

На правах рукописи



Исмаилов Данияр Валерьевич

**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СЛОИ И ТОНКИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ
ОКСИДА ЦИНКА**

Специальности: 01.04.07 - Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Томск-2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: Ильин Александр Петрович

д. ф.-м. н., профессор

Официальные оппоненты: Плетнев Петр Михайлович

д.т.н., профессор кафедры физики ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет путей сообщения»

Борило Людмила Павловна

д.т.н., профессор кафедры неорганической химии
Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Юго-Западный государственный университет, г. Курск

Защита диссертации состоится 12 декабря 2018 г. в 16-30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета и на сайте <http://portal.tpu.ru:7777/council/909/worklist>

Автореферат разослан « _____ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.269.02,

доктор ф.м-н., профессор



Коровкин М.В

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последнее время значительно возрос интерес к оксиду цинка в связи с возможностью применения этого материала для детекторов газа, различного типа фото- и оптоэлектронных устройств, для создания люминофоров, электролюминесцентных экранов, акустоэлектронных усилителей и пр. Потребность в дешевых и высококачественных оптоэлектронных устройствах приводит к необходимости разработки новых методов изготовления пленок ZnO. Такой материал имеет высокую радиационную, химическую и термическую стойкость и в перспективе может широко использоваться при создании элементов прозрачной электроники.

При создании фотодетекторов и СЭ особенный интерес представляют гетеропереходы n-ZnO/p-Si и n-ZnO/n-CdS/p-Si. Это связано с широкой областью (560–2000 нм) фоточувствительности таких структур, их низкой стоимостью и доступностью материалов гетеропары. КПД таких структур пока что не превышает 8 %. Для повышения эффективности СЭ необходима оптимизация свойств слоев гетероструктуры и свойств гетероперехода. Для получения тонкого слоя ZnO сегодня широко используются широкий ряд методов синтеза, и актуальным является развитие низкочастотных методов синтеза пленок ZnO, формирование на их основе p-n-переходов, которые могут быть использованы для создания детекторов, газочувствительных сенсоров, солнечных элементов. Также перспективны для практических применений газочувствительные сенсоры на основе ZnO в качестве датчиков для контроля газового состава воздуха среды обитания человека, состава газа в технологических процессах и других областях.

Таким образом, проблемы, связанные с разработкой физических основ управления структурно чувствительными свойствами слоев на основе конденсатов ZnO являются актуальными. Исследования выполнялись по проекту Министерства образования и науки Республики Казахстан 2015-2017 г. «Разработка методов получения тонких плёнок и слоёв оксидных полупроводников».

Степень разработанности темы

Оксид цинка ZnO обладает разнообразными электрическими, оптическими, люминесцентными, фотоэлектронными и каталитическими свойствами и широким рядом потенциальных применений, поэтому число публикаций, относящихся к темам исследований наночастиц и тонких пленок ZnO, электрических свойств и фотолюминесценции, в последние годы остается неизменно высоким. Значительный объем исследований посвящен взаимосвязи между различными типами дефектов и параметрами фотолюминесценции.

Хотя известно, что свойства и свойства поверхности межзеренных границ определяют свойства наноматериалов, природа физических и химических процессов, происходящих на поверхности наночастиц ZnO, в большинстве случаев остается неисследованной. Незначительные изменения в условиях синтеза и последующих обработках могут существенно изменять поверхностные свойства поверхности наночастиц. Этим объясняется ситуация, когда в большом числе публикаций сообщается о значительно различающихся характеристиках одного и того же наноструктурированного материала.

Объект исследования: массивы наностержней оксида цинка, тонкие пленки ZnO и CuO, их структура, электрические, оптические и люминесцентные свойства наноструктур оксида цинка.

Предмет исследования: закономерности формирования наноструктурированных слоев и пленок оксида цинка в зависимости от режимов проведения золь-гель и гидротермальных синтезов, напыление методом магнетронного распыления (MPC).

Цель работы разработка технологических режимов синтеза тонких пленок ZnO, наностержней и гетеропереходов на основе оксида цинка и оксидов меди, изучение их структурных, электрофизических и оптических свойств.

Для достижения цели работы решались следующие **задачи:**

1. Разработать параметры получения проводящих и прозрачных пленок оксида цинка золь-гель осаждением.

2. Получить тонкие проводящие и прозрачные пленки и массивы наностержней оксида цинка в условиях гидротермального синтеза.

3. Оптимизировать параметры магнетронного напыления тонких проводящих и прозрачных пленок оксида цинка.

4. Измерить электрофизические, оптические и фотолюминесцентные характеристики пленок оксида цинка и установить корреляционные зависимости их характеристик от метода получения.

5. Разработать дополнительные методы обработки (термический отжиг в воздухе, в водороде, в плазме водорода и др.), полученных пленок оксида цинка и гетероструктур на основе оксидов цинка и меди, улучшающие электрические, оптические и люминесцентные характеристики.

6. Выработать рекомендации для организации производства тонких пленок, наностержней на основе оксида цинка и гетероструктур на основе оксидов цинка и меди с требуемыми характеристиками.

Научная новизна диссертационной работы.

1. Электропроводность пленок ZnO, полученных в условиях золь-гель и гидротермального синтезов многократно увеличивается после отжига при 400-550⁰C в вакууме 1-5 Па, но после этой обработки электропроводность нелегированных пленок значительно снижается, а электропроводность образцов, легированных Al³⁺ и В³⁺, остается высокой и стабильной, что связано с формированием на поверхности оксида цинка структур, устойчивых к действию воздуха.

2. Интенсивность фотолюминесценции пленок ZnO, полученных в условиях золь-гель и гидротермального синтезов, увеличивалась в 30-500 раз после обработки в плазме водорода, но в течение нескольких суток происходило снижение интенсивности их фотолюминесценции на 80-90%, поэтому для стабилизации интенсивности фотолюминесценции в работе предложен дополнительный отжиг при 250-400⁰C после обработки в плазме.

3. Синтезированные пленки ZnO имеют высокую чувствительность при воздействии на них различных факторов: интенсивность фотолюминесценции пленок

ZnO, полученных в условиях гидротермального синтеза более, чем на порядок возрастает после обработки поверхности воздухом, ультрафиолетовым излучением и кратковременной обработкой плазмой, что является основанием применения таких тонких пленок в качестве различных датчиков.

4. Кратковременная (1-3с) обработка гетероструктур n-ZnO/ p-Cu₂O(CuO) в плазме водорода приводила к улучшению их характеристик: снижались токи утечки и увеличивался коэффициент выпрямления тока благодаря восстановлению оксидных структур в поверхностном и приповерхностных слоях.

Практическая ценность работы:

1. На основе проведенных исследований электрофизических, структурных и оптических свойств разработан метод синтеза фоточувствительных гетероструктур n-ZnO/p-Cu₂O(CuO), которые рекомендуются использовать в качестве оптических детекторов.

2. Определены технологические режимы гидротермального синтеза для получения слоев оксида цинка с необходимой морфологией: массивов наностержней средним поперечным размером и длиной в пределах 50-200 нм и 500-1200 нм соответственно, имеющих высокую площадь удельной поверхности для использования в газовых сенсорах, а также для изготовления высокопроводящих и высокопрозрачных пленок оксида цинка толщиной до 2 микрон с целью использования в качестве токопроводящих покрытий.

3. Полученные результаты по изменению электрического сопротивления пленок и интенсивности фотолюминесценции образцов оксида цинка в зависимости от состава газовой атмосферы и интенсивности воздействия ультрафиолетового излучения можно использовать для изготовления газовых датчиков, датчиков влажности и интенсивности ультрафиолетового излучения.

4. В условиях гидротермального синтеза, а также напылением с использованием магнетронного распыления мишени ZnO получены высокопроводящие и прозрачные слои ZnO со слоевым сопротивлением до 100 Ом на см квадратный и пропусканием в

видимом диапазоне спектра более 80% для использования недорогих токопроводящих покрытий.

5. По материалам проведенных исследований получен патент № 32900 от 25.06.2018 Республики Казахстан «Способ повышения интенсивности фотолюминесценции оксида цинка».

6. Результаты исследования используются в КазНУ им. аль-Фараби, при подготовке специалистов по направлению материаловедение и нанотехнологии.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Активирование отжигом в среде газообразного водорода при 450 – 550°C пленок оксида цинка, легированных ионами бора и алюминия в условиях гидротермального синтеза привело к повышению коэффициента пропускания света (более 90%) за восстановления добавок.

2. Интенсивность фотолюминесценции пленок оксида цинка после формирования на их поверхности заряженных центров ионов: Al^{3+} и B^{3+} повышается более, чем на порядок за счет искривления энергетических зон оксида цинка на поверхности;

3. Интенсивность фотолюминесценции пленок оксида цинка после кратковременной обработки в плазме водорода не является стабильной и снижается за счет деградации поверхности.

4. Уменьшение параметров гетероструктур n-ZnO/p-CuO(Cu₂O): уменьшение тока утечки и увеличение коэффициента выпрямления электрического тока происходит после обработки в плазме водорода за счет уменьшения количества кислородсодержащих центров на поверхности.

Личный вклад автора заключается в обсуждении цели, задач и программы исследования, разработке структурно-методологической схемы исследования, участии в проведении экспериментов, обработке и интерпретации экспериментальных данных, обобщении установленных закономерностей, формулировании положений и выводов. Все экспериментальные результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях и симпозиумах, в том числе: XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014) (Moscow, 2014); Международный научный симпозиум “Новые концепции в физике конденсированного состояния”, (Алматы, 2014 г.); 4th International Conference on Electronics, Mechatronics and Automation (ICEMA 2015), (Canada, 2015); 5th European Conference on Crystal Growth, Area della Ricerca CNR, (Italy, 9-11 2015); Международные Сатпаевские чтения «**Конкурентоспособность технической науки и образования**», (Алматы, 2016 г.); XIII Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», (Курск, 2016 г.); X Международная конференция "Аморфные и микрокристаллические полупроводники", (Санкт-Петербург, 2016 г.).

Публикации. Результаты работы по теме диссертации опубликованы в 21 печатных работах в научных журналах, сборниках и трудах конференций, из них 5 статьи в журналах из списка ВАК РФ, получен 1 патент Республики Казахстан, акт внедрения результатов в ООО «Ровинг».

Структура и объём диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, основных выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, приложение А - Патент, приложение Б - Акт внедрения результатов. Общий объём диссертации составляет 158 страницы, включая 66 рисунков, 1 таблицу, 134 библиографических источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы научных исследований, сформулирована цель и задачи работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая значимость, приведены данные об апробации и публикациях результатов работы.

В первой главе проведен литературный обзор научных публикаций о свойствах и получении пленок и структурных соединений на основе оксида цинка. После

проведения литературного обзора было установлено, что на настоящий момент из всех методов получения пленок и структур на основе оксида цинка, самыми эффективными и низкокзатратными является: золь-гель синтез, гидротермальный синтез, а также метод магнетронного напыления. Допирование пленок и структур приводит к улучшению электрических характеристик и устойчивому хранению на воздухе. Проанализированы исследования в области синтеза материалов, представлены варианты практического применения материалов на основе оксида цинка. На основе проведенного литературного обзора в первой главе диссертации обоснованы цель, задачи диссертационной работы.

Во второй главе диссертации описаны экспериментальное аналитическое оборудование и методики экспериментов, используемые при выполнении данной работы. В работе использовали оборудование, находящиеся в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа при КазНУ им. аль-Фараби: флуоресцентный спектрофлуориметр Cary Eclipse фирмы Agilent, спектрофотометр Lambda 35 фирмы Perkin-Elmer, сканирующий электронный микроскоп Quanta 3D 200i фирмы FEI с системой энергодисперсионного микроанализа (EDAX), сканирующий зондовый микроскоп Integra Terna фирмы НТ-МДТ, интегрированный комплекс зондовой и оптической микроскопии и спектроскопии АСМ-Раман-СБОМ-TERS фирмы НТ-МДТ, система измерения эффекта Холла HMS-3000 фирмы ECOPIA, потенциостат Р-40Х фирмы Elins.

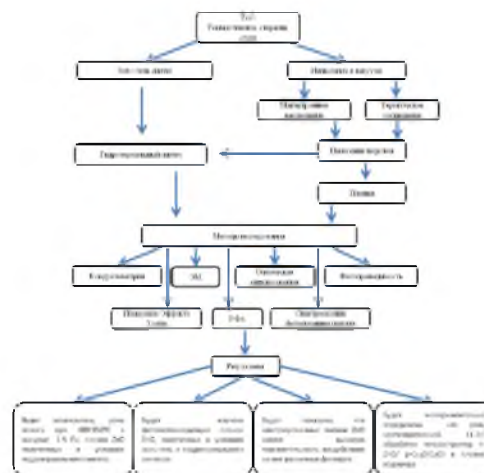


Рисунок 1 - Структурно-методологическая схема

В третьей главе представлены результаты полученных образцов ZnO с помощью золь-гель и гидротермального синтезов и исследованию их свойств.

Плѐнки оксида цинка осаждали на подложки золь–гель технологией, в качестве подложек были использованы предметные стекла и полированные пластины кремния полупроводникового качества. Золь для создания плѐнки ZnO получался путѐм приготовления раствора ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2$ в этаноле (1 г на 10 мл раствора соответствовало концентрации 0.55 М ацетата цинка). Равномерный слой золя получали путѐм нанесения нескольких капель раствора на подложку, закреплѐнную на горизонтальном столике, с последующим вращением столика со скоростью ~2000 об/мин в течение 5 минут. При этом на поверхности оставался только такой слой, который мог удерживаться силами поверхностного натяжения, весь лишний раствор удалялся. После этого подложки сушили при температуре 130°C с последующим отжигом при температуре 450°C, что формировало плѐнки ZnO на поверхности подложек.

Электронно-микроскопические исследования морфологии затравочного слоя ZnO, полученного золь-гель синтезом на кремниевой подложке, не выявляют особенностей, пленки гладкие, бесструктурные и фактически повторяют рельеф подложек. Только при нанесении более 10 слоев появляются небольшие неоднородности.

Методом эффекта Холла и электросопротивления исследованы электрические свойства пленок ZnO, полученных золь-гель синтезом на стеклянных подложках, как нелегированных, так и легированных примесями бора и алюминия, которые являются мелкими донорами в ZnO. Для легирования пленок в ростовой раствор ацетата цинка добавлялись или борная кислота, или хлорид алюминия в концентрации 0.5-2 ат. %.

Исходное сопротивление всех полученных пленок после синтеза было велико и составляло несколько МОм и более. Обнаружено, что электрические характеристики значительно улучшаются после термического отжига образцов в вакууме. Улучшение электрических характеристики начиналось после отжига при температурах 300-350°C, максимальные значения концентрации и подвижности достигались после

отжига при 500-550°C, при более высоких температурах отжига наблюдалась деградация электрических свойств, что может быть связано с плавлением подложки и взаимодействием ее с пленкой. Давление при отжиге составляло 0.02 торр и обеспечивалось работой форвакуумного насоса. Постепенным уменьшением длительности отжига с 1 часа и ниже показано, что уже после отжига в течение 10 минут электрические характеристики не меняются. В таблице 1 представлены типичные электрические параметры образцов ZnO, полученных золь-гель синтезом и легированных в процессе синтеза.

Таблица 1. Электрические параметры образцов ZnO, полученных в условиях золь-гель синтеза, после отжига в вакууме

Образец	Температура отжига T, °C	Концентрация n, см ⁻³	Подвижность μ , см ² /В·с	Удельное сопротивление ρ , Ом·см
ZnO, легированный бором 1 ат. %	350	3.20×10^{19}	6.50	0.0300
	450	8.70×10^{19}	11.55	0.0062
	550	9.80×10^{19}	9.85	0.0065
ZnO, легированный алюминием 1 ат. %	350	1.45×10^{19}	5.95	0.0723
	450	2.60×10^{19}	13.65	0.0176
	550	3.90×10^{19}	15.35	0.0104

Необходимо отметить, что электрические параметры нелегированных образцов ZnO также значительно менялись после отжига в вакууме, например, типичные значения концентрации n, подвижности μ и удельного сопротивления ρ в нелегированных образцах ZnO после отжига 550°C составляли сразу после отжига 3×10^{19} см⁻³, 10 см²/В·с, 0.02 Ом·см, что близко к характеристикам легированных образцов. Образцы ZnO, легированные в процессе золь-гель синтеза, имели стабильные электрические параметры, по крайней мере, в течение 1 года после термического отжига.

Гидротермальный синтез структур из оксида цинка осуществляли на кремниевых или стеклянных подложках. Предварительно был нанесен тонкий затравочный слой ZnO, согласно описанной выше технике золь-гель синтеза. Такой прием обеспечивал однородный рост ZnO на всей поверхности подложки. Рабочий раствор для синтеза приготавливали растворением равных молярных количеств

нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и уротропина $C_6H_{12}N_4$ (НМТА) в деионизованной (18.2 МОм) воде. Легирование осуществляли путём добавления в рабочий раствор определенных количеств (не более 2 ат. %) борной кислоты H_3BO_3 или хлорида алюминия $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Значение pH раствора было равно 6.

Гидротермальный синтез проводили в стеклянном стакане на водяной бане при температуре не выше $95^\circ C$ с использованием магнитной мешалки с подогревом. Продолжительность синтеза варьировали максимально до 2 часов, но в основном продолжительностью 1 час. По окончании синтеза образцы вынимали, промывали дистиллированной водой в ультразвуковой ванне в течение 10 минут для очистки поверхности от абсорбированных примесей, и затем высушивались в сушильном шкафу при $115^\circ C$.

При фиксированных параметрах гидротермального синтеза концентрацию ростового раствора меняли от 10 до 300 мМоль/л. На рис. 3 представлена микрофотография массива наностержней ZnO, выращенных в растворе 10 мМоль/л в течение 1 часа при температуре $95^\circ C$.

Из рис. 2 дифрактограммы образца массива наностержней ZnO выращенных в условиях гидротермального синтеза, видно, что преобладает рефлекс (002) и

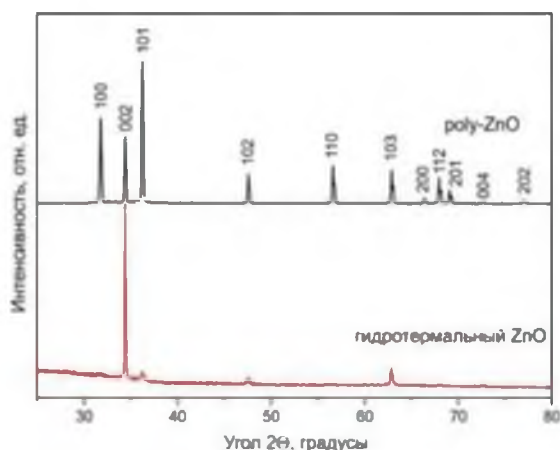


Рисунок 2 - Дифрактограмма наностержней ZnO, выращенных в растворе 10 мМоль/л в течение 1 часа при температуре $95^\circ C$ на стеклянной подложке, (для сравнения приведена дифрактограмма образца поликристаллического порошкового ZnO

и отражает вытянутую структуру наностержней.

Сравнение результатов SEM и XRD результатов свидетельствует о структурных характеристиках стержней ZnO: они являются монокристаллами и их направленность совпадает с кристаллографическим направлением, которое является направлением преимущественного роста. Стержни ориентированы преимущественно перпендикулярно подложке. На рис. 4 приведены зависимости электрических параметров образцов ZnO, полученных гидротермальным синтезом, после отжига в

вакууме. Исходные образцы ZnO, нелегированные и легированные в процессе синтеза, сразу после синтеза имели удельное сопротивление около 10^4 - 10^5 Ом*см. Отжиг в вакууме приводил к резкому уменьшению сопротивления, повышению концентрации и подвижности носителей заряда. Для отжига оптимальной температурой являлся диапазон 400-550°C. Хранение образцов в нормальных условиях приводил к постепенной деградации электрических параметров нелегированных образцов в течение от нескольких недель до нескольких месяцев. Рост концентрации и подвижности при отжиге вызван изменением стехиометрии в структуре ZnO: возрастает количество собственных дефектов - вакансии цинка (акцепторные свойства) и/или междоузельных атомов цинка, проявляющих донорные свойства.

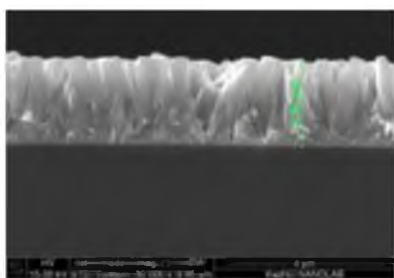


Рисунок 3 – Микрофотография поперечного скола образца ZnO, выращенного в растворе 300 мМоль/л в течение 2 часов при температуре 95°C, полученных с помощью растровой электронной микроскопии

Отжиг в вакууме эквивалентен отжигу в восстановительной атмосфере, поэтому поверхностный отрицательный заряд, сформированный кислородными добавками, значительно понижается, толщина обедненной области падает, и сопротивление тонких пленок и наностержней также падает. При выдержке в нормальных условиях восстановление поверхностного заряда приводит к росту электросопротивления.

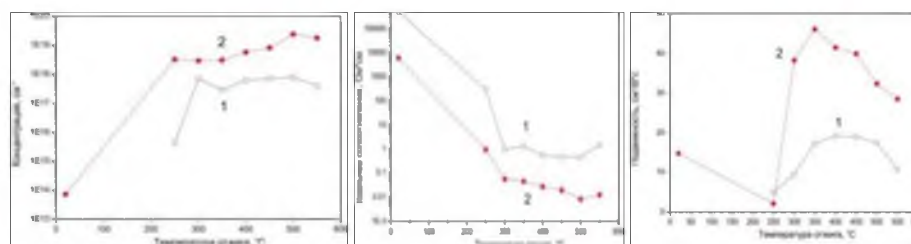


Рисунок 4 – Зависимость электрических параметров пленок ZnO, зависимость от температуры: 1 – нелегированный образец, 2 – легирован алюминием (концентрация носителей заряда, подвижность, удельное сопротивление). Образцы были получены гидротермальным синтезом и отожжены в вакууме

Отжиг в вакууме эквивалентен отжигу в восстановительной атмосфере, поэтому поверхностный отрицательный заряд, сформированный кислородными добавками, значительно понижается, толщина обедненной области падает, и сопротивление тонких пленок и наностержней также падает. При выдержке в нормальных условиях восстановление поверхностного заряда приводит к росту электросопротивления.

Другая ситуация наблюдается в легированных образцах. Хранение образцов (по крайней мере в течение 1 года) не вызывает деградацию электрических параметров образцов после отжига в вакууме. Можно сделать вывод, что отжиг приводит к активации электрической активности донорных примесей (алюминия, бора), то есть после отжига донорные примеси становятся в позиции замещения атомов цинка. Сразу после синтеза примеси находятся в позициях, в которых они не могут проявить свои донорные свойства, например, при расположении в области межзеренного пространства.

Значительные изменения морфологии структур оксида цинка, синтезированных гидротермальным синтезом, наблюдалось при добавлении в ростовой раствор нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. В обычных условиях синтеза в растворе с концентрацией 10 мМоль/л нитрата цинка формируются наностержни диаметром ~ 40 нм. При добавлении в раствор 1 мМоль/л нитрата меди в тех же условиях синтеза получены наностержни с поперечными размерами более 120 нм и длиной 1500 нм. Из ростового раствора, 50 мМоль/л, нитрата меди, за 1 час синтеза получают массивы наностержней со средним диаметром 60 нм и длиной 1000 нм. В тех же условиях при добавлении только 1 мМоль/л нитрата меди получены стержни диаметром в пределах 150-175 нм и длиной 2.54 мкм. Стержни смыкаются, образуя пленку толщиной более 2 мкм. Обнаружено также, что добавление нитрата натрия оказывает сильное влияние на структуру синтезируемых слоев. Скорость роста слоев значительно повышается в растворе 50 мМоль/л при добавлении 3 ат. % нитрата натрия, получена пленка толщиной около 2 мкм.

Еще одним эффективным воздействием на морфологию и структуру оксида цинка синтезируемых образцов, было добавление в ростовой раствор поверхностно-

активных веществ (ПАВ). В качестве ПАВ использован додецилсульфат натрия. Небольшие количества ПАВ, добавленные в ростовой раствор 300 мМоль/л, значительно меняют морфологию синтезируемых структур. Это свидетельствует, что происходит смена направления преимущественного роста. Структура поверхности представлена пирамидами вместо шестигранников. Коэффициент использования света в таких структурах выше за счет перепоглощения света, отраженного от наклонных плоскостей пирамид, что актуально для применения в солнечных элементах.

Рентгенограммы этих образцов представлены на рисунке 5, в отличие от обычной пленки, выращенной гидротермальным синтезом, где преобладает рефлекс (002), в данном случае преобладает рефлекс (101), а рефлекс (002) почти отсутствует.

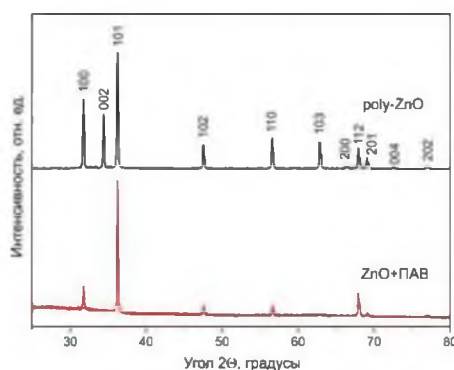


Рисунок 5 – Дифрактограмма пленки ZnO, синтезированной в растворе 300 мМоль/л при добавлении 1 мас.%. ПАВ (для сравнения показана также рентгенограмма образца поликристаллического порошкового ZnO)

В четвертой главе представлены результаты получения и исследования структуры пленок ZnO магнетронным напылением при постоянном электрическом токе. Для проведения процесса магнетронного распыления электропроводящих мишеней на постоянном токе и осаждения тонких пленок различных материалов на подложки был спроектирован и изготовлен оригинальный магнетрон. Магнетронный узел на постоянных магнитах был размещен в камере вакуумного поста ВУП-5. В качестве источника оксида цинка использовали

порошки ZnO, а также керамические мишени ZnO (Zhongnuo Advanced Material (Beijing) Technology Co., Ltd). В качестве подложек использованы микроскопные предметные стекла размерами 76x25 мм. Распыление мишени оксида цинка проводилось в вакууме около $\sim 1 \times 10^{-3}$ мм. рт. ст. Рабочим газом был аргон марки осч.

Пленки ZnO:Al толщиной примерно 1 мкм имели сопротивление около 40-45 Ом на см². Удельное сопротивление пленок составляло около 0.004 Ом*см.

Рентгеноструктурные исследования пленок ZnO, нанесенных на стеклянную подложку методом магнетронного распыления керамической мишени показали, что пленка состоит из кристаллитов, преимущественно ориентированных вдоль направления (002) перпендикулярно подложке (рис. 6), других рефлексов не наблюдалось.

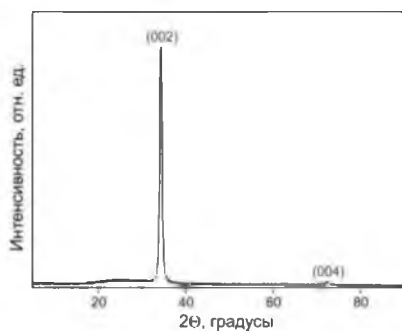


Рисунок 6 - Дифрактограмма пленки ZnO, нанесенной на стеклянную подложку методом магнетронного напыления керамической мишени

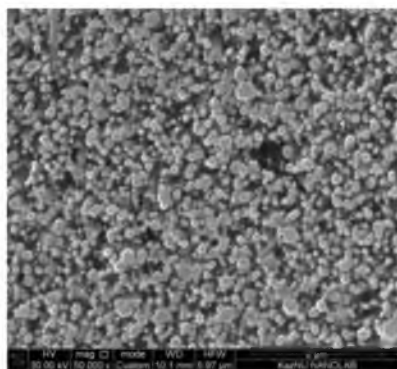


Рисунок 7 - Микрофотография поверхности образца ZnO, выращенных гидротермальным синтезом на подложках с затравочным слоем, нанесенным магнетронным напылением, полученных с помощью растровой электронной микроскопии

На рис. 7 приведена микрофотография образцов ZnO, выращенных гидротермальным синтезом на подложках со слоем ZnO, ориентированным направлением (002) перпендикулярно плоскости подложки. Как видно из рисунков, массивы стержней получают упорядоченными, то есть нанесение таких затравочных слоев позволяет получать массивы наностержней ZnO с высоким упорядочением.

Пленки оксидов меди Cu₂O(CuO) были получены путем окисления тонких пленок меди нанесенных термическим напылением в вакууме. Структура поверхности пленки CuO зависит от разных вариантов термической обработки. Поликристаллические разориентированные пленки после отжига становились ориентированными с формированием монокристаллических блоков значительных размеров.

Зависимость квадрата оптического поглощения $(\alpha h\nu)^2$ от энергии в интервале 2.5-3 эВ является прямой линией (рис. 8, кривая 1), отсечка на оси энергии соответствует 2.4 эВ. Это связано с формированием фазы Cu₂O, которая, согласно литературным данным, является прямозонным полупроводником с энергией запрещенной зоны 2.137 эВ при комнатной температуре.

При более высоких температурах отжига растет поглощение в области 700-800

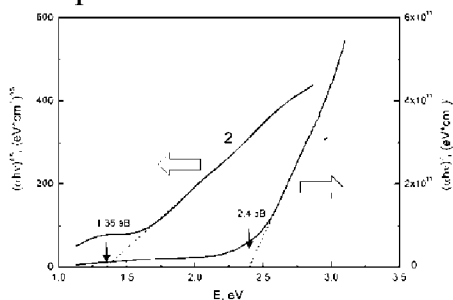


Рисунок 8 – Зависимость оптического поглощения пленки меди от энергии, нанесенной на стеклянную подложку после отжига при 180°C - 8 часов (1) и 350°C- 8 часов (2)

нм за счет формирования фазы CuO. Зависимость квадратного корня оптического поглощения $\sqrt{\alpha h\nu}$ в интервале энергий 1.7-2.5 эВ близка к линейной зависимости (рис. 8, кривая 2). Отсечка на оси энергии соответствует 1.35 эВ, что совпадает с энергией

ширины запрещенной зоны непрямозонного оксида меди. Пленки структур ZnO/CuO(Cu₂O) были получены термическим либо магнетронным напылением меди на слой оксида цинка на стеклянных подложках либо с

последующим отжигом на воздухе. Оптическая плотность пленок на стеклянных подложках после изохронного (20 мин) отжига при 100-500°C возрастает. Уже после отжига при 100-200°C также растет поглощение в диапазоне длин волн 450 нм, что связано с образованием фазы Cu₂O. При более высоких температурах отжига рост поглощения в области 700-800 нм происходит за счет появления фазы CuO.

Были измерены вольт-амперные характеристики структур, состоящих из пленок ZnO, полученных магнетронным распылением мишени ZnO на стеклянную подложку, поверх которых через маску напыляли слой меди. Вольт-амперные характеристики структур n-ZnO/p-CuO(Cu₂O) исследованы после различных технологических обработок.

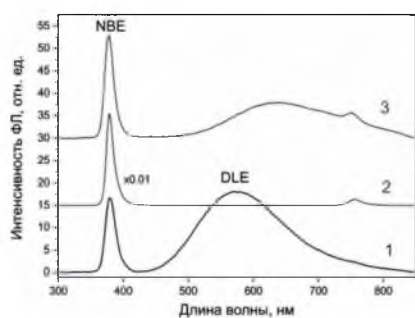
В пятой главе представлены результаты исследования чувствительности спектров фотолюминесценции синтезированных образцов ZnO на внешние воздействия.

Обнаружено, что обработка плазмой в атмосфере водорода существенно увеличивает интенсивность краевой полосы излучения NBE (near band emission – собственной фотолюминесценции) при длине волны 380 нм, которая связана с рекомбинацией свободных экситонов, и снижению интенсивности полосы DLE (deep level emission – примесной люминесценции), связанную с рекомбинацией через глубокие электронные уровни. Как видно из рис. 9, при кратковременной обработке

в плазме водорода происходил рост интенсивности полосы NBE более чем в 100 раз. Полоса DLE полностью исчезла после обработки в плазме водорода. Наблюдался также линейный рост интенсивности полосы NBE в зависимости от времени обработки в плазме водорода до длительности 3-4 минуты, а затем интенсивность полосы NBE выходила на насыщение и не зависела от времени обработки до длительности 15 минут. Более длительная обработка вызывала деградацию поверхности образцов.

Необходимо отметить, что в случае, если исходные образцы подвергнуть предварительному отжигу при температурах 200-450°C на воздухе, то интенсивность ФЛ в полосе NBE увеличивалась в $(0.5-1) \times 10^3$ раз относительно исходных образцов.

Вместе с этим обнаружено, что после обработки в плазме водорода исходных



образцов при хранении образцов в нормальных условиях спектры ФЛ медленно возвращались к исходным спектрам в течение недель. На рис. 9, кривая 3 приведен спектр ФЛ через 4 месяца после обработки в плазме водорода. Видно, что интенсивность полосы NBE почти возвратилась к

Рисунок 9 - Спектры фотолюминесценции образца - пленки, выращенного в условиях гидротермального синтеза: кривая (1) – исходный спектр, кривая (2) – после обработки в плазме водорода

исходным значением, появилась полоса DLE с максимумом, расположенным в более длинноволновой области. Такого восстановления исходных спектров не происходило при проведении предварительного

термического отжига образцов при 400-500°C и после обработки в водороде, когда образец находился в области плотной плазмы. В этом случае интенсивность полосы NBE в течение суток уменьшалась на 20-40%, а потом оставалась стабильной, по крайней мере, в течение года. Долговременные измерения интенсивности ФЛ проводились с использованием эталонных образцов.

На рис. 10 показано изменение нормированной интенсивности полосы NBE от времени, прошедшего после обработки в плазме водорода образцов ZnO. Обработка проводилась в удаленной плазме в течение 1 мин (кривая 1), в плотной плазме в течение 1 мин (2), 5 мин (3) и 20 мин (4). Видно, что после начального уменьшения

интенсивности за первые 30 минут интенсивность ФЛ стабилизировалась и почти не меняется в течение ~ 1 месяца. Обработка в плотной плазме вызывала более стабильный эффект, чем обработка в удаленной плазме.

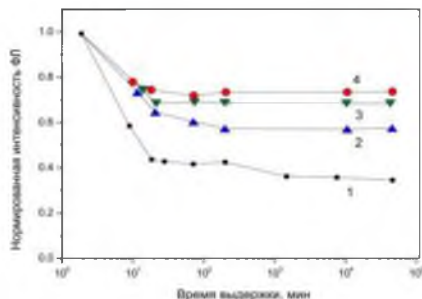


Рисунок 10- - Зависимость нормированной интенсивности полосы собственной люминесценции в образцах ZnO, полученных гидротермальным синтезом, от времени, прошедшей после обработки в плазме водорода в удаленной плазме в течение 1 мин (1), в плотной плазме в течение 1 мин (2), 5 мин (3) и 20 мин (4)

Обнаружено, что облучение образцов УФ излучением с длиной волны ~ 370 нм от детектора валют оказывает существенное воздействие на спектры ФЛ образцов ZnO, полученных гидротермальным синтезом. На рис. 11 показано, что после экспонирования УФ излучением интенсивность полосы NBE собственной ФЛ значительно увеличивалась, а интенсивность DLE полосы уменьшалась. При хранении образца в темноте исходный спектр ФЛ восстанавливался. Поскольку ZnO имеет прямую запрещенную зону и высокий коэффициент поглощения УФ излучения (около 10^4 - 10^5 см^{-1}), излучение практически не проникал глубже, чем на ~ 100 нм. Поэтому такое сильное изменение интенсивности ФЛ можно связать с поверхностными эффектами.

Спектр ФЛ после УФ экспозиции восстанавливался в нормальных условиях в течение ~ 1 суток. Если измерения ФЛ и хранение образца происходило в вакууме, то возврата интенсивности ФЛ к исходному значению не происходило. Этот факт также доказывает, что изменения интенсивности полосы NBE, а также частично полосы DLE, происходят из-за изменения состояния поверхности и приповерхностной области. Во время измерения спектров ФЛ образец излучением длиной волны 300 нм. Интенсивность этого излучения значительно ниже, чем излучение от «черной лампы» с длиной волны 368 – 371 нм. При медленной записи спектров интенсивность ФЛ также заметно изменялась в зависимости от времени измерения. Было исследовано, как меняется интенсивность полосы NBE от условий измерения ФЛ на воздухе, в вакууме, а также после водородной обработки, которая значительно повышает интенсивность полосы NBE.

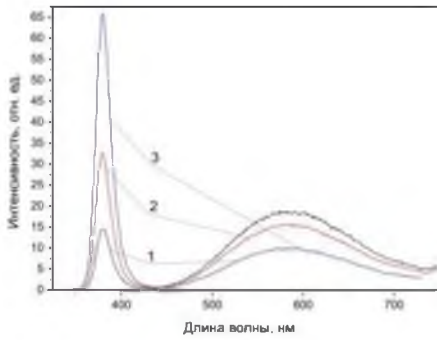


Рисунок 11 - Спектры фотолюминесценции образцов ZnO, полученных гидротермальным синтезом: 1 – исходный образец, 2 – после экспозиции излучением черной лампы с длиной волны 365 – 370 нм в течение 20 сек, 3 – в течение 15 минут

Обнаружено, что характерное время достижения стационарной интенсивности ФЛ на длине волны 380 нм для исходного образца ZnO составляет около 2-3 минут при измерениях на воздухе, а в вакууме 4×10^{-4} Pa характерное время составляло 8-10 минут. После

обработки в плазме водорода наблюдалось медленное изменение интенсивности NBE от времени измерения ФЛ, стационарная интенсивность полосы NBE достигалась только после ~ 1 часа измерений.

Результаты свидетельствуют, что спектры ФЛ образцов ZnO, полученных гидротермальным

синтезом, проявляют высокую чувствительность к факторам, изменяющим состояние поверхности образца и не затрагивающим объемные свойства. Действительно, УФ излучение воздействует на тонкий приповерхностный слой, а газовая атмосфера, в которой проводились измерения ФЛ – воздух или вакуум - непосредственно действует только на поверхностные состояния. Пары воды воздушной атмосферы также воздействует только на поверхность. Значительные изменения в интенсивности ФЛ образцов ZnO под действием внешних факторов могут быть следствием изменения поверхностного изгиба зон и электрического поля в обедненной области. Электрическое поле в обедненной области растаскивает фотогенерированные электроны и дырки, тем самым понижает вероятность их прямой излучательной рекомбинации и понижает интенсивность полосы NBE. Соответственно увеличивается вероятность как излучательной рекомбинации через глубокие уровни (при этом увеличивается интенсивность полосы DLE), так и безизлучательной рекомбинации. Поэтому обнаруженные в настоящей работе сильные изменения интенсивности примесной и межзонной ФЛ под влиянием разных факторов являются результатом изменения ширины обедненной приповерхностной области.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Определены режимы и составы растворов для получения сплошных тонких пленок ZnO в условиях гидротермального синтеза: они имели гладкую поверхность с высотой неоднородностей от 100 до 150 нм. Такие пленки характеризовались равномерными по интенсивности спектрам поглощения и пропускания. При гидротермальном синтезе пленок ZnO добавление в ростовой раствор солей (хлорида алюминия, нитрата меди, нитрата натрия) и 1 мас. % ПАВ происходило изменение кристаллографического направления роста кристаллов: в растворе без добавок рост кристаллов происходил по оси (002), а в присутствии добавок изменялся на направление (101). Добавление нитрата цинка (15–25 мМоль/л) позволило снизить время синтеза в несколько раз.

2. Разработан метод получения массивов наностержней: при низкой концентрации раствора нитрата цинка (10–15 мМоль/л), полученные в условиях гидротермального синтеза, наностержни имели средний поперечный размер 40 – 50 нм. При увеличении концентрации нитрата цинка до 200 мМоль/л поперечные размеры наностержней линейно возрастали и достигали ~1000 нм.

3. Разработаны методики получения пленок ZnO заданной толщины ~ 1 мкм в условиях магнетронного распыления мишени ZnO (Al^{3+}) и путем испарения – конденсации с последующим термическим отжигом в воздухе.

4. Изучено воздействие плазмы: после обработки образцов в плазме водорода значительно уменьшились токи утечки синтезированных гетероструктур n-ZnO/p-Cu₂O(CuO), а последующий импульсный термический отжиг позволил уменьшить сопротивление последовательно построенных гетероструктур в прямом направлении протекания тока. Обработка в плазме водорода наностержней ZnO приводит к увеличению интенсивности полосы NBE (примесной люминесценции) и к снижению интенсивности полосы DLE (собственной люминесценции), в то же время предварительный отжиг наностержней ZnO при 200 – 450°C приводит к увеличению интенсивности люминесценции в 10^3 раз, что связано с рекомбинацией электронов через глубокие электронные уровни.

5. В работе показана роль отжига в технологии пленок оксида цинка: электропроводность исходных пленок ZnO при отжиге в вакууме значительно увеличивается: достигаются высокие значения концентрации зарядов ($n \sim 9.8 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$), подвижности носителей заряда ($\mu \sim 10 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) и удельного сопротивления ($\rho \sim 0.006 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Хранение на воздухе нелегированных пленок ZnO приводит к значительному уменьшению электропроводности, а в легированных пленках высокое значение электропроводности сохраняется в течение 1 года. Электрофизические параметры полученных в условиях гидротермального синтеза легированных ионами Al^{3+} пленок ZnO, остаются стабильными после их отжига в вакууме при $\sim 400 - 550^\circ\text{C}$.

6. Экспериментально определено, что спектры фотолюминесценции легированных и нелегированных ионами Al^{3+} и В^{3+} пленок ZnO, полученных в условиях золь-гель синтеза, подобны типичному спектру фотолюминесценции поликристаллической пленки ZnO. Они характеризуются полосами излучения при 380 и 580 нм, и имеет высокий коэффициент пропускания в видимой области спектра. Интенсивность фотолюминесценции после обработки в водороде наностержней ZnO оставалось нестабильной и продолжала оставаться нестабильной в процессе хранения образцов в нормальных условиях. Облучение образцов ультрафиолетовым излучением с длиной волны ~ 370 нм существенно изменяет спектры фотолюминесценции наностержней ZnO: увеличивается интенсивность фотолюминесценции полосы NBE (примесной люминесценции), а интенсивность полосы DLE (собственной люминесценции) наностержней ZnO уменьшается. Интенсивность полосы NBE (примесной люминесценции) увеличивалась в 3–5 раз в зависимости от длительности и интенсивности облучения ультрафиолетовым излучением. При хранении образца в темноте и в вакууме исходный спектр фотолюминесценции восстанавливался в течение ~ 1 суток и оставался без изменений.

7. В работе синтезированы в условиях магнетронного напыления и гидротермального синтеза пленки и массивы наностержней оксида цинка (ZnO) и меди ($\text{Cu}_2\text{O}(\text{CuO})$) с контролируемыми физико-химическими и механическими свойствами, которые являются базой для применения в качестве проводящих покрытий,

для изготовления люминесцентных датчиков на различные газы, влажность, освещенность и другие внешние воздействия.

Автор выражает **огромную** благодарность за помощь и содействие в проведении исследований, консультированию: научному руководителю д.ф.-м.н., профессору **Ильину Александру Петровичу**, профессору Школы базовой инженерной подготовки отделения естественных науки при Национальном исследовательском Томском политехническом университете, а также научному консультанту д.ф.-м.н., профессору **Абдуллину Хабибулле Абдуллаевичу**, Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа (ННЛОТ) при КазНУ им. аль-Фараби (г.Алматы).

Основные публикации по теме работы:

В изданиях, рекомендованным ВАК РФ:

1. **Исмаилов Д.В.** Композитные материалы на основе наноструктурированного оксида цинка / Х.А. Абдуллин, Н.Б. Бакранов, **Д.В. Исмаилов**, Ж.К. Калкозова, С.Е. Кумеков, Л.В. Подрезова, G. Cicero. // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т.48, вып. 4. – С.487–491.
2. **Исмаилов Д.В.** Электрические, оптические и фотолюминесцентные свойства пленок ZnO при термическом отжиге и обработке в водородной плазме / Х.А. Абдуллин, М.Т. Габдуллин, Л.В. Гриценко, **Д.В. Исмаилов**, Ж.К. Калкозова, С.Е. Кумеков, Ж.О. Мукаш, А.Ю. Сазонов, Е.И. Теруков. // Физика и техника полупроводников. -2016. – Т.50, вып. №8. – С. 1030-1035.
3. **Исмаилов Д.В.** Синтез пленок и n-p-структур на основе оксидов цинка и меди методом магнетронного напыления /**Д.В. Исмаилов**, А.П. Ильин, Л.В. Гриценко, М.Т. Габдуллин, Х.А. Абдуллин, Д.В. Щур. // Журнал «Альтернативная энергетика и экология. №01-03, сс. 12-21, doi: 10.15518/isjaee. 2017.01-03.012-021.
4. **Ismailov D.V.** Electrical, Optical, and Photoluminescence Properties of ZnO Films Subjected to Thermal Annealing and Treatment in Hydrogen Plasma / Kh.A. Abdullin, M.T. Gabdullin, L.V. Gritsenko, **D.V. Ismailov**, Zh.K. Kalkozova, S.E. Kumekov, Zh.O.

Mukash, Yu. Sazonov, and E.I. Terukov. // Semiconductors V.50, №8, 2016, - P. 1010-1014.

5. **Ismailov D.V.** Composite Materials Based on Nanostructured Zinc Oxide / Bakranov N.B., **Ismailov D.V.**, J.K. Kalkozova, S.E. Kumekov, L.V. Podrezova, Cicero G. // Semiconductors -2014. -vol. 48, no. 4. - P. 471–475.

20 публикаций в рецензируемых изданиях и сборниках трудов конференций:

6. **Исмаилов Д.В.** Метод магнетронного распыления и p-n-переходов на основе оксидов цинка и меди как способ получения низкоомных прозрачных пленок оксида цинка / **Исмаилов Д.В.**, Ильин А.П., Гриценко Л.В., Габдуллин М.Т., Абдуллин Х.А. //Материалы III Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур». 2017. Курск. – С. 45.

7. **Ismailov D.V.** Enhancement of ZnO films photoluminescence by annealing and H-plasma treatment / Kh.A. Abdullin, M.T. Gabdullin, L.V. Gritsenko, N.R. Guseinov, D.V. Ismailov, Zh.K. Kalkozova, S.E. Kumekov, Zh.O. Mukash, A.Yu. Sazonov, E.I. Terukov. //4th International Conference on Electronics, Mechatronics and Automation (ICEMA 2015), Conference Papers will be published in the Applied Mechanics and Materials. Canada. 2015. – P. 27.

8. **Ismailov D.V.** Influence of thermal treatment on the optical and electrical properties of ZnO:B thin films / Abdullin Kh.A., Gritsenko L.V., Guseinov N.R., **Ismailov D.V.**, Kalkozova Zh.K., Kumekov S.E., Mukash Zh.O., Terukov E.I. //5th European Conference on Crystal Growth, Area della Ricerca CNR, 2015. Italy. – P. 34.

Патент

9. Номер охранного документа № 32900 от 25.06.2018, МПК: С30В 33/00 (2006.01), G02F 1/00 (2006.01), H01L 33/00 (2006.01), «Способ повышения интенсивности фотолюминесценции оксида цинка», Абдуллин Х.А., Габдуллин М.Т., **Исмаилов Д.В.**, Калкозова Ж.К., Гриценко Л.В., Кумеков С.Е., Жанар М. О., Ильин А.П.

Акт внедрения

10. Акт внедрения результатов диссертационной работы в ООО «Ровинг».