Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего

образования

«Национальный исследовательский Томский политехнический

университет»

На правах рукописи

ИСМАИЛОВ ДАНИЯР ВАЛЕРЬЕВИЧ

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СЛОИ И ТОНКИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.ф.–м.н., профессор Ильин Александр Петрович

Томск-2018

оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СВОЙСТВА ОКСИДА ЦИНКА И ЕГО ПРАКТИЧЕСКИЕ	
ПРИМЕНЕНИЯ	10
1.1 Кристаллическая структура и оптические свойства	10
1.2 Фотолюминесценция оксида цинка	12
1.3 Электрические свойства	17
1.4 Применения оксидов металлов для создания газовых сенсоров	20
1.5 Фотодетекторы и электрохимические сенсоры	27
1.6 Прозрачные проводящие слои (TCO)	32
1.7 Фотокатализ, очистка воды	34
1.8 Методы синтеза оксида цинка	30
1.9 Обоснование цели и задач	4
ГЛАВА 2. ПРИБОРЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ	4′
2.1 Фотолюминесцентная спектроскопия	4′
2.2 Оптическая спектроскопия	43
2.3 Электронный сканирующий микроскоп	4
2.4 Атомная силовая микроскопия	5
2.5 Комбинационное рассеяние	52
2.6 Эффект Холла и удельное сопротивление	5.
2.7 Измерение вольт-амперных характеристик структур	5
2.8 Структурно-методологическая схема исследований	5
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПРОВОДЯЩИХ ПРОЗРАЧНЫХ	
ПЛЕНОК И МАССИВОВ НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO	5′
3.1. Получение тонких проводящих прозрачных пленок ZnO в условиях	
золь-гель синтеза	5
3.2. Получение тонких пленок и массивов наностержней ZnO в условиях	

гидротермального синтеза	67
3.3. Зависимость морфологии массивов наностержней от концентрации	
компонентов раствора осаждения	69
3.4. Зависимость морфологии массивов наностержней от времени	
синтеза	72
3.5. Подбор параметров синтеза тонких пленок ZnO полученных в	
условиях гидротермального синтеза	74
Выводы по третьей главе	89
ГЛАВА 4 СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO, ПОЛУЧЕННЫХ В	
УСЛОВИЯХ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ	91
4.1 Методика магнетронного распыления	91
4.2 Обработка поверхности пленки оксида цинка в плазме водорода	99
4.3 Термическое резистивное напыление тонкой пленки меди	100
4.4 Термическая обработка медной пленки и вакуумный отжиг	102
4.5 Результаты исследований и их обсуждение	106
Выводы по четвертой главе	118
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕКТРОВ	
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ZnO НА ВНЕШНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ	119
5.1 Методика эксперимента	121
5.2 Экспериментальные результаты	122
5.3 Обсуждение результатов	129
Выводы по пятой главе	133
ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ	135
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	138
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	139
ПРИЛОЖЕНИЕ А Патент	157
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт внедрения результатов	158

введение

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. Высокие значения прозрачности и показателя преломления пленок ZnO в видимой области спектра позволяют использовать их в качестве просветляющих покрытий, в отражающих интерференционных оптических элементах, а также для создания прозрачного проводящего электрода в солнечных устройствах приводит к необходимости разработки новых методов изготовления пленок ZnO.

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 слоёв И 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 [3,4], природа физических и химических процессов, происходящих на поверхности наночастиц ZnO, в большинстве случаев остается неисследованной [5,6]. 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 различающихся характеристиках 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- 550^{0} C в вакууме 1-5 Па, но после этой обработки электропроводность нелегированных пленок значительно снижается, а электропроводность образцов, легированных Al³⁺ и B³⁺, 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 зольгель 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 250-400⁰С 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 использования газовых сенсорах, изготовления ДЛЯ В а также ДЛЯ высокопроводящих и высокопрозрачных пленок оксида цинка толщиной до 2 микронов с целью использования в качестве токопроводящик 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 предлагается 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 сопротивление до 100 Ом на см квадратный и пропусканием в видимом диапазоне спектра более 80% для использования не высоких по себестоимости токопроводящих покрытий.

5. По материалам проведенных исследований получен патент Республики Казахстан № 32900 от 25.06.2018, «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°С 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

обобщении экспериментальных данных, установленных закономерностей, формулировании положений и выводов. Все экспериментальные результаты, диссертации, приведенные В получены самим автором при или 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 симпозиуме "Новые концепции в физике конденсированного состояния", (Алматы, 2014 г.); 4th International Conference on Electronics, Mechatronics and Automation (ICEMA 2015), (Canada, 2015); 5thEuropen Conference on Crystal Growth, Area dellaRicerca 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.); Х конференция "Аморфные Международная микрокристаллические И 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 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, приложение Б. Общий объём диссертации составляет 158 страниц, включая 66 рисунков, 1 таблицу, 134 библиографических источника.

ГЛАВА 1. СВОЙСТВА ОКСИДА ЦИНКА И ЕГО ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1Кристаллическая структура и оптические свойства

Оксид цинка ZnO является широкозонным полупроводниковым материалом из группы соединений $A^{II}B^{VI}$, куда входят также халькогениды и оксиды цинка, кадмия и ртути. Оксид цинка кристаллизуется в обычных условиях в гексагональную структуру вюрцита, в которой четыре катиона цинка окружают каждый атом кислорода. Кристаллический оксид цинка является прямозонным полупроводником n - типа проводимости с шириной запрещённой зоны при комнатной температуре ~3.3 эВ [7].

Некоторое изменение ширины запрещенной зоны ZnO может быть достигнуто путём легирования примесями Mg или Cd [8]. Добавление Mg в ZnO увеличивает ширину запрещённой зоны, тогда как Cd уменьшает ширину запрещённой зоны, аналогичные эффекты показывает Al и In в GaN. Кристаллические решетки MgO и CdO в виде каменной соли при умеренной концентрации примесей Mg и Cd в оксиде цинка преобразуются в структуру вюрцита, создавая твердые растворы $Mg_{1-x}Zn_xO$ и $Cd_{1-x}Zn_xO$. При этом в материале формируются кластеры малых размеров, а ширина запрещённой зоны довольно значительно изменяется.

ZnO обладает способностью расти высокой скоростью С ВДОЛЬ кристаллографического направления [002], условиях газофазного, В ИЛИ гидротермальнного синтезов. В результате возможен рост наностержней и наноплоскостей, поэтому при синтезе ZnO можно получать большое разнообразие структур нанометрового диапазона [9–12]. Такие одно–, двух– и трехмерные структуры ZnO, наряду с другими новыми наноматериалами, имеют перспективы использования в разных приложениях.

большую Одномерные структуры составляют группу наноструктурированных материалов наностержни И включают самых разнообразных форм, напоминающих иглы, спирали, пружины, ленты и ремни, трубки и провода [10–11]. Оксид цинка может синтезироваться с получением двумерных и трехмерных структур типа нанопластин, нанолистов и др. [13–16]. Большое морфологическое разнообразие структур оксида цинка обеспечивает огромное количество наноструктур среди известных материалов.

Обычно широкозонные материалы, полупроводники и диэлектрики, весьма трудно поддаются легированию для управления их электропроводностью. Оксид цинка также достаточно трудно легировать, сравнительно невысокий уровень легирования обеспечивается в ZnO благодаря наличию собственных дефектов в структуре материала из–за существования конечной области нарушения стехиометрии.

В ZnO собственные дефекты кристаллической решётки, такие, как вакансии цинка, кислорода и междоузельные атомы цинка и кислорода [17] могут влиять на электрические и оптические свойства. Обычно выращенный без специального легирования ZnO имеет электронную проводимость за счет собственных доноров, природа которых до сих пор обсуждается [18–20]. Структурные дефекты в ZnO и их концентрация зависят от условий, в которых выращивается материал, и от технологических термических обработок после синтеза.

1.2Фотолюминесценция оксида цинка

Кристаллический ZnO является прозрачным в видимом диапазоне света материалом, при этом имеет весьма высокий коэффициент оптического поглощения в ультрафиолетовой области, при длинах волн менее 380 нм. Поэтому ZnO является весьма перспективным для оптоэлектроники и полезным материалом для многих приложений. Полоса собственной фотолюминесценции (ФЛ) ZnO находится в ультрафиолетовой области, с пиком при ~380 нм, а примесная полоса ФЛ расположена в видимой области. Поскольку собственная фотолюминесценция связана с экситонной эмиссией, а энергия связи экситона в ZnO равна 60 мэВ, что выше термической энергии (~26 мэВ) при комнатной температуре [21, 22], то ZnO представляется перспективным материалом для синих и ультрафиолетовых светодиодов, даже более перспективным материалом, чем нитрид галлия GaN, который имеет экситонную энергий связи 26 мэВ. Нитрид галлия сейчас повсеместно используется в светодиодах, запасы галлия невысоки, поэтому проблема создания светодиодов из боле дешевых материалов существует. К сожалению, трудности легирования ZnO затрудняют создание ртипа проводимости и p-n-переходов на ZnO.

При комнатной температуре спектр ФЛ ZnO состоит из полосы ультрафиолетового собственного излучения и широкой полосы примесного излучения в видимой области. Полоса краевого излучения (NBE – near band emission, примесная люминесценция) связана с рекомбинацией свободных экситонов [23]. Широкая полоса при 420–700 нм, наблюдаемая независимо от условий роста, возникает благодаря рекомбинации через глубокие уровни (DLE – deep level emission, собственная люминесценция). Появление полосы DLE связывается с различными дефектами кристаллической структуры, такими как кислородная вакансия (V_O), вакансия цинка (V_{Zn}), междоузельные атомы кислорода (O_i) и цинка (Zn_i), а также с различными примесями, такими как медь, щелочные атомы и пр. В частности, полоса DLE была идентифицирована как переходы с участием дефектов V_O и V_{Zn} [24].

Имеется ряд сообщений о зависимости спектров ФЛ в ZnO от газовой атмосферы, на этом эффекте могут быть созданы газовые датчики. Например, в [25] наблюдался рост интенсивности полосы DLE при отжиге в атмосфере аргона при 600°C и падение при отжиге в атмосфере с добавлением водорода (H₂/Ar= 5:95).

В работе [26] был обнаружен рост полосы NBE в монокристалле ZnO пропорционально числу адсорбированных молекул метанола, муравьиной кислоты, ацетона, пропанола и др., причем удельная интенсивность NBE (приведенная число адсорбированных атомов) падала на с ростом ионизационного потенциала адсорбата. Это соответствует тому факту, что при адсорбции молекул метанола, муравьиной кислоты, ацетона и др. падает заряд кислородных интенсивность на поверхности, то есть адсорбатов компенсируется зарядом органических адсорбатов, выступающих в роли электронных доноров, поэтому количество свободных электронов, захваченных кислородными акцепторами на поверхности ZnO, уменьшался. Соответственно, изгиб зон уменьшается, а область, из которой излучается полоса NBE, увеличивается по толщине, синхронно с этим падает интенсивность полосы DLE.

В работе [27] исследован ZnO, выращенный методом chemical vapor synthesis в условиях избытка кислорода. Обнаружено интенсивное излучение DLE фотолюминесценции ZnO, которое связывалось в этой работе с существованием высокой концентрации кислородных междоузельных атомов в приповерхностной области образцов. Кислородные адсорбаты, которые появляются после отжига в атмосфере O₂, являются сильными акцепторами и захватывают электроны.

Избыточные электроны вызывают характерные изменения изгиба энергетических зон в полупроводниковом оксиде, приводя к обеднению приповерхностных областей и уменьшению концентрации свободных носителей. При ЭТОМ существенно усиливается интенсивность фотолюминесценции DLE через глубокие уровни. Одновременно полоса NBE вблизи края фундаментального поглощения уменьшается в интенсивности. Такая положительная зависимость интенсивности DLE ОТ присутствия адсорбированного кислорода свидетельствует, ЧТО люминесцирующие дефекты расположены не на поверхности, а в приповерхностной области, то есть в области обедненного слоя, где адсорбат индуцирует поверхностный потенциал и изгиб зон становится существенным. Тушение NBE полосы также свидетельствует о том, что соответствующий экситонный переход локализуется не прямо на поверхности наночастиц, а в приповерхностной области.

Следовательно, электрическое поле, созданное захваченными на поверхности электронами, разрушает неравновесных экситоны ИЗ фотовозбужденных электронов и дырок. Вследствие этого падает вероятность излучательной рекомбинации экситонов и интенсивность полосы NBE падает. растет вероятность рекомбинации через глубокие уровни Напротив, И интенсивность полосы DLE растет. Такое объяснение эффекта поверхностного изгиба зон на интенсивность ФЛ справедливо для различных полупроводниковых материалов, таких, как InP, TiO_2 и др. [28–29].

Аналогичные изменения в интенсивности ФЛ наблюдались в TiO₂ [30]: увеличение концентрации адсорбированного кислорода, а также другого электронного акцептора – оксида азота N₂O, приводило к уменьшению интенсивности ФЛ, напротив, увеличение количества молекул адсорбированного бутилена C₄H₈ приводило к росту интенсивности ФЛ. Адсорбция других ненасыщенных углеводородов, таких, как C₃H₆,C₂H₅C=CH, CH₃C=CH,

С₂H₄,CH≡CH, а также воды H₂O, и водорода H₂ также усиливало интенсивность ФЛ. Степень усиления интенсивности ФЛ была обратна ионизационному потенциалу адсорбированных молекул.

На поверхности ZnO адсорбированные молекулы воды стабильны до ~70°С, более стабильны гидроксильные (OH–) группы, которым принадлежат колебания при 3620 см⁻¹ (OH– на полярной O–ZnO(0001) поверхности) и 3672 см⁻¹ (смешанная ZnO(1010) поверхность) [31]. Предполагается, что колебание при 3672 см⁻¹ принадлежит OH– группе с соадсорбированной молекулой воды.

Известно, что поверхность ZnO весьма активна в каталитическом и фотокаталитическом плане даже при комнатной температуре. Например, при обработке чистой поверхности ZnO при комнатной температуре в атмосфере CO₂ на поверхности формируется ряд карбонатных (CO_3^{2-}) адсорбантов [31–32], что регистрировалось появлением линий ИК-поглощения в области частот 1200-1700 см⁻¹. Бидентатные и тридентатные карбонаты формируются на кислородной (0001⁻) (заряд –) и призматических (1010⁻) (нейтральный заряд) плоскостях соответственно, а монодентатные или полидентатные карбонатные формы образуются на участках дефектов, таких как ступени, ребра, изломы и вакансии. Адсорбированные стабильны 250–300°C. комплексы ЛО В работе [33] ИК-поглошения наблюдалось увеличение интенсивности линий адсорбированного CO_2 (в области 2342 см⁻¹) одновременно с уменьшением интенсивности линий поглощения молекул карбоната ZnCO₃ в области 1200–1700 CM^{-1} .

Поскольку интенсивность ФЛ в ZnO зависит от типа и количества адсорбированных молекул, она должна также зависеть от условий измерения ФЛ, проводимых на воздухе, в специальной атмосфере или в вакууме. Количество исследований этих эффектов весьма ограничено в литературе. Только несколько работ сообщают о влиянии газовой атмосферы во время измерения ФЛ на

спектры и интенсивность ФЛ. В работе [34] было обнаружено существенное изменение спектров ФЛ, рост интенсивности полосы NBE примерно в 3 раза и уменьшение интенсивности полосы DLE при измерении ФЛ в вакууме 5×10^{-5} мбар по сравнению со спектрами, измеренными на воздухе. Такое изменение спектров наблюдалось только в образце ZnO, подвергнутом предварительно отжигу на воздухе при 100°С. С ростом температуры предварительного отжига до 230 и до 350°С различие между спектрами на воздухе и в вакууме уменьшалось значительно.

В работе [35] было обнаружено изменение интенсивности полосы NBE в ZnO в ходе облучения электронным лучом при измерении катодолюминесценции. Наблюдалось уменьшение интенсивности полос NBE и DLE Φ Л в 2–4 раза в течение времени облучения электронами с 0 до ~30 минут после обработки образцов в KOH, HCl, H₂O, причем интенсивность полосы NBE на начальных этапах росла. Сделан вывод, что интенсивность Φ Л обусловлена поверхностными и объемными реакциями ионов водорода H⁺ с ZnO.

Основным эффектом, ответственным за зависимость спектров ФЛ от газовой атмосферы, является поверхностный изгиб энергетических зон. Заметим, что поверхностный изгиб энергетических зон в полупроводниках играет весьма важную роль в модификации свойств [36]. В объемных полупроводниковых структурах изгиб энергетических зон у поверхности играет отрицательную роль, поскольку может сильно изменить эксплуатационные параметры приборов, поэтому поверхность структур пассивируют нанесением защитных пленок либо Напротив, В наноструктурированных оксидных слоев. полупроводниках поверхностный изгиб энергетических зон может быть использован ЛЛЯ повышения каталитических свойств материалов, для усиления сенсорных свойств [36], в солнечных элементах, например, для производства топлива из отходов СО2 с помощью солнечной фотохимии.

Например, в фотокатализе перенос фотогенерированных носителей заряда между поверхностными и адсорбированными молекулами представляет собой сложный химический процесс, вызванный поглощением света и взаимодействием с носителями заряда [37]. Поверхностный изгиб энергетических зон в полупроводниках хорошо изучен и является основным эффектом для электрохимии и при создании полупроводниковых газовых датчиков [38].

1.3Электрические свойства

Несмотря на большую ширину запрещенной зоны нелегированный ZnO имеет заметную проводимость благодаря наличию собственных дефектов, проявляющих электрическую активность. При этом вакансии в подрешетке цинка либо кислородные междоузлия должны проявлять свойства акцепторов, а кислородные вакансии и междоузельные атомы цинка должны проявлять донорные свойства.

Кислородные вакансии наиболее часто трактуются как дефект донорного типа с низкой энергией ионизации в ZnO, который может быть основным либо источников свободных электронной И ОДНИМ ИЗ основных причиной естественного п-легирования. Но теоретические работы с использованием функционала плотности показывают, что донорные уровни кислородных вакансий слишком глубоки, чтобы обеспечивать п-типа проводимость [17]. Тем не менее, предполагается, что этот электрически и оптически активный дефект, наряду с вакансией цинка отвечает за сигнал видимой люминесценции в ZnO [39-40]. Мелкими и глубокими донорами могут быть примесные атомы, вводимые при отжиге, а различных атмосферах, например, атомы водорода [41]. Поэтому отжиг тонкой пленки ZnO в атмосфере O₂ приведет к уменьшению числа носителей заряда.

Оксид цинка может применяться для изготовления газовых, химических и чувствительности биологических датчиков благодаря поверхностной проводимости к газовому составу окружающей среды. Адсорбированный кислород создает акцепторы на поверхности, что приводит к уменьшению числа носителей заряда – электронов, в объеме материала. Понижается поверхностная проводимость и, следовательно, снижается суммарная проводимость образцов виде тонких пленок или спрессованного порошка из микрочастиц. В атмосфере будет наблюдаться водорода, напротив, увеличение поверхностной проводимости. Водород действует как донор в ZnO и будет пассивировать увеличивая адсорбированный кислород, число носителей заряда В зоне проводимости [42].

Получение легированного р-типа в ZnO оказалось очень трудной задачей, имеется ограниченное число сообщений о дырочном оксиде цинка, и эти работы не сопровождались сообщениями о получении стабильных p-n переходов в ZnO. Работы о наблюдении р-типа проводимости в легированном азотом ZnO демонстрируют более высокий уровень разработки [43–45]. Одна из причин трудности в получении p-типа проводимости заключается в том, что ZnO имеет расположенность к проводимости n – типа, и прогресс в понимании его причин довольно недавний [46]. Другая причина заключается в том, что собственные дефекты, типа кислородных вакансий, являются центрами донорного типа, то есть являются компенсирующими центрами при легировании p-типа. Кроме того, для ZnO очень мало легирующих элементов, которые бы обеспечивали введение мелких акцепторных уровней.

Действительно, элементы первой главной группы (Li, Na, K), которые должны быть мелкими акцепторами при узловом расположении в кристалле ZnO

в подрешетке Zn, из–за своего малого ионного радиуса занимают междоузельные положения, в которых они создают глубокие акцепторные уровни [17]. Элементы группы –IB (Cu, Ag, Au) замещающие цинк, являются глубокими акцепторами и не могут обеспечить проводимость p–типа. Поскольку кислород является сильно электроотрицательным элементом, только азот может при замещении кислорода создавать акцепторные уровни в ZnO. Остальные элементы пятой группы (P, As, Sb), замещающие кислород, создают глубокие акцепторные уровни.

Примесь водорода в ZnO проявляет донорные свойства. В работе [47] при магнетронного распыления синтезе методом импульсного прозрачных проводящих тонких пленок ZnO:Mg и ZnO:Ga для солнечных элементов обнаружено, что концентрация носителей возрастает с 7.6×10¹⁹ см⁻³ до 5.3 ×10²⁰ см⁻³ при синтезе в присутствии водорода. Предположено, что увеличение концентрации почти на порядок в присутствии водорода происходит не только благодаря улучшению процесса замещения атомов цинка атомами галлия, являющихся мелкими донорами в ZnO, но также благодаря внедрению мелких водородных доноров, таких, как водород в положении замещения кислорода (H_o) и в междоузельном положении (H_i), например, в позиции H_{BC} в положении на середине связи Zn-O. Кроме увеличения концентрации носителей, наблюдалось также увеличение подвижности электронов с 16.5 см²/В с до 19.8 см²/В с, что связывалось с пассивацией водородом собственных дефектов.

Способы управления дефектами являются важными проблемами в разработке функциональных систем на основе полупроводников. Это связано с тем, что различные дефекты, расположенные в объеме и на поверхности полупроводника, оказывают сильное, а в ряде случаев, определяющее влияние на свойства материала. Влияние дефектов, расположенных на поверхности и в приповерхностных областях, растет с уменьшением размеров полупроводниковой системы, и становится особенно значимым в случае тонких пленок и наноразмерных порошков из-за роста отношения числа атомов поверхности к числу атомов в объеме.

Информация по реакции наноматериалов на изменения в окружающей среде, является ключевой для прогнозирования физико-химических свойств и поведения материалов для практически любого применения. Поскольку поверхность, границы между кристаллитами и межзеренные границы играют доминирующую роль в определении свойств наноматериалов. Соответствующие исследования природы изменения свойств материалов в зависимости от внешних воздействий весьма актуальны и имеют решающее значение для технологии наноматериалов.

В то время как в металлах и диэлектриках вклад структуры и характеристик поверхности в определении электрических свойств менее незначительна, в полупроводниковых материалах роль поверхности особенно сильно выражена. В тонких пленках, поликристаллах и наночастицах полупроводников электрические свойства могут в основном определяться поверхностью. Поскольку многие оксидные материалы, в частности, ZnO, SnO₂, TiO₂ и др., являются полупроводниками, многие их свойства зависят от состояния поверхности.

1.4Применения оксидов металлов для создания газовых сенсоров

Различные типы оксидов металлов, такие как ZnO, SnO₂, TiO₂, In₂O₃, WO₃, TeO₂, CuO, CdO, Fe₂O₃, MoO₃, а также другие оксиды применяются для изготовления газовых датчиков [49–50]. Установлено, что для повышения газочувствительности важную роль играют химический состав датчика, состояния, морфология и микроструктура поверхности. За счет уменьшения

структурных размеров до нескольких нанометров отношение на поверхности в объеме увеличивается; что обеспечивает большую активную область для взаимодействия с газом. Увеличение количества молекул газа, адсорбированных на наноструктурированном сенсоре, приводит к значительному улучшению чувствительности [51].

На эффекте зависимости электрических свойств оксидов, таких, как SnO₂, ZnO, CuO и др., от состава газовой атмосферы разрабатываются различные газовые сенсоры. Механизм газочувствительности определяется изменением толщины обедненного свободными носителями приповерхностного слоя при экспозиции образца в различных атмосферах. При этом оксиды с проводимостью n-типа (SnO₂, ZnO, TiO₂, Fe₂O₃ и др.) реагируют уменьшением электрического сопротивления в среде газов, восстанавливающих поверхность полупроводника и уменьшающих концентрацию акцепторов на поверхности, главным образом адсорбированного водорода. К восстанавливающим газам относятся, например, H_2 , CH₄, CO, C₂H₅, H₂S и др. Восстановление поверхности вызывает уменьшение толщины обедненного приповерхностного Кроме того, слоя. заряд на межзеренных границах уменьшается, что вызывает увеличение подвижности в поликристаллических пленках. Эти два эффекта ведут к росту проводимости пленки. Напротив, окислительные газы, например, O₂,NO₂, Cl₂ и др., вызывают рост электросопротивления оксидов с проводимостью п-типа.

Противоположная ситуация наблюдается с оксидами металлов, обладающих дырочной проводимостью, такими, как NiO, CoO, CuO и др. [49–50]. В таких оксидах происходит уменьшение электрического сопротивления, и в восстановительных газах увеличение сопротивления.

Механизм газовой чувствительности оксида цинка обусловлен проводимостью, контролируемой поверхностью. Чувствительность к газам зависит от таких факторов, как размер зерна или толщины пленки ZnO, состояния

поверхности, количества адсорбированных атомов кислорода, от концентрации дефектов решётки ZnO. При уменьшении размера зерен растет площадь удельной поверхности и количество адсорбированного кислорода, и повышается чувствительность газа. Чувствительность к газу можно контролировать с помощью технологических методов при получении материала. Обычно при превышении средних размеров зерен более 40 нм газовая чувствительность быстро снижается с уменьшением площади удельной поверхности.

Для создания газовых сенсоров используются материалы с самой различной морфологией, особенно перспективны наноструктурированные материалы в виде квантовых точек (0D), а также 1D, 2D и 3D материалы, полые структуры и структуры типа «ядро–оболочка» [52].

Наряду с оксидными материалами в виде наночастиц и наностержней, имеющими высокую площадь удельной поверхности, различные двумерные структуры на основе ZnO, имеющие форму нанолистов, стенок, пластин, дисков, хлопьев и др., также весьма перспективны для создания газовых сенсоров [53].

Оксидные полупроводники перспективны для создания «электронного носа», который создается из массива различных газовых датчиков [54]. Образец запаха, воздействуя на набор датчиков, индуцирует физическое и/или химическое изменение в каждом чувствительном сенсоре, вызывает связанное с этим изменение свойств, например, изменение электрической проводимости. Каждый датчик в массиве может реагировать на различные примеси в разной степенью предварительно обрабатываются и идентифицируются Сигналы системой образов. Система «электронного носа» быть распознавания должна сконструирована так, чтобы отклик массива датчиков был избирателен для каждой примеси.

Обычно рабочая температура полупроводникового сенсора составляет 200– 400°С. Существенной проблемой эксплуатации сенсоров является понижение

рабочей температуры сенсора, вплоть до комнатной температуры. В работах [55– 56] показано, что сенсоры из оксида цинка с добавками СиО и Al₂O₃ имеют высокую чувствительность при 30–70°С. Предполагается, что при легировании СиО в запрещенную зону ZnO вводится дополнительный примесный уровень. Кроме того, дополнительные фазы CuO и Al₂O₃ приводит к понижению высоту потенциальных барьеров на поверхности и межзеренных границах, возникающих из–за адсорбции кислорода. В этих условиях чувствительность датчиков к газам, таким, как пары ацетона, возрастает, особенно в условиях подсветки.

Изберательная чувствительность сенсора к TOMY ИЛИ иному газу определяется многими факторами, В том числе, природой контакта сенсора проводника [57]. Проблема полупроводникового И повышения чувствительности и селективности газовых датчиков на основе оксидных полупроводников, в частности, на основе ZnO, решается путем обеспечения более интенсивного процесса восстановления поверхности при адсорбции анализируемого газа, облегчения процесса разрыва молекул аналита и перевода которые высокоактивные формы, бы интенсивно реагировали с ИХ В адсорбированными на поверхности кислородными соединениями. Для увеличения чувствительности необходимо увеличить также каталитическую активность материала. Для этого обычными приемами является создание композитов с наночастицами других полупроводников или металлов, особенно из группы благородных металлов. Например, введение наночастиц золота для химической и электронной сенсибилизации ZnO в работе [58] показано, что композиты Au/ZnO обладают повышенной газочувствительностью к парам ацетона. Предполагается, что введенные в композит Au/ZnO наночастицы золота могут разрывать химическую связь в молекуле ацетона, переводить ее в активированные фрагменты, которые легко реагируют с адсорбированными на поверхности кислородными соединениями. Поэтому реакция между парами ацетона и ZnO

ускоряется, и время реакции уменьшается за счет химической сенсибилизации ZnO.

В случае электронной сенсибилизации наночастицы Au образуют в ZnO переходы Шоттки (контакт металл-полупроводник) между Au и ZnO, которые влияют на изгиб энергетических уровней у поверхности. Работа выхода у Au (5.1 эВ) больше, чем у ZnO (4,09 эВ), поэтому электроны проводимости будут частично диффундировать из зоны проводимости ZnO в наночастицы Au, что приведет к изгибу зон. Таким образом, наночастицы золота играют такую же роль, как и адсорбированные на поверхности кислородные соединения, но в отличие от них, имеют значительно более высокую каталитическую активность. Кроме того, большая чувствительность сенсоров Au/ZnO объясняется пористой структурой материала и высокой площадью удельной поверхности, что увеличивает скорость реакции между молекулами ацетона и адсорбированными кислородными соединениями.

В однофазных пленках ZnO газочувствительность происходит из-за модуляции глубины проводящего слоя из-за изменения глубины поверхностного обедненного слоя при воздействии газов. Механизм газочувствительности в многофазных композитах и гетероструктурах довольно сложен. В этом случае необходимо учитывать диаграмму энергетических зон и величину запрещенной зоны в гетероструктуре, сродство к электрону и функцию работы двух материалов, образующих гетеропереход, а также учитывать захват носителей на электронные состояния раздела границ. Из-за трудностей в правильном поверхностных состояний определении зонная структура часто аппроксимируется, игнорируя ЭТИ эффекты. В работе [59] определена оптимальная толщина слоя оболочки в нанопроволочных датчиках на основе ZnO со структурой «ядро–оболочка». На примере наностержней ZnO, декорированных наночастицами из CaO, изготовлены газовые сенсоры. Оптимальная толщина

оболочки в нанопроволочных газовых сенсорах со структурой «ядро-оболочка» при учете электронных состояний на границе фаз составляет $2\lambda_D$, где λ_D – длина Дебая [60]. Если эффекты состояний интерфейса не учитывать, оптимальная толщина слоя оболочки была бы λ_D . Таким образом, игнорирование эффектов интерфейсных состояний может привести к некорректному выводу относительно чувствительного механизма наноструктурированных датчиков, в частности гетероструктурных датчиков, поскольку они захватывают большое количество носителей.

Поэтому можно сделать вывод, что модуляция ширины проводящего канала причиной не является единственной повышенной чувствительности гетероструктурных 1D газовых датчиков, необходимо учитывать модуляцию высоты потенциального барьера на n-n гетеропереходах, большое отношение площади поверхности к объему и увеличенную плотность поверхностных ZnO–CaO дефектов. Использование композитов позволило увеличить чувствительность к оксиду азота NO₂ в 3 раза, а также чувствительность к угарному газу, этанолу, ацетону, бензолу и толуолу [59].

Диапазон композитов на основе ZnO расширяется с каждым годом, например, предложены газовые сенсоры на основе системы n–ZnO/p–NCD (NCD – нанокристаллическая алмазная пленка) [61], которые имели значительно более высокую чувствительность к NO₂ по сравнению с сенсорами из ZnO.

Повышение селективности газовых датчиков ZnO может решаться путем капсулирования поверхности сенсора или нанесения на поверхность сенсора слоев с избирательным пропусканием определенных газов. Например, нанесение тонкого мембранного слоя из молекулярного сита ZIF–8 позволяет оптимизировать нанокомпозитный датчик ZnO/ZIF–8 и получить избирательный отклик на водород H_2 по сравнению с датчиком из ZnO без мембраны, при этом отклик на углеводороды, такие, как C_7H_8 и C_6H_6 , был весьма незначительным [62].

Мембранное покрытие на сенсорной пленке может влиять на диффузию кислорода, тем самым изменяя чувствительность газового датчика из оксида металла. В работе [63] для повышения селективности сенсора водорода на композите ZnO с наночастицами платины (Pt–ZnO) на поверхность сенсора осаждалась in–situ композиционная мембрана из диоксида кремния и оксида алюминия (SiO₂/Al₂O₃) путем сочетания методов химического осаждения из паровой фазы (CVD) и ультразвукового распыления (USP). Состав мембраны, скорость диффузии кислорода и чувствительность к H₂ при различных концентрациях кислорода благодаря регулировке отношения кремния к алюминию (Si/Al).

Весьма актуальной задачей является создание сенсоров водорода. Водород применяется в огромном количестве приложений, таких как гидрогенизация для разделения серы и азота при нефтепереработке, двигательное топливо, хладагент в электрических генераторах на электростанциях, производство аммиака, в полупроводниковой промышленности и многих других. Водород также является взрывоопасным газом, имеет низкую энергию воспламенения (0.02 мДж) и широкий диапазон взрывоопасности (4–75%), поэтому важно контролировать его содержание с высокой чувствительностью и селективностью.

Широко используемые в настоящее время резистивные газовые датчики водорода имеют такие недостатки, как низкая селективность и высокая рабочая температура, что требует дальнейшего усовершенствования этих газовых датчиков, и высокоселективные датчики остаются важной задачей. Для получения высокоселективного отклика ОТ металлооксидного сенсора используются различные методы [64], такие как легирование оксидов, металлами, создание композитов с наночастицами благородных металлов, с различными оксидами, варьирование рабочей температуры и использование фильтрующих слоев. Изменение рабочей температуры чувствительного слоя является более

эффективным методом повышения селективности из-за разницы в энергии адсорбции и реакционной способности поверхности различных видов газа, но также имеет некоторые неблагоприятные последствия, такие как изменение размера зерна или поверхностной структуры чувствительного слоя из-за более высокой температуры.

ZnO также используется для детектирования различных газов, таких как H₂, NO_2 , CH₄, CO₂, H₂S, NH₃ и летучие органические соединения. Резистивные газовые датчики с благородными металлами, такими как Pd, Pt и Au, демонстрируют превосходную чувствительность к газообразному водороду из-за их каталитической активности и растворимости водорода [65]. Предполагается, что высокая селективность композитов ZnO с наночастицами благородных металлов по отношению к водороду обеспечивается тем, что когда наночастицы подвергаются воздействию газообразного водорода, молекула водорода диффундирует в металл и в значительной степени снижает барьер Шоттки, что, наряду с уменьшением толщины обедненного слоя максимизирует реакцию сенсоров и делает возможным обнаружение водорода на уровне ррт. По сравнению с молекулами водорода другие целевые Другие газы, такие, как СН₄, H₂S и пр., менее реакционноспособны и обладают более медленной диффузией в наночастицах из-за большей молекулярной массы и размера.

1.5Фотодетекторы и электрохимические сенсоры

Оксид цинка перспективен для получения различных фотодетекторов на широкий диапазон света, особенно на УФ диапазон. В [66] предложен широкополосный фотоприемник с фоточувствительностью в диапазоне УФ

излучения с шириной полосы до 400 нм на основе гибридной системы ZnO (NWs)/RhodamineB(RhB). nanowires Сенсор проявляет заметную 5.5А/Вт чувствительность максимальной чувствительностью С для ультрафиолетового (УФ) света и 3 А/Вт для видимого (VIS) света при напряжении смещения 8 В. Сенсибилизация красителем RhB расширяет спектральный отклик вплоть до 700 нм, повышает внешнюю квантовую эффективность. Время релаксации фототока (общее время нарастания и распада) уменьшалось с 17.5 до 3.3 с после сенсибилизации. Метод может быть эффективным перспективным, простым, экономически И доступным технологическим средством для реализации широкополосного фотодетектора.

В последние годы значительное внимание уделяется развитию электрохимических систем обнаружения различных биологических молекул. Ферментативные датчики обладают высокой селективностью, но обладают такими ограничениями, как нестабильность, сложные процедуры модификации и экологические факторы. Электрохимические датчики, не использующие ферментов, широко используются для определения ряда биологически значимых веществ, например, пероксид водорода, глюкозы, дофамина и других малых молекул. [67].

Сенсор из наночастиц оксида цинка (ZnONF) можно использовать для создания высокочувствительного электрохимического датчика для обнаружения различных органических веществ для контроля качества продукции и в экологических исследованиях. В работе [68] сенсор на основе наноцветов из ZnO использован для детектирования оранжево–жёлтого пищевого красителя E110 (SY). Модифицированный наночастицами ZnO углеродный пастообразный электрод показал сильный эффект усиления процесса электрохимического окисления красителя E110 благодаря большой площади поверхности и высокой каталитической эффективности ZnO.

Существует высокая потребность в создании дешевых и чувствительных детекторов глюкозы, поскольку диабет, характеризующийся аномальным уровнем глюкозы в крови, в значительной степени способствует развитию опасных болезней, причинам смертности. Чтобы являющихся диагностировать, поддерживать или предотвращать опасное для жизни состояние, необходим регулярный мониторинг уровня глюкозы в крови. В последние годы исследования сосредоточилось на разработке электрохимических сенсоров, особенно для обнаружения глюкозы, как на основе ферментов [69–70], так и неферментативные электрохимические датчики [71]. Недостатки датчиков на основе ферментов включают сложную процедуру очистки ферментов и высокую стоимость изготовления, отсутствие долговременной стабильности из-за денатурации фермента и низкую чувствительность из-за непрямого переноса электронов. Поэтому неферментативные электрохимические датчики для обнаружения различных биомолекул, обладающие высокой экономической эффективностью, высокой стабильностью и повторяемостью [72], интенсивно разрабатываются. Наноструктурированные неферментативные датчики имеют такие преимущества, как большую площадь поверхности, высокую электрокаталитическую активность и эффективный перенос электронов от электрокатализатора к проводящему электроду. В последнее время гибридные наноструктуры (комбинация двух или более материалов) характеристики показали высокие И улучшенную производительность в различных приложениях [73]. В качестве экономически эффективного наноматериала с низкой токсичностью ZnO продемонстрировал большие преимущества, как для ферментативного, так и для неферментного применения датчиков для обнаружения биомолекул.

Для создания неферментативного датчика глюкозы в исследовании [71] массивы наностержней ZnO выращены на проводящих FTO электродах (легированный фтором оксид олова) и декорированы наночастицами CuO. Этот

электропроводящий композит CuO–ZnO имел большую площадь поверхности, хорошие электрохимические свойства в отношении окисления глюкозы, а электроды на его основе имели высокую чувствительность, линейный диапазон, низкий предел обнаружения глюкозы (0.40 мкМ) и короткое время отклика (<2 c), а также отличную воспроизводимость и стабильность. Поэтому композит CuO–ZnO является эффективным электрокатализатором для обнаружения глюкозы и других биомолекул.

В [74] исследован электрохимический датчик на глюкозу на основе наноструктур оксида цинка (ZnO), выращенных гидротермальным синтезом на стеклянных подложках, покрытых оксидом индия и олова. Общая активная площадь рабочего электрода из наностержней ZnO с диаметром от 60-120 нм составляла 0.3×0.3 см². Для увеличения ионного обмена и повышения чувствительности изготовленный электрохимический датчик равномерно покрывался мембранами из глюкозооксидазы и протонного проводника полимера Nafion, которое было выполнено с использованием центрифугирования (spin coating) при 4000 оборотах в минуту. Время амперометрического отклика ZnO изготовленного электрохимического датчика составляло 3c. a чувствительность ~11 мА/мкМ см².

Обычные электрохимические электроды при анализе органических веществ методом их окисления на аноде быстро загрязняются продуктами окисления. Кроме того, селективность и чувствительность невысока из–за слабого электрохимического контакта аналита и электрода. Поэтому необходимо увеличение каталитической активности и площади электрода, что можно достичь с использованием нанесения на измерительный электрод активных наночастиц. В работе [75] рассмотрен чувствительный электрохимический электрод из стеклоуглерода (GCE), модифицированный наноструктурированным композитом из ZnO с наночастицами платины ZnO–Pt, показавший высокую чувствительность

при анализе дубильной кислоты. Из-за введения металлической Pt в ZnO электрод показал хорошую проводимость, кроме того, наблюдалось значительное увеличение плотности фототока при освещении ультрафиолетовым светом, что говорит об увеличении скорости переноса заряда благодаря неравновесным электронно-дырочным парам ZnO. Для анализа дубильной В кислоты применялась дифференциальная импульсная вольтамперометрия (ДПВ), на электроде ZnO-Pt/GCE достигнут широкий линейный диапазон 0.04-72.34 мкМ (микромоль) с низким пределом обнаружения 0.02 мкМ при отношении сигнала к шуму S/N=3. Кроме того, электрод ZnO-Pt/GCE показал высокую стабильность и селективность в отношении определения дубильной кислоты. Эти результаты ультрафиолетовое электрохимическое делают определение перспективным методом при измерениях.

В статье [76] сообщается о новом электрохимическом датчике на основе наночастиц оксида цинка (ZnO) для определения допамина – вещества, которое вырабатывается в организме и выполняет функцию нейротрансмиттера, помогает нейронам передавать сигналы. Наночастицы ZnO синтезировали из водного раствора 0.05M Zn(NO₃)2.6H₂O и 20 mL 1M NaOH. Затем диспергированные наночастицы ZnO наносили на электрод из стеклоуглерода (GCE) и высушивали при комнатной температуре. Модифицированный GCE электрод был использован для электрохимического анализа допамина и демонстрировал отличную селективность, диапазон линейного отклика, составлявший 0.1–16 мкM, предел обнаружения 0.04 мкM, а чувствительность для обнаружения дофамина 4.38 мкAm⁻¹ см⁻².

Массив наностержней оксида цинка (ZnO–NG) на проводящей ITO подложке, декорированный наночастицами золота (Au), использован как чувствительная платформа для гибридизации бактериальной ДНК в [77]. Наночастицы золота с размерами около 5 нм получены вакуумным термическим

испарением на ZnO–NG, что способствовало повышению в ~2 раза эффективной площади поверхности и коэффициента диффузии при измерении циклической вольтамперометрии (CV) по сравнению с ZnO–NG без наночастиц золота. Электрод продемонстрировал селективный захват молекулярных проб ДНК распространенного патогена кожи – стафилококка Staphylococcus epidermidis. Созданный ДНК–биосенсор продемонстрировал способность количественного анализа ДНК–мишени от 10 до 1 мкМ и высокий предел обнаружения в 0.506 пМ, что делает эту структуру потенциальной платформой для разработки датчиков ДНК на основе массива наностержней оксида цинка.

1.6 Прозрачные проводящие слои (ТСО)

Прозрачные и электропроводящие слои TCO на основе оксидов (Transparent Conductive Oxides) находят широкое применение в самых разнообразных приложениях. Фактическое и потенциальное приложение тонких плёнок TCO включающее в себя: прозрачные электроды для плоских панельных дисплеев, прозрачные электроды для фотогальванических элементов, окна с низкой излучательной способностью, оконные оттаиватели, прозрачные тонкоплёночные транзисторы, светоизлучающие диоды и полупроводниковые лазеры [78]. Потребительские характеристики тонких плёнок TCO зависят как от их оптических, так и от электрических свойств, а также от стабильности, стойкости к истиранию, работа с электроникой совместимость с подложками и другими компонентами электронных устройств, а также экологичность важны в зависимости от области применения.

Большинство оптически прозрачных и электропроводящих материалов является обычно бинарными тройными оксидами, или соединениями, содержащими один или два металлических элемента, с широкой оптической запрещенной зоной, которая может быть больше ЗэВ. Их удельное сопротивление может достигать величин 10⁻⁴ Ом см, а коэффициент экстинкции k в оптическом диапазоне (VIS) может быть ниже 0.0001. Такая комбинация видимом проводимости и прозрачности обычно невозможна в стехиометрических оксидах с собственной проводимостью, низкое сопротивление достигается путем TCO c получения нестехиометрическим составом или путем введения соответствующих легирующих примесей.

Типичные TCO изготавливаются на основе тонких пленок SnO₂, In₂O₃, ZnO и их сплавов. Легирование алюминием ZnO (AZO), легирование оловом In₂O₃ (ITO) и фторсодержащими SnO₂ (FTO) материалами, являются наиболее используемыми тонкими плёнками TCO в современной технологии.

В последнее время дефицит и высокая цена индия для ITO, самой популярной TCO, привела к необходимости исследований и разработок, направленных на поиск замены ITO. В настоящее время полупроводники AZO и ZnO:Ga (GZO), являются перспективными альтернативами ITO для применения в тонкоплёночных прозрачных электродах. Лучшими кандидатами являются AZO, которые могут иметь низкое удельное сопротивление, например, порядка 10⁻⁴ Ом см, а его исходные материалы являются недорогими и нетоксичными. Тем не менее, требуется разработка методов синтеза с высокой скоростью осаждения для получения подложек с большой площадью.

1.7Фотокатализ, очистка воды

В настоящее время серьёзной проблемой является дефицит питьевой воды и загрязнение воды органическими соединениями и красителями из различных источников (например, текстильная промышленность, бумажная и целлюлозная промышленность, промышленности по производству красителей, фармацевтическая промышленность, кожевенные и ремесленные отбеливающие отрасли и т.д.) Некоторые вещества очень токсичны и опасны для живых организмов и удаление этих органических загрязнителей для сохранения окружающей среды является весьма актуальным.

Использование метода деградации этих органических загрязнителей с помощью гетерогенного окислительного фотокатализа с использованием солнечного освещения и полупроводниковых наночастиц является одной из наиболее перспективных энергосберегающих технологий [79–81].

Хотя наиболее эффективным фотокатализатором пока является TiO₂ [82], в последние годы фотокатализатор на основе ZnO привлек большое внимание благодаря своим перспективным характеристикам [83–84].

Полупроводниковые фотокатализаторы из оксида титана (TiO₂) и оксида цинка (ZnO) с шириной запрещенной зоны около 3.2 эВ играют важную роль в последние годы. Фотокатализатор TiO₂ является наиболее эффективным фотокатализатором, тем не менее, у TiO₂ имеются недостатки: низкая активность в видимом свете, который составляет основную часть солнечного спектра; его плохая фотоэффективность из–за рассеяния света, и заметная токсичность. На сегодняшний момент ZnO является нетоксичным и экологически чистым очень перспективным и недорогим полупроводником. Кроме того, ZnO имеет высокую фотокаталитическую активность, сравнимую с TiO₂ [85].

Достижение высокой эффективности фотокатализатора ZnO в гетерогенной фотокатализа оптимальной реакции требует архитектуры наночастиц. Необходимо максимального добиться поглощения фотонов В широком спектральном диапазоне. Также надо минимизировать потери электронов, их рекомбинацию во время фотовозбуждения и после. Было отмечено, что свойства окислительной фотокаталитической системы, в том числе на основе ZnO, в первую очередь зависят от морфологии, то есть от условий синтеза наночастиц, от оптимального содержания легирующих примесей и вторых фаз, включенных в фотокатализатор ZnO. Обзоры последних достижений в области модификации фотокатализатора ZnO для деградации органических загрязнителей [86–89] демонстрируют высокий интерес к материалу и актуальность исследований. ZnO является фотокатализатором с высокой активностью, при этом легированный и наноструктурированный ZnO, имеет более высокую фотокаталитическую эффективность. Модификация ZnO катионными добавками в настоящее время рассматривается как перспективное направление.

ZnO обладает фотокаталитической эффективностью для деградации загрязнителей как в кислотной, так и в щелочной среде [90]. Для процесса фотокатализа первостепенными факторами являются удельная проводимость, а дефекты поверхности (особенно кислородные дефекты), также которые непосредственно фотокаталитическую влияют на активность оксидных полупроводников металлов. Массивы наностержней ZnO, полученных в условиях гидротермального синтеза, имеют высокое отношение поверхности к объему, и являются перспективными фотокатализаторами для очистки воды [91].

1.8Методы синтеза оксида цинка

Получение наноматериалов на основе ZnO и родственных материалов методом магнетронного распыления исследовано в ряде работ [92–95]. С распыления, использованием технологии магнетронного были получены пористые наноструктуры ZnO, различной различные тонкие пленки, С морфологией и структурой для применения в различных областях.

Элементный анализ напыленных наноструктур Zn/ZnO, изготовленных при постоянном общем давлении газа, а также заданном соотношении потоков газа, таких, как аргона, кислорода и изменение значений газового потока [96], показал, что с увеличением потока газа также увеличилось содержание кислорода внутри полученных пленок, вероятно, в результате поверхностного окисления зерен с малыми размерами и высокой удельной поверхностью.

Применение конкретных условий осаждения, например, с постоянным полным давлением газа и установленным отношением потока аргона к кислороду, при изменении потока газа Ar/O₂ и при аналогичных вариациях условий возможно достичь синтеза либо пленок, либо различных наноструктурных иерархических морфологий, изменяющихся по степени развития поверхности.

Обычно относительная концентрация O/Zn находится в диапазоне 0.42– 0.80, а это означает, что даже после окончания синтеза наноструктурированные пористые тонкие пленки ZnO достаточно далеки от стехиометрии и имеют избыток одного либо другого компонента.

Показано также [97], что при увеличении потоков газа во время осаждения, а также при увеличении парциального давления аргона в плазме размер зерен наноструктур ZnO уменьшался. Плотные нанопористые ZnO–пленки синтезируются при высоком отношении потока Ar/O₂ (30:3) из–за возрастающей
плотности кислорода и формирования центров зародышеобразования для образования новых зерен ZnO.

Механизм роста пленок и слоев ZnO при магнетронном распылении определяется концентрацией плазмы, кинетической энергии атомов, выбрасываемых с поверхности мишени, и температурой подложки. Подбором условий синтеза можно достичь низкой подвижности адатомов. При этом эффекты самозатенения позволяют получать нанопористые морфологии. При условиях, обеспечивающих высокую подвижность адатомов, можно получать высокосовершенные пленки.

Поэтому условия синтеза является определяющими для свойств получаемых методом магнетронного распыления пленок с точки зрения потенциальных применений пористых наноструктурированных тонких пленок ZnO. Поскольку, например, для применения в качестве материалов для детектирования газов эффект обнаружения газа обычно появляется только в приповерхностном чувствительном слое на глубине порядка дебаевской длины в несколько нм [98–99].

Механизм газового зондирования определяется также путем поверхностной хемосорбцией, то есть обмен зарядами между адсорбированными газообразными веществами и поверхностью пористых наноструктур ZnO, и метод магнетронного распыления дает хорошо воспроизводимые поверхности с определенным химическим составом (включая нежелательные загрязнения).

По сравнению с другими методами магнитное распыление даёт ряд преимуществ при изготовлении тонких плёнок, таких как безопасность, простоту, нетоксичные выбросы газов, низкую температуру синтеза, а также получение пленок больших площадей. Состав выращенных плёнок довольно близок к составу мишени, поверхность плёнок очень гладкая, а толщина плёнки легко регулируется путём регулирования времени осаждения. В качестве материала мишени при напылении во многих исследованиях использовали горячий прессованный или спеченный керамический ZnO, что может привести к трещине, поэтому необходим контроль мощности, что ограничивает скорость осаждения. Некоторые исследователи выращивали плёнки ZnO при низкой комнатной температуре с использованием порошковой мишени [100].

В работе [101] показано, что в пленках ZnO осажденных методом магнетронного распыления, ультрафиолетовое освещение влияет на (C_2H_5OH) . Пленка ZnO чувствительность пленки К этанолу под ультрафиолетовым освещением демонстрирует отличные характеристики с точки зрения высокой чувствительности, превосходной селективности, быстрого реагирования и восстановления, низкого предела обнаружения до 0.1 ppm. Превосходные чувствительные характеристики датчика с УФ-активацией могут быть связаны с фотокаталитическим окислением этанола на поверхности пленки ZnO, плоской структурой пленки с высокой эффективностью использования ультрафиолетового излучения, с высокой подвижностью электронов и хорошим отношением поверхности / объема по сравнению с пленками ZnO с относительно высокой шероховатой и пористой поверхностью.

Как известно, золь – непрерывная жидкая фаза с включением твердой, такой коллоидный раствор получается часто в результате реакций гидролиза и поликонденсации. При постепенном удалении растворителя, например, при обезвоживании происходит увеличении концентрации частиц, они начинают соприкасаться в растворе, образуя гибкую и устойчивую трехмерную сетку – гель, то есть непрерывную твердую фазу с включением жидкой. Золь–гель синтез широко применяется для получения тонких пленок и наноструктур на основе ZnO [102–106].

Поскольку при нанесении на горизонтальную подложку золь имеет вид тонкой однородной пленки, то аккуратный перевод золя в гель с последующим переходом геля в твердое состояние позволяет получать тонкие однородные пленки [107]. Для улучшения однородности подложку с золем подвергают центрифугированию, и на подложке остается только слой, удерживаемый силами поверхностного натяжения – так называемый метод spin–coating [108].

Другим популярным синтезом нанесения однородной пленки золя является вытягивание из раствора, когда вертикальную подложку постепенно вынимают из раствора [109]. Комбинация процессов стекания жидкости под действием силы тяжести и удерживание силами поверхностного натяжения, а также испарение растворителя позволяют при равномерном вытягивании получать однородные по толщине пленки в непрерывном процессе.

Для получения тонких пленок ZnO сначала необходимо создать прекурсоров. однородный прозрачный раствор Используют несколько прекурсоров цинка, включая нитрат, хлорид, перхлорат, ацетилацетонат и алкоксиды, такие как этоксид и пропоксид [110]. Несмотря на наличие преимуществ по химическим характеристикам, алкоксиды металлов не часто применяют, поскольку алкоксиды проявляют чувствительности к влаге, и имеют высокую реактивность.

Соли металлов применяют чаще благодаря их низкой стоимости и коммерческой доступности, и они более подходят для крупномасштабного применения. Нитраты, хлориды перхлораты и ацетаты использовались в качестве исходных материалов для золь–гель синтеза, обеспечивая тонкие пленки с различными морфологическими особенностями и кристаллизацией [111]. Пленки, полученные из нитрата цинка, показывают быструю и случайную кристаллизацию по сравнению с пленками ZnO, полученными из ацетата цинка, который также демонстрирует более гладкую поверхность. Использование перхлората цинка

приводило к коагуляции частиц и приводило к мутной суспензии. Сообщалось, что препарат из хлорида цинка или нитрата цинка в аналогичных условиях реакции первоначально формировал прозрачные коллоидные суспензии, которые, коагулировались быстрее, чем в случае перхлоратов цинка. Невоспроизводимые результаты были получены из золей, полученных с использованием нитрата цинка, тогда как золи, полученные из дигидрата ацетата цинка, приводили к воспроизводимой системе в различных экспериментальных условиях [112–113].

Термическая обработка тонких пленок ZnO может происходить на разных этапах процесса. Наблюдается изменение величины запрещенной зоны E_g при варьировании температуры обработки. При этом, изменение E_g может быть как в одну, так и в другую сторону. Понимание того, как применять термообработку важно для контроля свойств материала тонких плёнок ZnO для создания электронных устройств. Способ нанесения пленок путем золь–гель синтеза можно повторять многократно для достижения желаемой толщины пленки в определенных пределах.

Обычно после нанесения каждого слоя тонкая пленка ZnO подвергается сушке и/или отжигу. Сушка обычно происходит в печи диапазоне от комнатной температуры до 100–130°С, отжиг при 300–450°С. При сушке при температурах выше 100°С растворитель испаряется, и большой процент массы тонкой пленки теряется. Выбором концентрации раствора можно достичь желаемой толщины тонкой плёнки. Отжиг в печи формирует из гидроксидов цинка структуру ZnO и оказывает значительное влияние на морфологию и свойства тонких пленок ZnO.

Тонкие плёнки ZnO были отожжены в температурном диапазоне от 300 до 500°С, чтобы показать увеличение ориентации оси с (002) и размера зерна с увеличением температуры. Эти плёнки по–прежнему обладают высокой прозрачностью с перестраиваемыми свойствами для оптоэлектронного использования. Золь–гель синтез и термическая обработка тонких пленок ZnO

последовательно создают структурированные прозрачные тонкие пленки. Эти пленки также подвергаются разным атмосферным пост – синтезам, которые могут помочь в настройке электрических свойств. Водород в полупроводниках является электрически активным и действует исключительно как донор в оксиде цинка. Известно также, что водород имеет свойства пассивирующие дефекты в ZnO и на поверхности кварца. При термической обработке оксида цинка в атмосфере водорода сильно влияют на электрические свойства. Этот дополнительно дает добавление водорода, который создает вакансии донора и может пассировать вакансии цинка, что, как известно, увеличивает общую проводимость оксида цинка [112].

Исследования показали, что отжиг тонких пленок ZnO, легированных Al и Ga, на воздухе, а затем в H₂ будет давать высокопрозрачные тонкодисперсные пленки с низким сопротивлением. При тонкоплёночных покрытиях ZnO с 1%ным алюминиевым предшественником минимальное удельное сопротивление достигало 4.06×10^{-3} OM·CM концентрацией носителей до 5.52×10^{19} см⁻³ после пост–отжига на воздухе [113]. ZnO–тонкие плёнки, легированные 2% галлием, дают высокопрозрачные тонкие плёнки с удельным сопротивлением 3.3×10^{-3} OM·CM после пост–отжига в атмосфере H₂.

Гидротермальный синтез синтеза ZnO, является низкозатратным и достаточно простым в аппаратурном исполнении, поэтому получение с его помощью таких структур, как сенсорные элементы для газовых датчиков, TCO подложек, массивов наностержней и других приборных структур экономически эффективно, поэтому весьма актуально [114].

Гидротермальный синтез не требует использования органических растворителей или дополнительной обработки продукта (измельчения и прокаливания), что делает его простым и экологически безопасным методом. Синтез происходит в открытом сосуде либо в автоклаве с тефлоновым

покрытием, где смесь постепенно нагревается до температуры 100 – 300°С и оставляется на некоторое время. В процессе синтеза образуются кристаллические зародыши на подложке либо в объеме раствора, которые затем укрупняются. Этот способ имеет такие преимущества, как проведение синтеза при низких температурах, получение поликристаллических порошков различных формы и размеров либо массивов наностержней и пленок на подложках в зависимости от состава исходной смеси, температуры и давления процесса, с высокой степенью кристалличности и высокой чистоты [115–116].

Температура и время реакции оказывают значительное влияние на структуру и размер частиц ZnO полученных в условиях гидротермального синтеза. По мере увеличения pH раствора происходит увеличение кристалличности и размера частиц, что снижает эффективность процесса. С увеличением времени, температуры и концентрации поверхностно–активных веществ размер частиц также увеличивается.

Гидротермальный процесс с последующей сушкой производил сферические нанокристаллические частицы ZnO с размерами в диапазоне 50–100 нм в зависимости от условий синтеза. [117]. Обезвоживание прекурсора с последующей перекристаллизацией позволили получать кристаллиты ZnO с гексагональной структурой и размером 100 нм–20 мкм. Увеличение времени гидротермического процесса привело к увеличению диаметра частиц ZnO. Было замечено, что повышение температуры на 50 – 70^оС позволило в четыре раза сократить время эксперимента.

В работе [118] описано получение гидротермальным синтезом наноструктурированных газовых сенсоров из ZnO, состоящих из смеси наночастиц и нанопроволок. Сенсор при температурах от комнатной до 200°С показал чувствительность к восстановительным газам (H₂, NH₃), к парам воды, особенно сильным был отклик на окислительный газ (NO₂). Кроме того,

селективность по NO₂ при комнатной температуре с УФ–возбуждением увеличивается по сравнению с селективностью при повышенной температуре.

Значительное улучшение свойств пленок ZnO, можно достичь при синтезе с применением ультрафиолетового облучения и отжига в атмосфере водорода. При синтезе методом химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений (MOCVD) удельное сопротивление падало с ~8 Ом см до 1.2×10^{-2} Ом см с применением отжига сразу после синтеза в атмосфере водорода при 140° C/20 мин [119]. Применение ультрафиолетовой засветки от ртутной лампы низкого давления (линии 184.9 и 253.7 нм) во время MOCVD синтеза позволило получить удельное сопротивление пленок ZnO ~7.9 $\times 10^{-2}$ Ом см, а комбинация ультрафиолетовой засветки и водородного отжига привело к удельное сопротивлению ~7.3×10⁻² Ом см. Достигнутый эффект был нестабилен, удельное сопротивление пленок вырастало при хранении в нормальных условиях более чем на порядок уже через 2–3 недели.

B работе [120] показано, что методом низкотемпературного гидротермального синтеза могут быть получены ZnO наноструктуры с различными морфологиями, хорошими структурными и оптическими свойствами путем корректировки исходных и конечных значений рН реакционной смеси. Изменяя значения рН реакционной смеси, можно контролировать скорость зарождения и рост наноструктур. В целом наиболее дисперсные порошки ZnO были получены при низких (8.6-11) значениях рН. При увеличении рН до 10-12 росли размеры микрокристаллов ZnO. Образцы, полученные с наименьшей разницей между начальным и конечным значениями рН, обладали наилучшими структурными и оптическими свойствами. Отжиг образцов ZnO на воздухе, помимо снижения, индуцированного роста напряжений, уменьшает электронные дефекты, ответственные за люминесценцию в видимом диапазоне.

В работе [121] показано, что методом магнетронного напыления можно получить качественные слои ZnO при нагреве подложки во время синтеза, высокую проводимость и высокую прозрачность можно достичь и без применения нагрева подложки.

Таким образом, анализ литературы показывает, что оксид цинка рассматривается в настоящее время как перспективный материал для широкого круга практических приложений, поэтому разработка методов его синтеза и получения структур на основе оксида цинка является весьма актуальной задачей. Оксид цинка для практического применения должен отвечать специфическим требованиям в зависимости от области применения, иметь комплекс необходимых характеристик, например, быть в виде тонких пленок либо в виде массивов наностержней на определенных видах подложках, либо в виде порошка с определенной морфологией, также иметь определенные электрические И оптические свойства. Все это достигается путем изменения условий синтеза. Важными вопросами являются разработка специальных подходов в рамках известных методов синтеза, таких, как зол-гель синтез, гидротермальный синтез, магнетронное распыление и др. для контролируемого получения материала с необходимыми специальными свойствами. Поэтому в данной работе поставлена задачи тонкие проводящие и прозрачные плёнки оксида цинка с помощью зольгель, гидротермальных синтезов, а также методом магнетронного распыления для получения образцов с необходимыми свойствами (морфология, электрические, оптические, люминесцентные свойства) для создания датчиков, ТСО и приборных структур.

1.9 Обоснование цели и задач

Исходя из актуальности применения ZnO в качестве различных датчиков, как на производстве, так и в быту, учеными до сих пор ведутся исследования в области получения лучших и устойчивых физико-химических характеристик. Для этого необходимо постоянно проводить изучение и исследования наноструктурированных стержней и пленок на основе оксида цинка. Также для исследования немаловажную роль играет воспроизводимость результата для того, чтобы получать устройства на основе ZnO больших количествах и устойчивых к длительной эксплуатации.

ZnO является относительно не дорогим в сравнении с остальными веществами, поэтому он был выбран в качестве объекта исследования и отработки режимов синтеза для получения тонких пленок p-n-переходов. Таким образом, целью диссертационной работы была отработка технологических режимов синтеза тонких пленок ZnO, наностержней и p-n-переходов на основе оксида цинка и оксидов меди, изучение их структурных, электрофизических и оптических свойств.

Для того, чтобы выполнить данную цель необходимо было в первую очередь научится получать проводящие и прозрачные плёнки оксида цинка, отработать условия золь–гель синтеза, контролировать процесс осаждения пленок с заданными параметрами: с определенной толщиной и требуемыми структурой и электрофизическими параметрами.

Необходимо также синтезировать наноструктурированные стержни на основе заранее синтезированных пленок ZnO в условиях гидротермального синтеза с контролированием процесса роста.

В данной диссертационной работе за основу в качестве базовой была взята еще одна методика получения пленок на основе ZnO – это напыление на

подложки при магнетронном распылении мишени на основе ZnO. В ходе отработки методик получения пленок будут исследованы: структура, состав, электро-физические свойства синтезированных образцов в зависимости от режимов синтеза. Будут определены оптимальные параметры процессов (состав исходных растворов, температура и время синтеза). Значительную роль при получении пленок, как известно [6], дополнительная обработка: термический отжиг, обработка В плазме, улучшают оптические, электрические И люминесцентные свойства синтезированных пленок необходимые для создании гетероструктур на основе ZnO.

ГЛАВА 2. ПРИБОРЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Фотолюминесцентная спектроскопия

Фотолюминесцентная спектроскопия – это вид оптической спектроскопии, основанный на измерении спектра электромагнитного излучения, испущенного в результате явления фотолюминесценции, вызванного в изучаемом образце, посредством возбуждения его светом. Один из основных экспериментальных методов изучения оптических свойств материалов, и в особенности полупроводниковых микро– и наноструктур.

Суть метода заключается в том, что изучаемый образец облучается светом в инфракрасном или ультрафиолетовом Поглошённые ВИЛИМОМ. диапазоне. образцом кванты света, фотоны возбуждают электроны находящиеся в валентной зоне, что приводит к их переходу в зону проводимости. Далее электроны испытывают процессы релаксации и, постепенно теряя свою энергию, в конечном итоге, достигают нижней границы зоны проводимости или других незаполненных уровней энергии, где и рекомбинируют с дырками, испуская при этом фотоны с энергией, меньшей или равной энергии поглощенных фотонов. Длины волн испущенных фотонов анализируется с помощью системы, состоящей из монохроматора и фотодетектора, охлаждаемого жидким азотом. Таким образом, полученные спектры позволяют изучать структуру энергетических уровней вещества и многие другие аспекты физики полупроводников и других материалов.

Существует несколько основных видов фотолюминесцентной спектроскопии и множество модификаций. Каждая методика позволяет изучать

различные свойства образца, поэтому, для полного изучения одного образца нередко пользуются несколькими разными методиками. В настоящей работе для исследования спектров фотолюминесценции использован прибор Cary Eclipse (Agilent).

2.2 Оптическая спектроскопия

В анализе и исследовании образцов на оптическое поглощение и пропускание использовался спектрофотометр Lambda 35 фирмы Perkin–Elmer, (США), который изображен на рисунке 2.1. Данный прибор находился на базе Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа (г. Алматы) и представлял с собой современный двухлучевой сканирующий оптический спектрофотометр для УФ–видимой–ближней ИК области спектра (190–1100 нм), позволяющий проводить точные измерения спектров поглощения и пропускания, для применения в оптических исследованиях, измерения параметров оптических материалов, отражающих и просветляющих покрытий, полосовых фильтров в УФ, видимой и ближней ИК области спектра.



Рисунок 2.1 – Фотография общего вида спектрофотометра Lambda 35

Спектральная ширина щели для данного прибора переменная, и составляет порядка 0.5–2.4 нм. Оптическая схема спектрофотометра базируется на монохроматоре с вогнутой голографической дифракционной решеткой, имеющей 1023 штр/мм. В качестве источника излучения используются вольфрамо–галогенная лампа для измерений в видимой области спектра и дейтериевая лампа для УФ измерений.

2.3 Электронный сканирующий микроскоп

При исследовании и анализе образцов в работе был использован растровый электронный микроскоп Quanta 200i 3D компании FEI Company, США который находился также в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа при КазНУ им. аль–Фараби, (г. Алматы) рисунок 2.2.



Рисунок 2.2. – Фотография общего вида растрового электронного микроскопа

Данный микроскоп имеет термоэмиссионную пушку и станцию со сфокусированным ионным пучком со встроенной системой энергодисперсионного микроанализа. Растровый электронный микроскоп (РЭМ), является современным прибором с повышенным уровнем автоматизации процессов проведения исследований в области нанотехнологий. Необходим для получения снимков с разрешением менее 2.5 нм, и проведения качественного и количественного анализа наноразмерных объектов.

На РЭМ могут исследоваться как шлифы, так и поверхности объектов без предварительной подготовки. Размеры образцов для РЭМ определяются габаритами камеры микроскопа. Для того чтобы анализировать образцы, образцы быть Для обеспечения должны электропроводящими. ИХ хорошего электрического контакта с предметным столиком и для фиксации образцов при наклоне стола используют специальные токопроводящие клеи или **ДВУХ** сторонний скотч. При исследовании непроводящих ток материалов-диэлектриков на их поверхность наносится напылением тонкая пленка электропроводников алюминий, медь и т.д. как нашем случае при получении полупрозрачных пленок оксида цинка. При работе с органическими материалами нужно учитывать, что при длительном контакте зонда с образцом, возможно, его термическое разрушение.

Необходимо перед испытанием образцы должны быть тщательно очищены, чтобы не образовывались газообразные продукты, затрудняющие получение требуемого вакуума при откачке микроскопа и загрязняющие его колонну. Рекомендуется проводить очистку образцов в различных растворителях с использованием ультразвука. При проведении топографических исследований нельзя допускать окисления поверхностей излома.

В приборе Quanta 200i 3D существует приставка EDAX, которая позволяет решать примерно 90% всех задач микроанализа. Принцип работы ЭДС

заключается в следующем: пучок электронов падает на поверхность образца и взаимодействует с материалом, в результате чего возникает, в том числе, характеристическое рентгеновское излучение, которое регистрируется полупроводниковым детектором ЭДС. Система обработки сигнала затем разделяет рентгеновские фотоны по энергиям и, таким образом мы получаем полный спектр, по которому судим об элементном составе образца–мишени.

2.4 Атомная силовая микроскопия

Помимо использования СЭМ существует еще ряд аналитических приборов, путем которых можно провести анализ поверхности и размеров пленок оксида цинка, а это именно атомно силовой микроскоп или как еще называют его сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения, который находился в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа (г. Алматы) рисунок 2.3. Используется для определения рельефа поверхности с разрешением от десятков ангстрем вплоть до атомарного (и даже субатомарного) состояния.



Рисунок 2.3. – Фотография общего вида атомно–силового микроскопа фирмы Integra Terma

В основе работы атомно-силовой микроскопии (ACM) лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.

Между зондом и образцом, образуются короткодействующие силы Вандер-Ваальские силы. Эти силы включают составляющие разного знака и на больших расстояниях обеспечивают притяжение, а на малых – отталкивание. Изгиб детектируется с помощью лазерного луча, который отражается от задней стороны кантилевера. На рисунке 2.3 показано Взаимодействие кантилевера с образцом ACM.

2.5 Комбинационное рассеяние

На рисунке 2.4 показана фотография установки, которая находится базе Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа (г. Алматы) установлен современный полностью автоматизированный комплекс, объединяющий зондовую и оптическую микроскопию и спектроскопию. Данный прибор обладает одновременной АСМ и конфокальной микроскопической (Раман, флуоресценцией) визуализацией с использованием различных объективов (вплоть до 100х).



Рисунок 2.4 – Фотография общего вида интегрированного комплекса зондовой и оптической микроскопии и спектроскопии

Комбинационное рассеяние не только на колебательных модах, но и электронной системы. Явление комбинационного рассеяния представляет собой пример процесса с участием фононов, при котором сохраняются энергия и импульс. Комбинационное рассеяние подобно бриллюэновскому рассеянию и отличается главным образом тем, что представляет собой рассеяние света на оптических, а не на акустических колебательных модах. Рассеяние видимого света на оптических модах приводит к смещениям частоты, типичное значение которых имеет порядок нескольких сотен ангстрем.

2.6 Эффект Холла и удельное сопротивление

Установка для измерения сопротивления, подвижности и концентрации носителей полупроводниковых материалов состоит из измерительного блока, блока питания и электромагнита, что представлено на рисунке 2.5, который также находился в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа (г. Алматы).





б

Рисунок 2.5. – Фотография общего вида установки для измерения сопротивления, подвижности и концентрации носителей полупроводниковых материалов фирмы ECOPIA HMS–3000, а) измерительный блок – блока питания, б) электромагнит

Для контроля тока текущего через образец предусмотрено эталонное сопротивление, включенное последовательно в цепь. Благодаря понижающему трансформатору и диодному мосту плотность магнитного поля составляет 0.56 Тл. Минимизация допустимой ошибки благодаря введению шестистадийной регулировки текущих диапазонов к входному току (1nA ~ 20mA) и уменьшение электрических помех при использовании метода Ван дер Пау. В установке есть возможность изменять полярность магнитного поля, что значительно упрощает работу с ней. Данная установка позволяет измерять удельное сопротивление от 10^{-4} ~ 10^7 Ом*см, а также обладает концентрацией от 10^7 ~ 10^{21} 1/см³, подвижностью 1~107 см³/В*с. Небольшой и простой в использовании магнитный модуль с постоянными магнитами и измерительная ячейка, позволяющая проводить измерения при низкой температуре (77К) и обрабатывать образцы размерами от 5х5 мм до 30х30 мм и толщиной до 5.5 мм.

2.7 Измерение вольт–амперных характеристик структур

Измерения характеристик приборных вольт-амперных структур проводилось на стационарном потенциостате изображенного на рисунке 2.6. Данный прибор находиться на базе Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа (г. Алматы). Данный прибор является высокоточным универсальным и гибким инструментом, предназначенным для решения самых Он разных электрохимических задач. поддерживает большинство электрохимических экспериментальных методов, В том числе И вольтамперометрия. Потенциостат Р-40Х имеет возможность установки модуля частотного анализатора для измерения электрохимического импеданса.



Рисунок 2.6 – Фотография общего вида потенциостата Elins P-40X

Прибор позволяет работать по двух, трех или четырехэлектродной схемам подключения к электрохимической ячейке, как в потенциостатическом, так и в гальваностатическом режимах при токах от 3 А до 1 нА. Особенности данного прибора разрешение по току 10 пА, разрешение по потенциалу до 80 мкВ, подключение по 2, 3, 4 электродным схемам.

2.8 Структурно-методологическая схема исследований

На рисунке 2.7 представлена структурно-методологическая схема, отражающая с какими материалами и смесями, а также какие аналитические приборы задействованы при исследовании наноструктурированных слоев и тонких пленок на основе оксида меди.



Рисунок 2.7. - Структурно-методологическая схема

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПРОВОДЯЩИХ ПРОЗРАЧНЫХ ПЛЕНОК И МАССИВОВ НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO В УСЛОВИЯХ ЗОЛЬ– ГЕЛЬ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗОВ

3.1. Получение тонких проводящих прозрачных пленок ZnO в условиях золь-гель синтеза

Золь-гель синтез является подходящим способом для получения тонких пленок ZnO на подложках, в том числе для создания затравочных слоев для последующего выращивания тонких пленок и массивов наностержней ZnO гидротермальным синтезом [48, 102]. Золь-гель синтез является низкозатратным методом, не требует сложного оборудования, больших времен синтеза, может применяться для синтеза пленок на подложках большой площади с получением однородных и прозрачных слоев ZnO.

В настоящей работе плёнки оксида цинка осаждались в условиях золь-гель синтеза на подложки, в качестве которых были использованы предметные стекла и полированные пластины кремния полупроводникового качества. Перед проведением синтеза подложки тщательно очищались и обезжиривались кипячением в органических растворителях, таких, как этанол, ацетон. Затем проводилось кипячение в растворе, содержащем дистиллированную воду, пероксид водорода (H₂O₂, 35%) и гидроксид аммония NH₄OH (25%) в соотношении 4:1:1 в течение 10–20 минут для удаления металлических загрязнений. Эта обработка также весьма важна для создания гидрофильной поверхности. В противном случае гель на водно-спиртовой основе из-за плохой

смачиваемости поверхности может не покрывать однородно всю поверхность подложки, и качество слоя ZnO будет низким.

Золь для создания плёнки ZnO получали путём приготовления раствора определенного количества ацетата цинка Zn(CH₃COO)₂ в 10 мл этанола (1 г на 10 мл раствора соответствовало концентрации 0.55 М ацетата цинка). Гель готовился при комнатной температуре при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 1–2 часов.

При попытке увеличить толщину слоя ZnO, получаемого золь–гель синтезом, путем увеличения концентрации раствора по цинку выше 0.2 М. В ходе синтеза было обнаружено помутнение раствора, что свидетельствовало о распаде коллоидного раствора ацетата цинка и появлении микроскопических преципитатов, об образовании крупных частиц в геле. Появления преципитата не удавалось избежать даже путем повышения температуры раствора. Затравочные слои, полученные из таких мутных растворов, не отличались высоким качеством: они отслаивались либо содержали микрочастицы ZnO.

Поэтому при высокой концентрации ацетата цинка (более 0.2-1 г на 10 мл этанола) для получения прозрачного раствора в него добавлялось небольшое количество (две–три капли) молочной кислоты $C_3H_6O_3$, препятствующей процессу агрегации в растворе. Температура раствора в процессе повышалась, но при этом получался раствор, который после охлаждения до комнатной температуры оставался прозрачным в течение нескольких суток.

Затем раствор золя наносился на поверхность подложек. Равномерное распределение золя по подложке легко достигалось, если поверхность подложки была гидрофильной и хорошо смачивалась раствором золя. Равномерный слой золя получался путём нанесения нескольких капель раствора на подложку, закреплённую 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 помещались в сушильный шкаф и выдерживались при температуре 130°C в течение 20 минут. Последующий отжиг при температуре 450°C в течение 30 минут в муфельной печи приводил к формированию равномерных плёнок ZnO на поверхностях подложек.

В результате проведения золь–гель синтеза получены прозрачные слои ZnO. Типичные спектры поглощения и пропускания, измеренные на спектрометре Lambda–35, приведены на рисунке 3.1. Как видно из рисунка, и спектр оптического поглощения имеет вид ступеньки, начинающейся примерно при 380– 390 нм, а оканчивающейся при 360–370 нм, то есть в собственной области ZnO. Ширина запрещенной зоны ZnO составляет 3.37 эВ, чему соответствует длина волна 368 нм.

Как видно из вставки на рис. 3.1 (слева), поглощение, а соответственно, и толщина пленки, прямо пропорционально концентрации цинка в растворе золя. Таким образом, если измерить подходящим методом, например, методом SEM (сканирующей электронной микроскопии), толщину пленки, то можно определить коэффициент пропорциональности между толщиной пленки и концентрацией раствора золя. Поэтому, подбирая концентрацию раствора, можно получать пленки заранее заданной толщины.



Рисунок 3.1 – Спектры поглощения и пропускания затравочных слоев ZnO

Из рисунка 3.1 (справа) видно в длинноволновой области наблюдается высокая (около 100%) прозрачность пленок ZnO. Спектры пленок ZnO на стеклянных подложках измерялись относительно пустых стеклянных подложек. Небольшой эффект просветления, когда наблюдалось пропускание больше 100% относительно пустой стеклянной подложки, можно видеть на кривой 4 спектра пропускания, рис. 3.1 (справа).

Электронно-микроскопические исследования SEM морфологии одного затравочного слоя ZnO, полученного в условиях золь-гель синтеза на кремниевой подложке, не выявляют особенностей: пленки гладкие, бесструктурные и фактически повторяют морфологию подложек. При нанесении 16 слоев появляются небольшие неоднородности, как видно из рис. 3.2.



Рисунок 3.2 – Микрофотография поверхности пленки ZnO, после нанесения 16 слоев в условиях золь–гель синтеза, полученной с помощью растровой электронной микроскопии

Обнаружено, что по спектрам поглощения и пропускания легко определить качество затравочного слоя, не прибегая к электронно-микроскопическим исследованиям. Если выращена сплошная пленка ZnO даже не очень высокого качества, структура которой показана на рис. 3.3 а, то спектры оптической плотности такой пленки (рис. 3.3 с, кривая 1) подобны спектрам, приведенным на рис. 3.1. В случае не сплошного слоя (рис. 3.3 b) соответствующий спектр поглощения имеет вид кривой с максимумом (рис. 3.3с, кривая 2). Такие спектры поглощения характерны для систем из микро – и наночастиц.



Рисунок 3.3 – Микрофотографии поверхности пленок ZnO, и им соответствующие спектры поглощения затравочного слоя (с), 1 микрофотография (а) соответствует спектру 1 (с), микрофотография (b) соответствует спектру 2

На рисунке 3.4 показан спектр отражения стеклянной подложки с нанесенным затравочным слоем ZnO. Как видно из рисунка, ступеньке поглощения соответствует локальный максимум в спектре отражения. Положение максимума при 370 нм почти совпадает с шириной запрещенной зоны ZnO.



Рисунок 3.4 – Спектры отражения и поглощения стеклянной подложки с нанесенным затравочным слоем ZnO

Для определения толщины слоя в зависимости от концентрации раствора были проведены эксперименты по многократному нанесению слоя ZnO в условиях золь-гель синтеза на подложки из стекла и кремния. На рисунке 3.5 показано изменение спектров поглощения в зависимости от количества слоев ZnO, полученных путем повторения операций: нанесения раствора ацетата цинка 0.23M в этаноле на поверхность подложки, центрифугирование в течение 1–2 минуты и отжиг при 350°C 20 минут. После каждого цикла нанесения слоя ZnO проводилось измерение спектров поглощения и пропускания. После 16 циклов были сняты снимки с помощью SEM скола кремниевого образца с нанесенными 16 слоями и определена толщина пленки, которая оказалась равной 480 нм. Как видно из рисунка 3.5, зависимость роста поглощения от числа слоев близкая к линейной. Поэтому можно считать, что каждый цикл золь-гель синтез хорошо воспроизводится, и приводит к росту толщины на одинаковую величину ~30 нм.



Рисунок 3.5 – Спектры поглощения при последовательном осаждении 16 слоев ZnO (а) и зависимость поглощения на длине волны 340 нм от числа слоев

Для образцов ZnO, синтезированных в условиях золь-гель синтеза, как нелегированных, так и легированных бором и алюминием, были измерены (ФЛ) спектры фотолюминесценции при комнатной температуре на спектрофотометре Cary–Eclipse (Agilent). Оптическое возбуждение осуществлялось импульсной ксеноновой лампой с частотой 80 Гц. Выбрана длина волны возбуждения 300 нм. Спектры ФЛ всех образцов, синтезированных зольгель методом, были приблизительно одинаковы. Поэтому для примера на рис. 3.6 приведен спектр ФЛ для образцов ZnO, легированных бором с концентрацией примеси в растворе 0.5 и 1 ат. %.

На спектрах ФЛ образцов наблюдается две полосы излучения, первый узкий пик с максимумом на 380 нм (рисунок 3.6) соответствует излучательной рекомбинации экситонов, состояние которых находится вблизи зоны проводимости. Поэтому положение этого пика близко к энергии ширины запрещенной зоны ZnO. Второй пик на длине волны ~580 нм является следствием излучательной рекомбинации через глубокий электронный уровень дефектов.



Рисунок 3.6 – Спектры фотолюминесценции плёнок ZnO с долей примеси бора 0.5 и 1 ат. %, полученных в условиях золь-гель синтеза

Методом эффекта Холла и электросопротивления исследованы электрические свойства пленок ZnO, полученных в условиях золь–гель синтеза на стеклянных подложках, как нелегированных, так и легированных примесями бора и алюминия, которые являются мелкими донорами в ZnO. Для легирования пленок в ростовый раствор ацетата цинка добавлялись либо борная кислота, либо хлорид алюминия в количестве 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°С, максимальные значения концентрации и подвижности достигались после отжига при 500–550°С, при более высоких температурах отжига наблюдалась деградация электрических свойств, что может быть связано с плавление 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 3.1 представлены типичные электрические параметры образцов ZnO, полученных в условиях золь–гель синтеза и легированных в процессе синтеза.

Таблица 3.1. Электрические параметры образцов ZnO, полученных в условиях золь–гель синтеза, после отжига в вакууме

	Температура	Концентрация	Подвижность	Удельное
Образец	отжига Т, ⁰ С	n, cm^{-3}	μ , см ² /В·с	сопротивление
				ρ, Ом∙см
ZnO,	350	3.20E+19	6.50	0.0300
легированный	450	8.70E+19	11.55	0.0062
бором 1 ат. %	550	9.80E+19	9.85	0.0065
ZnO,	350	1.45E+19	5.95	0.0723
легированный	450	2.60E+19	13.65	0.0176
алюминием 1	550	3.90E+19	15.35	0.0104
ат. %				

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 практически совпадает с легированными образцами. При хранении образцов в нормальных условиях (при комнатной температуре на воздухе) концентрация и подвижности носителей в образцах значительно уменьшались, и удельное сопротивление росло, так что через ~1 месяц образцы приходили в исходное состояние с высоким электрическим сопротивлением. Образцы ZnO, легированные в процессе золь–

гель синтеза, имели стабильные электрические параметры, по крайне мере, в течение 1 года после термического отжига.

Таким образом, образцы ZnO полученные в условиях золь–гель синтеза, как нелегированные, так и легированные примесями бора и алюминия. Образцы обладают высокой прозрачностью в видимой области, демонстрируют спектры Φ Л, типичные для поликристаллического ZnO. Электропроводность исходных образцов ZnO низкая, при отжиге образцов в вакууме электропроводность значительно увеличивается, достигнуты наилучшие значения концентрации n, подвижности μ и удельного сопротивления ρ после отжига 450–550°C соответственно, 9.8×10^{19} см⁻³, ~10 см²/В·с, ~0.006 Ом·см. Установлено, что в нелегированных образцах при хранении на воздухе происходит значительный спад электропроводности, а в легированных образцах высокое значение электропроводности остается стабильным.

3.2. Получение тонких пленок и массивов наностержней ZnO в условиях гидротермального синтеза

Гидротермальный, также как и золь-гель синтез, является низкозатратным методом получения тонких пленок и массивов наностержней ZnO, не требует сложного оборудования и длительных времен синтеза. Преимуществом гидротермального синтеза перед золь-гель синтезом - это более высокая скорость синтеза и возможность контроля над структурой получаемых образцов. Типичная скорость синтеза – это получение за 1 час структур толщиной до 1–2 мкм и более. Выбором режимов синтеза можно получать, с одной стороны, сплошные высокопрозрачные проводящие поликристаллические пленки. Также можно

синтезировать массивы монокристаллические наностержни, обладающие высокой удельной площадью, прозрачные в видимом диапазоне света. Поскольку такие структуры имеют высокий потенциал практического применения в различных областях, таких, как солнечные элементы, сенсоры, датчики и пр. Важной задачей разработки является управление синтезом, определения оптимальных параметров роста для получения структур с необходимыми свойствами.

Гидротермальный синтез структур из оксида цинка осуществляли на кремниевых или стеклянных подложках, на которых согласно описанной выше технике золь–гель синтезом предварительно был нанесен тонкий затравочный слой ZnO. Затравочный слой ZnO обеспечивал однородный рост в гидротермальном синтезе на всей поверхности подложки.

Рабочий раствор для гидротермального синтеза приготавливали растворением равных молярных количеств нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и уротропина $C_6H_{12}N_4$ (или гексаметилентетрамин НМТА) в деионизованной (18.2 МОм) воде. Легирование осуществлялось путём добавления в рабочий раствор определенных количеств (не более 2 ат. %) борной кислоты H_3BO_3 или хлорида алюминия AlCl₃·6H₂O. Значение pH раствора было равно 6.

Гидротермальный синтез проводили в стеклянном стакане на водяной бане при температуре не выше 95°С с использованием магнитной мешалки с подогревом. Уровень рабочего раствора в стакане синтеза был ниже, чем уровень воды в водяной бане, для этого стакан закреплялся термостабильным скотчем. Подготовленные подложки с затравочным слоем крепились термоскотчем за тыльную сторону, располагались вертикально вдоль стенки стакана, обращённые лицевой стороной к стенкам стакана, это уменьшало количество постороннего вещества, образовавшегося во время синтеза в объеме и налипающего на растущий слой. Для получения воспроизводимых результатов оказалось весьма важен температурный профиль в ростовом стакане, отсюда необходимость водяной бани и полного погружения ростового стакана в баню для наибольшей однородности температуры в зоне синтеза. Также повышение воспроизводимости способствовало использование стакана с одинаковой емкостью 250 мл, использование одинакового объема ростового раствора 100 мл, одинакового режима нагрева.

Продолжительность синтеза варьировали до 2 часов, но в основном продолжительность 1 час. По окончанию синтеза образцы вынимались, промывались дистиллированной водой в ультразвуковой ванне в течение 10 минут для очистки поверхности от абсорбированных примесей, и затем высушивались в сушильном шкафу при 115 °C.

Поскольку стояли такие задачи, как получение пленок и массивов наностержней с необходимой структурой, проведены работы по определению зависимостей свойств образцов от параметров синтеза. Ниже приводятся некоторые из полученных результатов и зависимостей.

3.3. Зависимость морфологии массивов наностержней от концентрации компонентов раствора осаждения

При фиксированных параметрах гидротермального синтеза концентрацию ростового раствора меняли от 10 до 300 мМоль/л. На рис. 3.7 и 3.8 представлена микрофотография массива наностержней ZnO, выращенных в растворе 10 мМоль/л и в течение 1 часа при температуре 95°C.

Из рис. 4 дифрактограммы образца массива наностержней ZnO выращенных в условиях гидротермального синтеза, видно, что преобладает рефлекс (002) и отражает вытянутую структуру наностержней.

Из рис. 3.9 дифрактограммы образца массива наностержней ZnO выращенных в условиях гидротермального синтеза, видно, что преобладает рефлекс (002) и отражает вытянутую структуру наностержней. Совместное рассмотрение SEM и XRD результатов свидетельствует о том, что образцы состоят из монокристаллических стержней ZnO, и ось стержней совпадает с кристаллографическим направлением (002), которое является направлением преимущественного роста. Стержни ориентированы преимущественно перпендикулярно подложке.



Рисунок 3.7 – Микрофотографии поверхности и поперечного скола образца массива наностержней ZnO, выращенных в растворе 10 мМоль/л в течение 1 часа при температуре 95°C, полученных с помощью растровой электронной

микроскопии



Рисунок 3.8 – Микрофотографии поверхности и поперечного скола образца из массива наностержней ZnO, выращенных в растворе 200 мМоль/л в течение 1 часа при температуре 95°C, полученных с помощью растровой электронной

микроскопии



Рисунок 3.9 – Дифрактограмма наностержней ZnO, выращенных в растворе 10 мМоль/л в течение 1 часа при температуре 95°С на стеклянной подложке, (для сравнения приведена дифрактограмма образца поликристаллического порошкового ZnO)



Рисунок 3.10 – Зависимости среднего диаметра наностержней и их длины от концентрации ростового раствора при времени синтеза 1 час и температуре 95°С

На рисунке 3.10 приведены зависимости среднего диаметра наностержней и их длины от концентрации ростового раствора при оптимальном проведении синтеза. Видно, что зависимость близка к линейной. Минимальный диаметр наностержней лежит в области 40 нм, аспектное отношение (отношение длины к диаметру) для массивов наностержней составляет 10–15 при малых концентрациях и падает до 7–10 при больших.

3.4. Зависимость морфологии массивов наностержней от времени синтеза

Исследована зависимость параметров массивов наностержней от времени синтеза при фиксированных концентрациях ростового раствора 50 мМоль/л (по нитрату цинка и уротропину) и температуре синтеза 95°С. На рисунках 3.11 и 3.2 показана структура слоев наностержней при продолжительности синтеза 30 мин и
1 час. Длина стержней 630 нм и 1000 нм, диаметр около 35 нм и 60 нм соответственно.



Рисунок 3.11 – Микрофотографии поверхности слоя и поперечного скола наностержней ZnO, после синтеза в течение 30 мин в растворе (по нитрату цинка и уротропину) 50 мМоль/л при 95°С, полученных с помощью растровой электронной микроскопии



Рисунок 3.12 – Микрофотографии поверхности слоя и поперечного скола наностержней ZnO, полученные при продолжительности синтеза 60 мин, концентрация раствора 50 мМоль/л при 95°C, полученных с помощью растровой электронной микроскопии

На рисунке 3.13 показаны зависимости среднего диаметра наностержней и их длины от времени синтеза при концентрации ростового раствора 50 мМоль/л и температуре синтеза 95[°]C.



Рисунок 3.13 – Зависимости толщины и длины наностержней в ростового растворе 50 мМоль/л и температуре 95°С от времени синтеза

Видно, что рост диаметра и длины наностержней быстро насыщается уже при времени синтеза 1 час, дальнейшее увеличение времени не приводит к значительному росту длины стержней, наоборот, их длина может быть меньше, чем при более коротком синтезе.

3.5. Подбор параметров синтеза тонких ZnO полученных в условиях гидротермального синтеза

Задачей исследования в диссертационной работе также являлось разработка режимов синтеза для получения пленок ZnO. Такие пленки могут быть

использованы в качестве проводящих и прозрачных слоев, как чувствительный слой детекторов. Как видно из рисунка 3.8, увеличение концентрации ростового раствора приводит к получению толстых пленок (2,2 мкм). При концентрации 200 мМоль/л и выше за время синтеза 1 час образуются сплошные пленки. Например, при концентрации ростового раствора 300 мМоль/л за 1 час были получены пленки толщиной 1.87 мкм (рис. 3.14), а за 2 часа синтеза – пленки толщиной 2.5 мкм (рис. 3.15).



Рисунок 3.14 – Микрофотографии поверхности и поперечного скола образца ZnO, выращенного в растворе 300 мМоль/л в течение 2 часов при 95°C, полученных с помощью растровой электронной микроскопии

Внесение в раствор дополнительных к нитрату цинка солей (легирование во время гидротермального синтеза) приводит к существенному изменению морфологии растущих структур оксида цинка. Например, введение в раствор 0.3 М хлорида алюминия AlCl₃ в количестве 2 ат.% приводит к формированию более плотных пленок. Их толщина несколько меньше, чем при росте из нелегированного раствора, по–видимому, из–за того, что введенные в раствор примеси замедляют рост, но одновременно этот же эффект приводит к формированию плотных пленок (рис. 3.16 и рис. 3.17). Можно сделать вывод, что

в этом случае рост вдоль направления (002) замедляется по сравнению с синтезом в нелегированным растворе.



Рисунок 3.15 – Микрофотографии поверхности и поперечного скола образца ZnO, выращенного в растворе 300 мМоль/л в течение 2 часов при 95°C, полученных с помощью растровой электронной микроскопии



Рисунок 3.16 – Микрофотографии поверхности и поперечного скола образца ZnO, выращенного в растворе 300 мМоль/л с добавлением 2 ат. % AlCl₃ в

течение 1 часа при 95°С, полученных с помощью растровой электронной микроскопии



Рисунок 3.17 – Микрофотографии поверхности и поперечного скола образца ZnO, выращенного в растворе 300 мМоль/л с добавлением 2 ат. % AlCl₃ в течение 2 часов при 95°C, полученных с помощью растровой электронной микроскопии

На рис. 3.18 приведены зависимости электрических параметров образцов ZnO, полученных гидротермальным синтезом после отжига в вакууме. Как видно из рис. 3.18, исходные образцы ZnO, нелегированные и легированные в процессе синтеза, сразу после синтеза имели удельное сопротивление около 10^4 – 10^5 Oм*см. Отжиг в вакууме приводил к резкому уменьшению сопротивления повышению концентрации и подвижности носителей заряда. Для отжига оптимальной температурой являлся диапазон 400–550°C. В целом легированные образцы имели значительно более высокие электрические параметры, чем нелегированные. Что более важно, хранение образцов в нормальных условиях приводит к постепенной деградации электрических параметров нелегированных образцов в течение

времени от нескольких недель до нескольких месяцев. Это является доказательством того, что 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 [17].



Рисунок 3.18 – Зависимость электрических параметров образцов ZnO, от температуры: 1 – нелегированный образец, 2 – легирован алюминием (концентрация носителей заряда, подвижность, удельное сопротивление).

Образцы были получены гидротермальным синтезом и отожжены в вакууме. При хранении в нормальных условиях концентрация собственных дефектов приходит в равновесное состояние, что приводит к росту электросопротивления.

Кроме того, отжиг в вакууме эквивалентен отжигу в восстановительной атмосфере [34], 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 также 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. Именно в таких положениях они проявляют донорные свойства. Можно заключить, что сразу после синтеза примеси находились в образцах в позициях, в которых они не могут проявить свои донорные свойства, например, при расположении в области межзёренного пространства.

Еще одним важный эффектом контроля над свойствами образцов является плазменная обработка в атмосфере водорода. Как обнаружено в наших исследованиях, обработка в плазменная обработка в атмосфере водорода приводит к падению электрического сопротивления образцов. Например, исходные концентрация и сопротивление образцов $6x10^{15}$ см⁻³ и 10^4 Ом*см, соответственно, изменялись до $8x10^{18}$ см⁻³ и 0.8 Ом*см после обработки в водородной плазме. Столь же существенные изменения наблюдались в спектрах ФЛ образцов. На рис. 3.19 показаны спектры ФЛ образцов ZnO до и после

обработки в водородной плазме в течение 4 мин. Как видно, интенсивность межзонной ФЛ значительно растет, а примесная полоса ФЛ пассивируется при обработке. Хранение образцов в нормальных условиях приводит к постепенной деградации эффекта плазменной обработки.





На рис. 3.20 приведены спектры пропускания в диапазоне 300–800 нм пленок ZnO, полученных гидротермальным синтезом и легированных бором и алюминием. В спектрах пропускания и поглощения наблюдаются интерференционные колебания, что говорит о высокой однородности пленок. Пленки имели высокое оптическое совершенство, и коэффициент пропускания света достигал более 90% в видимой области (рис. 3.20).



Рисунок 3.20 – Спектры пропускания полученных гидротермальным синтезом образцов ZnO, и легированных бором (1) и алюминием (2)

Значительные изменения морфологии структур оксида цинка, синтезированных гидротермальным синтезом, наблюдалось при добавлении в ростовой раствор нитрата меди Cu(NO₃)₂. На рис. 3.21 показана морфология массива наностержней при росте из раствора с концентрацией 10 мМоль/л по нитрату цинка. В обычных условиях такой синтез приводит к формированию наностержней диаметром ~40 нм (см. рис. 3.7). При добавлении в раствор всего 1 мМоль/л нитрата меди получены наностержни с поперечными размерами более 120 нм и длиной 1500 нм (рис. 3.21).

Из ростового раствора 50 мМоль/л, нирата меди, за 1 час синтеза получаются 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 (Рис.3.22) с диаметром в пределах 150–175нм и длиной 2.54 мкм. Как видно из рис. 3.22, стержни смыкаются, образуя пленку толщиной более 2 мкм.



Рисунок 3.21 – Микрофотографии массивов наностержней и поперечный скол ZnO полученных из раствора 10 мМоль/л при добавлении в раствор 1 мМоль/л нитрата меди, время синтеза 1 час при 95°С, полученных с помощью растровой электронной микроскопии



Рисунок 3.22 – Микрофотографии массивов наностержней и поперечный скол ZnO, при синтезе из раствора 50 мМоль/л при добавлении 1 мМоль/л нитрата меди, длительность 1 час. Как видно, стержни смыкаются, образуя пленку толщиной более 2 мкм, полученных с помощью растровой электронной микроскопии

Обнаружено, что сильное влияние на структуру синтезируюмых слоев оказывает также добавление нитрата натрия. Из рис. 3.23 видно, что скорость роста из раствора 50 мМоль/л при добавлении 3 ат. % нитрата натрия значительно повышается.

При температуре синтеза 95°С, продолжительностью 1 час, выращена пленка толщиной около 2 мкм, только верхняя часть стержней не сомкнулась в сплошную пленку. Диаметр верхней части стержней около 300 нм, их длина 2.35 мкм. Таким образом, добавление в раствор нитрата натрия в количестве 3 ат.%. значительно увеличивает скорость синтеза.



Рисунок 3.23 – Микрофотографии массивов наностержней и поперечный скол слоя ZnO, при синтезе из раствора 50 мМоль/л при добавлении 3 ат.%. нитрата натрия, длительность синтеза 1 час. Видно, что стержни смыкаются, образуя пленку толщиной более 2 мкм, полученных с помощью растровой электронной микроскопии

Еще одним эффективным методом воздействия на морфологию структур оксида цинка, было синтезируемых гидротермальным синтезом явилось

добавление в ростовый раствор поверхностно-активных веществ (ПАВ). В натрия. качестве ПАВ использован лаурилсульфат Первоначально его применение было обусловлено необходимостью повысить уровень легирования и концентрацию носителей при легировании слоев ZnO мелкими донорами бора и алюминия из раствора во время роста. Дело в том, что добавление в ростовый раствор солей бора и алюминия не обязательно приводит к их введению в синтезируемые пленки ZnO. Растворимость бора и алюминия в ZnO при температурах синтеза весьма мала, и примеси в водной фазе оттесняются растущей фазой на границе твердое-жидкое. Возможность ввести достаточно высокую концентрацию атомов бора и алюминия заключается в захвате этих атомов на поверхность, на дефекты роста и межзеренные границы. При последующей термической активации при достаточно высоких температурах произойдет диффузия этих захваченных атомов и внедрение в узля в подрешетке цинка, где эти атомы приобретают свойства мелких доноров. Поэтому применение ПАВ могло увеличить число адсорбированных примесных атомов на развитой поверхности структур ZnO.

Раствор с высокой концентрацией 300 мМоль/л обычно нами использовался для получения пленок ZnO. Оказалось, что даже небольшие количества ПАВ, добавленные в ростовый раствор 300 мМоль/л, значительно меняют морфологию синтезируемых структур. На рис. 3.24 показана микрофотография пленки, выращенной из раствора с концентрацией по нитрату цинка 0.3 М, в течение 1 часа при 95°С, с добавлением 1 мас. % ПАВ. Из рисунка видно, 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. Изменение морфологии полученных пленок по сравнению с пленками, получаемыми в обычном гидротермальном синтезе свидетельствует, что небольшие добавки ПАВ приводят к смене направления преимущественного роста.



Рисунке 3.24 – Микрофотография пленки ZnO толщиной 540 нм, синтезированной в растворе 300 мМоль/л при добавлении 1 мас.%. ПАВ, длительность синтеза 1 час, полученной с помощью растровой электронной микроскопии

Поэтому были проведены рентгенструктурные измерения этих образцов, результаты приведены на рис. 3.25, Видно, что в отличие от обычного случая с преобладанием рефлекса (002), который всегда наблюдается и в образцах, выращенных гидротермальным синтезом, в данном случае преобладает рефлекс (101), а рефлекс (002) почти отсутствует.

На следующем рисунке 3.26 показана морфология пленок ZnO, полученных при синтезе с добавкой 1 мас.%. ПАВ при добавлении алюминия (а) и бора (b). Видно, что более тонкая пленка имеет морфологию в виде пирамид, а более толстая пленка уже демонстрирует обычный рост в виде шестигранников. Для выяснения причин такого действия ПАВ на изменение направления преимущественного роста требуются дальнейшие исследования.



Рисунке 3.25 – Дифрактограмма образца ZnO, полученного в условиях гидротермального синтеза в растворе 300 мМоль/л с добавлением 1 мас.%. ПАВ (для сравнения показана рентгенограмма также образеца поликристаллического порошкового ZnO)



Рисунок 3.26 – Микрофотографии пленок ZnO, синтезированных в растворе 300 мМоль/л с 1 мас.%. ПАВ, длительность синтеза 1 час, полученных с помощью растровой электронной микроскопии

Полученные пленки ZnO на стеклянных подложках, выращенные в растворе с концентрацией 300 мМоль/л с 1 мас.%. ПАВ имеют высокую прозрачность и однородность. На рисунке 3.27 приведены спектры пропускания этих пленок.



Рисунок 3.27 – Спектры пропускания пленок ZnO на стеклянных подложках, выращенные в ростовом растворе с концентрацией 300 мМоль/л с добавлением ПАВ: синим, обозначен спектр нелигированной пленки ZnO, красным - легированной 1 мас.% Al³⁺, зеленым – легированной 1 мас.% B³⁺



Рисунок 3.28 – Микрофотографии пленок ZnO, при синтезе из раствора 15 мМоль/л, длительность синтеза 1 час, с добавлением ПАВ: а – 10 % и b – 15%, полученных с помощью растровой электронной микроскопии

Добавление ПАВ (лаурилсульфат натрия) в ростовый раствор вызывает сильное изменение не только морфологии пленок, но и наностержней. Как показано выше, из раствора 15 мМоль/л за время 1 час формируются стержни диаметром в среднем 60 нм и длиной 900 нм. Добавление ПАВ кардинально изменяет механизм роста наностержней ZnO, как показано на рис. 3.26. Видно, что формируется пленка с размерами отдельных шестигранников около 200 нм.

Выводы по третьей главе

1. Спектры фотолюминесценции легированных и нелегированных ионами Al^{3+} и B^{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.

2. Электропроводность исходных пленок ZnO при отжиге в вакууме значительно увеличивается: достигаются высокие значения концентрации зарядов (n~9.8×10¹⁹ см⁻³), подвижности носителей заряда ($\mu \sim 10 \text{ см}^2/\text{B·c}$) и удельнго сопротивления ($\rho \sim 0.006 \text{ Om·cm}$). Хранение на воздухе нелегированных пленок ZnO приводит к значительному уменьшению электропроводности, а в легированных пленках высокое значение электропроводности сохраняется в течение 1 года.

3. Электрофизические параметры полученных в условиях гидротермального синтеза легированных ионами Al^{3+} пленок ZnO, остаются стабильными после их отжига в вакууме при ~400 - 550°C.

4. 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.

5. Сплошные пленки ZnO, полученные в условиях гидротермального синтеза, имели гладкую поверхность с высотой неоднородностей от 100 до 150 нм. Такие пленки характеризовались равномерностью по интенсивности спектров поглощения и пропускания.

6. При гидротермальном синтезе пленок ZnO добавление в ростовый 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.

ГЛАВА 4 СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

В настоящей главе представлены результаты по методу получения тонких пленок ZnO методом магнетронного распыления, близкого к работам [92, 93, 95], по методу получения структур на основе оксидов цинка и оксидов меди, по свойствам тонких пленок, полученных магнетронным распылением, приведены результаты исследований структурных, оптических и электрических свойства полученных образцов.

4.1 Методика магнетронного распыления

В настоящей работе для получения пленок оксида цинка (ZnO) была применена методика магнетронного распыления на постоянном 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.

Поскольку магнетронный узел должен был быть компактным для размещения в камере вакуумного поста ВУП–5, и должен был позволять получать высокий ток распыления, было решено использовать постоянные магниты. Так как для упрощения устройства было решено отказаться от водяного охлаждения, ограничившись только тепловым стоком, таким требованиям удовлетворяли только магниты из сплава на основе самария и кобальта SmCo, которые и были использованы. Магниты SmCo имеют высокую магнитную силу, почти такую же, как у магнитов из сплавов на основе неодима, бора и железа. В отличие от магнитов NdFeB, магниты SmCo обладают исключительной температурной стойкостью, которая достигает 300°C по сравнению с температурой не более 100°C для большинства магнитов NdFeB. Кроме того, магниты SmCo могут работать без защитных покрытий от окисления.

Закупленные магниты имели диаметр 25 мм. Этот размер явился отправным для конструирования магнетронного узла, схема которого показана на рис. 4.1.



Рисунок 4.1 – Схематическое изображение сконструированного и изготовленного оригинального магнетрона 1 – три самарий–кобальтовых магнита диаметром 25 мм, 2 – магнитопровод из мягкой стали, 3 – держатель корпуса (дюралюминий), 4 – фторопластовые изоляторы, 5 – мишень, 6 – кольцевой анод, 7 – стеклянный цилиндр, 8 – держатель подложек и образцов, 9 – стеклянная подложка, закрепленная пружинками к держателю, 10 – заземленный хладопровод–основание магнетрона, 11, 12 – винты крепления, 13 – отверстие напуска газа

Три самариевых магнита уложены стопкой, которая свободно входит в круглое углубление магнитопровода из мягкой стали (2). Магнитопровод помещен в корпус из немагнитного материала – дюралюминия, который является

держателем катода из магнитов. Верхний край магнитов и срез магнитопровода находятся на одной плоскости. Площадь поверхности верхней плоскости магнитопровода примерно площади Магнитное равна магнитов. поле сосредоточено между магнитами срезом магнитопровода И И имеет горизонтальное направление в месте расположения мишени, что необходимо для создания магнетронного эффекта. Мишень (5) находится в зоне горизонтального магнитного поля. Корпус и анод (6) изолированы из фторопластовых изоляторов (4). Стеклянный цилиндр (7) создает камеру магнетронного узла, в которую через отверстие 13 по фторопластовой трубке из натекателя подается газ (аргон). Сверху стеклянного цилиндра лежит дюралевый держатель подложек и образцов (8), к которой крепятся образцы и подложки (9), на которые происходит напыление пленки. Весь магнетронный узел находится на заземленном хладопроводе из медного листа, который служит основанием магнетрона и одновременно стоком тепла.



Рисунок 4.2 – Фотография изготовленного магнетронного узла без верхней части держателя образцов

В качестве источника оксида цинка использовались порошки оксида цинка (Sigma–Aldrich), а также керамические мишени из оксида цинка (Zhongnuo Advanced Material (Beijing) Technology Co., Ltd).

Для формирования мишеней из исходных материалов виде порошков была изготовлена пресс-форма из стали. В качестве источника оксида цинка использовали порошки ZnO. Для легирования с получением n-типа проводимости использовались добавки примесей, создающих мелкие доноры в оксиде цинка, такие, как борная кислота либо оксид алюминия. Порошки предварительно спрессовывались в таблетки с помощью специально изготовленной из стали оправки и настольного 12-ти тонного гидравлического пресса.

В качестве подложек использованы предметные стекла размерами 76х25 мм. Предварительно подложки очищались и обезжиривались путем обработки в нагретом ацетоне в ультразвуковой ванне, обрабатывались в водном растворе аммиака и перекиси водорода, тщательно промывались в деионизованной воде и высушивались в сушильном шкафу.

Магнетронный узел помещался в вакуумную камеру поста ВУП–5. Для получения постоянного напряжения питания магнетрона был использован внутренний источник напряжения поста ВУП–5. Он не мог работать стабильно в режиме непредвиденных случайных пробоев плазмы, при которых ток резко растет. Поэтому был собран простой внешний источник напряжения до 1000 В, с рабочим током до 300 мА на базе повышающего трансформатора, выпрямителя и фильтра.

Проведены предварительные отладочные эксперименты по магнетронному осаждению пленок оксида цинка на стеклянные подложки. Подложки перед напылением тщательно очищались от загрязнений путем обработки в кипящих органических растворителях, таких, как ацетон и этанол, и обрабатывались в водном растворе аммиака и перекиси водорода, с последующей тщательной промывкой в деионизованной воде.

Распыление мишени оксида цинка проводилось в вакууме около ~1×10⁻³ мм. рт. ст. Рабочим газом был аргон марки осч. Давление в камере ВУПа регулировалось с помощью пьезоэлектрического натекателя и измерялось вакуумметром.

В процессе опытов по отладке установки магнетронного синтеза варьировались условия магнетронного разряда, такие, как давление в камере, ток и напряжение разряда (типичными условиями распыления на постоянном токе были ток ~50–100 мА и напряжении 400–600 В), расстояние от мишени до подложки, закрепленной на держателе.

На рис. 4.3 показан процесс получения пленок ZnO на ВУПе–5М. Типичный процесс напыления проходил в течение 30–60 мин в атмосфере аргона. В процессе напыления наблюдалась равномерная плазма рис. 4.3 (справа).





Рис 4.3. Фотография вакуумного поста ВУП–5М (а) и процесса магнетронного распыления (b)



Рис 4.4. Фотография блоков управления вакуумным постом: источник высокого напряжения питания магнетрона (а), блок управления (b)

Напряжение на источнике во время процесса было постоянное ~450 В, типичный ток составлял ~100–110 мА рис. 4.4 (слева). Давление в камере при напуске рабочего газа с помощью натекателя падало с вакуума лучше, чем ~0.1 Па, до ~2 Па (рис. 4.4 справа).

Электрические параметры пленок определялись методом эффекта Холла, толщина, поперечный скол пленок ZnO смотрели с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM). Обычно измеренное сопротивление R пленок в центре подложки имело минимальное значение и увеличивалось к краям. Для отладки процесса получения пленок проведено картирование образца, внешний вид которого приведен на рис. 4. 5. Видно, что разброс толщин при расстоянии от мишени до подложки 50 мм высокий. В дальнейшем для достижения большей однородности пленок увеличивалось расстояние от мишени до подложки, типичное значение составило не менее 150 мм.



Рисунок 4.5 – Фотография пленки с напылением после распыления мишени ZnO, и типичные микрофотографии поперечного скола пленки, полученных с помощью растровой электронной микроскопии. Расстояние от мишени до подложки 50 мм, время напыления 1 час.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что пленка ZnO, легированная Al, на кремниевой подложке, имела на поверхности сферические частицы размерами до 1 мк рис. 4.6 (слева). Толщина пленки составила порядка 1.15 –1.30 мк рис. 4.6 (справа). Элементный микроанализ показал, что частицы состоят из цинка.



Рисунок 4.6 – Микрофотографии пленки ZnO поверхности, – поверхность со сферическими частицами Zn пленки – слева, справа скол пленки, полученных с помощью растровой электронной микроскопии

Результаты атомно-силовой микроскопии полученной пленки ZnO легированной Al на стеклянной пластине исследованы с помощью зондового сканирующего микроскопа – Integra Terma. На рис. 4.7 видно, что толщина поверхности пленки на стекле составляет порядка 130 нм.



Рисунок 4.7 – Микрофотография пленки ZnO, легированной Al³⁺ получена с помощью атомно–силового микроскопа

В результате отладочных работ были подобраны такие технологические режимы, которые позволили получать однородные пленки ZnO без наличия второй фазы и наночастиц на поверхности пленок.

4.2Обработка поверхности пленки оксида цинка в плазме

Обработка поверхности образцов в плазме необходима для изменения свойств пленки оксида цинка. В нашем случае проводилась обработка в плазме, где рабочим газом являлся водород. Для проведения плазменной обработки была собрана экспериментальная установка (рис. 4.8). Она состоит из кварцевого реактора с двумя дюралюминиевыми фланцами, через которые с одной стороны подаётся рабочий газ, а с другой осуществляется откачка форвакуумным пластинчатым роторным насосом типа 2HBP5M. Рабочий газ – водород – получался в водородном генераторе, и через игольчатый натекатель подавался в реактор. Давление в реакторе контролировать вакуумметром RGC–100 с термопарным датчиком типа 536. Образцы помещались в кварцевую лодочку, которая располагалась в средней части реактора, реактор герметизировался, откачивался до предельного вакуума 5 мТорр, а затем в реактор напускался водород до давления ~500 мТорр.



Рисунок 4.8. Фотография установки с горящей плазмой в атмосфере водорода

Плазма возбуждалась с помощью высокочастотного генератора УВЧ–80 с рабочей частотой 27.12 МГц и максимальной мощностью 80 Вт в течение 3–6 минут. Высокочастотная мощность подавалась из усилителя в реактор через две неэкранированные линии, соединённые с двумя электродами в виде пластин. Поскольку генератор постоянно работает в резонансном режиме, для реализации ВЧ–генерации необходима подгонка параметров внешней линии для выполнения условий резонанса.

4.3 Термическое резистивное напыление тонкой пленки меди

Для получения гетероструктуры ZnO/Cu₂O(CuO) на поверхность пленки оксида цинка необходимо напылить медь, которую впоследствии окислим в результате термической обработки. Опыт по получению тонкой медной пленки

производился на ВУПе–5М методами магнетронного распыления медной мишени либо термического резистивного напыления. В последнем случае процесс проведения операции вакуумного напыления включает в себя выполнение следующих действий. На специализированную маску устанавливаются стеклянные подложки с пленкой оксида цинка либо чистые стекла на расстоянии 10 см. По достижении давления внутри камеры порядка 10⁻⁴ Па включают нагреватели испарителя – вольфрамовая проволока (диаметром 0.5 – 1 мм). Расплавленное вещество силами поверхностного натяжения удерживается в виде частицы на проволочном нагревателе.



Рисунок 4.9 – Фотография процесса напыления пленки меди термическим распылением под колпаком ВУПа

По достижении рабочих температур нагреваемое вещество начинает испаряться и достигает подложки, где происходит конденсация и рост плёнки. Контроль за ростом плёнки происходит визуально с помощью дополнительно установленной подложки на таком же расстоянии, что и образцы.

4.4 Термическая обработка медной пленки и вакуумный отжиг

Для получения тонкой пленки оксида меди необходимо поверхность подложек с медью подвергнуть термической обработке, в частности импульсному и вакуумному отжигу.

Поскольку для отладки технологии формирования p–n–переходов требуется быстрое формирование слоя оксида меди, для решения такой задачи была использована технология быстрого светового отжига.

В основу созданной установки импульсного отжига положены трубчатые галогеновые лампы в кварцевом корпусе с керамическими изоляторами электрических выводов, мощностью 1 кВт на напряжение 220 В. Типичные габариты ламп: длина 186 мм, диаметр 12 мм.

Мощность печи составляет 6 кВт, поскольку возможности электрического снабжения в лаборатории ограничены мощностью по 2 кВт на каждую фазу. При использовании ламп 1 кВт необходимо предусмотреть расположение в корпусе печи шести ламп. Длина светящейся части спирали, которую можно использовать для проведения светового отжига, составляет около 100 мм. Наиболее является параллельное оптимальным решением расположение линейных галогеновых ламп. При их расположении по направляющим цилиндра объем, заключенный внутри ламп, будет достаточно однородно освещен, что можно использовать для расположения образца по оси цилиндра. Была выбрана цилиндрическая конфигурация внутреннего высокотемпературного объема печки, поскольку такой внутренний объем можно изготовить из кварцевой трубки.

Кварц является традиционным материалом для изготовления печей для отжига и проведения диффузии примесей в полупроводниковых материалах. Использование трубки из высокочистого кварца может обеспечить высокую

102

чистоту высокотемпературной камеры и низкую концентрацию неконтролируемых примесей, вводимых при термическом отжиге. Это весьма важно, поскольку кремний полупроводникового качества имеет концентрацию посторонних примесей на уровне менее 0.1 ррта, а коэффициент диффузии примесей, особенно металлических, в кремнии при температурах около 1000°C весьма высок. Из–за этого даже кратковременный отжиг может привести к существенному загрязнению образца кремния при быстром отжиге, особенно приповерхностные области. Вследствие загрязнений изменяться и подвергнуться деградации электрические свойства, что сделает невозможным получение качественных р–п–переходов.

Основной проблемой является отвод выделяемой мощности. При недостаточно эффективном отведении тепла, выделяемого лампами, высокая температура корпуса ламп будет сокращать ресурс работы, приводить к перегоранию спирали и повреждению выводов электрических контактов ламп, изолированных керамическими кольцами. Поэтому было решено разместить лампы в корпусе печи, а корпус изготовить из спирали, навитой витком к витку медной трубкой, через которую пропускается холодная вода. Таким образом, решалась проблема равномерного и эффективного охлаждения корпуса печи. Снаружи медная спираль обматывалась одним слоем луженной жести, который выполнял роль внешнего корпуса.

Нагревательные галогенные лампы решено было закреплять с двух сторон пружинными контактами, которые монтировались на диэлектрических изоляторах к двум латунным фланцам. Эти фланцы скреплялись между собой с помощью припайки 12 несущих трубок, через которые также протекала вода охлаждения. Свинцово–оловянный припой обеспечивал хороший тепловой контакт между несущими трубками и фланцами, поэтому фланцы, несмотря на близость к лампам, не нагревались из–за эффективного охлаждения.

103

Были использованы прижимные контакты («погопины») марки F772-05 BeCu фирмы Feinmetall. Погопины имели диаметр прижимной поверхности 1.8 мм, ход 4 мм, патрон диаметром 2 мм для припайки.

Погопины соединялись электрически попарно на одном фланце и все 6 – на другом фланце. Таким образом, шесть галогенных ламп попарно соединялись в схеме звезды к трехфазному питанию 220 В.

Питание на лампы подавалось через три твердотельных реле, которыми через трехконтактное реле управлял электронный блок OMRON E5CN – цифровой контроллер температуры. Температура измерялась термопарой хромель–алюмель внутри кварцевой трубы, помещенной в печь светового отжига. Конец термопары находился непосредственно рядом с лодочкой для размещения образцов. Общий вид разработанной и изготовленной печи показан на рис. 4.10.



Рисунок 4.10 – Фотографии разработанной и изготовленной импульсной печи

Проведены измерения кинетики набора температуры от времени (рис. 4.11). Как показали измерения, температура 800°С достигается за 6 секунд, 950°С – за 9 секунд. При установке на торцы кварцевой трубы, на границе горячей зоны, отражателей, можно ожидать еще более быстрого нагрева печи.

Импульсный отжиг производился в сочетании с вакуумным отжигом для варьирования значений тока гетероструктур ZnO/Cu₂O(CuO) в прямом направлении и уменьшении токов утечки.

Вакуумный отжиг проводился в трубчатой печи Nabertherm (рис. 4.12), в которой была помещена кварцевая труба с вакуумными фланцами типа KF25.



Рисунок 4.11 – Зависимость температуры в камере импульсной световой

печи от времени отжига



Рисунок 4.12 – Фотография кварцевого реактора с вакуумными фланцами и трубчатой печи Nabertherm для вакуумного отжига образцов

В кварцевую трубку помещаются образцы, затем все герметично закрывается. Откачка производилась до давления 0.05 торр с помощью масляного форвакуумного насоса. После достижения необходимого давления и температуры кварцевая трубка с образцами перемещается непосредственно в печь. Отжиг длился 30 мин при температуре 450°C. После вакуумного отжига медь восстанавливается и приобретает характерный рыже–красный оттенок. Вакуумный отжиг производят для получения однородности электрических свойств пленок и изменения характеристик гетероструктур ZnO/Cu₂O(CuO).

4.5Результаты исследований и их обсуждение

После напыления тонких пленок оксида цинка методом магнетронного распыления получаются низкоомные пленки. В случае дальнейшего формирования на полученных пленках структур ZnO–оксид меди и уменьшения токов утечки при обратном смещении диодов, пленки далее подвергаются отжигу в муфельной печи SNOL 8,2/1100. Это делается для уменьшения проводимости пленок ZnO и понижения туннельных токов в структурах ZnO–оксид меди. Образцы отжигались в керамических тиглях при температуре 400°C в течение 30 минут.

Типичная морфология поверхности и спектры оптического пропускания и оптической плотности однородных пленок ZnO на стеклянных подложках, полученных методом магнетронного распыления керамической мишени ZnO, приведены на рис. 4.13. Видно, что коэффициент пропускания высокий во всем видимом диапазоне света. Интерференционная картина в спектрах свидетельствует о высокой однородности пленок по толщине. Электрическое сопротивление нелегированных пленок было около 1 кОм на квадрат. Для получения низкоомных пленок применялось легирование алюминием. Пленки ZnO:Al толщиной около 1 мкм имели сопротивление около 40–45 Ом на квадрат. Соответственно, удельное сопротивление пленок составляло около 0.004 Ом*см.



Рисунок 4.13 – Микрофотография поверхности пленки ZnO, полученного с помощью растровой электронной микроскопии (а) и спектр оптического пропускания (b) пленки ZnO, полученной магнетронным

распылением мишени ZnO

Записаны спектры комбинационного рассеяния (спектры Рамана) полученных пленок ZnO и проведено их сравнение со спектрами реактива ZnO. На рис. 4.14 приведены спектры рамановского рассеяния двух пленок ZnO на стекле, полученных магнетронным распылением (MH1 и MH2) мишени ZnO, и спектр контрольного образца ZnO, прошедшего отжиг при 620°C (Конт.). Как видно, высокотемпературный отжиг приводит к оформлению достаточно узких полос фононных мод A1(TO), E2(h) и E2(h)–E2(L) оксида цинка. В то же время образцы, полученные магнетронным распылением при комнатной температуре и

не подвергнутые отжигу, показывают размытые полосы, также соответствующие оксиду цинка. Полосы к тому же сдвинуты в низкоэнергетическую область. Это свидетельствует, что пленки, во-первых, мелкокристаллические, и во-вторых, подвергнуты существенным деформациям. Можно сделать вывод, что такая мелкокристаллическая структура не препятствует наличию высокой концентрации носителей.

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. 4.15), других рефлексов не наблюдалось.



Рисунок 4.14 – Спектры комбинационного рассеяния образцов пленок ZnO, полученных напылением после магнетронного распыления мишени (MH1 и MH2) и спектр контрольного образца ZnO, прошедшего отжиг при 620°C (Конт.)


Рисунок 4.15 – Дифрактограмма пленки ZnO, напылением на стеклянную подложку путем магнетронного распыления керамической мишени ZnO

Наличие в затравочном слое кристаллов только одного направления может позволить вырастить, например, методом гидротермального синтеза упорядоченный массив вертикально стоящих стержней. В нашей работе, мы, провели предварительные исследования по синтезу таких упорядоченный массивов, которые в литературе получают гораздо более затратными методами, такими, как газофазный синтез на специально приготовленных подложках либо молекулярно-лучевой эпитаксией. На рис. 4.16 приведены микрофотографии снимки образцов ZnO, выращенных гидротермальным синтезом на подложках со слоем ZnO, С ориентированным ориентированным направлением (002)перпендикулярно плоскости подложки, а на рис. 4.17 – оптические спектры этих пленок. Как видно из рисунков, массивы стержней получаются упорядоченными, то есть нанесение таких затравочных слоев позволяет получать массивы наностержней ZnO с высоким упорядочением.



Рисунок 4.16 – Микрофотографии поверхности и поперечное сечение образцов ZnO, выращенных в условиях гидротермального синтеза на подложках с затравочным слоем, нанесенным магнетронным напылением, полученных с



Рисунок 4.17 – Спектры оптической плотности и коэффициента пропускания образца ZnO, выращенного в условиях гидротермального синтеза на подложке с затравочным слоем, нанесенным магнетронным напылением

Пленки оксидов меди Cu₂O(CuO) были получены путем окисления тонких пленок меди нанесенных термическим напылением в вакууме. Морфологические

110

исследования поверхности, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), показали, что пленки имеют зернистую структуру. Размер зерен возрастал после проведения импульсного отжига и отжига в муфельной печи. На рис. 4.18 представлено влияние типа отжига на структуру поверхности пленки.

Структура поверхности пленки CuO зависит от разных вариантов термической обработки. Поликристаллические разоентированные пленки после отжига становились ориентированными с формированием монокристаллических блоков значительных размеров.



Рисунок 4.18 – Микрофотографии поверхности пленок CuO, которые отжигались при 300°C в течение 30 минут на плитке (а), в течение часа на плитке (б), в течение 45 минут на плитке (в), в муфельной печи 30 минут (г), световым отжигом 30 минут (д), отжигом в вакууме 30 минут (е), полученных с помощью растровой электронной микроскопии

Из данных по оптическому поглощению (рис. 4.19) и пропусканию (рис. 4.20) следует, что изменения спектров поглощения пленки меди в процессе формирования оксида меди определяется температурами отжига, а также длительностью термообработки в муфельной печи на воздухе. Исходная пленка меди имеет высокое оптическое поглощение. Прозрачность пленки в видимом диапазоне низкая. При увеличении температуры отжига между 100 и 200°C происходит просветление пленки почти во всем диапазоне за счет формирования фазы Cu₂O, при этом наблюдается рост поглощения при длинах волн короче 600 нм, то есть при энергиях более 2.2 эВ. При более высоких температурах отжига происходит сдвиг начала поглощения к большим длинам волн (~750 нм) и энергиям 1.6 эВ.



Рисунок 4.19 – Спектр оптического поглощения исходной пленки меди и в процессе формирования оксида меди при разных температурах отжига на воздухе



Рисунок 4.20 – Зависимость оптического пропускания пленки оксида меди от длины волны после отжига на воздухе при температурах: 1 – 175°C, 2 – 400°C

Пленки структур ZnO/CuO(Cu₂O) были получены термическим либо магнетронным распылением меди на слои оксида цинка на стеклянных подложках либо с последующим отжигом на воздухе. Спектры оптической плотности пленок на стеклянных подложках после изохронного (20 мин) отжига при $100-500^{\circ}$ С показывают, что с отжигом $100-200^{\circ}$ С также растет поглощение в районе длин волн 450 нм, что свидетельствует об образовании фазы Cu₂O, при более высоких температурах отжига растет поглощение в области 700–800 нм за счет появления фазы CuO.

Зависимость квадрата оптического поглощения $(\alpha hv)^2$ от энергии в интервале 2.5–3 эВ является прямой линией (рис. 4.21, кривая 1), пунктирная линия 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 [122].



Рисунок 4.21 – Зависимость оптического поглощения пленки меди от энергии, нанесенной на стеклянную подложку после отжига при 180°С - 8 часов (1) и 350°С-8 часов (2)

При более высоких температурах отжига растет поглощение в области 700– 800 нм за счет формировании фазы CuO. Зависимость квадратного корня оптического поглощения $\sqrt{\alpha h v}$ в интервале энергий 1.7–2.5 эВ близка к прямой линии (рис. 4.21, кривая 2). Переход к линейной зависимости на оси энергии соответствует 1.35 эВ, что совпадает с энергией ширины запрещенной зоны непрямозонного оксида меди [122].

О формировании фаз Cu_2O и CuO свидетельствуют также спектры комбинационного рассеяния (КРС) образцов (рис. 4.22). После отжига $100^{\circ}C$ наблюдаются в основном линии, принадлежащие Cu_2O . С ростом температуры появляются рамановские линии, принадлежащие CuO, и после отжига $500^{\circ}C$ они становятся доминирующими.



Рисунок 4.22 – Спектры комбинационного рассеяния образцов пленок меди на стекле после отжига при 100–500°С на воздухе

Были измерены вольт-амперные характеристики структур, состоящих из пленок ZnO, полученных магнетронным напылением 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. На рисунках 4.23 и 4.24 представлены вольтамперные характеристики структур n-ZnO/p-CuO(Cu₂O), полученные после отжига И обработки В плазме водорода. Видно, что вольт-амперные характеристики структур имеют диодный характер. Полученные структуры проявляют, фоточувствительность при излучении светодиода с длиной волны 400 – 450 нм.



Рисунок 4.23 – Вольт–амперная характеристика структуры n–ZnO/p– CuO(Cu₂O), полученной после импульсного отжига при 300°C в течение 1 мин на

воздухе и последующей обработке в плазме водорода 5 мин



Рисунок 4.24 – Вольт–амперная характеристика структуры n–ZnO/p– CuO(Cu₂O), полученной после отжига 400°C в течение 20 мин на воздухе, обработке в плазме водорода 5 мин и импульсного отжига 300°C – 1 мин



Рисунок 4.25 – Вольт–амперные характеристики структуры ZnO/Cu₂O(CuO) в темноте и при действии излучения с длиной волны 400 – 450 нм светодиодами

На рис. 4.25 представлены вольт–амперные характеристики структуры ZnO/Cu₂O(CuO) в темноте и при излучении светодиода с длиной волны 400 – 450 нм. Видно, что характеристики имеют несимметричную форму при измерении в темноте, а при излучении светодиода их форма значительно меняется и становится более симметричной.

Выводы по четвертой главе

1. Разработаны методики получения пленок ZnO заданной толщины ~ 1 мкм в условиях магнетронного распыления мишени ZnO (Al³⁺) и путем испарения – конденсации с последующим термическим отжигом в воздухе.

2. Поверхность пленок оксидов меди $Cu_2O(CuO)$, полученных вакуумным напылением пленки меди и последующим ее окислением при нагревании в воздухе, имела мелкокристаллическую структуру. Согласно спектрам отражения и пропускания после отжига при 100 - 200°C в воздухе происходило просветление пленок в видимом диапазоне спектра за счет формирования фазы Cu_2O , а при более высоких температурах отжига происходил рост поглощения в диапазоне 700–800 нм за счет появления фазы CuO.

3. Определены зависимости электрофизических, структурных и оптических свойств пленок оксида цинка от условий получения и отжига на воздухе. Полученные на основе ZnO и Cu₂O гетероструктуры n–ZnO/p–Cu₂O(CuO) фоточувствительны к излучению светодиода с длиной волны 400 – 450 нм.

4. После обработки образцов в плазме водорода значительно уменьшились токи гетероструктур $n-ZnO/p-Cu_2O(CuO),$ утечки синтезированных a последующий импульсный термический отжиг позволил уменьшить сопротивление последовательно построенных гетероструктур В прямом направлении протекании тока.

5. Пленки оксидов цинка ZnO и меди Cu₂O(CuO) с контролируемыми физико-химическими и механическими свойствами, полученные в условиях магнетронного распыления, предлагается использовать в качестве проводящих покрытий. Аналогичные по свойствам пленки также получены в условиях магнетронного распыления мишени ZnO.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ZnO НА ВНЕШНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ

При создании датчиков и сенсоров из полупроводниковых материалов весьма важны эффекты, вносимые электронными уровнями примесных атомов и дефектов, границами зерен поликристаллов. На поверхности и на границах зерен многих оксидов металлов [49, 50] существует высокая концентрация эффективных ловушек свободных электронов – кислородных центров типа O²⁻, О⁻, О²⁻ и т.п., стабильных при комнатной температуре. Отрицательно заряженные ловушки создают изгиб энергетических зон в приповерхностной области и формируют обедненную область с пониженной концентрацией свободных носителей. Механизм газочувствительности в оксидах металлов определяется изменением толщины обедненного приповерхностного слоя при экспозиции образца в различных атмосферах. При этом оксиды с проводимостью n-типа (SnO₂, ZnO, TiO₂, Fe₂O₃ и др.) реагируют уменьшением электрического сопротивления на газы H₂, CH₄, CO, C₂H₅, H₂S и др., которые восстанавливают полупроводника, поверхность уменьшают концентрацию поверхностных акцепторов, главным образом адсорбированного кислорода, и увеличивают подвижность носителей за счет падения рассеяния на границах зерен. Напротив, окислительные газы, такие, как O_2 , NO_2 , Cl_2 и др., вызывают рост электросопротивления оксидов с проводимостью п-типа. В оксидах металлов, обладающих дырочной проводимостью (NiO, CoO, CuO и др.) наблюдается противоположная ситуация.

На эффекте влияния состава газовой атмосферы на свойства материала основана работа различных газовых сенсоров из оксидов металлов, среди которых оксид цинка ZnO является одним из основных материалов [123]. Наиболее часто в

качестве чувствительного параметра используется электрическое сопротивление сенсора, при этом чувствительность сенсора ZnO во многом определяется морфологией [124]. Сенсоры влажности на основе ZnO, работающие при комнатной температуре, основаны на уменьшении эффекта адсорбированных кислородных специй при воздействии паров воды [125, 126]. Сенсоры из ZnO также создаются на основе эффектов влияния газовой атмосферы на спектры оптического поглощения [127], на интенсивность собственной фотолюминесценции (ФЛ) [128] и примесной фотолюминесценции [129].

Влияние газовой атмосферы на спектры фотолюминесценции в пленках ZnO, может иметь несколько различных механизмов. Основная причина изменения спектров ФЛ связана с изменением ширины приповерхностной обедненной области [36], под действием различных газов могут меняться и скорости излучательной и безизлучательной рекомбинации на поверхности. Состояние поверхности значительной В степени зависит ОТ видов технологических обработок, таких как плазменная обработка, термический отжиг, а также от ультрафиолетовой подсветки, вызывающей в ZnO заметную замороженную фотопроводимость (PC – persistent photoconductivity). Поэтому для создания датчиков на ZnO важны исследования влияния этих факторов на свойства ZnO.

В настоящем разделе показано, что в образцах массивов наностержней оксида цинка ZnO–NR (NR – nanorods), синтезированных в условиях гидротермального синтеза, интенсивность ФЛ при обработках, воздействующих на поверхность образцов, может увеличиваться на 2–3 порядка. Сделан вывод, что основным фактором, контролирующим интенсивность ФЛ в ZnO–NR, является приповерхностный изгиб зон и толщина обедненной области.

120

5.1 Методика эксперимента

Образцы на основе оксида цинка ZnO–NR (NR – nanorods) были выращены на подложках из кремния либо стекла. Для создания тонкого (около 30 nm) затравочного слоя использован раствор 0.4 g ацетата цинка Zn(CH₃COO)₂ в 10 ml этилового спирта, равномерное распределение по поверхности подложек достигалось методом центрифугирования (spin–coating method).

Раствор для гидротермального синтеза слоев ZnO–NR аналогичен использованному во многих работах (см. например обзор [2]) и состоял из водного раствора 0.03M уротропина $C_6H_{12}N_4$ и 0.03M нитрата цинка Zn(NO₃)₂·6H₂O. Синтез проводился в водяной бане на магнитной мешалке с подогревом в течение ~1.5 часов при 95°C.

Морфология образцов исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) Quanta 3D 200i. Спектры ФЛ образцов на основе оксида цинка ZnO–NR (NR – nanorods) измерялись с помощью люминесцентного спектрометра Cary Eclipse (Agilent) при комнатной температуре, возбуждение осуществлялось на длине волны 300 nm. Спектры ФЛ исследованы при комнатной температуре при нормальном атмосферном давлении или в вакууме. Для измерений спектров ФЛ образец помещался в герметичную камеру с кварцевыми окнами, камера могла откачиваться до давления 6×10^{-5} Pa либо продуваться постоянным потоком сухого азота. Подача влажного азота осуществлялась пропусканием газа через барботёр, заполненный водой.

Для создания более интенсивной УФ засветки, чем излучение возбуждения ФЛ от спектрометра Cary Eclipse, использовалась лампа от детектора валют, так называемая лампа «черного света» мощностью 4 Вт с длиной волны ~365–370 нм.

Обработка образцов в радиочастотной (27 MHz) плазме в атмосфере водорода проводилась в кварцевом трубчатом реакторе диаметром 30 мм, с электродами емкостного типа при давлении газа ~60 Ра и мощности ВЧ-~20 W. Специального нагрева образцов генератора не применялось. Варьировались условия плазменной обработки, для этого образец помещался либо область плотной плазмы между емкостными В электродами для непосредственного воздействия плазмы, либо В область 3a пределами пространства между емкостными электродами для воздействия удаленной плазмой. Длительность обработки варьировалась от 1 до 20 минут. Морфология поверхности образцов, контролируемая с помощью SEM. При использованной ВЧ-мощности происходит постепенное изменение только после обработки в плотной плазме в течение 10 мин и более.

5.2 Экспериментальные результаты

Типичная морфология поверхности полученных слоев на основе оксида цинка ZnO–NR (NR – nanorods) показана на рисунке 5.1. Синтезированные образцы состоят из слоя монокристаллических стержней ZnO длиной ~500 нм и диаметром ~50 нм (рис. 5.1). Исследования рентгеновской дифракции показали, что все наблюдаемые рентгеновские рефлексы соответствуют гексагональной структуре ZnO. Стержни ZnO растут вдоль направления (002) и ориентированы преимущественно перпендикулярно к подложке, о чем свидетельствуют SEM снимки (рис. 5.1) и высокая интенсивность рефлекса (002).



Рисунок 5.1 – Микрофотографии синтезированных массивов наностержней ZnO, полученных с помощью растровой электронной микроскопии

Типичные спектры ФЛ, наблюдаемые в синтезированных образцах ZnO– NR, приведены на рис. 5.2, спектр 1. Спектр ФЛ состоит из полосы ультрафиолетовой фотолюминесценции NBE (NBE – near–band–edge emission) вблизи края собственного поглощения, с максимумом при 378 nm и с шириной на половине высоты 0.155 eV, и полосы люминесценции DLE (DLE – deep level emission) с максимумом при ~580 nm, возникающей при излучательных переходах через глубокие уровни.

Обнаружено, что обработка плазмой в атмосфере водорода существенно увеличивает интенсивность краевой полосы излучения NBE (near band emission) при 380 нм, которая связана с рекомбинацией свободных экситонов, и снижает интенсивность полосы DLE (deep level emission), связанную с рекомбинацией через глубокие электронные уровни. Как видно из рис. 5.2, при кратковременной обработки в плазме водорода, то есть обработке в водородной плазме, происходил

рост интенсивности полосы NBE более чем в 100 раз. На рис. 5.2 спектр 2, соответствующий спектрам ФЛ после обработки в плазме водорода в области плотной плазмы, умножен на коэффициент 0.01 для того, чтобы представить спектры ФЛ до и после обработки на одном рисунке в одном масштабе. Видно также, что полоса DLE полностью исчезает 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)х10³ 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. 5.2, кривая 3 приведен спектр ФЛ через 4 месяца после обработки в плазме водорода. Видно, что интенсивность полосы NBE почти возвратилась к 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 обработки в плазме водорода, 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.



Рисунок 5.2 – Спектры фотолюминесценции образца - пленки, выращенного в условиях гидротермального синтеза: кривая (1) – исходный спектр, кривая (2) – после обработки в плазме водорода

На рис. 5.3 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 падения 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 5.3 – Зависимость нормированной интенсивности полосы собственной люминесценции в образцах ZnO, полученных в условиях гидротермального синтеза, 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 длиной волны ~370 нм от черной лампы оказывает существенное воздействие на спектры ФЛ образцов ZnO, полученных в условиях гидротермального синтеза. На рис. 5.4 показано, что после экспозиции УФ светом интенсивность полосы NBE собственной ФЛ значительно увеличивалась, а интенсивность DLE полосы При уменьшалась. хранении образца В темноте исходный спектр ΦЛ восстанавливался. Поскольку ZnO имеет прямую запрещенную зону и высокий коэффициент поглощения УФ излучения (около 10⁴-10⁵ см⁻¹), излучение практически не проникал глубже, чем на ~100 нм. Поэтому такое сильное изменение интенсивности ФЛ можно связать с поверхностными эффектами.



Рисунок 5.4 – Спектры фотолюминесценции образцов ZnO, полученных гидротермальным синтезом: 1 – исходный образец, 2 – после излучения черной лампы с длиной волны 368 – 371 нм в течение 20 сек, 3 – в течение 15 минут

Спектр ФЛ после УФ экспозиции восстанавливался в нормальных условиях в течение ~ 1 суток. Если измерения ФЛ и хранение образца происходило в вакууме, и 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 облучается светом возбуждения 300 нм, интенсивность этого света значительно ниже, чем света от «черной лампы». 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, как видно из рис. 5.2, значительно повышает интенсивность полосы NBE. 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 Ра характерное время составило 8–10 минут (рис. 5.5). После обработки в плазме водорода наблюдалось медленное изменение интенсивности NBE от времени измерения ФЛ, стационарная интенсивность полосы NBE достигалась только после ~1 часа измерений. Поскольку при освещении с поверхности начинают удаляться кислородные соединения, это также можно сказать о том, что конечная величина интенсивности ФЛ определяется процессами установления равновесия на поверхности.

Форма спектра ФЛ полосы NBE почти не меняется, хотя обработка в водородной плазме приводит к значительному росту интенсивности полосы NBE. После водородной обработки наблюдается небольшой красный сдвиг максимума полосы NBE примерно на 1.2 нм (рис. 5.6).



Рисунок 5.5 – Изменение нормированной интенсивности полосы собственной люминесценции в образцах ZnO, синтезированных в условиях гидротермального синтеза, от времени измерения на воздухе (1), в вакууме (2) а также в том же образце после обработки в водороде при измерении на воздухе (3). Нормировка проводилась на интенсивность ФЛ при длительных временах

измерения



Рисунок 5.6 – Нормированные спектры фотолюминесценции в образце ZnO, в условиях гидротермального синтеза: 1 – исходный спектр, 2 – после H– обработки

5.3 Обсуждение результатов

Наши результаты свидетельствуют, что спектры ФЛ образцов ZnO, полученых условиях гидротермального синтеза, проявляют высокую В чувствительность к факторам, изменяющих состояние поверхности образца и не затрагивающих объемные свойства. Действительно, УФ излучением воздействует на тонкий приповерхностный слой, а воздушная атмосфера – воздух или вакуум – в которой проводились измерения ФЛ, непосредственно действует только на поверхностные состояния. Также наличие пары воды в газовой атмосфере воздействует только на поверхность.

Столь сильные изменения в интенсивности ФЛ образцов ZnO могут быть следствием изменения поверхностного изгиба зон и электрического поля в

обедненной области. Известно, что причиной изменения интенсивности ФЛ под действием внешних факторов в полупроводниках часто является изменение ширины приповерхностной обедненной области [36]. Электрическое поле в обедненной области растаскивает фотогенерированные электроны и дырки, тем самым понижает вероятность их прямой излучательной рекомбинации и интенсивность NBE падает. Соответственно, увеличивается вероятность как излучательной рекомбинации через глубокие уровни (при этом увеличивается интенсивность полосы DLE), так и безизлучательной рекомбинации.

Поэтому обнаруженные В настояшей работе сильные изменения интенсивности примесной и межзонной ФЛ под влиянием разных факторов результатом изменения ширины обедненной приповерхностной являются области. Известно, что на поверхности оксида цинка существует высокая концентрация физически и химически адсорбированного кислорода, а также одновременно присутствует высокая концентрация донорных, акцепторных центров и ловушек заряда [130–133].

Под действием УФ засветки и паров воды в газовой атмосфере величина отрицательного заряда и ширина обедненной области уменьшается. К таким же результатам будет приводить в обработке в водороде, в результате интенсивность полосы NBE будет расти. Неожиданным в результатах, полученных в настоящей работе, является обнаруженная сильная зависимость интенсивности ФЛ (полос NBE и DLE) от времени измерения. Интенсивность полосы NBE с момента начала измерения ФЛ росла до стационарного значения, которое было больше начальной интенсивности в 3–5 раз. Одновременная регистрация сильной фотопроводимости говорит о том, что причиной эффекта зависимости интенсивности ФЛ от времени УФ засветки и от водородной обработки является изменение ширины обедненной области. Весьма незначительное наблюдаемое красное смещение максимума

полосы NBE также свидетельствует о том, что структура люминесцирующих центров почти не меняется после УФ засветки и водородной обработки.

Таким образом, интенсивность ФЛ в образцах ZnO-NR контролируется, наряду с объемными свойствами материала, также свойствами поверхности и толщиной обедненного слоя. При этом интенсивность ФЛ может меняться весьма случае водородной обработки. Действительно, значительно, как В кратковременная обработка при комнатной температуре в плазме при низкой мошности воздействовала главным образом на поверхность, изменяя концентрацию акцепторов. При этом интенсивность ФЛ растет на порядок и более (рис. 5.2).

Время, необходимое для достижения стационарного значения, зависит от интенсивности УФ облучения и от атмосферы, в которой проводятся измерения спектров ФЛ. На воздухе динамическое равновесие между десорбцией под действием УФ облучения и обратной сорбцией достигается достаточно быстро. В вакууме обратная сорбция затруднена, поэтому следует ожидать более медленного достижения стационарной величины ФЛ. После водородной обработки интенсивность полосы NBE значительно растет, поскольку падает концентрация адсорбированных кислородных соединений, и соответственно, уменьшается толщина «мертвого» слоя, а также происходит пассивация центров безизлучательной рекомбинации и формирование водородных доноров [17, 42].

В этом случае также наблюдается значительный рост интенсивности полосы NBE от времени измерения, что говорит о большой остаточной концентрации адсорбированных кислородных соединений. Низкий уровень УФ возбуждения при измерении ФЛ приводит к большому времени, необходимому для удаления адсорбированных кислородных соединений, и к медленной кинетике нарастания интенсивности ФЛ.

Заметим, что обычно сопротивление датчиков на основе ZnO при температурах, близких к комнатным, падает с ростом влажности [125, 126], так как адсорбированная вода понижает отрицательный заряд поверхности. Мы также наблюдали падение сопротивления в потоке влажного азота в темноте. В условиях УФ подсветки наблюдается противоположный эффект влияния паров воды на изменение сопротивления ZnO, сопротивление растет. Аналогичный эффект наблюдался ранее [134]. Эффект также может быть следствием того, что под УФ возбуждением происходит фотокаталитическое разложение паров воды и рост концентрации адсорбированных специй.

Выводы по пятой главе

1. 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 интенсивность люминесценции в 10³ раз, что связано с рекомбинацией электронов через глубокие электронные уровни.

2. Интенсивность фотолюминесценции после обработки в водороде нанстержней ZnO нестабильной продолжала оставалось И оставаться нестабильной в процессе хранения образцов в нормальных условиях. Степень снижения интенсивности фотолюминесценции зависит от условий обработки плазмой. Электрические характеристики исходных наностержней ZnO после обработки в водороде почти полностью восстанавливаются и сохраняются в течение фотолюминесценции нескольких месяцев, a интенсивность предварительно отожженных образцов в течение нескольких часов снижается на 20% в сравнении с интенсивностью фотолюминесценции исходных наностержней ZnO, обработанных в плотной плазме водорода наностержней ZnO. При обработке в удаленной плазме интенсивность фотолюминесценции снижается на 60% и затем остается стабильной.

3. 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.

4. На изменение интенсивности фотолюминесценции наностержней ZnO воздействие влияют внешние факторы: кратковременное плазмой, ультрафиолетовое облучение, влажность воздуха и его давление. Все это может быть следствием изгиба энергетических зон вблизи поверхности и действия электрического поля на носители заряда в обедненной области. Электрическое поле в этой области приводит к разделению электронов и дырок, что уменьшает вероятность их прямой излучательной рекомбинации и понижает интенсивность NBE. Соответственно, полосы увеличивается вероятность излучательной рекомбинации через глубокие электронные уровни соответствующим с увеличением интенсивности полосы DLE, т.е. с увеличением безизлучательной рекомбинации. Таким образом, состояние поверхности определяет спектры фотолюминесценции массивов поликристаллических наностержней ZnO, полученных в условиях гидротермального синтеза.

5. Предлагается изготавливать люминесцентные датчики на основе (ZnO-NR)массивов наностержней оксида цинка С использованием интенсивность фотолюминесценции, которой (фотоотклик) изменяется на несколько порядков.

ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ

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 ростовый 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 (Al³⁺) 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 п-ZnO/p-Cu₂O(CuO), а последующий импульсный термический отжиг позволил уменьшить сопротивление последовательно построенных гетероструктур в Обработка направлении протекания прямом тока. 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°С приводит к увеличению интенсивности люминесценции в 10³ 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~9.8×10¹⁹ см⁻³), подвижности носителей заряда (и ~10 см²/В·с) и удельного сопротивления (р~0.006 Ом·см). Хранение на воздухе нелегированных пленок ZnO приводит к значительному уменьшению электропроводности, а в легированных пленках значение электропроводности сохраняется 1 высокое В течение года. Электрофизические параметры полученных в условиях гидротермального синтеза легированных ионами Al³⁺ пленок ZnO, остаются стабильными после их отжига в вакууме при ~400 - 550°С.

6 Экспериментально определено, что спектры фотолюминесценции легированных и нелегированных ионами Al³⁺ и B³⁺ 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 нанстержней 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 Интенсивность NBE (примесной vменьшается. полосы 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 (Cu₂O(CuO)) с контролируемыми физико–химическими и механическими свойствами, которые являются базой для преминия 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 аль-Фараби Казахском национальном университете ИМ. (г.Алматы). Благодарность за помощь специалистам: лаборатории оптической микроскопии, лаборатории растровой электронной микроскопии, лаборатории атомно-силовой микроскопии, лаборатории спектроскопии комбинационного рассеяния ННЛОТ, за помощь и содействие в предоставлении результатов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

А ^{II} В ^{VI} – элементов II и VI группы	NH ₄ OH - гидроксид аммония
периодической системы	H ₂ O ₂ - пероксид водорода
СЭ – солнечный элемент	Zn(CH ₃ COO) ₂ - ацетат
TCO - прозрачный проводящий оксид	Zn(NO ₃) ₂ - нитрат
МРС - магнетронная распылительная	С ₃ Н ₆ О ₃ - молочная кислота
система	С ₆ Н ₁₂ N ₄ - уротропин
ФЛ – фотолюминесценция	H ₃ BO ₃ - борная кислота
n-ZnO/p-Cu ₂ O(CuO)-гетероструктура	AlCl ₃ - хлорид
на основе оксида цинка/оксидов меди	Cu(NO ₃) ₂ - нитрата меди
ZnO – NR – массив наностержней	ПАВ - поверхностно-активное
оксида цинка	вещество
pH – кислотно-щелочной баланс	$MΠa - 1*10^6 Πa$
DLE - near band emission - примесная	МэВ - 1*10 ⁶ эВ
люминесценция	УФ - ультрофиолетовое
NBE - deep level emission –	ВУП – вакуумный универсальный
собственная люминесценция	пост
РЭМ/СЭМ/SEМ – растровая	нм — 1*10 ⁻⁹ м
электронная микроскопия	мкм — 1*10 ⁻⁶ м
EDAX – энергодисперсионный анализ	МГц – 1*10 ⁶ Гц
XRD – дифракция рентгеновского	мл - миллилитр
излучения	
КРС - комбинационное рассеяние	
света	
ZnO – оксид цинка	

 TiO_2 – диоксид титана

138

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jayathilake, DSY. Overview on Transparent Conducting Oxides and State of the Art of Low–cost Doped ZnO Systems/ Jayathilake DSY, Nirmal Peiris TA// SF J Material Chem Eng. – 2018; –Vol. 1. – No.1 – P.1004.
- Kołodziejczak–Radzimska. Zinc Oxide—From Synthesis to Application / Kołodziejczak–Radzimska, T. Jesionowski // A Review. Materials (Basel). – 2014. Vol. 7. No.4. – P. 2833–2881.
- 3. Baer, Donald R. Surface characterization of nanomaterials and nanoparticles: Important needs and challenging opportunities / Donald R. Baer, Mark H. Engelhard, Grant E. Johnson, Julia Laskin, Jinfeng Lai, Karl Mueller, e.t.c. // J. of Vac. Sc. & Tech. A – 2013. – Vol. 31. – P. 050820.
- Zhang, Y–H. Review of flexible and transparent thin–film transistors based on zinc oxide and related materials / Yong–Hui Zhang et al // J. Chinese Phys. B 2017. Vol.26. №4. P. 047307.
- Gheisi, Amir R. O₂ Adsorption dependent Photoluminescence Emission from Metal Oxide Nanoparticles / Amir R. Gheisi, Chris Neygandhi, Andreas K. Sternig // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 16. – P. 23922.
- Baltakesmez, A. UV-visible detector and LED based n-ZnO/p-Si heterojunction formed by electrodeposition. / A. Baltakesmez, S. Tekmen, P. Köç, S. Tüzemen, K. Meral, and Y. Onganer // J. AIP Advances. 2013. Vol.3. P. 032125.
- Ling Zhu. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review / Ling Zhu, Wen Zeng // Sensors and Actuators A: Physical – 2017. – Vol. 267. – P. 242–261.

- Özgür, Ü. ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects / Ü. Özgür, D. Hofstetter, H. Morkoç. // In: Proceedings of the IEEE. – 2010, – Vol. 98. – No. 7. – P. 1255–1268.
- Zhong Lin Wang. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications/ Zhong Lin Wang / J. Phys. Condens. Matter – 2004. – Vol. 16 – P.829–858.
- Yadav, Manoj K. Band–gap variation in Mg– and Cd–doped ZnO nanostructures and molecular clusters / Manoj K. Yadav, Manoranjan Ghosh, Ranjit Biswas, Arup K. Raychaudhuri, and Abhijit Mookerjee, Soumendu Datta // J. Phys. Rev. 2007. Vol. B 76. P. 195450 (1–9).
- Hahn, Y.B. Zinc oxide nanostructures and their aplications / Hahn Y.B. // Korean J. Chem. Eng. – 2011. – Vol. 28. – P. 1797–1813.
- Frade, T. One-dimensional ZnO nanostructured films: Effect of oxide nanoparticle / Frade T., Melo Jorge M.E., Gomes A. // J. Mater. Lett. – 2012. – №82. – P. 13–15.
- Nikoobakht, B. Scalable synthesis and device integration of self-registered one-dimensional zinc oxide nanostructures and related materials / Nikoobakht B., Wang X., Herzing A., Shi J. // J. Chem. Soc. Rev. –2013. – №42. – P. 342– 365.
- 14. Cui, J. Zinc oxide nanowires / Cui J. // J. Mater. Charact. 2012. №64. –
 P. 43–52.
- Liu, J. Selective growth and properties of zinc oxide nanostructures / Liu, J., Huang X., Li Y., Sulieman K.M., Sun F., He X. // J. Scr. Mater.–2006. – №55. – P. 795–798.
- Banerjee, D. Large–quantity free–standing ZnO nanowires / Banerjee D., Lao J.Y., Wang D.Z., Huang J.Y., Ren Z.F., Steeves D., Kimball B., Sennett M. // J. Appl. Phys. Lett. – 2003. – №83. – P. 2061–2063.

- Bitenc, M. Synthesis and characterization of crystalline hexagonal bipods of zinc oxide / Bitenc M., Orel Z.C. // J. Mater. Res. Bull. 2009. № 44. P. 381–387.
- Zhong, LinWang. Nanostructures of zinc oxide / Zhong LinWang // J. Mat. Today – 2004. – Vol. 7. – Iss. 6. – P. 26–33.
- Janotti, A. Fundamentals of Zinc Oxide as a semiconductor / Janotti A., Van De Walle Ch.G. // J. Reports on Progress in Physics. – 2009. – №72. – P. 29.
- Van de Walle, C.G. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide / Van de Walle C.G. // J. Phys. Rev. let. 2000. Vol. 85. № 5. P. 1012.
- 21. Zhu, Liangchen/ Indirect excitons in hydrogen-doped ZnO / Liangchen Zhu, Laurent L C Lem, Thien-Phap Nguyen, Kit Fair, Sajid Ali, Michael J Ford, Matthew R Phillips, Cuong Ton-That // J. of Phys. D: Applied Physics Vol. 50. № 11. P. 115104.
- Hofmann, D. M. Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide / D. M. Hofmann, Albrecht Hofstaetter, Frank Leiter, Pavel Baranov // J. Phys. Rev. Lett. – 2002. – Vol. 88. – P. 045504.
- 23. Liu, M. Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese / Liu M., Kitai A. H., Mascher P. // J. Lumin. 1992. № 54. P. 35–42.
- 24. Rodnyi, P.A. Optical and luminescence properties of zinc oxide / P.A.Rodnyi, I.V. Khodyuk // Optics and Spectroscopy 2011. Vol. 111. <u>Iss. 5</u>. P. 776–785.
- Shan, W. Nature of Room-temperature Photoluminescence in ZnO / W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, K.M. Yu, H.B. Yuan, H.P. Xin, G. Cantwell, J. // J. Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86, P. 191911.
- 26. Yang, X. Effect of post-thermal annealing on properties of ZnO thin film grown on c-Al₂O₃ by metal-organic chemical vapor deposition / Yang X., Du

G., Wang X., Wang J., Liu B., Zhang Y., Liu D., Liu D., Ong H. C., Yang S. // J. Cryst. Growth.–2003. – №252. – P. 275–278.

- Zhang, Y. Effect of annealing atmosphere on the photoluminescence of ZnO nanospheres / Yongzhe Zhang, Yanping Liu, Lihui Wu, Hui Li, Lizhong Han, Bochong Wang, Erqing Xie. J. Appl. Surf. Sci. 2009. Vol. 255. P. 4801–4805.
- Idriss, H. Application of luminescence techniques to probe surface– adsorbate interactions on oxide single crystals / H. Idriss, R. M. Andrews, and M. A. Barteau // J. of Vac. Sc. & Tech. A – 1993. – Vol. 11. – P. 209.
- Hollingsworth, R. E. Photoluminescence dead layer in p- type InP / R. E. Hollingsworth and J. R. Sites // J. of Appl. Phys. 1982. Vol. 53. P. 5357.
- Stevanovic, A. Photoluminescence of TiO₂: Effect of UV Light and Adsorbed Molecules on Surface Band Structure / Ana Stevanovic, Michael Buttner, Zhen Zhang, and John T. Yates // J. Am. Chem.Soc. – 2012. – Vol. 134. – P. 324–332.
- Anpo, M. In situ photoluminescence of titania as a probe of photocatalytic reactions / Masakazu Anpo, Masanori Tomonari, Marye Anne Fox // The J. of Phys. Chem. 1989. Vol. 93. № 21. P. 7301.
- 32. Noei, H. Activation of Carbon Dioxide on ZnO Nanoparticles Studied by Vibrational Spectroscopy / Heshmat Noei, Christof Woll, Martin Muhler, Yuemin Wang // J. Phys. Chem. C – 2011. – Vol. 115. – P. 908–914.
- Buchholz, M. Carbon dioxide adsorption on a ZnO(1010) substrate studied by infrared reflection absorption spectroscopy / Maria Buchholz, Peter G. Weidler, Fabian Bebensee, Alexei Nefedov, Christof Woll // J. Phys.Chem.Chem.Phys., - 2014. - Vol. 16, - P. 1672.

- Hlaing Oo, W. M. Infrared spectroscopy of ZnO nanoparticles containing CO2 impurities / W. M. Hlaing Oo, M. D. McCluskey, A. D. Lalonde, and M. G. Norton // J. Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 86. – P. 073111.
- Chithira, P.R. The influence of vacuum and annealing on the visible luminescence in ZnO nanoparticles / Chithira P.R, Teny Theresa John // J. of Luminesc. – 2017. – Vol. 185. – P. 212–218.
- 36. Dierre, B. Effects of Chemical Treatment on the Luminescence of ZnO / B. Dierre, X.L. Yuan, N. Armani, F. Fabbri, G. Salviati, K. Ueda, T. Sekiguchi // J. of Electr. Mater. 2010. Vol. 39. № 6. P. 761.
- 37. Zhang, Zh. Band Bending in Semiconductors: Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces / Zhen Zhang and John T. Yates, Jr // J. Chem. Rev. – 2012. – Vol. 112. – P. 5520–5551.
- Henderson, M.A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis / Henderson M.A. // J. Surface Science Reports – 2011. – Vol. 66. – Iss. 6–7. – P. 185–297.
- Gerischer, H. The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry / H.Gerischer // J. Electrochimica Acta 35. – 1990. – Vol. 35. – Iss. 11–12. P. 1677–1699.
- Hua, Yi. Origin of green luminescence of ZnO powders reacted with carbon black / Yi Hua and H.–J. Chen // J. of Appl. Phys. – 2007. – Vol. 101. – P. 124902.
- Cızek, J. Origin of green luminescence in hydrothermally grown ZnO single crystals / J. Cızek, J. Valenta, P. Hruska, O. Melikhova, I. Prochazka, M. Novotny, and J. Bulır // J. of Appl. Phys. Letters – 2015. – Vol. 106. – P. 251902.
- 42. Van de Walle, C.G. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide / C.G.
 Van de Walle // J. Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. P. 1012.

- Zhang, Z. Process Dependence of H Passivation and Doping in H–implanted ZnO / Zhang Z., Look D. C., Schifano R., Johansen K. M., Svensson B. G., Brillson L. J. // J. of Phys. D: J. of Appl. Phys. – 2013. – Vol. 46. – P. 7.
- 44. Bian, J. M. Deposition and electrical properties of N–In co doped p–type ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis / Bian J. M., Li X. M., Gao X. D. // J. Appl. Phys. Lett. –2004. Vol. 84. №4. P. 541–543.
- 45. Look, D.C. of homoepitaxial p –type ZnO grown by molecular beam epitaxy
 / Look D.C., Reynolds D.C., Litton C. // Apl. Phys. Lett.–2002. №81. P. 1830.
- 46. 45. Catellani, A. Codoping and Interstitial Deactivation in the Control of Amphoteric Li Dopant in ZnO for the Realization of p–Type TCOs / A. Catellani, A. Calzolari. // Materials. 2017. №10(4). P. 332.
- 47. Kim, A. Transparent Low Resistance ZnO/Ag Nanowire/ZnO Composite Electrode for Thin Film Solar Cells / Kim A., Won Y., Woo K., Kim C.H., Moon J. Highly // ACS nano. – 2013. – №7. – P. 1081–1091.
- 48. Tian, C–s. Transparent conductive Mg and Ga co–doped ZnO thin films for solar cells grown by magnetron sputtering: H₂ induced changes / Cong–sheng Tian, Xin–liang Chen, Jian Ni, Jie–ming Liu, e.t.c. // Solar Energy Materials & Solar Cells – 2014. – Vol. 125. – P. 59–65.
- 49. Wang, Ch. Metal oxide gas sensors Sensitivity and influencing factors / Chengxiang Wang, Longwei Yin, Luyuan Zhang, Dong Xiang and Rui Gao // J. Sensors – 2010. – Vol. 10. – P. 2088–2106.
- 50. Moseley, Patrick T. Progress in the development of semiconducting metal oxide gas sensors a review / Patrick T. Moseley // J. Meas. Sci. Technol. 2017. Vol. 28. №8. Р. 082001.
- 51. Kumar, R. Zinc Oxide Nanostructures for NO2 Gas–Sensor Applications: A Review / R. Kumar, O. Al–Dossary, G. Kumar, A. Umar // J. Nano–Micro Lett. – 2015. – Vol. 7. – №2.– P. 97–120.
- 52. Lin, T. The Morphologies of the Semiconductor Oxides and Their Gas– Sensing Properties / Tingting Lin, Xin Lv, Shuang Li and Qingji Wang // J. Sensors – 2017. – Vol. 17. – P. 2779.
- Leonardi, S.G. Two–Dimensional Zinc Oxide Nanostructures for Gas Sensor Applications / S.G. Leonardi // Chemosensors – 2017. – Vol. 5, – P. 17.
- 54. Arshak, K. A review of gas sensors employed in electronic nose applications
 / K. Arshak, E. Moore, G.M. Lyons, J. Harris, S. Clifford // J. Sensor Review, –
 2004. Vol. 24. № 2. P. 181 198.
- 55. Miao, Y. Enhanced photoelectric responses induced by visible light of acetone gas sensors based on CuO–ZnO nanocomposites at about room temperature / Yuxin Miao, Guofeng Pan, Caixuan Sun, Ping He, Guanlong Cao, Chao Luo, Li Zhang, Hongliang Li // J. Sensor Review. 2017. Vol. 38. Iss. 3. P. 311–320.
- 56. Guo, X. Optical excitation enhanced sensing properties of acetone gas sensors based on Al₂O₃-doped ZnO / Xuehai Guo, Guofeng Pan, Xin Ma, Xiangzhou Li, Ping He, Zhongqiu Hua, Haiqing Li // J.Sensor Review. 2017. Vol. 37. Iss. 3. P. 364–370.
- 57. Pil Lee, Sung. Electrodes for Semiconductor Gas Sensors / Sung Pil Lee // J. Sensors – 2017. – Vol. 17. – P. 683.
- 58. Xia, J. Porous Au/ZnO nanoparticles synthesised through a metal organic framework (MOF) route for enhanced acetone gas-sensing / Jia Xia, Kaidi Diao, Zhou Zheng and Xudong Cui // J. RSC Adv. – 2017. – Vol. 7. – P. 38444.
- 59. Sun, G.–J. Selective oxidizing gas sensing and dominant sensing mechanism of n–CaO–decorated n–ZnO nanorod sensors / Gun–Joo Sun, Jae Kyung Lee,

Seungbok Choi, Wan In Lee, Hyoun Woo Kim, and Chongmu Lee // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2017. – Vol. 9. – №11. – P. 99975–9985.

- Park, S. Role of the Interfaces in Multiple Networked One–Dimensional Core–Shell Nanostructured Gas Sensors / Sunghoon Park, Hyunsung Ko, Soohyun Kim, and Chongmu Lee // J. ACS Appl. Mater. Interf. – 2014. – Vol. 6. – №12. – P. 9595–9600.
- Davydova, M. Gas-sensing behaviour of ZnO-diamond nanostructures / Marina Davydova, Alexandr Laposa, Jiri Smarhak, Alexander Kromka, Neda Neykova, Josef Nahlik, Jiri Kroutil, Jan Drahokoupil, Jan Voves // Beilstein J. Nanotech. – 2018. – Vol. 9. – P. 22–29.
- 62. Drobek, M. MOF based membrane encapsulated ZnO nanowires for enhanced gas sensor selectivity / Martin Drobek, Jae–Hun Kim, Mikhael Bechelany, Cyril Vallicari, Anne Julbe, Sang Sub Kim // J. ACS Appl. Mater. Interf. – 2016. – Vol. 8. – №13. – P. 8323–8328.
- 63. Dua, Yan. Aerobic and anaerobic H₂ sensing sensors fabricated by diffusion membranes depositing on Pt–ZnO film / Yan Dua, Shi Gaob, Zhenghao Maoc, Chunlei Zhanga, Qifan Zhaoa, Shunping Zhang. // J. Sens. and Act. 2017. № B 252. P. 239–250.
- 64. Kumar, M. Pd/ZnO nanorods based sensor for highly selective detection of extremely low concentration hydrogen / Mohit Kumar, Vijendra Singh Bhati, Sapana Ranwa, Jitendra Singh & Mahesh kumar // J. Scient. Rep. 7. № 236. P. 1.
- 65. Hübert, T. Hydrogen sensors A review / T. Hübert, L. Boon–Brett, G. Black, U.Banach // Sensors and Actuators B: Chemical, 2011 Vol. 157. № 2.– P. 329–352.

- 66. Qi Bai, Zh. A broadband photodetector based on Rhodamine B-sensitized ZnO nanowires film / Zheng Qi Bai, Ze Wen Liu // J. Scient. Rep. 7. – № 11384. – P. 1.
- Zhu, Ch. Electrochemical Sensors and Biosensors Based on Nanomaterials and Nanostructures / Chengzhou Zhu, Guohai Yang, He Li, Dan Du, Yuehe Lin // J. Anal. Chem. – 2015. – Vol. 87. – P. 230–249.
- 68. Ya, Yu. A Zinc Oxide Nanoflower–Based Electrochemical Sensor for Trace Detection of Sunset Yellow / Yu Ya, Cuiwen Jiang, Tao Li, Jie Liao, Yegeng Fan, Yuning Wei, Feiyan Yan // J. Sensors – 2017. – Vol. 17. – P. 545.
- 69. Zhang, M. Highly sensitive glucose sensors based on enzyme-modified whole-graphene solution-gated transistors / Meng Zhang, Liao Caizhi, Chun Hin Mak, Feng Yan // J. Scient. Rep. – 2015. – Vol. 5. – №8311. – P. 1–6.
- 70. Sekar, N.K. Fabrication of Electrochemical Biosensor with ZnO–PVA Nanocomposite Interface for the Detection of Hydrogen Peroxide / Sekar N.K, Gumpu M.B., Ramachandra B.L., Nesakumar N., Sankar P., Babu K.J., Krishnan U.M., Rayappan J.B.B. // J. Nanosci. Nanotech. – 2018. – Vol. 18. №6. – P. 4371–4379.
- 71. Ahmad, R. Highly Efficient Non–Enzymatic Glucose Sensor Based on CuO Modified Vertically–Grown ZnO Nanorods on Electrode / Rafiq Ahmad, Nirmalya Tripathy, Min–Sang Ahn, Kiesar Sideeq Bhat, Tahmineh Mahmoudi, Yousheng Wang, e.t.c. // J. Scient. Rep. 7.– 2017. – № 5715. – P. 1.
- 72. Zhou, Ch. Ultrasensitive non–enzymatic glucose sensor based on three– dimensional network of ZnO–CuO hierarchical nanocomposites by electrospinning / Chunyang Zhou, Lin Xu, Jian Song, Ruiqing Xing, Sai Xu, Dali Liu, Hongwei Song // J. Sci Rep. – 2014. – Vol. 4. – P. 7382.

- Hahn, Y.–B. Nirmalya Tripathy a Chemical and biological sensors based on metal oxide nanostructures / Yoon–Bong Hahn, Rafiq Ahmad // J. Chem. Commun., – 2012. – Vol. 48. – P. 10369–10385.
- Marie, M. An Electrochemical Glucose Sensor Based on Zinc Oxide Nanorods / Mohammed Marie, Sanghamitra Mandal, Omar Manasreh // J. Sensors – 2015. – Vol. 15, – P. 18714–18723.
- 75. Shumin, Li. Enhanced TA determination on 3D flower–like ZnO–Pt nanocomposites under ultraviolet light illumination / Shumin Li, Ke Zhang, Jin Wang, Bo Yan, Caiqin Wang, Zhiping Xiong, Hui Xu, Yukou Du // J. Sensors and Actuators B: Chemical 2017. Vol. 252. P. 717–724.
- 76. Balram, D. A Novel Electrochemical Sensor Based on Flower Shaped Zinc Oxide Nanoparticles for the Efficient Detection of Dopamine / Deepak Balram, Kuang–Yow Lian, Neethu Sebastian // Int. J. Electrochem. Sci., – 2018. – Vol. 13. – P. 1542 – 1555.
- 77. Purwidyantri, A. Speckled ZnO Nanograss Electrochemical Sensor for Staphylococcus epidermidis Detection / Agnes Purwidyantri, Ching–Hsiang Chen, Liang–Yih Chen, Chien–Chung Chen, Ji–Dung Luo // J. of The Electrochem. Soc., – 2017. – Vol. 164 – №6. – P. B205–B211.
- Hosono, H. Transparent Conductive Oxides / Hosono H., Ueda K. (eds) // Springer, Cham. – 2017. – P. 42– 51.
- Nosaka, Y. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis / Y. Nosaka, A.Y. Nosaka // Chem. Rev., – 2017. – Vol. 117. – №17. – P. 11302–11336.
- Kitsiou, V. Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions / V. Kitsiou, N. Filippidis, D. Mantzavinos, I. Poulios // Applied Catalysis B Environmental – 2009. – Vol. 86. – P. 27–35.

- 81. Abdullah, M.M. Role of Nanomaterials and their Applications as Photocatalyst and Senors: A Review / M.M. Abdullah // Nano. Res. And Applic. – [Электронный pecypc]. – Режим доступа: http://nanotechnology.imedpub.com/role–of–nanomaterials–and–their– applications–as–photocatalyst–and–senors–a–review.php?aid=8047.
- Ratan, J.K. Photocatalysis by Nanoparticles of Titanium Dioxide for Drinking Water Purification: A Conceptual and State–of–Art Review / J.K. Ratan, A. Bansal // Materials Science Forum – 2013. – Vol. 764. – P. 130–150.
- Ong, C.B. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications / C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad // Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018. Vol. 81. № 1. P. 536–551.
- 84. Kumar, R. Zinc Oxide Nanomaterials for Photocatalytic Degradation of Methyl Orange: A Review / R. Kumar, G. Kumar, A. Umar // Nanoscience and Nanotechnology Letters – 2014. – Vol. 6. – №8. – P. 631–650.
- Sudha, D. Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts / D. Sudha, P. Sivakumar // Chemical Engineering and Processing 2015. Vol. 97. P. 112–133.
- 86. W.S., Chiu. Photocatalytic study of two–dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue / Chiu W.S., Khiew P.S., Cloke M., Isa D., Tan T.K., Radiman S., Abd–Shukor R., Abd Hamid M.A., Huang N.M., Lim H.N. // Chem. Eng. J. 2010. №158. P. 345–352.
- 87. Chen, Xiaoqing. Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes / Xiaoqing Chen, Zhansheng Wu, Dandan Liu, Zhenzhen Gao // Nanoscale Res Lett. – 2017. – Vol. 12: – P. 143.

- Rahimi, Kourosh. Improving photocatalytic activity of ZnO nanorods: A comparison between thermal decomposition of zinc acetate under vacuum and in ambient air / Kourosh Rahimi, Ahmad Yazdani // Materials Science in Semiconductor Processing 2018. Vol. 80. P. 38–43
- 89. Shinde, Dnyaneshwar R. Photocatalytic degradation of dyes in water by analytical reagent grades ZnO, TiO₂ and SnO₂: a comparative study / Dnyaneshwar R. Shinde, Popat S. Tambade, Manohar G. Chaskar, and Kisan M. Gadave // Drink. Water Eng. Sci., 2017. Vol. 10. P. 109–117.
- 90. Mohd Adnan, M.A. Review on ZnO hybrid photocatalyst: impact on photocatalytic activities of water pollutant degradation / Mohd Azam Mohd Adnan, Nurhidayatullaili Muhd Julkapli, Sharifah Bee Abd Hamid // Reviews in Inorganic Chemistry – 2015. – Vol. 36. – P. 0015.
- 91. Lam, S.–M. A Green and Facile Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods for Photocatalytic Application / Sze–Mun Lam, Jin–Chung Sin // JOJ Material Sci – 2018. – Vol. 4(1). – P. 001–006.
- 92. Kwoka, M. Surface Properties of Nanostructured, Porous ZnO Thin Films Prepared by Direct Current Reactive Magnetron Sputtering / M. Kwoka, B. Lyson–Sypien, A. Kulis , M. Maslyk, M.A. Borysiewicz, E. Kaminska, J. Szuber // Materials – 2018. – Vol. 11. – P. 131.
- 93. Hezam, M. Synthesis and characterization of DC magnetron sputtered ZnO thin films under high working pressures / Hezam, M. Tabet, N., Mekki, A. // Thin Solid Films – 2010. – Vol. 518, – P. 161–164.
- 94. Borysiewicz, M.A. From porous to dense thin ZnO films through reactive DC sputter deposition onto Si(100) substrates / Borysiewicz, M.A. Dynowska, E., Kolkovsky, V., Dyczewski, J., Wielgus, M., Kaminska, E., Piotrowska, A. // Phys. Status Solidi(a) 2012. Vol. 209. P. 2463–2469.

- 95. Shirazi, M. Synthesis and characterization of nanostructured ZnO multilayer grown by DC magnetron sputtering / Shirazi, M. Hosseinnejad, M.T., Zendehnam, A., Ghoranneviss, M., Etaati, G.R. // J. Alloys. Compd. – 2014. – Vol. 602. – P. 108–116.
- 96. Masłyk, M. Influence of absolute argon and oxygen flow values at a constant ratio on the growth of Zn/ZnO nanostructures obtained by DC reactive magnetron sputtering / Masłyk, M. Borysiewicz, M.A., Wzorek, M., Wojciechowski, T., Kwoka, M., Kaminska, E. // J. Appl. Surf. Sci. – 2016. – Vol. 389, – P. 287–293.
- 97. Suchea, M. ZnO transparent thin films for gas sensor applications / Suchea,
 M. Christoulakis, S., Moschovis, K.; Katsarakis, N., Kiriakidis, G. // J. Thin Solid Films 2006. Vol. 515. P. 551–554.
- 98. Eranna, G. Metal Oxide Nanostructures as Gas Sensing Devices Eranna, G. /
 J. Mater. and Manufac. Proc. USA. 2012. Vol. 28. P. 316.
- 99. Carpenter, M.A. Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors / Carpenter, M.A., Mathur, S., Kolmakov, A. // Springer Science & Business Media. – NewYork. – 2012. – P. 548.
- 100. Bhand, G.R. Effect of deposition time on the properties of Al doped ZnO films prepared by DC magnetron sputtering / G.R. Bhand, N. Motwani, N.B. Chaure // J. AIP Conference Proceedings 2017. Vol. 1832, P. 080054.
- 101. Huang, J. UV–Enhanced Ethanol Sensing Properties of RF Magnetron– Sputtered ZnO Film / Jinyu Huang, Yu Du, Quan Wang, Hao Zhang, Youfu Geng, Xuejin Li, and Xiaoqing Tian // J. Sensors (Basel). – 2018. – Vol. 18. – №1. – P. 50.
- 102. Dongyun, G. Low temperature Preparation of Transparent Conductive Al doped ZnO Thin Films by a Novel Sol–gel Method / Guo, Dongyun, Kuninori

Sato, Shingo Hibino, Tetsuya Takeuchi, Hisami Bessho, Kazumi Kato. // J. of Mat. Scien. J Mater Sci. – 2014. – Vol. 49. – №14. – P. 4722 – 4734.

- 103. Foo, K.L. Fabrication and Characterization of ZnO Thin Films by Sol Gel Spin Coating Method for the Determination of Phosphate Buffer Saline Concentration / Foo K.L., Kashif M., Hashim U., a Ali M.E. // Current Nanoscience CNANO. – 2013. – Vol. 9. – №2. – P. 288 – 292.
- 104. Lamia, Z. AZO Thin Films by Sol Gel Process for Integrated Optics / Znaidi, Lamia, Tahar Touam, Dominique Vrel, Nacer Souded, Sana Yahia, Ovidiu Brinza, Alexis Fischer, Azzedine Boudrioua. // J. Coat.Tech. and Res. – 2013. – Vol. 12. – №3(3). – P. 6 – 39.
- 105. Wang, Fang Hsing. Structural, electrical, and optical properties of carbon nanotube – incorporated Al – doped zinc oxide thin films prepared by sol – gel method / Wang, Fang – Hsing, Ching – Tien Chou, Tsung – Kuei Kang and Chia – Cheng Huang. // J. of Ceramic Proces. Research. – 2013. – №45. – P. 149–152.
- 106. Davood, R. The Effect of Heat Treatment on the Physical Properties of Solgel Derived ZnO Thin Films / Raoufi, Davood, Taha Raoufi // J. Apllied Surface Science. – 2009. – Vol. 255. – №11. – P. 5812 – 5817.
- 107. Shahzad, S. Synthesis of Intrinsic and Aluminum doped Zinc Oxide Thin Films as Transparent Conducting Oxides for Thin Film Solar Cells Salam, Shahzad, Mohammad Islam, and Aftab Akram, Sol–gel // J. Thin Solid Films. – 2013. – №529. – P. 242 – 247.
- 108. Miller, J.B. Microstructural evolution of sol-gel derived ZnO thin films / J.B. Miller, H. Hsin-Jung, B.H. Howard, B. Esteban // J. Thin Solid Films. 2010. №518. P. 6792 6798.
- 109. Murali, K.R. Properties of sol–gel dip–coated zinc oxide thin films / K.R. Murali // J. of Phys. and Chem. of Solids. 2007. №68. P. 2293 2296.

- Gültekin, D. Raman Studies of ZnO Products Synthesized by Solution Based Methods / D. Gültekin, H. Akbulut // J. Acta Physica Polonica A 129 (2016) – P. 803.
- 111. Sahal, M. Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol gel method / Sahal M., Hartiti B., Ridah A., Mollar M., Marı B. // J. Microelectr.– 2008. №39. P. 1425 1428.
- 112. Bahadur, H. Morphologies of Sol–Gel Derived Thin Films of ZnO Using Different Precursor Materials and their Nanostructures / Bahadur H., Srivastava A. K., Sharma R. K., Chandra S. // J. Nanoscale Res Lett. 2007. №2. P. 469–475.
- 113. Sharul Ashikin, K. Zinc Oxide Films Prepared by Sol–gel Spin Coating Technique / Kamaruddin, Sharul Ashikin, Kah – Yoong Chan, Ho – Kwang Yow, Mohd Zainizan Sahdan, Hashim Saim, and Dietmar Knipp. // J. Aplied Physics A. – 2010. – Vol. 1. – №104.– P. 263 – 268.
- 114. Djurišcić, A.B. Recent progress in hydrothermal synthesis of zinc oxide nanomaterials / Djurišcić A.B., Chen X.Y., Lung Y.H. // Recent Pat. Nanotechnol. – 2012. – №6. – P. 124–134.
- 115. Chen, D. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies / Chen, D., Ciao, X., Cheng, G. // Solid State Commun. – 2000. – №113. – P. 363–366.
- 116. Ismail, A.A. Aplication of statistical design to optimize the preparation of ZnO nanoparticles via hydrothermal technique / Ismail A.A., Midany E., Abdel Aal A., El Shall E.A. // Mater. Lett. – 2005. – №59. – P. 1924–1928.
- 117. Demyanets, L.N. Zinc oxide: Hydrothermal growth of nano and bulk crystals and their luminescent properties / Demyanets L.N., Li L.E., Uvarova T.G. // J. Mater. Sci. – 2006. – №41. – P. 1439–1444.

- 118. Procek, Marcin. Influence of External Gaseous Environments on the Electrical Properties of ZnO Nanostructures Obtained by a Hydrothermal Method / Marcin Procek, Tadeusz Pustelny, Agnieszka Stolarczyk // Nanomaterials – 2016. – Vol. 6. – P. 227.
- 119. Yeop Myong, Seung. Improvement of electrical andoptical properties of ZnO thin films preparedbyMOCVD using UV light irradiation and in situ H₂ post-treatment / Seung Yeop Myong, Koeng Su Lim // Solar Energy Materials & Solar Cells – 2005. – Vol. 86. – P. 105–112.
- 120. Pal, U. Synthesis and optical properties of ZnO nanostructures with different morphologies // U. Pal, J. Garcia Serrano, P. Santiago, Gang Xiong, K.B. Ucer, R.T. Williams // Optical Materials – 2006. – Vol. 29. – P. 65–69.
- 121. Агекян, В.Ф. Формирование кристаллических слоев Cu₂O и ZnO методом магнетронного распыления и их оптическая характеризация / В.Ф. Агекян, Е.В. Борисов, А.С. Гудовских, Д.А. Кудряшов, А.О. Монастыренко, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов // Физика и техника полупроводников. 2018. Т. 52. № 3. С. 402.
- Meyer, B. K. Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices / B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, Th. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, e.tc. // Phys. Status Solidi B 2012. Vol. 249, № 8. 1487–1509.
- 123. Zhang, Jun. Nanostructured Materials for Room–Temperature Gas Sensors / Jun Zhang, Xianghong Liu, G. Neri, N. Pinna // Adv. Mater. – 2016. Vol.–28, – P. 795.
- 124. Yeh, Li-Ko/ A Photoactivated Gas Detector for Toluene Sensing at Room Temperature Based on New Coral-Like ZnO Nanostructure Arrays / Li-Ko Yeh, Jie-Chun Luo, Min-Chun Chen, e.t.c. // Sensors – 2016. – Vol.16, – P. 1820.

- 125. Zhang, Hongyan. AuNPs Hybrid Black ZnO Nanorods Made by a Sol–Gel Method for Highly Sensitive Humidity Sensing / Hongyan Zhang, Min Zhang, Cunchong Lin, Jun Zhang // Sensors – 2018. Vol.18, – P. 218.
- 126. Chang, Sheng–Po. A ZnO nanowire–based humidity sensor / Sheng–Po Chang, Shoou–Jinn Chang, Chien–Yuan Lu, Meng–Ju Li, e.t.c. // Superlattices and Microstructures – 2010. Vol. 3. – № 47. – P. 772–778.
- 127. Tan, C.H. Automated Room Temperature Optical Absorbance CO Sensor Based on In–doped ZnO Nanorod. / C.H. Tan, S.T. Tan, H.B. Lee, R.T. Ginting, H.F. Oleiwi, C.C. Yap, M.H.H. Jumali, M. Yahaya // Sensors and Actuators B: Chemical – 2017. – Vol. 248. – P. 140.
- 128. Liu, X. Ashfold, Incident fluence dependent morphologies, photoluminescence and optical oxygen sensing properties of ZnO nanorods grown by pulsed laser deposition // X. Liu, Y. Sun, M. Yu, Y. Yin, B. Yang, W. Cao, M.N.R. // J. Mater. Chem. – 2015. – Vol. **3**. – P. 2557.
- 129. Majithia, R. Heterogeneous nucleation for synthesis of sub–20 nm ZnO nanopods and their application to optical humidity sensing / R. Majithia, S. Ritter, K.E. Meissner // Analytica Chimica Acta 2014. Vol. 812. P. 206.
- 130. Madel, M. Persistent photoconductivity in ZnO nanowires: Influence of oxygen and argon ambient / M. Madel, F. Huber, R. Mueller, B. Amann, M. Dickel, Y. Xie, K. Thonke // J. Appl. Phys. – 2017. – Vol. 121. – P. 124301.
- 131. Gurwitz, R. Interaction of light with the ZnO surface: Photon induced oxygen "breathing," oxygen vacancies, persistent photoconductivity, and persistent photovoltage / R. Gurwitz, R. Cohen, I. Shalish // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 115. – P. 033701.
- 132. Shapira, Y. Photodesorption from powdered ZnO / Y. Shapira, S. M. Cox,
 D. Lichtman // Surface Science 1975. Vol. 50 P. 503–514.

- 133. Krzywiecki, M. Zinc oxide as a defect–dominated material in thin films for photovoltaic applications – experimental determination of defect levels, quantification of composition, and construction of band diagram.M. / Krzywiecki, L. Grzadziel, A. Sarfraz, D. Iqbal, A. Szwajca, A. // Erbe. Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – Vol.17. – P. 10004.
- 134. Li, Y. Competitive surface effects of oxygen and water on UV photoresponse of ZnO nanowires // Y. Li, F. Della Valle, M. Simonnet, I. Yamada, J.–J. Delaunay // App. Phys. Lett. 2009. Vol.94. P.023110.

ПРИЛАЖЕНИЕ А



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Утверждаю Директор ООО «Ровинг» Котов А.Н. POBИHI 2018 год

AKT

внедрения результатов диссертационной работы Исмаилова Данияра Валерьевича «Наноструктурированные слои и тонкие пленки на основе оксида цинка» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Представленные в диссертационной работе результаты включены в план развития предприятия ООО «Ровинг» на 2019 – 2020 годы, в том числе:

- Создание опытной установки получения фоточувствительных материалов на основе оксидов цинка и меди, которые предполагается использовать для изготовления оптических детекторов.
- Высокопроводящие и прозрачные пленки оксида цинка со слоевым сопротивлением до 100 Ом на см квадратный и пропусканием в видимой части спектра более 80% для использования в качестве токопроводящих покрытий.

/Главный технолог

Н.В. Гордеева