18] (Керівники досліджень – І.П. Лисовський, І.З. Індутний)	25
3. Роботи наукової школи фізики поверхні напівпровідників в контакті з металом В.І. Стріхи [19–28] (Керівники робіт – професор В.І. Стріха, професор В.А. Скришевський)	25

4. Наукові здобутки в напрямках фізики атомарно-чистої поверхні напівпровідників та її електронної спектроскопії наукової школи М.Г. Находкіна [29–48]	27
5. Роботи наукової школи “поверхнево-чутливі напівпровідникові сенсорі” професора В.В. Сердюка (в даний час наукову школу очолює професор В.А. Сминтина) [49–69]	29

1. Вступ

Фізика поверхні напівпровідників є важливим розділом фізики твердого тіла, поруч з фізикою об'ємних явищ та інших спеціалізованих розділів фізики, посідаючи також визначне місце в сучасній електроніці.

Дослідження поверхні напівпровідників в Україні було започатковане в 30-ті роки минулого століття в лабораторіях Інституту фізики Академії наук України та на фізичних кафедрах Київського та Одеського університетів групою вчених під керівництвом Олександра Генріховича Гольдмана, Василя Івановича Ляшенко (тоді – першого декана фізико-математичного факультету Київського університету), Елпідіфора Анімподістовича Кирилова. Трохи пізніше до них долучився досвідчений науковець Вадим Євгенович Лашкарьов, який в 1941 році першим у світі відкрив p - n -перехід.

© В.Г. ЛИТОВЧЕНКО, 2016

Об'єктом поверхневих досліджень були електронні та іонні явища на межах поділу структур метал-напівпровідники, на той час широко вживаних оксидних (CuO_x , FeO_x), а також fotocутливих (Ag_2S_3) напівпровідників, які були базовими в тогочасних силових невакуумних випростувачах. Важливими новими результатами було відкриття поблизу поверхні області приповерхневого просторового заряду двох типів: виснаженого або збагаченого вільними носіями заряду, властивості яких змінювались під дією зовнішнього електричного поля, що і забезпечувало ефект випростування струму через таку структуру метал-напівпровідник (М-Н). Цей принциповий результат тоді ж був опублікований в центральних журналах під авторством В.І. Ляшенко та Г.А. Федоруса: в журналах *Известия АН СССР* та *ЖЭТФ* в 1938 р., а про відкриття p - n -переходу в тих самих журналах – в 1941 р.

Після війни фізика поверхні напівпровідників активно розвивалась далі, як на кафедрах Київського, Львівського, Одеського та ін. університетів, так і в інститутах Академії наук (фізики напівпровідників, фізики, фізичної хімії та ін.).

Згодом ці дослідження стали основою формування декількох наукових шкіл, за тематикою об'єднаних назвою "Фізика поверхні напівпровідників": фізика реальної поверхні напівпровідників (очолив професор В.І. Ляшенко), фізика поверхні контакту метал-напівпровідник (М-Н) (очолив професор В.І. Стріха), фізика атомарно-чистої поверхні (очолив професор, академік НАН України М.Г. Находкін), фізика поверхнево чутливих напівпровідникових сенсорів (очолив професор В.В. Сердюк)

Нижче викладені деякі важливі з точки зору автора результати, отримані за роки незалежності України.

2. Нові результати, отримані за роки незалежності України колективом школи фізики реальної поверхні напівпровідників, очолюваної В.Г. Литовченко [1–18]

Фізика реальної поверхні напівпровідників вивчає явища, що виникають на поверхні напівпровідників, яка перебувала в контакт з кімнатним газовим середовищем (цю школу з 1989 р. очолює членкореспондент НАН України В.Г. Литовченко).

2.1. Ефекти, що виникають в квантових катодах (КК). Керівники досліджень – В.Г. Литовченко, А.А. Євтух [1–3]

Було відкрито та досліджено низку нових ефектів сильного електричного поля, прикладеного до реальної поверхні, зокрема в катодах автоелектронної польової емісії (ПЕ) з напівпровідникових гострійних структур (рис. 1).

На відміну від звичайного струмопереносу в об'ємі напівпровідників, явище ПЕ визначається не тільки термозбудженням вільних носіїв, впливом внутрішнього бар'єра, а і додатковими механізмами струмоформування: визначальним впливом квантового ефекту, а саме тунелюванням носіїв через поверхневий бар'єр. На відміну від металічного катода, в напівпровідникових польових катодах відбувається розігрів електронів та спостережено ефект польового перезаселення носіями долин у широкозонних (GaN , ZnO) напівпровідниках. Вперше досліджено в гострійних структурах перезаселення долин в так званих "квантових катодах" КК [1–3]. Рис. 2 в координатах Фаулера-Нордгейма ілюструє ці квантові механізми зменшення роботи виходу, як результат – заселення високо розташованих (так званих сателітних) долин, робота виходу в яких значно менша, ніж для основної зони вільних електронів. Отже, передбачалось різке зростання струму польової емісії при великих полях, очікувалась також низка нових ефектів, передбачених українськими фізиками в 1992 році і спостереженими за роки незалежності.

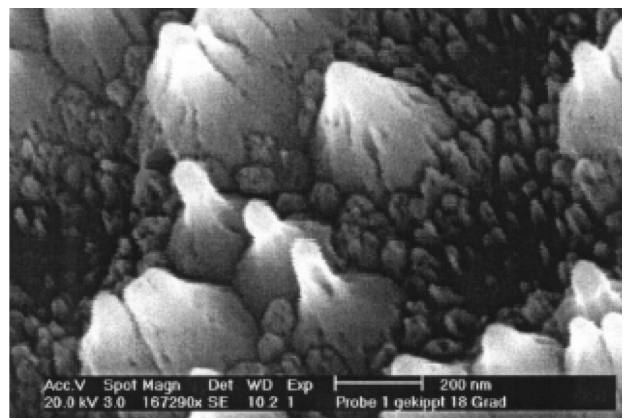


Рис. 1. СЕМ зображення нанокатода GaN , отриманого селективним травленням (2)

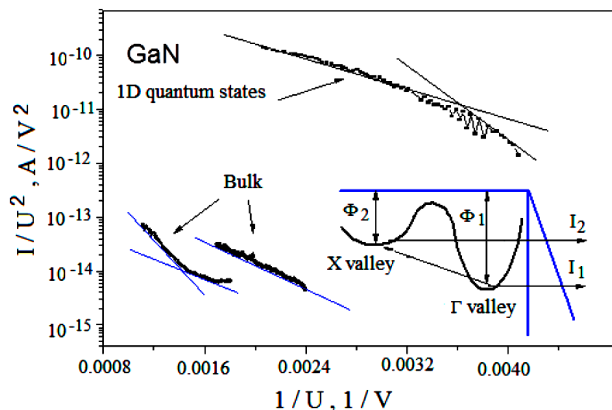


Рис. 2. Експериментальні I–V характеристики струму електронної польової емісії з GaN в координатах Фаулера–Нордгейма

Так, важливу роль відіграє зміна спектра електронних станів в напівпровідникових КК, що приводить до зміни спектра емітуючих електронів, аж до появи квазімонохроматичного їх енергорозподілу.

Для квантових умов змінюється характер розігрітих носіїв заряду, а саме, передбачається сповільнене охолодження, так зване “фононне горло” для квантування, отже є можливість спостерігати явище міждолинного перезаселення гарячих носіїв при високих частотах, тобто передбачається можливість спостерігати ефект Ганна для широкозонних напівпровідників (типу GaN).

Отже, за останні 25 років було:

1. Розроблено узагальнюючу теорію струму польової емісії з обох долин, на що вказують вольт-амперні характеристики в координатах Фаулера–Нордгейма з двома нахилами. Це знаходиться в доброму співвідношенні з експериментальною вольт-амперною I–V кривою і дозволяє визначити відстань між долинами (рис. 2) [1–3].

2. Запропоновано квантові катоди, що показують низку корисних властивостей, а саме: 1) вони забезпечують різке збільшення струму холодної емісії, а також, в разі багатодолинних напівпровідників, викликають зміну нахилу ділянок в координатах Фаулера–Нордгейма, 2) властивості низькорозмірних напівпровідникових катодів визначаються розмірним квантуванням зонної структури, квазідельтаподібним спектром густини електронних станів, невиродженою статистикою для віль-

них носіїв заряду, особливостями нагрівання вільних електронів в різних долинах, і передусім процесами тунелювання через вакуумний бар’єр.

Беручи до уваги ці фундаментальні чинники, були описані основні властивості квантових катодів. Порівняння з експериментальними результатами, у випадку багатодолинного напівпровідника з широкою забороненою зоною GaN, дозволило визначити його зонні характеристики і прогнозувати δ -подібне монохроматичне випромінювання електронів з квантових катодів.

У випадку досконалого об’ємного матеріалу та квантових катодів отримано два нахили ліній F–N. На вставці схематично показано енергетичну зонну діаграму дводолинного напівпровідника. В результаті теоретичного аналізу та експериментальних досліджень вперше було спостережено заселення сателітної долини і, отже, показана принципова можливість створення НВЧ-генераторних структур типу Ганна на основі квантових катодів з широкозонних напівпровідників GaN, ZnO у варіанті піксельних низькоомних емітерів.

2.2. Нові поверхневі ефекти в квантово-розмірних надґратках [4–7] (Керівник досліджень – Д.В. Корбутяк)

Для дослідження поверхні меж поділу квантових надґраток (НГ), на прикладі НГ GaAs/AlAs вперше було використано метод поляризованої фотолюмінесценції (ФЛ). Важливість таких досліджень пов’язана, насамперед, з можливістю отримати інформацію про фундаментальні властивості таких квантових структур, а саме, досконалість меж поділу квантова яма–бар’єрний шар, а також з перспективою використання поляризаційно-чутливих ефектів в оптоелектронних пристроях, створених на основі таких структур.

У роботах [4, 5] вперше спостерігалась аномальна поляризація ФЛ в квантових надґратках, не передбачена існуючими на той час теоріями. Новий ефект зумовлений існуванням впорядкованого мікрорельєфу на гетеромежах GaAs–AlAs, а саме коругованістю інтерфейсу. Ефект виявився чутливим аж до субатомного масштабу. Була розроблена кількісна теорія додаткової лінійної поляризації екситонної ФЛ в НГ, отримано співвідношення між ступенем лінійної поляризації та геоме-

тричними параметрами коругованостей для різних форм мікрорельєфу (симетричний, асиметричний, синусоїдальний) (рис. 3). Поляризація, викликана коругованістю інтерфейсу, спостерігається при детектуванні ФЛ в напрямку, перпендикулярному до поверхні, коли дія інших механізмів поляризації (анізотропія підзони важких дірок та звичайна поляризація світла на межі кристал-вакуум) відсутня. Проведене співставлення експериментальних та теоретично розрахованих залежностей ступеня лінійної поляризації P від кута детектування ФЛ.

Вперше виявлено інший аномальний ефект для Hg^+ , а саме, поява в короткоперіодних Hg^+ довгохвильових піків фононних повторень. Детальне вивчення цього ефекту показало, що для квантоворозмірних структур особливості електрон-фононої взаємодії зумовлені не тільки квантуванням електронних станів (збільшення енергії зв'язку екситонів при квантуванні: $E_{\text{ex}} \sim 1/d^2$ (d – товщина квантового шару), а також специфікою фононного спектра, зокрема існуванням потужних спектрів локальних та інтерфейсних фононних мод, вплив яких істотно зростає при зменшенні товщин шарів квантових ям та бар'єрів. У роботах [4–6] були вперше досліджені ці фононні характеристики та ефекти електрон-фононої взаємодії в Hg^+ GaAs/AlAs другого типу (Hg^+-II), коли включаються переходи, з участю рівня бар'єра: Hg^+ стає непрямозонною. В спектрах ФЛ таких вузькоямних Hg^+-II проявляються фононні повторення екситонної смуги випромінювання, які пов'язані з інтерфейсними фононами GaAs і AlAs. Отже інтенсивність фононних повторень різко зростає при переході від прямозонних до непрямозонних Hg^+ .

У випадку квазіпрямозонних Hg^+ , аномальне зростання відношення інтенсивностей фононних супутників до інтенсивності нуль-фононної лінії при зменшенні періоду Hg^+ свідчить про зростання електрон-фононої взаємодії в таких структурах. Виявлено добре узгодження експериментальної залежності ступеня електрон-фононої взаємодії $\Gamma \sim \sim h/\tau_t \sim N_t$ з теоретичною моделлю, розробленою для мілких центрів. Зростання цього параметра при зменшенні періоду Hg^+ пов'язане із зростанням енергії зв'язку екситона. Сформульована практична рекомендація – як по зростанню цього параметра Γ для Hg^+ оцінити її структурну до-

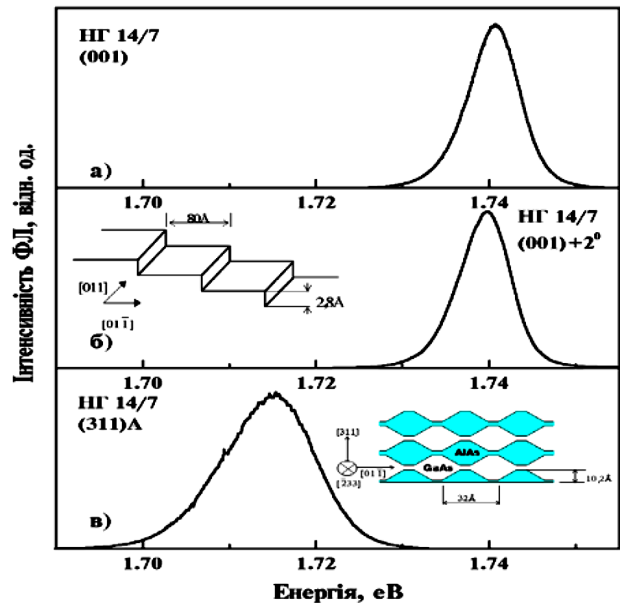


Рис. 3. Спектри ФЛ при $T = 4,2$ К Hg^+ GaAs/AlAs 14/7 (14 – кількість моношарів GaAs, 7 – кількість моношарів AlAs), вирощених на підкладках з різною орієнтацією: а – (001), б – (001) розорієнтована на 2° в напрямку (110), в – (311)A. На вставках до рис. б і в представлені схематичні зображення коругованостей інтерфейсу, характерні для відповідних орієнтацій підкладок

сконалість (ступінь дефектності) в залежності від товщини квантового шару.

Дослідження спектрів ФЛ з часовим розділенням Hg^+ GaAs/AlAs різних типів (прямозонні, квазіпрямозонні, непрямозонні) в широкому інтервалі температур дозволили встановити принципові особливості рекомбінаційних процесів, які протікають в таких структурах [7].

Зокрема, в прямозонних Hg^+ з товщиною ям порядку радіуса екситона зразу ж після збудження спостерігаються вільні важкі та легкі екситони, а також перехід “легкі-важкі екситони”. Для Hg^+ першого типу (Hg^+-I) з товщиною шарів GaAs менше радіуса екситона при низьких температурах ($T < 70$ К) вільні екситони протягом ~ 150 пс локалізуються на поверхні гетеро меж GaAs/AlAs і надалі випромінюють у вигляді нової смуги ФЛ. При цьому значно зростає час затухання інтенсивності ФЛ (рис. 4). В Hg^+ з ще меншою товщиною квантових шарів випромінювання при низьких температурах зумовлене зв'язаними екситонами, часткова делокалізація яких починається тільки при підви-

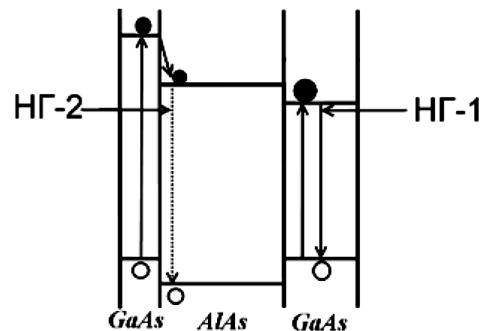
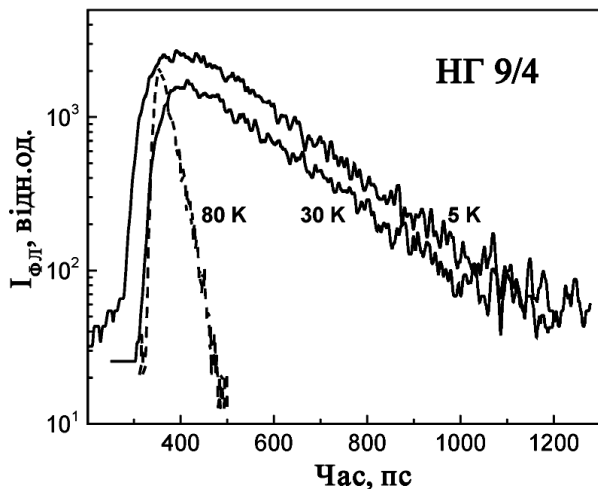


Рис. 4. Часові залежності інтенсивності максимуму ФЛ НГ GaAs/AlAs (9/4) при $T = 5\text{ K}$, 30 K та 80 K (справа – елемент прямозонної НГ1 та непрямозонної НГ2)

щенні температури ($T \geq 80\text{ K}$). І, нарешті, в НГ GaAs/AlAs з надтонкими шарами випромінювання локалізованих екситонів спостерігається у всьому досліджуваному інтервалі температур. Зменшення товщини ями значно прискорює затухання ФЛ, що може бути пояснене зростанням безвипромінювальних втрат.

За цикл наукових праць “Процеси переносу заряду і маси та електронні кінетичні явища на поверхні і приповерхневих шарах твердих тіл” В.Г. Литовченко, Д.В. Корбутяку, М.Г. Находкіну, А.Г. Наумовцю, В.М. Добровольському, та ін. присуджена Державна премія України в галузі науки і техніки 1997 року.

2.3. Новий тип кремнієвих сонячних перетворювачів з поверхневим бар'єром (Керівники досліджень – А.П. Горбань, В.П. Костильов) [8–15] (Досягнення з фізики відновлюваної напівпровідникової сонячної енергетики)

Була розроблена загальна теорія напівпровідникових сонячних фотоелектричних перетворювачів з врахуванням впливу основних поверхневих рекомбінаційних процесів на зменшення ефективності фото- і електричного перетворення: поверхневої рекомбінації (локальні центри Шоклі–Ріда), ударних процесів Оже, процесів випромінювання та екситонних процесів, а також впливу поверхнево-індукованих бар'єрів різної природи на підвище-

ння ефективності сонячних фотоперетворювачів. Запропонований загальний алгоритм створення оптимізованої конструкції сонячних елементів для різних умов роботи: наземних та космічних, концентрованого чи розсіяного світла, запропоновано різні робочі конструкції моногетеропереходів [8–15].

В рамках Національної космічної програми України була виконана НДДКР з розробки та виготовлення комплекту сонячних батарей (СБ), призначених для використання в системі енергопостачання першого українського космічного апарата сучасного покоління в ролі первинного джерела енергії. Зазначені батареї виготовлено з використанням сонячних елементів (СЕ), розроблених колективом відділу, очолюваним А.П. Горбанем, вони мають достатню електричну потужність, яка поставляється в навантаження в умовах АМ0, сонячні батареї були встановлені на льотному зразку КА КС5МФ2 “Мікрон”, успішний запуск якого здійснений у грудні 2004 року (А.П. Горбань, В.П. Костильов, А.В. Макаров, О.А. Серба, Б.Ф. Дверніков, 1994–2004 рр.).

Оригінальність фотоперетворювачів, розроблених в ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, де принциповим є виготовлення поверхневого бар'єра, ілюструється на рис. 5.

Були розроблені фізичні основи та конструкції СЕ та батарей нового типу з поверхневим бар'єром підвищеної ефективності, призначених для ви-

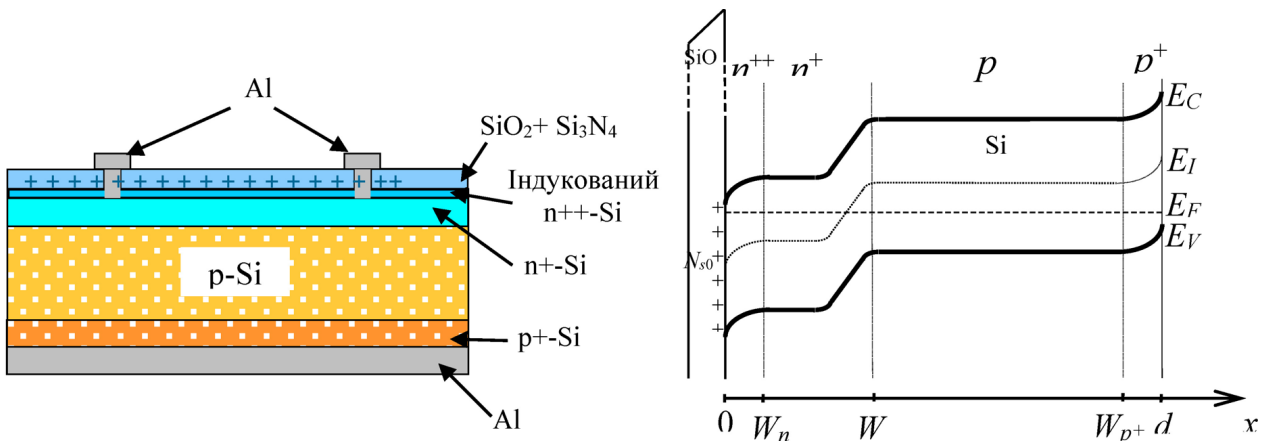


Рис. 5. Кремнієвий СЕ з дифузійно-польовими бар'єрами і його зонна діаграма

користання в складі сонячно-акумуляторних блоків електроживлення наземної та космічної радіоелектронної техніки [8–10], призначені для комплектації, розробленої по замовленню МНС України професійної дозиметричної та радіометричної апаратури нового покоління, для експлуатації в польових умовах (1997–1999 рр.).

Створено загальну фізичну теорію роботи СЕ з врахуванням поверхневої рекомбінації різної природи в поверхнево-бар'єрних кремнієвих сонячних елементах залежно від рівня освітленості, рівня легування та поверхневого заряду. Зокрема показано, що у випадку, коли на поверхні реалізуються виснажуючі вигини зон, ефективна швидкість поверхневої рекомбінації зменшується зі збільшенням рівня ін'єкції Δn , починаючи зі значень, що більші від концентрації неосновних носіїв в базі. І навпаки – для інверсійних чи збагачуючих вигинів зон на поверхні кремнію ефективна швидкість поверхневої рекомбінації спочатку не залежить від рівня освітленості, а при великих рівнях ін'єкції, що перевищують концентрацію основних носіїв заряду в базі, починає лінійно зростати зі збільшенням рівня освітленості.

Вперше створено теорію та розраховано ефективність нового виду кремнієвих СЕ з тиловою металізацією (рис. 6) при концентрованому освітленні.

Отримано залежності базових параметрів таких СЕ від ступеня концентрації сонячного освітлення, струму короткого замикання, напруги розімкненого кола та ККД фотоперетворення. Розроблена

оригінальна конструкція та виготовлені експериментальні зразки кремнієвих СЕ з тиловою металізацією [11].

Вперше виконано теоретичний розрахунок граничної ефективності конструкцій сонячних елементів з квантовими ямами з врахуванням поверхневої рекомбінації, що відбувається на межах квантових ям та базового кремнієвого матеріалу СЕ. Показано, що величина поверхневої рекомбінації тим менша, а ефективність фотоперетворення тим більша, чим менше відрізняються постійні ґраток матеріалу квантових ям та базового матеріалу.

На основі комп'ютерної програми SimWindows виконано чисельний розрахунок ефективності фотоперетворення в прямозонних фоточувливих сполуках A_3B_5 з квантовими ямами в залежності від рівня легування та рівня освітлення. Визначено умови, за яких ефективність фотоперетворення в СЕ з квантовими ямами буде більшою за ефективність фотоперетворення в стандартних СЕ.

Проаналізовано фізичні механізми та розроблено теорію сучасних СЕ, виготовлених на основі гетероструктур з аморфним кремнієм $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$, що дозволило отримати добре узгодження з експериментальними результатами при температурах, вищих за 200 К [12, 13].

В реалістичних наближеннях розраховано досяжну ефективність фотоперетворення багатоперехідних сонячних елементів. Показано, що запропонована теорія краще узгоджується з експериментом, ніж попередні теорії.

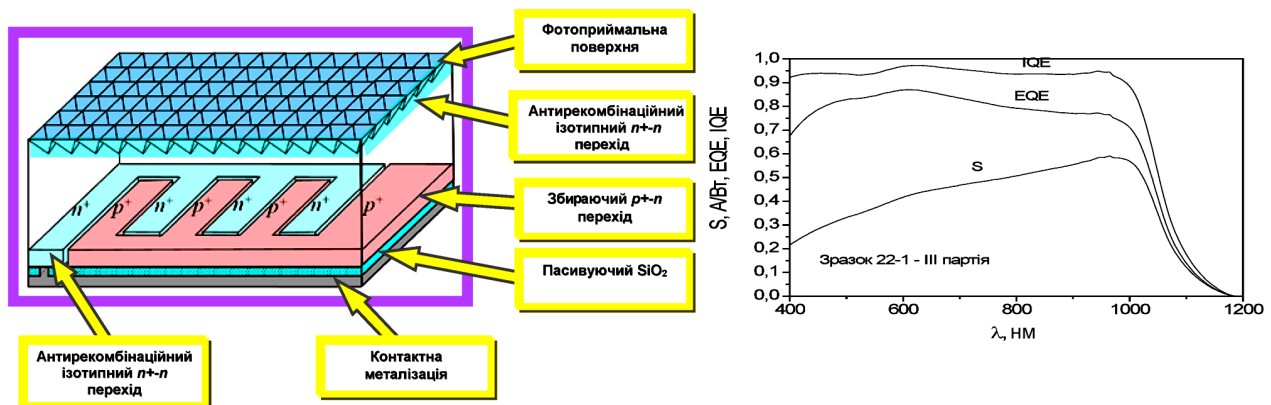


Рис. 6. Схема кремнієвого СЕ з тилowym розміщенням бар'єрів і струмозбираючих контактів та його спектральна чутливість

Як практичний підсумок діяльності по СЕ – було розроблено конструкцію та виготовлені мобільні сонячні електростанції потужністю 10–40 Вт, які дають можливість живлення та зарядки широкого спектра апаратури (радіостанцій, мобільних телефонів, тепловізорів, планшетів, GPS-навігаторів) в польових, екстремальних, та військових умовах (розробка спільна з відділом № 9, група Б.М. Романюка) [14, 15].

За цикл виконаних наукових та прикладних праць по сонячних фотоперетворювачах були присуджені дві Державні премії України у галузі науки і техніки у 2007 р. та 2013 р.

2.4. Новий клас ефективних газових сенсорів, сформованих на основі нанокластерів перехідних металів з окисленою поверхнею [16–17] (Керівники досліджень – В.Г. Литовченко, Т.І. Горбанюк)

Було запропоновано новий підхід до отримання каталітично-активних систем з використанням недорогих перехідних металів та їх окислів, неактивних в звичайних “об’ємних” фазах, але каталітично активних в нанорозмірних структурах (Cu, W, WO₃, Cu₂O, In₂O₃, SnO₂ та ін.). Теоретичною базою таких розробок є уявлення про зміну структурної конфігурації електронних рівнів та характеру їх гібридизації при формуванні надмалих кластерів перехідних металів та їх окисдів (або, в більш загальному випадку, в сполуках з акцепторними елементами, такими як F, Cl, S, O), зав-

дяки появі в нанокластерах вільних (раніше повністю заповнених) *d*-орбіталей, які і є найбільш активними в процесі дисоціації адсорбованих молекул, а отже і в процесі каталітичного розщеплення молекул. Найбільш перспективним з цієї точки зору можна вважати метод модифікування сенсорного матеріалу – спрямовані зміни стану поверхні шляхом введення домішок з атомів перехідних металів до складу основного напівпровідникового оксиду і/або заповнення пор в нанопористій матриці нанокластерами перехідних металів та їх окисдів з метою створення чутливого та селективного матеріалу до певного типу молекул газу.

Запропоновано новий механізм формування каталітичної активної структури, який ілюструється на рис. 7: акцепторна компонента (O, F та ін.) в контакті з перехідним металом здатна зменшити наповненість *d*-орбіталей перехідного металу.

Класичні каталітичні перехідні метали є, як правило, дорогими. Створена технологія формування каталізаторів з недорогих перехідних металів, в якій передбачається зміна заповненості *d*-орбіталей при формуванні кластерів “перехідний метал – акцепторний елемент (кисень)”. Експериментальні результати, які отримані на структурах нанорозмірного поруватого кремнію, легованого окисленими нанокластерами міді, вольфраму, нікелю та ін., вказують на появу каталітичної активності по відношенню до екологічно шкідливих газів (сірководень, водень) (рис. 8).

2.5. Нетрадиційний механізм формування системи нанорозмірних напівпровідникових кристалів кремнію на поверхні підкладок [18]

(Керівники досліджень – І.П. Лісовський, І.З. Індутний)

Запропоновано нетрадиційний метод формування нанокристалітів кремнію шляхом термостимульованого розділення фаз в плівках метастабільного оксиду SiO_x . Згідно з ним, включення кремнію формуються в результаті прискореної дифузії атомів кисню від слабо окисдованих комплексів $\text{SiO}_y\text{Si}_{4-y}$ до більш сильно окисдованих. Збагачені кремнієм молекулярні комплекси SiOSi_3 втрачають кисень, і при нагріванні 700–1100 °C перетворюються у кремнієві молекулярні тетраедри SiSi_4 . Звільнені атоми кисню швидко дифундують та перетворюють збагачені киснем молекулярні комплекси SiO_3Si у тетраедри SiO_4 . В результаті такого сценарію [18] утворюються нановключення кремнію, оточені шаром діоксиду SiO_2 , рис. 9.

Запропонований механізм підтверджується даними аналізу і форми смуги ІЧ-поглинання на Si–O-зв'язках [1], а також результатами дослідження кінетики фазового розділення [18].

3. Роботи наукової школи фізики поверхні напівпровідників в контакті з металом В.І. Стріхи [19–28]

(Керівники робіт – професор В.І. Стріха, професор В.А. Скришевський)

На кафедрі фізики напівпровідників Київського університету ім. Тараса Шевченка професором В.І. Стріхою було створено школу з досліджен-

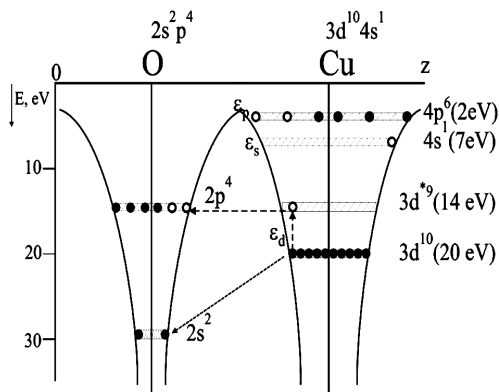


Рис. 7. Електронна діаграма кластера Cu–O

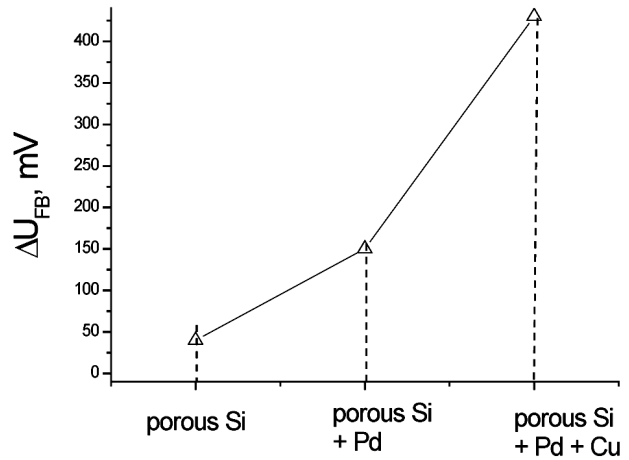


Рис. 8. Вплив нанокластерів міді на зміну потенціалу поверхні МДН-структури, виготовленої на основі поруватого кремнію до адсорбції водню (150 ppm)

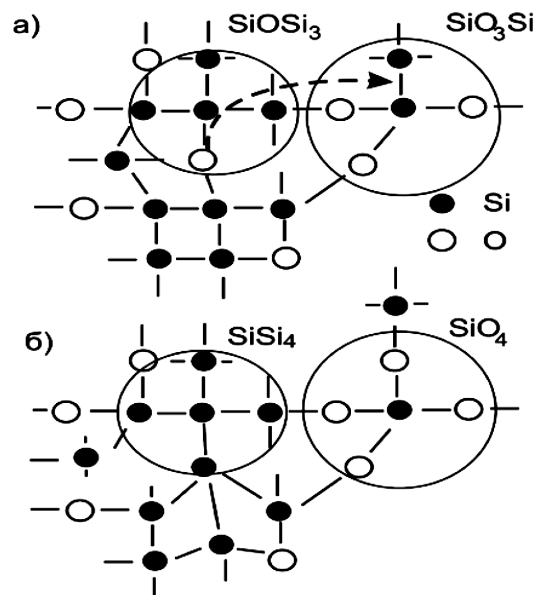


Рис. 9. Нановключення кремнію, оточені шаром діоксиду SiO_2

ня контактних явищ метал–напівпровідник, розроблено теорію “реального контакту” Шоткі із проміжним діелектричним шаром. Під його керівництвом вперше виконані роботи по створенню біосенсорів на основі діодів Шоткі, структур метал–напівпровідник–діелектрик, польових транзисторів для детекції пестицидів, глюкози, уреа та інших органічних та неорганічних матеріалів [19].

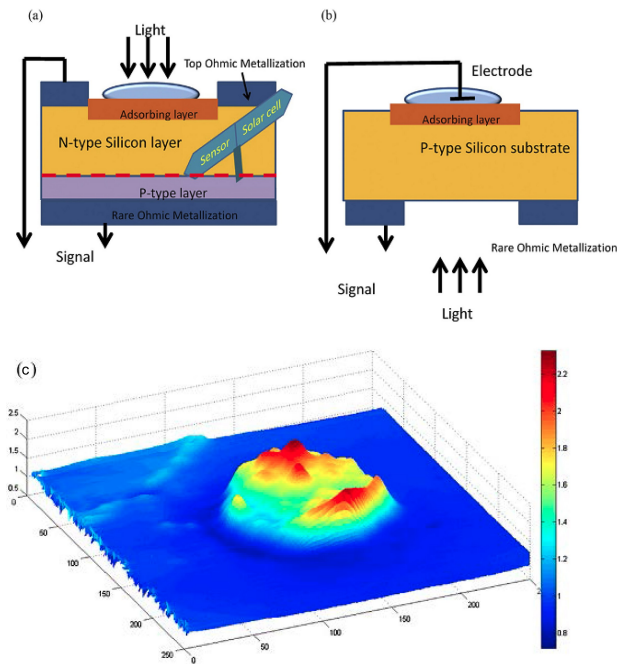


Рис. 10. Базова структура “електронного язика” на основі фотоелектричного перетворювача (а, б) та експериментальний 2D розподіл наведеного струму з каплею дистильованої води на тильній стороні $p-n$ -переходу (с)

Роботи по створенню хімічних сенсорів в подальшому активно розвивались як на кафедрі напівпровідникової електроніки (зав. кафедрою професор О.В. Третяк), а з 2009 року на кафедрі нанофізики конденсованих середовищ Інституту високих технологій (ІВТ) (зав. кафедрою професор В.А. Скришевський). Зокрема, було розроблено узагальнену теорію роботи хімічних сенсорів на основі поверхнево-бар’єрних структур з проміжним шаром тонких пористих напівпровідників та нанокаталізаторів [20, 21]. Вивчено вплив просочення наночастинок благородних металів на електричні властивості нанопористого кремнію [22, 23]. Розроблено нові типи ефективних хімічних сенсорів для детектування водню, вологи, воднево-вуглецевих сполук, важких металів та органічних речовин, з використанням люмінесцентних або електричних перетворювачів на основі поверхнево-бар’єрних структур з пористого кремнію, оксиду титану, графену та інших наноматеріалів [24–27]. Встановлено вплив поверхневих станів на кінетику та чутливість хімічних сенсорів на структурах Шоткі [28]. Спільно

з інститутом INSA, Ліон (Франція) розроблено фотоелектричний сенсор (“електронний язик”), що може використовуватися для детектування різних речовин у повітрі, продуктах харчування, рідинах тощо. Робота сенсора базується на використанні гетероструктур, основою яких є кремнієва пластина. Під дією світла сенсор генерує електричний сигнал, параметри якого дуже чутливі до хімічного складу речовин, що аналізуються (рис. 10). Розробка захищена міжнародним патентом, співвласником якого є Київський національний університет імені Тараса Шевченка, та опублікована у високореєтинговому міждисциплінарному журналі “ACS Applied Materials and Interfaces” (<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am5058162>). Американське хімічне товариство (ACS) поширило прес-реліз для інформування бізнесової та наукової спільноти про цю розробку вчених ІВТ. Запропоновано метод створення електронних відбитків рідин на основі зміни часу життя нерівноважних носіїв заряду при адсорбції на поверхню напівпровідника, який також захищено міжнародним патентом (рис. 11).

Запропоновані та реалізовані технології підвищення ККД кремнієвих фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) за рахунок використання пасивних шарів пористого кремнію (ПК) для підвищення ККД ФЕП дифузійного типу в ролі антивідбиваючого покриття, пасивуючого шару для емітера, перетворювача сонячного світла ультрафіолетового діапазону в видиме випромінювання. Продемонстровано значне збільшення величини струму короткого замикання ФЕП $p-n$ -типу на мультикристалічному кремнію та короткохвильової квантової ефективності ФЕП за рахунок ефекту перевипромінювання в ПК. Продемонстровано позитивний вплив ефекту релеєвського розсіювання світла в ПК. Запропоновано структуру тонкого ФЕП з розсіюючими включеннями ПК. Виготовлені експериментальні зразки високоефективних мультикристалічних кремнієвих ФЕП $p-n$ -типу з системою селективних дифузорів ПК на поверхні емітера та тильними брегівськими дзеркалами.

Ці результати роботи були відзначені у 2012 р. Державною премією у галузі науки і техніки, яку отримав В.А. Скришевський разом із колегами з

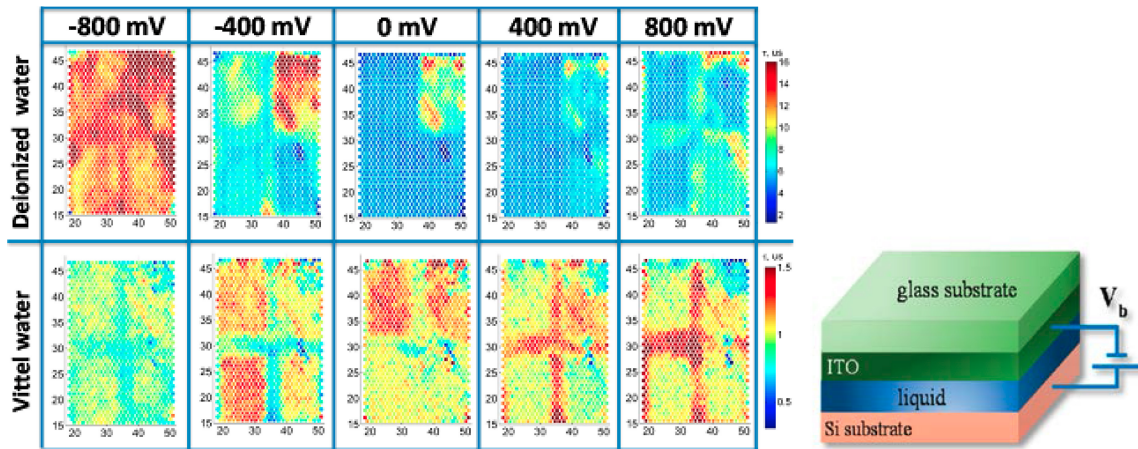


Рис. 11. Електронні відбитки деіонізованої води та води марки Vittel, які отримані на поверхні *p*-типу кремнію, модифікованого прямокутниками нано- SiN_x при різних поляризаційних потенціалах (а), сендвічна структура, яка використовується для поляризації інтерфейсу кремній–рідина (б)

Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ та інших інститутів.

4. Наукові здобутки в напрямках фізики атомарно-чистої поверхні напівпровідників та її електронної спектроскопії наукової школи М.Г. Находкіна [29–48]

Наукові дослідження в напрямку, пов'язаному з фізикою поверхні та електронною спектроскопією під керівництвом Миколи Григоровича Находкіна, були розпочаті з вивчення процесів взаємодії електронів середніх енергій та м'якого рентгенівського випромінювання із твердим тілом.

В результаті досліджень диференціальних характеристик пружного відбиття електронів було встановлено, що аналіз форми спектра характерних втрат енергії електронів відкриває можливість вивчати не тільки розсіяння електронів середніх енергій в приповерхневому шарі речовини, а й визначати просторові характеристики електронної підсистеми в цих шарах, що має особливе значення для діагностики стану електронного газу поблизу поверхні базових структур твердотільної та наноелектроніки.

Було досліджено природу подовженої тонкої структури та залежності коефіцієнта пружного відбиття електронів від їх енергії. Встановлено дифракційну природу цієї структури. На цій основі запропоновано поверхнево-чутливий метод дослідження

параметрів ближнього порядку в розупорядкованих твердих тілах (метод захищено авторським свідоцтвом) [29].

Вказаним методом досліджено розупорядковані іонами аргону та створені у вакуумі поверхні Si, GaP, Si + Bi та ін. [30–31].

Було започатковано метод іонізаційної спектроскопії (ІС), який виявився інформативним щодо визначення густини незаповнених станів у приповерхневих шарах твердих тіл, хімічного оточення, суцільності моноатомних шарів тощо. Проведено комплекс досліджень взаємодії поверхні напівпровідників із чужорідними атомами. Можливості та проблеми ІС відображені в монографії “Ионизационная спектроскопия” [32] та електронному виданні довідника “Атлас іонізаційних спектрів”, розміщеному у всесвітній мережі, яке постійно поповнюється новими іонізаційними спектрами елементів та сполук, зокрема кремнію [33].

Розроблено та вдосконалено методи скануючої тунельної мікроскопії. Створено перші у державах СНД унікальні надвисоковакуумні скануючі тунельні мікроскопи, що дозволило досліджувати процеси на поверхні твердих тіл на атомному рівні, спостерігати окремі атоми і навіть, в окремих випадках, керувати їх поведінкою [34–36]. Зокрема вдалося вперше безпосередньо спостерігати адсорбцію атомів водню в глибоких кутових ямах елементарної комірки Si(111)- 7×7 , вивчити складний рух димерів та процеси самоутворення на-

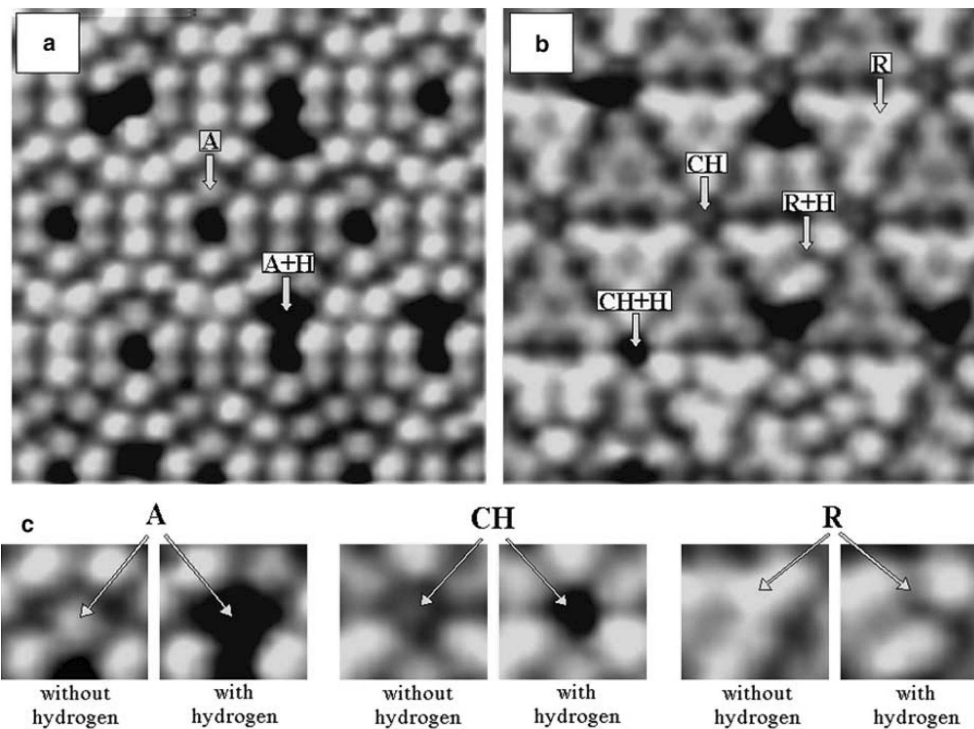


Рис. 12. Типові СТМ-зображення, що отримані з Ві/W вістрями однієї ділянки на поверхні H/Si(111)-7 × 7 при позитивній (а) (1,2 В, 56 пкА) та негативній (б) (-1,2 В, 56 пкА) напрузі на зразку. Місця адсорбції водню (А – адатом, R – залишковий атом, CH – кутові ями). Збільшені варіанти цих зображень наведено на (с) [37]

ноструктур на поверхні грані Si(001)-2 × 1 з високою часовою роздільною здатністю. Одержано дво- та тривимірні спонтанно наноструктуровані інтерфейси Ві/Ge(111), моношари графену на Ge(111). Виявлено нові елементи реконструкції поверхні Ge(111), зокрема, кутові ями, що подібні до тих, що спостерігаються в регулярній структурі Si(111)-7 × 7 [37–38] (рис. 12).

Експериментально та теоретично вивчено електронні та адсорбційні властивості низькоіндексних граней кремнію та германію з різним ступенем упорядкування та процеси формування інтерфейсів кремнію з перехідними металами та елементами 5-ї групи періодичної системи [39–42].

Впроваджено методи квантово-хімічного комп'ютерного моделювання та досліджено складний рух адсорбованих атомів, димерів та процеси самоутворення наноструктур на поверхнях Si(001) та Ge(100) [43–44].

Проведено детальні дослідження структури полікремнієвих плівок залежно від умов осадження

та наступних технологічних обробок, що є актуальним з точки зору широкого застосування цих плівок в сонячній енергетиці.

Було визначено механізми та рушійні сили нормального та аномального росту зерен у плівках при відпалюванні, досліджено фазові модифікації у плівках з волокнистою та дендритною структурою, досліджено вплив типу структури кремнієвих плівок на процеси їх окислення [45–46].

Активно розвивається новий напрямок структурних досліджень — дослідження зерномежової структури напівпровідникових матеріалів. Проаналізовано типи меж зерен в полікремнієвих плівках та стики меж зерен залежно від типу структури плівок (рівноосьова, волокниста) та зерномежові перетворення фасетування двійникових меж зерен та двійникових прошарків в зернах полікремнієвих плівок Проведено класифікацію типів фасеток в полікремнієвих плівках та побудовано діаграми стабільності для різних типів фасеток. Встановлено, що температури відпалювання полі-

кремнієвих плівок 1150–1200 °С є оптимальними для формування фасеток типу $\Sigma = 3\{111\}_1/\{111\}_2$ (або (100)_{PCU}), які мають мінімальну густину пасток для носіїв струму, що сприяє покращенню функціональних можливостей приладів з полікремнієм [45–47].

В умовах надвисокого вакууму, використовуючи методи фотоелектронної спектроскопії, ожеелектронної спектроскопії, дифракції повільних електронів проведено дослідження впливу адсорбції поверхнево-активних речовин (As, Sb, Bi) на електронні та адсорбційні властивості атомарно чистих низькоіндексних та високоіндексних граней кремнію та германію. Результати досліджень використовуються для оптимізації впливу поверхнево-активних речовин на процеси формування меж поділу метал–напівпровідник.

Встановлено, що внаслідок низки циклів адсорбції атомів Gd та атомарного кисню на поверхню Si(100)-2 × 1 та відпалу отриманої структури при ≈600 °С робота виходу поверхні зменшується від 4,8 еВ до значень, менших від 1 еВ. Зменшення роботи виходу зі збільшенням циклів обробки супроводжується окисленням атомів Gd та Si і поступовим зменшенням концентрації Si в приповерхневій області. Отримані результати пояснюються утворенням в приповерхневому шарі окислу Gd. Робота виходу такої поверхні майже не змінюється при перебуванні її у надвисокому вакуумі та легко відновлюється відпалом після перебування в кімнатній атмосфері. За зменшення роботи виходу відповідає зовнішній шар атомів Gd, який створює дипольний шар біля поверхні (O–Gd) [48]. Система Si–Gd–O з малим значенням роботи виходу може бути використана для створення джерел спин-поляризованих електронів та для ефективних фотоемітерів в ультрафіолетовому діапазоні.

Результати наукових розробок знайшли та знаходять своє відображення в навчанні студентів на кафедрі нанофізики та наноелектроніки, зокрема в лекційних курсах, практичних заняттях та в лабораторних практикумах з курсів “Фізичні основи мікроелектроніки”, “Фізична електроніка”, “Сучасні методи діагностики поверхні”, “Фізика поверхні”, “Скануюча тунельна мікроскопія”, “Комп’ютерний експеримент” та ін. Актуальність цих курсів в умовах інформаційного суспільства незаперечна, про що свідчить аналіз навчальних програм схожих спеціалізацій в провідних вузах США, Західної Європи та Китаю.

5. Роботи наукової школи “поверхнево-чутливі напівпровідникові сенсори” професора В.В. Сердюка (в даний час наукову школу очолює професор В.А. Сминтина) [49–69]

Дослідження напівпровідників в Одеському університеті започаткував професор Елпідіфор Анемподистович Кирилов в 30–40-х роках ХХ століття, працюючи зав. кафедрою експериментальної фізики та директором науково-дослідного інституту фізики (першого в мережі Міністерства вищої та середньої спеціальної освіти України). Завдяки його зусиллям на базі Одеського університету була проведена 1-а Всесоюзна конференція з фізики напівпровідників, що відображає помітну роль одеських фізиків вже у ті часи в розвитку досліджень напівпровідникових матеріалів. Завершення формування наукової школи з “Проблем фізики напівпровідників”, включаючи фізику поверхні, в Одеському державному університеті імені І.І. Мечникова відбулось під керівництвом професора Віктора Васильовича Сердюка, завідувача кафедри експериментальної фізики у 1968–1994 рр. Він створив потужний кадровий потенціал наукової школи. Під його керівництвом було захищено три докторських дисертації (В.А. Сминтина, Д.Л. Василевський, Ю.Ф. Ваксман).

У 1970 р. на кафедрі “Проблеми фізики напівпровідників” в межах традиційного напрямку наукової школи запроваджуються перші дослідження взаємодії поверхні напівпровідників з атомами та молекулами оточуючого середовища. Перші узагальнення щодо взаємодій на поверхні та на межі поділу напівпровідників привели до створення оригінального напрямку досліджень поверхневих явищ, узагальнених в докторській дисертації В.А. Сминтини “Електрофізичні, фотоелектричні та хемосорбційно-дифузійні процеси на межі напівпровідникових плівок селеніду і сульфїду кадмію” (1988 р.). Одночасно активно розвивались прикладні роботи з застосування встановлених закономірностей для керування властивостями поверхні та розробки газових і оптичних сенсорів зо-

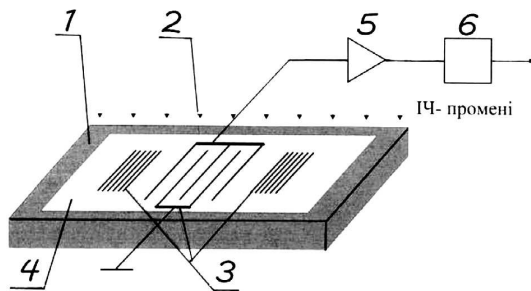


Рис. 13. Структурна схема сенсора ГЧ-випромінювання: 1 – п'єзоелектрична пластина LiNbO_3 , повернутого під кутом 128° УХ-зрізу, 2, 3 – резонансна зустрічно-штирєва структура, 4 – фоточутливий напівпровідниковий шар InSb , 5 – підсилювач, 6 – пристрій обробки сигналу

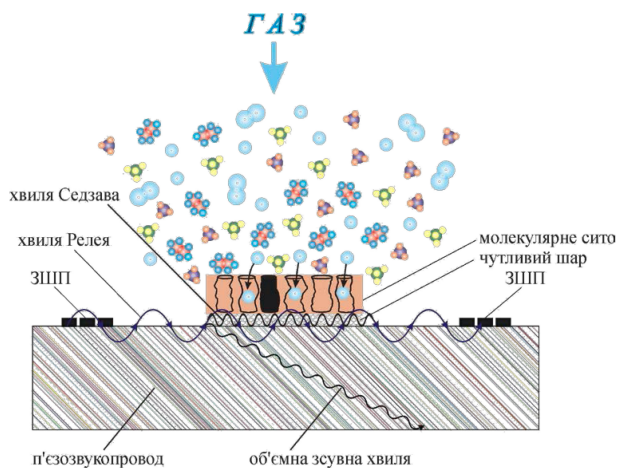


Рис. 14. Шарувата структура з молекулярним ситом на поверхні п'єзоелектрика, як сенсор газу

бращення. З 1994 р. починається діяльність професора В.А. Сминтина як завідувача кафедри експериментальної фізики. З цього часу він очолює наукову школу “Проблеми фізики напівпровідників” при Одеському університеті.

Активному розвитку досліджень поверхневих явищ сприяло за ініціативою проф. В.А. Сминтина відкриття в університеті двох науково-дослідних лабораторій: “Сенсорної електроніки та технологій” та “Електронно-молекулярних процесів на поверхні напівпровідників”. Згодом на їх базі був створений Міжвідомчий навчально-науковий фізико-технічний центр. Був також заснований журнал “Sensors Electronics and Microsystems Technologies” (головний редактор – професор В.А. Сминтина) та однойменна авторитетна міжнародна конференція.

Роботи з адсорбції та сенсорики відзначені Державними Преміями в галузі науки і техніки України: В.А. Сминтина (2007 р.), Ш.Д. Курмашев (2009 р.), Я.І. Лепіх (2011 р.), а двоє представників наукової школи удостоєні почесного звання “Заслужений діяч науки і техніки України” (В.А. Сминтина, Я.І. Лепіх).

Значна частина результатів узагальнена у монографіях [49–50], а також взята за основу підручників [59–61] для студентів фізиків, відображена в наукових статтях [62–69]. Відзначимо такі фундаментальні досягнення [49–69]:

1. Встановлено новий тип електричної неоднорідності на поверхні напівпровідникових плівок – хемосорбційно-електричний домен, обґрунтований хемосорбційний механізм його утворення, показана його відповідальність за коливання темного струму, насичення та від'ємний диференційний опір вольт-амперних характеристик та ряд інших явищ.

2. Розроблена і введена феноменологічна теорія адсорбційної чутливості (АЧ) напівпровідників, на її основі введено універсальне визначення параметра адсорбційної чутливості та розроблені методи прогнозу виникнення областей максимумів електричної АЧ напівпровідників для різних матеріалів і умов експлуатації (В.А. Сминтина, Ю.О. Вашпанов).

3. Доведено, що зміна хімічного складу поверхні в процесі росту плівок є основною причиною механізму, відповідального за немонотонну залежність електропровідності від товщини адсорбційного шару та двоякий вплив хемосорбції одного і того самого типу частинок на фотопровідність (сенсibiлізація, десенсибілізація). Показано, як за допомогою поверхневих домішок збільшуються АЧ та селективність поверхні сенсорів.

4. Прямими методами РФС, ВІМС, Оже доведено, що атоми і молекули кисню в забороненій зоні на поверхні напівпровідникових плівок утворюють рівні прилипання електронів в енергетичних інтервалах 1,1–1,4 еВ та 0,7–0,9 еВ, визначено їх кінетичні та геометричні параметри.

5. Виявлена та інтерпретована нова властивість макро-, мікро- і нанопоруватого кремнію – адсорбційна чутливість, показано, що її величина залежить від наявності та ступеня дисперсності на їх поверхні домішкових кластерів.

6. Встановлено механізм взаємодії квантових точок CdS з біологічною матрицею, в якій вони виконують роль перетворювача неелектричного сигналу з появою люмінесцентного випромінювання. Нанооболонка ZnS на нанокристалах CdS підсилює їх сенсорні властивості у складі наногетеропереходу ZnS–CdS.

7. На основі технології ALD виготовлені наносенсорні структури на основі ZnO і TiO₂ та композити AlZnO–TiO₂, визначені фізичні механізми селективної чутливості їх поверхні до складних біологічних об'єктів та явищ, зокрема, до лейкозу та сальмонели, встановлена природа центрів на їх поверхні, відповідальних за зміну інтенсивності та спектрального складу їх люмінесценції. Встановлено фізичні та біологічні аспекти, відповідальні за виключну селективність біофізичних сенсорів, зумовлену взаємодією по типу ключ-замок.

8. Встановлено закономірності взаємозв'язку між структурою, електрофізичними параметрами і акустичними характеристиками діелектриків і шаруватих структур для прикладних задач в області акусто-електронних перетворювачів на поверхневих акустичних хвилях.

Розвинута теорія переносу заряду через межу поділу в гетеропереходах. На її основі створені нові наногетеросистеми для реєстрації зображення, встановлені природа та параметри поверхневих центрів, відповідальних за накопичення та зберігання оптичної інформації (В.А. Сминтина, В.А. Борщак, Є.В. Бритавський, Д.Л. Василевський).

На основі досліджених поверхневих явищ, розроблених їх механізмів, створені і застосовані Адсорбційно Чутливі Елементи (АЧЕ), які діють як газові сенсори для реєстрації газів різного типу O₂, SO₂, H₂S, NO і NO₂, NH₃ та ін. (рис. 13, 14).

Актуальним є новий напрям в сенсоріці – застосування матеріалів і структур, чутливих в далекій ІЧ-області, що працюють без охолодження [68, 69].

Висловлюю подяку Д.В. Корбутяку, А.А. Євтуху, В.П. Костильову, Т.І. Горбанюк, В.А. Скришевському, І.П. Ковалю, В.А. Сминтині, Я.І. Лепіху за присланий матеріал та допомогу в підготовці рукопису.

1. V. Litovchenko, A. Evtukh. Vacuum nanoelectronic. In *Handbook of Semiconductor Nanostructures and Nanodevices*, edited by A.A. Balandin, K.L. Wang (American Scientific Publishers, 2006).
2. V. Litovchenko, A. Grygoriev, A. Evtukh, O. Yilmazoglu, H.L. Hartnagel, D. Pavlidis. Electron field emission from wide bandgap semiconductors under intervalley carrier redistribution. *J. Appl. Phys.* **106**, 104511 (2009) [DOI: 10.1063/1.3259384].
3. A. Evtukh, A. Grygoriev, V. Litovchenko, O. Steblova, O. Yilmazoglu, H.L. Hartnagel, H. Mimura. Influence of the emitted electron energy distribution on nanocathodes upon the current–voltage characteristic. *J. Vac. Sci. Technol. B* **32**, 02B104 (2014) [DOI: 10.1116/1.4843715].
4. V.G. Litovchenko, D.V. Korbutyak, Yu.V. Kryuchenko *et al.* Polarization phenomena in 2D structures with quantum wells. *Phys. Low-Dim. Struct.* No. 10/11, 187 (1995).
5. D.V. Korbutyak, S.G. Krylyuk, V.G. Litovchenko *et al.* Analysis of photoluminescence spectra peculiarities of short-period GaAs/AlAs superlattices. *Phys. Low-Dim. Struct.* No. 11/12, 97 (1996).
6. V.G. Litovchenko, D.V. Korbutyak, S.G. Krylyuk *et al.* Enhancement of electron-phonon interaction in ultrashort-period GaAs/AlAs superlattices. *Phys. Rev. B* **55**, No. 16, 10621 (1997) [DOI: 10.1103/PhysRevB.55.10621].
7. Д.В. Корбутяк, С.Г. Крилюк, В.Г. Литовченко та ін. Кінетика фотолюмінесценції квантових надґраток I та II типів. *УФЖ* **43**, № 1, 124 (1998).
8. А.П. Оксанич, В.А. Тербан, С.О. Волохов, М.І. Ключ, В.А. Скришевський, В.П. Костильов, А.В. Макаров. *Сучасні технології виробництва кремнію та кремнієвих фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії* (Мінерал, 2010) [ISBN 978-966-7830-IS-0].
9. A.P. Gorban', V.P. Kostylyov, V.N. Borschev, A.M. Listratenko. Prospects for development of silicon photoconverters and batteries for space use. *Telecommunications and Radio Engineering* **55**, 94 (2001) [DOI: 10.1615/TelecomRadEng.v55.i9.120].
10. V.A. Semenovich, N.I. Klyui, V.P. Kostylyov, V.G. Litovchenko, V.V. Chernenko. Compositional modulated DLC films for improvement of solar cells efficiency and radiation stability. *J. Chem. Vapor Deposition* **5**, No. 3, 213 (1997).
11. A.V. Sachenko, A.P. Gorban, V.P. Kostylyov, A.A. Serba, I.O. Sokolovskyi. Comparative analysis of photoconversion efficiency in the Si solar cells under concentrated illumination for the standard and rear geometries of arrangement of contacts. *Semiconductors* **41**, No. 10, 1214 (2007) [DOI: 10.1134/S106378260710017X].
12. A.V. Sachenko, Yu.V. Kryuchenko, V.P. Kostylyov, A.V. Bobyl, E.I. Terukov, S.N. Abolmasov, A.S. Abramov, D.A. Andronikov, M.Z. Shvarts, I.O. Sokolovskyi, M. Evstigneev. Temperature dependence of photoconversion efficiency in silicon heterojunction solar cells: Theory vs

- experiment. *J. Appl. Phys.* **119**, 225702 (2016) [DOI: 10.1063/1.4953384].
13. A.V. Sachenko, A.I. Shkrebtii, R.M. Korkishko, V.P. Kostylyov, M.R. Kulish, I.O. Sokolovskiy, M. Evstigneev. Analysis of the attainable efficiency of a direct-bandgap betavoltaic element. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, No. 45, 455101 (2015) [DOI: 10.1088/0022-3727/48/45/455101].
 14. В.Г. Литовченко, В.П. Мельник, Б.М. Романюк, Б.Ф. Дверніков, Р.М. Коркішко, В.П. Костильов, С.М. Мусаєв, В.Г. Попов, В.В. Черненко. Мобильные солнечные электростанции для использования в полевых условиях. *Вісник НАН України* № 11, 59 (2015).
 15. Р.М. Коркішко, Б.Н. Романюк, В.П. Мельник, В.П. Костильов. Мобільний пристрій для живлення і зарядки малопотужної апаратури в польових умовах. Патент України №105847 на корисну модель. Зареєстровано 11.04.2016 р.
 16. V.G. Litovchenko, T.I. Gorbanyuk, V.S. Solntsev, A.A. Evtukh. Mechanism of hydrogen, oxygen and humidity sensing by Cu/Pd-porous silicon-silicon structures. *Appl. Surface Science* **234**, 262 (2004) [DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.05.146].
 17. V.G. Litovchenko, T.I. Gorbanyuk, V.S. Solntsev. New Adsorption Active Nanoclusters for Ecological Monitoring. In *Nanodevices and Nanomaterials for Ecological Security – NATO for Peace and Security. Series B: Physics and Biophysics* (Springer, 2012), pp. 297–306.
 18. I.P. Lisovskyi, V.G. Litovchenko, I.Z. Indutnyi, D.O. Mazunov, P.E. Shepelyavi. Infrared study of thermally induced phase separation in SiO_x films. *Ukr. J. Phys.* **50**, No. 3, 249 (2005).
 19. A.M. Nyamsi Hendji, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, P. Clechet, A.A. Shlu'ga, V.I. Strikha, L.I. Netchiporuk, A.P. Soldatkin, W.B. Wlodarski. Sensitive detection of pesticides using a differential ISFET-based system with immobilized cholinesterases. *Analytica Chimica Acta* **281**, 3 (1993) [DOI: 10.1016/0003-2670(93)85333-F].
 20. V.A. Vikulov, V.I. Strikha, V.A. Skryshevsky, S.S. Kilchitskaya, E. Souteyrand, J.-R. Martin. Electrical features of the metal-thin porous silicon-silicon structure. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 1957 (2000) [DOI: 10.1088/0022-3727/33/16/304].
 21. A.I. Manilov, V.A. Skryshevsky. Hydrogen in porous silicon – A review. *Mater. Sci. Eng. B* **178**, 942 (2013) [DOI: 10.1016/j.mseb.2013.05.001].
 22. O.L. Syshchuk, V.A. Skryshevsky, O.O. Soldatkin, A.P. Soldatkin. Enzyme biosensor systems based on porous silicon photoluminescence for detection of glucose, urea and heavy metals. *Biosensors and Bioelectronics* **66**, 89 (2015) [DOI: 10.1016/j.bios.2014.10.075].
 23. V.A. Skryshevsky, O.V. Tretiak, V.A. Vikulov, V.M. Zinchuk, F. Koch, Th. Dittrich. Electrical characterization of gas sensing devices based on porous TiO₂. *Phys. Stat. Sol. A* **197**, 534 (2003) [DOI: 10.1002/pssa.200306559].
 24. V.A. Skryshevsky, Yu. S. Milovanov, I.V. Gavrilenko, S.I. Tiagulskiy, A.V. Rusavsky, V.S. Lysenko, A.N. Nazarov. Impedance spectroscopy of single graphene layer at gas adsorption. *Phys. Stat. Sol. A* **212**, 1941 (2015) [DOI: 10.1002/pssa.201532101].
 25. S. Litvinenko, D. Bielobrov, V. Lysenko, T. Nychporuk, V. Skryshevsky. Might Silicon Surface Be Used for Electronic Tongue Application? *ACS Applied Materials & Interfaces* **6**, 18440 (2014) [DOI: 10.1021/am5058162].
 26. V.A. Skryshevsky, A. Laugier, V.I. Strikha, V.A. Vikulov. Evaluation of quantum efficiency of porous silicon photoluminescence. *Mat. Sci. Eng. B* **40**, 54 (1996) [DOI: 10.1016/0921-5107(96)01572-3].
 27. O. Nychporuk, A. Kaminski, M. Lemiti, A. Fave, S. Litvinenko, V. Skryshevsky. Passivation of the surface of rear contact solar cells by porous silicon. *Thin Solid Films* **512**, 248 (2006) [DOI: 10.1016/j.tsf.2005.12.053].
 28. I.I. Ivanov, V.A. Skryshevsky, T. Nychporuk, M. Lemiti, A.V. Makarov, N.I. Klyui, O.V. Tretiak. Porous silicon Bragg mirrors on single- and multi-crystalline silicon for solar cells. *Renewable Energy* **55**, 79 (2013) [DOI: 10.1016/j.renene.2012.12.031].
 29. Патент: Способ исследования структуры поверхности некристаллических твердых тел. А.С. №3917426 (1987).
 30. O. Bondarchuck, S. Goysa, I. Koval, P. Mel'nik, M. Nakhodkin. Short-range order of disordered solid surfaces from elastically scattered electron spectra. *Surf. Rev. Lett.* **04**, 965 (1997) [DOI: 10.1142/S0218625X97001139].
 31. O. Bondarchuk, S. Goysa, I. Koval, P. Melnik, M. Nakhodkin. On the short-range order of the SiO_x (0 ≤ x ≤ 2) surface. *Appl. Surf. Science* **255**, No. 12, 6421 (2009) [DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.02.031].
 32. *Ионизационная спектроскопия*, під ред. М.Г. Находкіна (Львів, 1992).
 33. <http://www.is.univ.kiev.ua/Software/nSpView.html>
 34. S.Yu. Bulavenko, I.F. Koval, P.V. Melnik, N.G. Nakhodkin, H.J.W. Zandvliet. STM investigation of the initial adsorption stage of Bi on Si(100)-(2×1) and Ge(100)-(2×1) surfaces. *Surf. Sci.* **482–485**, 370 (2001) [DOI: 10.1016/S0039-6028(01)00804-4].
 35. A. Goryachko, P.V. Melnik, N.G. Nakhodkin, T.V. Afanasjeva, I.F. Koval. New features of the Si(100)-c(4×4) reconstruction observed with STM: suggestion of the structure with lowered symmetry. *Surf. Sci.* **497**, No. 1, 47 (2002) [DOI: 10.1016/S0039-6028(01)01623-5].
 36. S.Yu. Bulavenko, I.F. Koval, P.V. Melnik, N.G. Nakhodkin. The concerted movements of weakly bonded Bi dimers on the Si(100)2×1 surface. *Surf. Sci.* **507–510**, 119 (2002) [DOI: 10.1016/S0039-6028(02)01186-X].
 37. S.Yu. Bulavenko, P.V. Meknik, M.G. Nakhodkin. Scanning tunneling microscopy images of the atoms in the corner holes on the Si(111)-(7×7) surface with bismuth-covered tips. *Surf. Sci.* **469**, 127 (2000) [DOI: 10.1016/S0039-6028(00)00798-6].

38. S.Yu. Bulavenko, P.V. Meknik, M.G. Nakhodkin, A. Goriachko. Investigation of hydrogen interaction with the Si(111)-(7×7) surface by STM with Bi/W tips. *Surf. Sci.* **600**, 1185 (2006) [DOI: 10.1016/j.susc.2006.01.021].
39. I.F. Koval, P.V. Melnik, N.G. Nakhodkin, M.Yu. Pyatnitsky, T.V. Afanasieva. Interaction of O₂ with the BiSi(001) system: from passivation to promoted oxidation. *Surf. Sci.* **384**, L844 (1997) [DOI: 10.1016/S0039-6028(97)00285-9].
40. T.V. Afanasieva, S.Yu. Bulavenko, I.F. Koval, H.J.W. Zandvliet. Diffusion of Si and Ge dimers on Ge(001) surfaces. *J. Appl. Phys.* **93**, No. 3, 1452 (2003) [DOI: 10.1063/1.1533107].
41. I.P. Koval, Y.A. Len, M.G. Nakhodkin, M.O. Svishevs'kyi, M.Y. Yakovenko. Interaction of molecular oxygen with Si(001) surface covered with a chromium or titanium monolayer. *Ukr. J. Phys.* **60**, No. 1, 46 (2015) [DOI: 10.15407/ujpe60.01.0046].
42. М.Г. Находкін, М.І. Федорченко, Адсорбція атомів Вi на поверхні Ge(111)-с(2×8). Вісник Київського університету. Серія: фіз.-мат. науки. Вип. 4. 236 (2010).
43. M.Yu. Pyatnitskii, I.F. Koval', P.V. Mel'nik, N.G. Nakhodkin, T.V. Afanas'eva. Effects of adsorbed bismuth on Si(001) surface electronic states. *Theor. Exp. Chem.* **32**, No. 3, 148 (1996) [DOI: 10.1007/BF01373240].
44. T.V. Afanasieva. Adsorption and dynamics of group IV, V atoms and molecular oxygen on semiconductor group IV (001) surfaces. *J. Phys. Cond. Matt.* **28**, No. 31, 313001 (2016) [DOI: 10.1088/0953-8984/28/31/313001].
45. N.G. Nakhodkin, T.V. Rodionova. The mechanism of secondary grain growth in polysilicon films. *J. Cryst. Growth* **171**, No. 1–2. 50 (1997) [DOI: 10.1016/S0022-0248(96)00476-9].
46. N.G. Nakhodkin, N.P. Kulish, T.V. Rodionova. Faceting of twin tips in polysilicon films. *J. Cryst. Growth* **381**, 65 (2013) [DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.06.029].
47. N.G. Nakhodkin, N.P. Kulish, P.M. Lytvyn, T.V. Rodionova. Features of special joints of grain boundaries in polysilicon films of equiaxial and dendritic structures. *Functional Materials* **13**, No. 2, 305 (2006).
48. M.G. Nakhodkin, M.I. Fedorchenko. Interaction of oxygen and gadolinium with Si(100)-2×1 surface. Formation of a system with 1-eV work function. *Ukr. J. Phys.* **60**, No. 2, 97 (2015) [DOI: 10.15407/ujpe60.02.0097].
49. Фізичний факультет Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова. 1865–2000: Збірник статей. Відп. ред. Г.Г. Чемересюк (Астропринт, 2001).
50. В.А. Смынтына. *Електронно-молекулярні явлення на поверхності напівпровідників: плінки селеніда и сульфїда кадмія* (Астропринт, 2008).
51. В.А. Смынтына. *Електронно-молекулярні явлення на поверхності напівпровідників. Полупроводниковые газовые сенсоры* (Астропринт, 2009).
52. І.Р. Яцунський, О.А. Кулінч, В.А. Смынтына. *Влияние окисления на дефектообразование в легированном кремнии* (Lambert, 2011) [ISBN: 978-3-8465-4157-9].
53. В.А. Смынтына, В.А. Борщак, Е.В. Бритавский, А.А. Карпенко. *Неидеальные гетеропереходы для сенсоров изображения* (Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2014).
54. *Неравновесные процессы в сенсорных наноструктурах: монография*. Под ред. В.А. Смынтыны (Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2015).
55. V. Smyntyna. *Electron and Molecular Phenomena on the Surface of Semiconductors* (Nova Publishers, 2013).
56. V. Smyntyna. *Semiconductor Materials for Gas Sensors* (Nova Publishers, 2013).
57. V. Smyntyna, A. Tereshchenko. Metal oxide based biosensors for the detection of dangerous biological compounds? In *Nanomaterials for Security* (NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology), Janez Bonca, Sergei Kruchinin (Editors) (Springer, 2016), pp.281–288 [DOI: 10.1007/978-94-017-7593-9_22].
58. В.А. Смынтына. *Фізико-хімічні явлення на поверхні твердих тіл* (Астропринт, 2009).
59. В.А. Смынтына. *Курс загальної фізики* (Астропринт, 2012).
60. В.А. Смынтына. *Поверхневі явлення в напівпровідниках* (Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2016).
61. R. Viter, I. Baleviciute, A. Abou Chaaya, L. Mikoliunaitė, Z. Balevicius, A. Ramanavicius, A. Zalesska, V. Vataman, V. Smyntyna, Z. Gertnere, D. Erts, P. Miele, M. Bechelany. Optical properties of ultrathin Al₂O₃/ZnO nanolaminates. *Thin Solid Films* **594**, 96 (2015) [DOI: 10.1016/j.tsf.2015.10.018].
62. V. Smyntyna, I. Iatsunskyi, *Thin Solid Films*, **594**, August 2015 [DOI: 10.1016/j.tsf.2015.05.056].
63. R. Viter, Z. Balevicius, A. Abou Chaaya, I. Baleviciute, S. Tumenas, L. Mikoliunaitė, A. Ramanavicius, Z. Gertnere, A. Zalesska, V. Vataman, V. Smyntyna, D. Erts, P. Miele, M. Bechelany. The influence of localized plasmons on the optical properties of Au/ZnO nanostructures. *J. Mater. Chem. C* **3**, 6815 (2015) [DOI: 10.1039/c5tc00964b].
64. I. Iatsunskyi, M. Pavlenko, R. Viter, M. Jancelewicz, G. Nowaczyk, I. Baleviciute, K. Zaleski, S. Jurga, A. Ramanavicius, V. Smyntyna. Tailoring the structural, optical, and photoluminescence properties of porous silicon/TiO₂ nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **119** (13), 7164 (2015) [DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01670].
65. I. Iatsunskyi, M. Kempinski, M. Jancelewicz, K. Zaleski, S. Jurga, V. Smyntyna. Structural and XPS characterization of ALD Al₂O₃ coated porous silicon. *Vacuum* **113**, 52 (2015) [DOI: 10.1016/j.vacuum.2014.12.015].
66. R. Viter, A. Abou Chaaya, I. Iatsunskyi, G. Nowaczyk, K. Kovalevskis, D. Erts, P. Miele, V. Smyntyna, M. Bechelany. Tuning of ZnO 1D nanostructures by atomic layer deposition and electrospinning for optical gas sensor applications. *Nanotechnology* **26** (10), 105501 (2015) [DOI: 10.1088/0957-4484/26/10/105501].

67. V. Smyntyna. The chemisorption forms and the centre nature of oxygen chemisorption on the CdSe thin-film surfaces. *Nuovo Cimento* **63B**, No. 2, 642 (1981).
68. Ya.I. Lepikh, I.A. Ivanchenko, L.M. Budyaskaya. Uncooled p(Pb_{1-x}Sn_xSe)-n(CdSe) hetero-structure-based spectral range. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics* **17**, No. 4, 408 (2014).
69. Ya.I. Lepikh, I.A. Ivanchenko, L.M. Budyaskaya. Stripline-type photodetector based on the narrow-gap ternary compound Hg_{1-x}Cd_xTe for the far IR region. *J. Eng. Phys. Thermophys.* **86**, No. 1, 242 (2013) [DOI: 10.1007/s10891-013-0825-z].

Одержано 23.08.16

V.G. Litovchenko

ON SOME IMPORTANT RESULTS
IN SEMICONDUCTOR SURFACE SCIENCE OBTAINED
IN UKRAINE DURING THE INDEPENDENCE YEARS
(1991–2016)

S u m m a r y

Some important results obtained by Ukrainian physicists in semiconductor surface science during the independence years (1991–2016) are discussed. The review is mainly focused on the results obtained for nano-dimensional and quantum-size structures and classifies them according to the main scientific directions in modern Ukrainian semiconductor surface science.