Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов
Российской академии наук

На правах рукописи

**Евстафьева Мария Васильевна**

# ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ОКСИДА ЦИНКА: ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ, ЛЕГИРОВАНИЕ И УФ СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА

Специальность 05.27.01 – твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
Редькин Аркадий Николаевич

Черноголовка – 2017

Оглавление

# Введение

**Актуальность исследования**

В настоящее время наблюдается активное проникновение электроники во все сферы жизни. Этот процесс сопровождается созданием новых электронных устройств, их миниатюризацией и автономизацией. Поэтому такие направления, как альтернативная энергетика, сенсорная техника, оптоэлектроника (дисплейные технологии) приобретают все большее значение. Развитие этих направлений невозможно без создания новых материалов, отвечающих возрастающим требованиям.

Материалы на основе квазиодномерных наноструктур (нанопроволок, наностержней и т.п.) привлекают в последнее время повышенное внимание. Продемонстрированы перспективы их применения практически во всех областях современной электроники и микросистемной техники. Одним из перспективных материалов для будущих поколений оптоэлектронной и сенсорной техники является широкозонный полупроводник – оксид цинка. В связи с этим, актуальность темы диссертации, направленной на исследование особенностей роста наностержней оксида цинка и создания на их основе композиционных материалов, не вызывает сомнения.

Одно из научных направлений, получивших в настоящее время очень широкое распространение, связано с исследованиями в области создания на основе наноматериалов сенсорных устройств, в частности, сенсоров ультрафиолетового (УФ) излучения, предназначенных для массового применения. Одна из глав представленной диссертации посвящена исследованию УФ сенсорных характеристик полученных в настоящей работе наноматериалов, что также подтверждает ее актуальность.

В целом, проблемы, решаемые в настоящей работе, находятся на передовом уровне современных мировых исследований, о чем свидетельствует огромный объем литературных данных, посвященных получению, исследованию и применению одномерных наноматериалов.

**Цель работы**

Целью диссертационной работы являлось исследование перспективных наноматериалов на основе квазиодномерных нанокристаллов оксида цинка, а также текстурированных пленок ZnO; синтез композитных наноструктур ZnO/MgO различной морфологии; изучение возможности применения полученных материалов в качестве чувствительных элементов УФ сенсоров.

Для достижения заданной цели решались следующие основные задачи:

1) совершенствование на основе экспериментальных исследований «самокаталитического» процесса роста нанопроволок и определение оптимальных параметров для выращивания одномерных нанокристаллов оксида цинка с требуемой морфологией;

2) нахождение условий получения текстурированных плёнок оксида цинка за счет латерального роста боковых граней в упорядоченных массивах наностержней;

3) изучение новых наноматериалов, полученных в результате взаимодействия паров магния с нанокристаллами оксида цинка, а также исследование особенностей процесса газофазного химического осаждения при совместном испарении магния и цинка;

4) создание УФ сенсорных устройств на основе массивов и одиночных наностержней оксида цинка, полученных в данной работе, и исследование их характеристик;

5) изучение влияния различных факторов (высокотемпературный отжиг, влажность окружающей среды) на УФ сенсорные характеристики и их стабильность во времени.

**Научная новизна результатов**

С использованием модели «самокаталитического» роста оксида цинка по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК) показано, что в данном процессе в общем случае поперечные размеры растущего кристалла не являются постоянными. На основании этого экспериментально продемонстрирована возможность управления формой нанокристаллов в процессе роста за счет изменения параметров синтеза.

Впервые показано, что высококачественные сплошные текстурированные плёнки оксида цинка могут быть получены методом газофазного синтеза из элементов путём выращивания упорядоченного массива наностержней с последующим ростом их боковых граней без промежуточного извлечения образцов из реактора.

Впервые при обработке наностержней ZnO в парах магния с последующим отжигом на воздухе были получены иерархические нанопроволочные структуры MgO/ZnO.

Впервые показано, что гибридные структуры, состоящие из упорядоченных массивов наностержней ZnO, покрытых плёнкой MgO, на кремниевых и стеклянных подложках можно синтезировать в один этап с использованием методики газофазного роста при совместном испарении металлических цинка и магния.

Проведено исследование УФ сенсорных свойств массивов и одиночных наностержней оксида цинка. Получены новые данные о влиянии высокотемпературного отжига и влажности окружающей среды на УФ сенсорные характеристики образцов.

**Практическая значимость работы**

Экспериментально продемонстрированная возможность синтеза квазиодномерных нанокристаллов оксида цинка различной формы открывает дополнительные возможности для их практического применения. Например, для создания холодных эмиттеров электронов требуются массивы заостренных нанокристаллов, тогда как для оптоэлектронных приложений нужны стержни с плоскими торцами.

Текстурированные пленки оксида цинка на различных подложках, в том числе стеклянных, могут использоваться для создания пьезоэлектронных устройств.

Полученные в работе иерархические нанопроволочные структуры MgO/ZnO, а также гетероструктуры MgO/ZnO типа ядро-оболочка могут найти применение в сенсорной технике, фотовольтаике, оптоэлектронике. В частности, благодаря защитной оболочке MgO, ядро ZnO имеет низкий уровень поверхностных дефектов, что, согласно литературным данным, может приводить к снижению порогов возникновения лазерной генерации.

Полученные в работе результаты по исследованию УФ сенсорных характеристик массивов наностержней оксида цинка могут служить основой для создания дешевых, простых в изготовлении УФ сенсорных устройств, предназначенных для массового применения.

**Достоверность полученных результатов**

Все научные результаты базируются на экспериментальной основе. Число образцов, синтезированных и исследованных в ходе выполнения работы, составляет несколько сотен. Исследования проводились с использованием всех современных методов исследования, имеющихся в ИПТМ РАН, таких, как растровая электронная микроскопия, фото- и катодолюминесценция, элементный микроанализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская дифрактометрия, и др. Достоверность результатов, полученных с помощью этого оборудования, неоднократно подтверждалась при проведении плановых исследований.

Представленные результаты докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и опубликованы в виде статей в рецензируемых российских и международных журналах.

**Основные положения, выносимые на защиту**

1. При «самокаталитическом» ПЖК механизме газофазного роста наностержней оксида цинка поперечные размеры растущих нанокристаллов в общем случае не являются постоянными, что дает возможность целенаправленно контролировать форму синтезированных нанокристаллов.

2. Путем латерального роста боковых граней наностержней в упорядоченных массивах могут быть получены сплошные текстурированные

плёнки оксида цинка на подложках различного типа, независимо от их кристаллографической ориентации.

3. В результате взаимодействия наностержней оксида цинка с парами магния и последующего высокотемпературного отжига на воздухе образуются нанопроволочные структуры иерархического типа.

4. При совместном испарении металлических цинка и магния в процессе газофазного синтеза из элементов образуются гибридные структуры типа «ядро-оболочка», состоящие из упорядоченных массивов наностержней ZnO, покрытых плёнкой MgO.

5. Резистивная чувствительность массива наностержней оксида цинка к УФ облучению существенно зависит от продолжительности предварительного отжига на воздухе.

6. Выдерживание образцов во влажной среде в течение длительного времени приводит к увеличению резистивной чувствительности за счет увеличения темнового сопротивления структуры. В дальнейшем характеристики структуры остаются стабильными независимо от влажности среды.

**Апробация работы**

Основные результаты диссертации были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих международных и российских конференциях:

Всероссийская конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль, 2010.

Всероссийская конференция молодых ученых «Микро-, нанотехнологии и их применение». Черноголовка. 2010, 2012, 2014 гг.

Конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Н.Новгород, 2011, 2015.

Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Черноголовка, 2013.

Российская конференция по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Черноголовка. 2012, 2014, 2016 гг.

International conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, Czech Republic, 2012.

Симпозиум «Новые Высокочистые Материалы». Нижний Новгород. 2013.

Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации». Иваново, 2014.

Всероссийская конференция "Материалы нано-, микро, оптоэлектроники и волоконной оптики. Физические свойства и применение". Саранск, 2015

Международная научно-техническая конференция "Технологии микро- и наноэлектроники в микро- и наносистемной технике. Москва, 2016

Работа выполнена в соответствии с темой НИР ИПТМ РАН: «Разработка физико-химических основ материаловедения, технологии и диагностики материалов и структур микро- и наноэлектроники, микросистемной техники, акусто- и оптоэлектроники и микрофотоники».

Исследования проводились также при поддержке Программы фундаментальных исследования Президиума РАН «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов», проект «Получение легированных наностержней ZnO n- и p-типа»; фонда РФФИ гранты: 12-02-00326-а «Газофазный синтез и легирование наностержней оксида цинка» и № 16-02-00600 «Исследование физических свойств пьезоэлектрических наноструктурированных пленок нитрида алюминия и оксида цинка с использованием рентгеновского и синхротронного излучения», Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа УМНИК), проект «Разработка детектора УФ излучения и газочувствительного сенсора на основе наностержней оксида цинка», Договоры № 3548ГУ1/2014, 9563ГУ2/2015.

**Личный вклад автора**

Экспериментальные работы по синтезу и легированию наностержней и плёнок оксида цинка были выполнены автором лично. Измерения сенсорных характеристик образцов проводились совместно с к.ф-м.н. Е.Е. Якимовым. Электронно-микроскопические измерения, элементный микроанализ, фото- и катодолюминесценция были выполнены к.ф-м.н. Е.Е. Якимовым.

Рентгеноструктурный анализ был проведён д.ф.-м.н. Д.М. Рощупкиным. Структуры для исследования УФ сенсорных свойств одиночных наностержней ZnO были изготовлены совместно с к.ф-м.н. М.А. Князевым. Спектры комбинационного рассеяния были получены автором. Автору принадлежит анализ литературных данных, обобщение и анализ экспериментальных данных, исследование сенсорных свойств. Постановка задач исследований, определение методов их решения и интерпретация результатов выполнены совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. А.Н. Редькиным.

**Структура и объём диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка работ, опубликованных по теме диссертации, и списка использованной литературы. Диссертация изложена на 118 страницах, включая 63 рисунка и 2 таблицы. Список используемой литературы содержит 114 наименований.

# Глава 1. Получение и легирование квазиодномерных нанокристаллов и пленок оксида цинка. УФ сенсоры на основе оксида цинка. (Литературный обзор)

## 1.1. Оксид цинка, общая характеристика, свойства, получение

Оксид цинка, как широкозонный полупроводник с прямым межзонным переходом, вызывает повышенный интерес в связи с большим потенциалом для использования в качестве УФ и газовых сенсоров, светоизлучающих диодов, УФ лазеров и т.д. В последние годы этот интерес сместился в сторону исследования свойств и перспектив практического применения нанокристаллов ZnO с высоким аспектным отношением (нанопроволок, наностержней, наноигл и т.п.). Этот интерес связан, с одной стороны, с высоким структурным совершенством таких квазиодномерных кристаллов. С другой стороны, благодаря малым размерам и высокому аспектному отношению, они могут демонстрировать оптические, эмиссионные, сенсорные и другие свойства, недостижимые для объемных образцов. Ниже рассмотрены основные свойства и методы получения квазиодномерных кристаллов оксида цинка.

### 1.1.1. Общая характеристика оксида цинка

Оксид цинка (ZnO) – полупроводниковое соединение типа $A^{II}B^{VI}$. Химическая связь в оксиде цинка является средней между ковалентной и ионной. ZnO имеет гексагональную кристаллическую структуру (типа вюрцит). Кубическая структура каменной соли и цинковой обманки встречается только при высоких давлениях [1].

Оксид цинка имеет гексагональную элементарную ячейку с параметрами решётки $a$=3.3296 Å и $c$=5.2069 Å. Соотношение $c/a$=1.564, вместо 1.633 для совершенной гексагональной плотноупакованной решетки [2]. Схематическое представление вюрцитной структуры показано на рисунке 1.1. Постоянные решетки на схеме: $a$ в базисной плоскости и $c$ в базисном направлении. Параметр $u$ определяется как длина связи, или расстояние между ближайшими соседними атомами $b$, делённое на $c$ (0.375 в идеальном кристалле); $\alpha$, $\beta$ – (109.47° в идеальном кристалле) углы между направлениями связей.

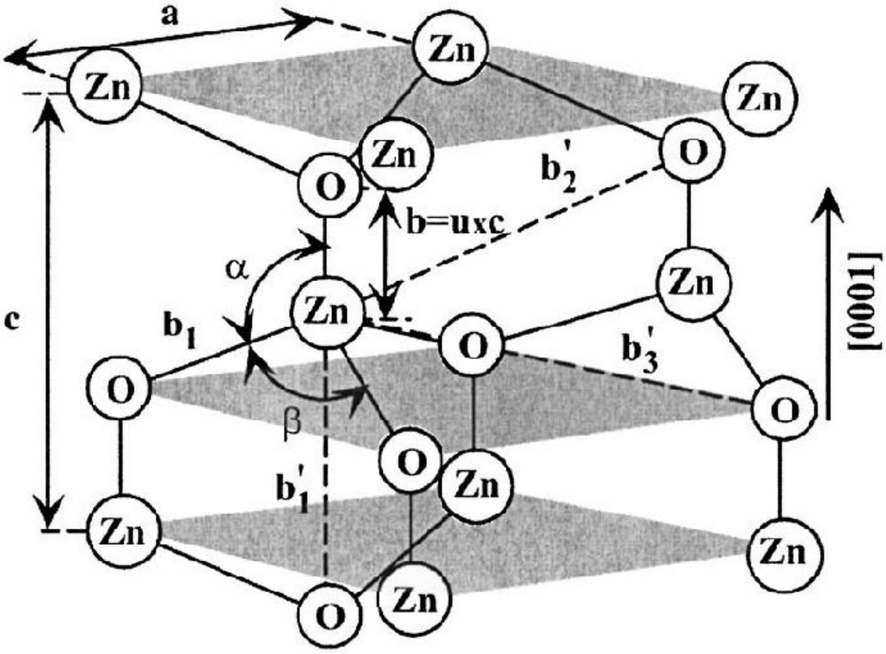


Рисунок 1.1. Схематическое представление структуры оксида цинка.

Структура состоит из двух взаимопроникающих гексагонально-плотно-упакованных подрешёток. Каждая подрешётка включает в себя четыре атома на единичную ячейку, каждый атом цинка окружён четырьмя атомами кислорода, которые располагаются в углах тетраэдра, и наоборот. В структуре вюрцита нет центра симметрии. Такое тетраэдрическое строение ZnO в несимметричной структуре обуславливает наличие сильных пиро- и пьезоэлектрических свойств.

Структурно ZnO имеет три типа направлений быстрого роста: $\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$ $(\pm[2\bar{1}\bar{1}0], \pm[\bar{1}2\bar{1}0], \pm[\bar{1}\bar{1}20])$; $\langle 01\bar{1}0\rangle$ $(\pm[01\bar{1}0], \pm[10\bar{1}0], \pm[1\bar{1}00])$ и $\pm[0001]$. При выращивании вдоль этих направлений можно получить большое разнообразие форм наноструктур ZnO. Разные кристаллографические плоскости кристалла имеют разные кинетические параметры. После начальной стадии зародышеобразования, из кристаллита формируется трёхмерный объект с хорошо определёнными индексами кристаллографических граней [3].

На рисунке 1.2 (а)-(в) показаны несколько типичных морфологий роста одномерных (1D) наноструктур для ZnO.

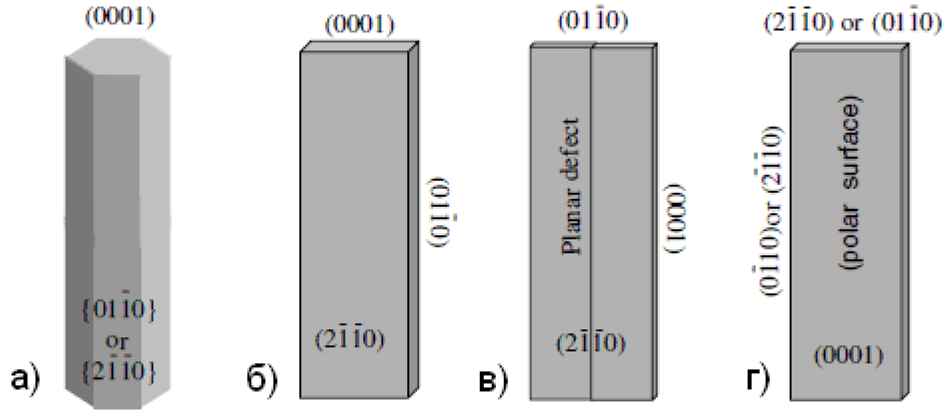


Рисунок 1.2. Типичные морфологии роста 1D ZnO наноструктур и соответствующие грани: а) нанопроволока/наностержень; б) нанолента тип 1; в) нанолента тип 2; г) нанолента с полярной плоскостью.

Эти структуры стремятся увеличить площадь в направлении граней с минимальной энергией: $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ и $\{01\bar{1}0\}$. Морфология, показанная на рисунке 1.2 (г), является преобладающей для полярных плоскостей и может быть получена путём введения планарных дефектов параллельно полярным плоскостям. Планарные дефекты и двойники иногда обнаруживаются параллельно плоскости (0001), дислокаций же практически не бывает.

1.1.2. Методы получения квазиодномерных кристаллов оксида цинка

Количество публикаций, посвящённых выращиванию полупроводниковых нанопроволок, исчисляется тысячами. Подавляющее большинство из них появилось в последние 20 лет. Всё это свидетельствует о чрезвычайно высоком интересе мирового научного сообщества к указанной тематике.

Существует два основных подхода получения одномерных наноструктур – технологии сверху-вниз и снизу-вверх. Первый основан на стандартных методах микроформирования с осаждением, травлением и другими технологическими процессами уменьшения латеральной размерности макрообъектов до нанометровых размеров. Для процессов селективного удаления могут быть использованы сфокусированные электронные и ионные пучки, фото- и рентгеновская литография, а также воздействие зонда сканирующего микроскопа. Преимуществами являются хорошо развитая планарная технология в полупроводниковой индустрии, к недостаткам относят большие затраты и малую производительность.

Используя подход сверху-вниз, можно получить хорошо упорядоченные нанопроволоки, но в настоящее время эта технология не применима для массового производства дешёвых устройств на их основе. Кроме того, получаемые по данной схеме 1D наноструктуры обычно не являются монокристаллическими.

Подход снизу-вверх позволяет сразу изготавливать готовые наноструктуры, используя различные методы, такие, как молекулярная самосборка, газофазный химический синтез, электрохимическое осаждение и процессы роста из раствора. Преимуществами данного подхода являются высокая чистота и кристаллическое качество полученных нанокристаллических материалов, их малые размеры, относительно низкая стоимость технологических установок, высокая производительность и возможность легирования выращиваемых материалов. Вместе с тем, главной проблемой остаётся сложность процессов интегрирования полученных нанокристаллов в различные электронные устройства [4].

Очевидно, что рост одномерных нанокристаллов происходит в специфических условиях, которые должны быть созданы для получения материала требуемых размеров и морфологии. Рассмотрим ниже некоторые процессы, которые обычно используют для выращивания 1D наноструктур. Условно все методы получения можно разделить на газофазные методы (физическое или химическое осаждение), растворные и темплатные (матричные).

*Метод химического газового осаждения* отличается от метода физического газового осаждения тем, что сопровождается химической реакцией. Обычно для выращивания нанокристаллов с высоким аспектным отношением используют процесс, протекающий по механизму пар-жидкость-кристалл. В основе ПЖК процесса лежит явление стимулированного одномерного роста при использовании в качестве катализатора микро- или наноразмерных капель жидкого металла (обычно, золота). При осаждении из газовой фазы твёрдого продукта в присутствии такого катализатора наблюдается селективный рост одномерных кристаллов непосредственно под каплями металла.

Методами ПЖК получают наноструктуры ZnO с использованием в качестве катализатора золота [5], меди [6], никеля [7]. Помимо этого, описан процесс самокатализа [8-11]. Отличительной особенностью самокаталитического ПЖК процесса является то, что катализатором одномерного роста служат нанокапли жидкого металлического цинка.

В работе [12] представлен механизм роста нанопроволок. В рамках этого механизма, в модели роста учитывается как прямое попадание вещества в каплю катализатора, так и диффузионный поток из частиц, адсорбированных непосредственно на боковых стенках, а также из частиц, попадающих на боковые стенки в результате диффузионного движения по поверхности подложки. Согласно этой модели, помимо кристаллизации материала из капли, происходит дополнительное обрастание боковой поверхности за счёт латерального роста.

Рост по механизму пар-кристалл (ПК) наблюдается, когда кристаллизация нанопроволок происходит путём конденсации из газовой фазы без использования катализатора [13-15]. Данный механизм в настоящее время изучен не до конца. Существует несколько экспериментальных и теоретических работ, в которых предполагается, что высокоаспектный рост связан, главным образом, с уменьшением свободной поверхностной энергии [16,17]. При испарении материала и конденсации его на подложке в низкотемпературной зоне первоначально образуются центры зародышеобразования. В дальнейшем они определяют направление роста при минимизации поверхностной энергии.

Методами термического и химического газового осаждения были получены монокристаллические наноструктуры ZnO без использования катализатора [18]. Процесс проходил при температуре 550°C. Массивы нанопроволок были выращены на торцах наностержней ZnO. Диаметр нанопроволок составлял приблизительно 20 нм, на каждом наностержне располагалось несколько нанопроволок, как показано на рисунке 1.3.

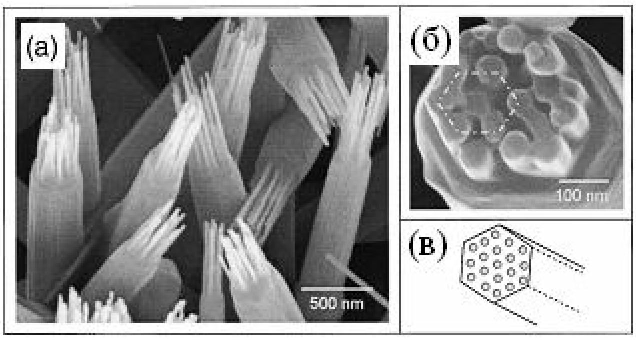


Рисунок 1.3. Сканирующие электронно-микроскопические изображения (а-б) и схематическое представление массива наностержней ZnO (в) [18].

Авторами [19] были получены наностержни ZnO на различных подложках ($Al_2O_3$, Pt, Si) методом усиленного в плазме химического газового осаждения без использования катализатора. Выращенные на различных подложках массивы нанокристаллов представлены на рисунке 1.4.

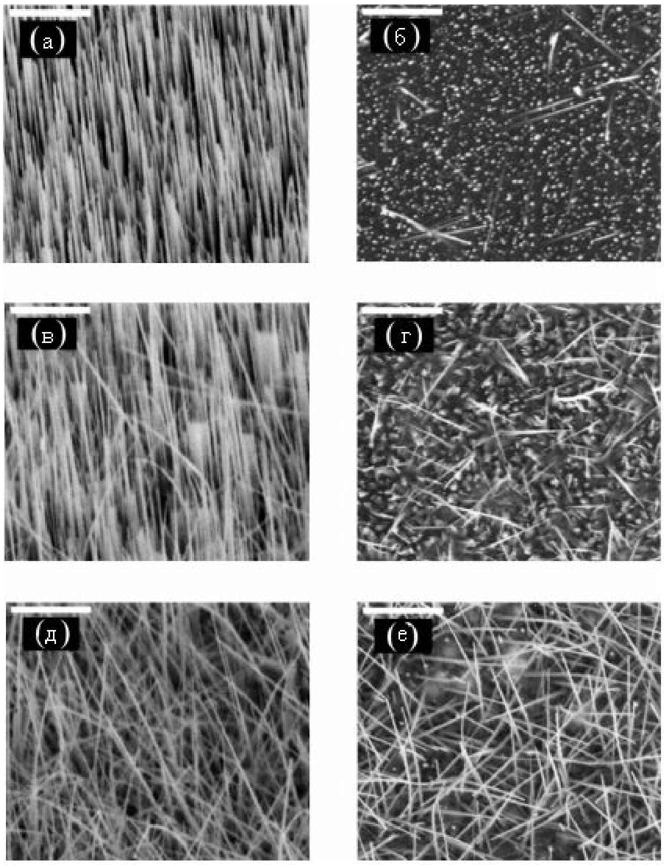


Рисунок 1.4. Нанопроволоки ZnO, выращенные на различных подложках в плазме: (а) вид под углом 60°, на *c*-плоскости $Al_2O_3$; (б) вид сверху, на *c*-плоскости $Al_2O_3$; (в) вид под углом 60°, на (111)-Pt плёнке; и (г) вид сверху, на (111)-Pt плёнке; (д) вид под углом 60° на Si подложках; (е) вид сверху, на Si подложках. (Шкала 1 мкм) [19].

Степень упорядоченности нанопроволок, полученных данным методом, сильно зависит от природы подложки. Видно, что наиболее хорошо ориентированы в вертикальном направлении нанопроволоки на *c*-плоскости $Al_2O_3$. Они имеют одинаковый диаметр 20-75 нм и длину около 2 мкм. Спектр фотолюминесценции (ФЛ) образцов показал только наличие интенсивного пика экситонной эмиссии, что свидетельствует о высоком качестве полученных нанокристаллов.

Авторами [20] был продемонстрирован самокаталитический рост наностержней ZnO методом металлорганического химического газового осаждения. На рисунке 1.5 показан массив разориентированных наностержней ZnO, выращенных на Si подложках при температуре 500°С. В зависимости от температуры роста, диаметр наностержней находился в диапазоне 40-120 нм. С помощью металлорганического химического газового осаждения возможен самокаталитический рост наностержней ZnO на различных подложках, таких как Si [20,21], GaN/$Al_2O_3$ [22], GaAs (002) [23], $Al_2O_3$ [24].

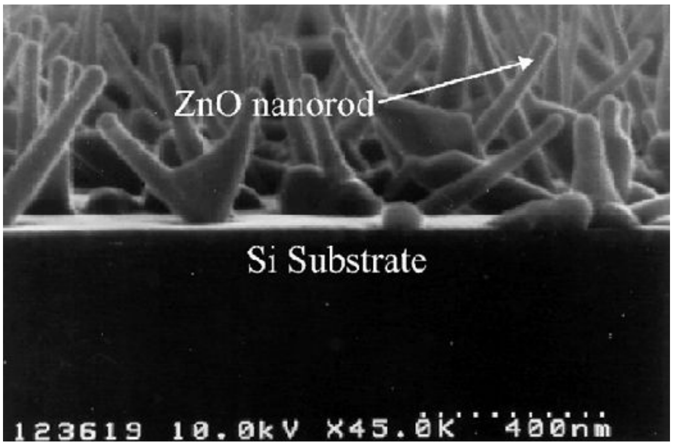


Рисунок 1.5. Наностержни ZnO, выращенные методом металлорганического химического газофазного осаждения [20].

Среди газофазных методов получения массивов квазиодномерных кристаллов можно отметить также методы физического переноса путем распыления мишеней из оксида цинка. В работе [25] авторы получили монокристаллические нанопроволоки ZnO на поликристаллической Si подложке, покрытой тонкой пленкой металлической меди, используя метод высокочастотного распыления в потоке $Ar/O_2$. Средний диаметр нанопроволок составлял 55 нм, при времени роста 5 мин, и 45 нм, при времени роста 30 мин.

Полученные образцы представляли собой неупорядоченные массивы нанопроволок ZnO на подложке.

Описаны также процессы получения квазиодномерных кристаллов ZnO путем обычного термического испарения оксида цинка как с использованием металлических катализаторов [26], так и в результате самокаталитического процесса [27,28]. При термическом испарении материал испаряется с горячего источника, а затем конденсируется на более холодной подложке. Для метода термического испарения необходима высоковакуумная система. Этот метод является очень простым. Преимуществами метода является высокая скорость осаждения и большой размер подложки. Недостатком является то, что для термического испарения оксида цинка требуется очень высокая температура, при которой происходит его частичное разложение.

Во многих работах для стимулирования роста одномерных нанокристаллов используется предварительное нанесение на подложки тонких плёнок ZnO с определённой кристаллографической ориентацией. Так, методом термического испарения были получены хорошо упорядоченные вертикально ориентированные наностержни на Si подложке, покрытой плёнкой ZnO [29]. В работе [9] авторы синтезировали нанопроволоки методом простого физического газового осаждения, используя в качестве подложек тонкие *c*-ориентированные ZnO плёнки (Рисунок 1.6). Выращенные нанопроволоки имели два типичных средних диаметра – 60 и 120 нм. Длина таких нанопроволок была около 4 мкм.

В работе [30] авторами были синтезированы нанопроволоки ZnO методом простого физического осаждения без использования катализатора. При различных условиях роста были получены нанокристаллы разнообразной формы: иглообразные с острыми концами (при температуре 430°C) и стержнеобразные с плоскими концами (при температуре 520°C). Все нанопроволоки были монокристаллами с направлением роста вдоль *c*-оси. Стержнеобразные нанопроволоки были ориентированы вертикально по отношению к подложке. Длина наноконусов составляла 2.8 – 3.2 мкм с одинаковыми диаметрами основания наностержней 100 нм и верхней части 30 нм. Массивы наностержней были примерно одной длины 1 мкм с диаметром 40-120 нм.

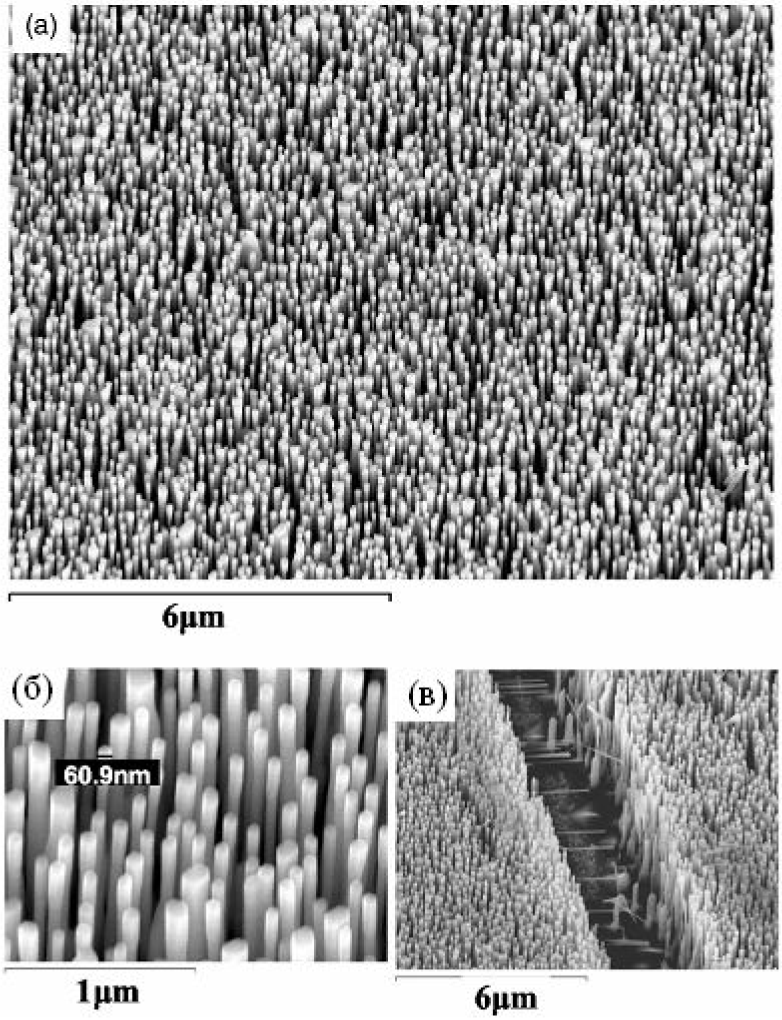


Рисунок 1.6. Типичная морфология поверхности массивов нанопроволок ZnO: а) небольшое увеличение, б) большое увеличение, в) пример селективного осаждения [9].

Наностержни ZnO были получены также методом импульсного лазерного осаждения. Осаждение проводилось при давлении 5-20 Торр на подложках $Al_2O_3$ и Si [31]. Температура подложек составляла 550 – 700°C. В спектрах фотолюминесценции полученных образцов присутствует пик УФ эмиссии с центром ~386 нм (на $Al_2O_3$ подложках) и ~380 нм (на Si подложках). В длинноволновой области пики отсутствуют, что говорит о хорошей кристаллической структуре образцов.

В предыдущих работах нашего коллектива было показано, что массивы ориентированных высококачественных наностержней ZnO могут быть получены методом химического осаждения из газовой фазы из паров цинка и кислорода без использования катализатора одномерного роста на различных подложках [11,32]. Это было достигнуто за счёт создания таких условий осаждения, при которых направленный рост нанокристаллов осуществлялся за счёт процесса ПЖК, в котором роль металла-катализатора играли нанокапли жидкого цинка. Развитием этой методики в настоящей работе было изучение влияния различных факторов на рост и свойства получаемых одномерных наноструктур ZnO с целью контроля формы синтезируемых квазиодномерных нанокристаллов оксида цинка.

*Растворные методы* получения одномерных кристаллов оксида цинка также очень широко применяются. Среди этих методов можно отметить гидротермальный метод, метод электрохимического осаждения и золь-гель технологию.

В [33] методом золь-гель технологии был произведён селективный рост наностержней ZnO. На рисунке 1.7 (а-г) представлены полученные структуры из наностержней ZnO.

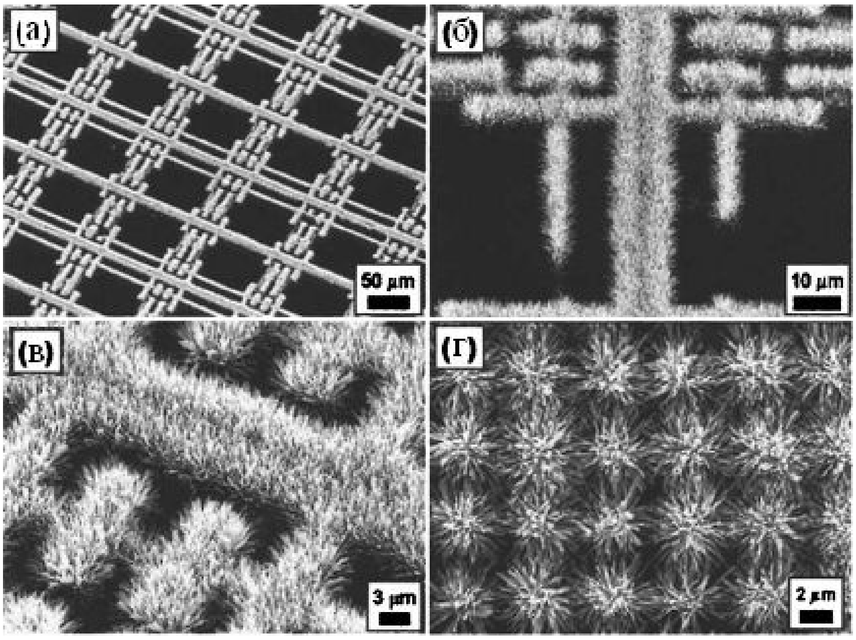


Рисунок 1.7. Электронно-микроскопические изображения наностержней ZnO, выращенных на селективно нанесенном подслое после гидротермального процесса при 90°C в течение 5 часов (а); б) и в) – увеличенные изображения; г) – периодическая структура из пучков наностержней [33].

В работе [34] наностержни ZnO были синтезированы гидротермальным методом при разных условиях. Согласно исследованию просвечивающей электронной микроскопии, полученные образцы были сравнительно прямые, однообразные. Диаметр таких структур составлял 100-180 нм, длина 600-750 нм.

Для получения одномерных наноструктур часто применяют *темплатный (матричный) синтез*. В работе [35] массивы упорядоченных нанопроволок ZnO были получены методом одностадийного электрохимического осаждения в гексагонально расположенных нанопорах мембраны из анодного оксида алюминия (AAM). Диаметр нанопроволок определялся диаметром пор (40-90 нм). Нанопроволоки ZnO имели практически одинаковую длину и были хорошо ориентированы (Рисунок 1.8).

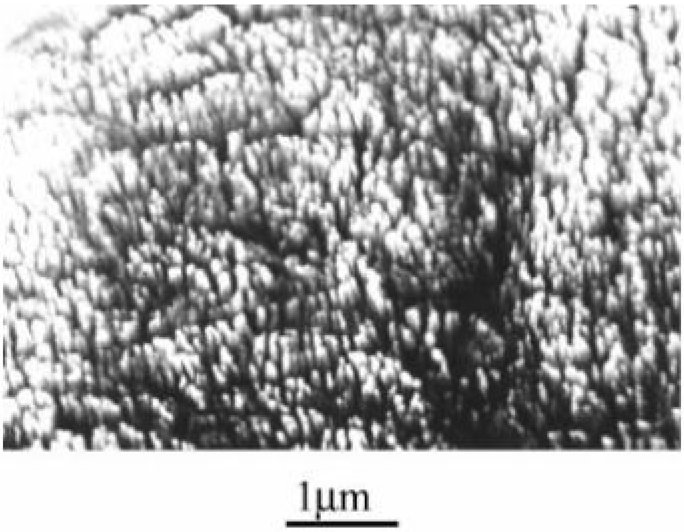


Рисунок 1.8. Электронно-микроскопическое изображение массива нанопроволок ZnO, полученного методом электрохимического осаждения в нанопорах AAM [35].

Важнейшим преимуществом темплатного синтеза является возможность воспроизводимо и с высокой точностью получать одномерные наноструктуры определённой формы и размеров. Однако данный метод имеет существенные недостатки: недостаточно высокое кристаллическое совершенство полученных наноструктур, а также необходимость дальнейшего удаления матричной основы, как правило, путём химического травления, что может привести к ещё большему ухудшению кристаллического качества.

Следует отметить, что растворные методы получения 1D нанокристаллов оксида цинка распространены не меньше, чем газофазные. Однако, поскольку представленная работа связана с газофазным синтезом, в данном обзоре растворные методы подробно не рассматриваются.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что метод химического газофазного осаждения представляет наибольший интерес в связи с возможностью получения массивов высококачественных наностержней ZnO с хорошими оптическими и люминесцентными свойствами достаточно простым и недорогим способом. Вместе с тем, для практического применения часто требуются 1D кристаллы оксида цинка определенной формы и размеров. Например, для холодных эмиттеров требуются заострённые нанокристаллы, тогда как для целей оптоэлектроники предпочтительны нанокристаллы с плоскими торцами. Таким образом, существует потребность в проведении специальных исследований влияния условий синтеза на форму нанопроволок оксида цинка. С этим связана одна из задач данной диссертации.

### 1.1.3. Методы получения плёнок оксида цинка

Получение объемных кристаллов оксида цинка сопряжено с серьезными затруднениями. Поэтому плёнки оксида цинка с высоким кристаллическим совершенством также представляют интерес для многих практических применений. В литературе представлено большое количество методов получения плёнок ZnO. Среди таких методов можно отметить эпитаксиальный рост плёнок методом металлорганического химического осаждения из газовой фазы, молекулярно-лучевую эпитаксию, импульсное лазерное осаждение [36]. Однако до сих пор остаётся проблемой получение плёнок высокого качества. Одним из наиболее перспективных методов получения плёнок ZnO является гидротермальный рост. Преимуществом растворных методов является относительно низкая температура синтеза [37,38]. Однако при этом кристаллическое качество полученных плёнок не является высоким.

Обычно высокое кристаллическое качество обеспечивает химическое осаждение из газовой фазы (CVD). Однако в случае оксида цинка из-за склонности его кристаллов к анизотропному росту получение сплошных гладких пленок методом CVD связано с определенными проблемами. Как правило, при окислении паров цинка на подложках осаждаются массивы упорядоченных или неупорядоченных нанокристаллов.

Высококачественные пленки оксида цинка получают методом газофазной эпитаксии [39]. При этом серьезные требования предъявляются к подложкам, параметры которых должны соответствовать кристаллографическим параметрам оксида цинка. Например, гетероэпитаксиальные пленки ZnO были выращены на сапфировых подложках с буферным слоем GaN [40] и Si (111) подложках с буферным слоем AlN [41]. Как правило, кристаллографические параметры гетеро-эпитаксиальных пленок несколько отличаются от параметров объемных кристаллов из-за искажений, вызванных несоответствием параметров решеток подложки и оксида цинка.

Несмотря на большое количество существующих методов получения, всё ещё актуальна проблема получения высококачественных плёнок ZnO с помощью простого и недорогого метода. Для решения этой задачи в настоящей работе нами была исследована возможность создания условий для латерального роста боковых граней наностержней в массивах, полученных на подложках различного типа по ранее разработанной методике газофазного синтеза.

## 1.2. Легирование оксида цинка

Оксид цинка считается одним из наиболее перспективных материалов для создания ряда приборов оптоэлектроники, сенсорных устройств. Для создания структур с гомогенными p-n переходами необходимо получение высококачественных образцов ZnO n- и p-типов проводимости. Одной из главных проблем остаётся получение стабильного p-типа в оксиде цинка. Решение этой задачи сопряжено с рядом препятствий. Легирование акцепторами может быть компенсировано низкоэнергетическими собственными дефектами, такими, как $Zn_i$ или $V_O$, либо другими примесями, попадающими в кристалл в процессе роста [42]. Малая растворимость легирующего элемента в материале полупроводника, глубокие примесные уровни могут также служить источниками проблем для p-типа легирования, препятствуя формированию мелких примесных акцепторных уровней [43]. Решением данной задачи может служить управление шириной запрещённой зоны и частичная компенсация n-типа проводимости для дальнейшего легирования атомами I и V групп. Возможность управления шириной запрещенной зоны в ZnO имеет также значение для других сфер применения. Изменение ширины запрещённой зоны может быть достигнуто посредством частичного замещения атомов цинка атомами металлов той же группы Периодической системы элементов. Для увеличения ширины запрещённой зоны в плёнках ZnO используются вышестоящие элементы второй группы – Be [44], Mg [44-47], а для уменьшения – нижестоящие – Cd [44,48].

Замещение цинка магнием привлекает большое внимание в связи с тем, что ионный радиус $Mg^{2+}$ (0,57Å) близок к радиусу $Zn^{2+}$ (0,6Å). С другой стороны, ширина запрещённой зоны может меняться от 3,37 эВ (для ZnO) до 7,8 эВ (для MgO) при изменении концентрации Mg от 0 до 1,0 в нанопроволоках $Mg_xZn_{1-x}O$ [49]. Это делает $Mg_xZn_{1-x}O$ перспективным материалом для барьерных слоёв сверхструктур ZnO/(Mg,Zn)O. Основная проблема заключается в том, что нелегированный ZnO имеет структуру вюрцита ($a$=3,24 Å и $c$=5,20 Å), в то время как MgO имеет кубическую структуру ($a$=4,24 Å). Поскольку оксид цинка имеет гексагональную кристаллическую структуру, а оксид магния – кубическую, получение сплава $Zn_xMg_{1-x}O$ в любом процентном соотношении невозможно из-за их ограниченной взаимной растворимости [45]. Равновесная концентрация магния в оксиде цинка, исходя из диаграммы состояния системы ZnO–MgO, составляет всего 0,45 ат %.

Тем не менее, в работе [49] проведенные теоретические расчёты показали, что фазовый переход в $Mg_xZn_{1-x}O$ из структуры типа вюрцит в кубическую должен происходить при концентрации x=0,65. В построенной модели было показано, что атомы Mg, при введении в ZnO, стремятся к замещению атомов Zn вблизи поверхности, но дальше от других атомов Mg. Данное положение является наиболее энергетически выгодным, то есть имеет минимальную энергию. Чем больше концентрация Mg, тем больше атомов Mg замещают атомы Zn во внутренних областях кристалла и стремятся распределиться более однородно по всему объёму материала. Зависимость энергий связи $Mg_xZn_{1-x}O$ с гексагональной и кубической кристаллической решёткой от содержания Mg в сплаве приведена на рисунке 1.9. Из данной диаграммы видно, что энергия связи в вюрцитной структуре возрастает с увеличением концентрации Mg. Это объясняет практическую сложность получения структуры типа вюрцит $Mg_xZn_{1-x}O$ с большим содержанием магния.

Для кубической структуры $Zn_xMg_{1-x}O$ энергия связи уменьшается с увеличением концентрации Mg. Это свидетельствует о том, что для нанопроволок $Mg_xZn_{1-x}O$ энергетически более выгодна кубическая кристаллическая решётка при увеличении концентрации Mg.

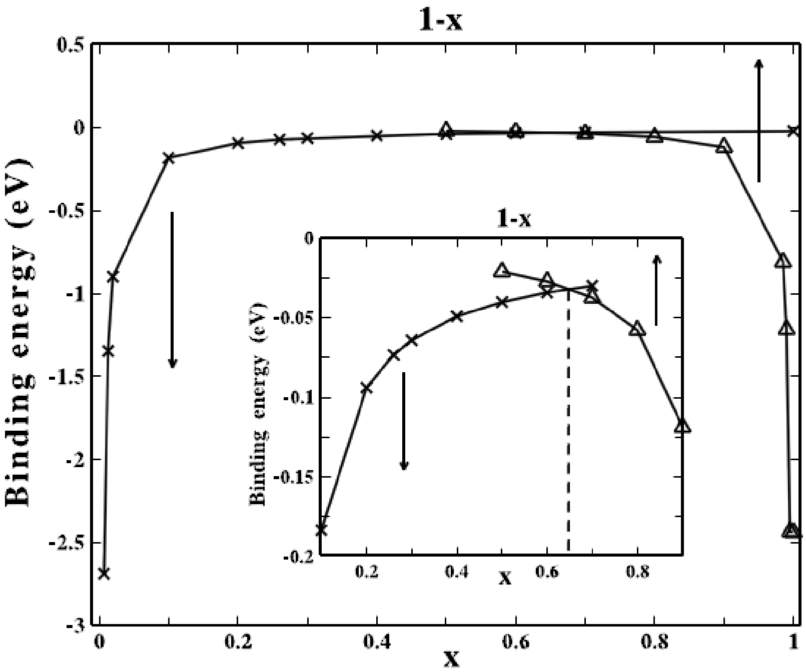


Рисунок 1.9. Зависимость энергий связи $Mg_xZn_{1-x}O$ с гексагональной (показана крестиками) и кубической кристаллической решёткой (показана треугольниками) от содержания Mg в сплаве [49].

Авторами [50] было показано, что при концентрации больше 20% магний перестаёт диффундировать в кристаллическую решётку ZnO. Предполагаемая растворимость составляла 15% для образцов, полученных при температуре 1200°C, 17% – при 1400°C, и 18% – при 1500°C.

При увеличении концентрации Mg, длина постоянной решётки *a* постепенно возрастает, *c* – уменьшается с увеличением содержания Mg, поэтому объём элементарной ячейки изменяется незначительно [51]. Было обнаружено, что фаза MgO выделяется в вюрцитной структуре при содержании Mg более 33 %, максимум ширины запрещённой зоны при этом составляет 3,9 эВ. На рисунке 1.10 приведены спектры пропускания образцов $Mg_xZn_{1-x}O$, измеренных при комнатной температуре.

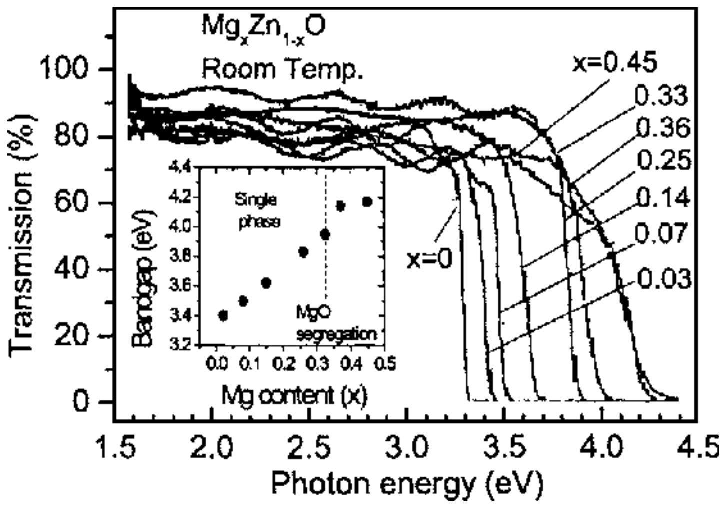


Рисунок 1.10. Спектры пропускания плёнок $Mg_xZn_{x-1}O$ при комнатной температуре. На вкладке: зависимость ширины запрещённой зоны от содержания магния [51].

Ширина запрещённой зоны $E_g$ линейно возрастает до 4,15 эВ при концентрации $0 \le x \le 0{,}36$, достигает насыщения, и при дальнейшем увеличении концентрации Mg не меняется из-за выделения кубической фазы MgO. Дальнейшее увеличение Mg приводит к росту плёнок с кубической кристаллической решёткой с шириной запрещённой зоны выше 5,0 эВ [2]. Была обнаружена сильная зависимость ширины запрещённой зоны от температуры роста в интервале температур от комнатной до 750°C.

Авторами [45] было обнаружено линейное уменьшение постоянных решётки *a* (с 3,249 до 3,232 Å) и *c* (с 5,199 до 5,167 Å) с увеличением концентрации примеси Mg. Постоянные решётки *a* и *c* легированных тонких плёнок меньше, чем у тонкой плёнки чистого ZnO (*a*=3,250 Å, *c*=5,205 Å при комнатной температуре). Кроме того, увеличение концентрации Mg в тонких плёнках ZnO приводило к уменьшению концентрации дефектов и увеличению ширины запрещённой зоны. На рисунке 1.11 в спектрах ФЛ хорошо прослеживается увеличение ширины запрещённой зоны с увеличением концентрации Mg в тонких плёнках ZnO. В плёнке чистого ZnO наблюдается широкая полоса зелёной эмиссии глубоких уровней, чего не наблюдается в тонких плёнках ZnO, легированных Mg. Данный факт авторы объясняют наличием в тонких плёнках ZnO кислородных дефектов.

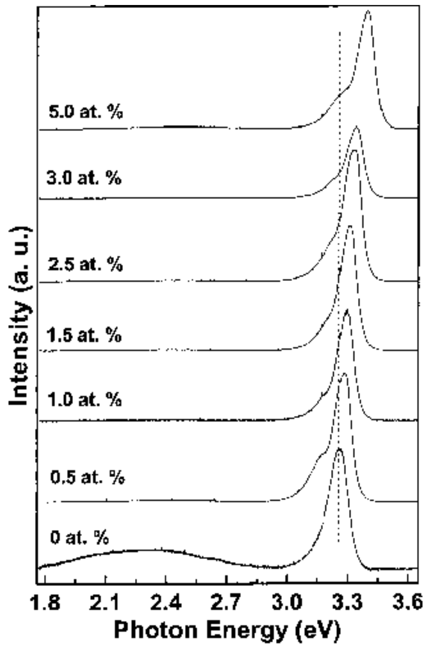


Рисунок 1.11. ФЛ спектр тонких плёнок нелегированного ZnO и $Mg_xZn_{x-1}O$ на стеклянных подложках.

При увеличении концентрации Mg, пик краевой эмиссии смещался в сторону более высоких энергий. Для нелегированного ZnO краевая эмиссия наблюдалась около 3,28 эВ. При 5% содержании Mg в плёнках пик смещался до 3,39 эВ. Плёнки имели высокую прозрачность. При толщине 800 нм пропускание составляло 80-90% в видимом диапазоне, что является очень важным качеством для применения в качестве прозрачных проводящих плёнок и компонентов солнечных элементов.

Нанокристаллы $Mg_xZn_{x-1}O$ были получены разными методами. Наиболее часто используется метод термического окисления, метод лазерно-плазменного осаждения и гидротермальный метод. Метод термического окисления использовался в работе [47] для получения нанотетраподов ZnO, легированных

Mg, с кристаллической структурой типа вюрцит. Тетраподы $Mg_xZn_{x-1}O$ –A были получены в лодочке в закрытой зоне в центре реактора при температуре 800°C (диаметр 100-300 нм, длина 3-4 мкм), и $Mg_xZn_{x-1}O$ –B – в закрытой зоне газоотвода при температуре 200°C (диаметр 80 мкм, длина 10 мкм). Рентгеноструктурный анализ показал наличие гексагональной кристаллической структуры.

Методом лазерно-плазменного осаждения при распылении керамических мишеней были получены эпитаксиальные плёнки $Mg_xZn_{1-x}O$ с пределом растворимости Mg x=0,35 при концентрации Mg в мишени x=0-0,45. Рассогласование параметров кристаллической решётки не превышало 1%. Было установлено, что скорость роста плёнок $Mg_xZn_{1-x}O$ уменьшается с ростом концентрации в них Mg. Удельное сопротивление плёнки возрастало с увеличением концентрации Mg. В $Mg_{0,27}Zn_{0,73}O$ удельное сопротивление было на три порядка больше, чем в нелегированном ZnO, а $Mg_{0,35}Zn_{0,65}O$ и $Mg_{0,45}Zn_{0,55}O$ были диэлектриками. Такие пленки можно использовать в ненапряжённых гетероструктурах $Mg_xZn_{1-x}O$/ZnO для различных оптоэлектронных применений [48].

С помощью гидротермального метода в монокристаллических нанопроволоках $Mg_xZn_{1-x}O$ было достигнуто 25% содержание Mg [52]. При увеличении концентрации ширина запрещённой зоны увеличилась с 3,21 до 3,95 эВ, что соответствовало сдвигу пика краевой эмиссии в спектре ФЛ с 406 до 397 нм при комнатной температуре.

Несмотря на большое число публикаций, имеющихся в настоящее время, литературные данные довольно противоречивы. С одной стороны, равновесная взаимная растворимость согласно диаграмме состояния ZnO-MgO мала. С другой стороны, экспериментально получены образцы ZnO с достаточно высоким содержанием магния. Возможно, путем замещения атомов цинка в вюрцитной структуре на атомы магния можно достичь концентрации, существенно превосходящей равновесную, без перехода в кубическую фазу MgO. Для изучения данного явления, в настоящей работе были проведены исследования по легированию оксида цинка магнием. Анализ литературных данных показывает, что для получения нанокристаллов оксида цинка, легированных магнием, CVD метод практически не использовался. В то же время известно, что данный метод позволяет получать образцы высокого качества.

### 1.3. Влияние света на электропроводность оксида цинка

В настоящее время фотодетекторам на основе широкозонных полупроводников уделяется всё большее внимание. Такие материалы химически и термически стабильны, что требуется при работе устройств в жёстких средах. Для создания новых поколений сенсорных устройств требуются сенсорные материалы с малым временем отклика и восстановления, высокой чувствительностью, низким уровнем шумов, стойкостью к деградации, и т.д. Кроме того, значимым фактором остаётся простота технологии получения и дешевизна материалов.

Одним из таких материалов, имеющих большой потенциал для использования в сенсорной технике, является оксид цинка. Он имеет высокую радиационную стойкость и химическую стабильность, низкую стоимость, и широкую запрещённую зону 3.37 эВ при комнатной температуре. Оксид цинка является прямозонным полупроводником, что обеспечивает его высокую чувствительность к УФ свету.

Чувствительность плёнок оксида цинка к УФ облучению впервые была обнаружена Моллоу в 1940 г [43], однако начало активных исследований фотодетекторов на основе ZnO приходятся на 1980 г. [53]. Первые устройства имели простую структуру и не очень хорошие характеристики. Улучшение чувствительности было достигнуто путём использования различных техник формирования комплексных структур на основе ZnO (p-n-переходы, p-i-n переходы, барьеры Шоттки, и др).

Традиционно для создания чувствительных элементов датчиков используются пленочные материалы. Вместе с тем, в связи с развитием методов получения полупроводниковых нанопроволок, последние привлекают все больший интерес в качестве элементов сенсорных устройств. По сравнению с плёнками, подобные структуры имеют большую удельную поверхность, а также более совершенную кристаллическую структуру, что обуславливает высокую чувствительность и быстродействие сенсоров. В литературе имеется большое количество работ по созданию УФ фотодетекторов на основе как одиночных нанопроволок, так и массивов нанокристаллов ZnO.

1.3.1. Фотопроводимость и замороженная фотопроводимость

В полупроводниковых материалах при облучении видимым и УФ светом происходит изменение удельного электрического сопротивления. Данное явление называется фотопроводимостью и обусловлено генерацией электронно-дырочных пар под действием электромагнитного излучения. Физическая природа фотопроводимости заключается в следующем. В темноте в полупроводнике, в зависимости от ширины запрещенной зоны и температуры, равновесно присутствует некоторое количество электронов в зоне проводимости, которые обеспечивают электропроводность материала. Под воздействием светового излучения происходит нарушение термодинамического равновесия, и возникают неравновесные носители заряда. Появление неравновесных носителей заряда при поглощении света веществом происходит в результате электронных переходов. Если энергия фотона больше ширины запрещённой зоны ($h\nu > E_g$), то электрон, поглотивший фотон, переходит из валентной зоны в зону проводимости с образованием электронно-дырочной пары (генерация носителей заряда) (Рисунок 1.12). Это явление называется внутренним фотоэффектом.

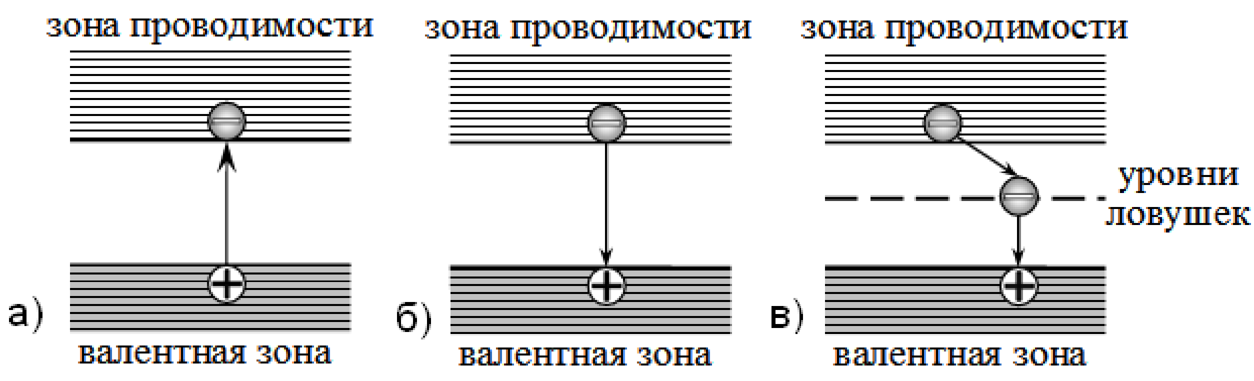


Рисунок 1.12. а) генерация носителей заряда; б) прямая рекомбинация носителей заряда и в) рекомбинация через электронные ловушки.

В собственных полупроводниках поглощение света происходит, если энергия фотона больше ширины запрещённой зоны

$$\omega > \frac{Eg}{h}, \tag{1}$$

где $\omega$ – волновое число, $h$ – постоянная Планка, $E_g$ – ширина запрещённой зоны

Тогда максимальная длина волны определяется соотношением:

$$\lambda_{\max} = \frac{h \cdot c}{E_g}, \tag{2}$$

где $c$ – скорость света.

При облучении полупроводника в зоне проводимости количество электронов увеличивается, и электропроводность возрастает. Таким образом, фотопроводимость определяется разностью проводимостей полупроводника на свету и в темноте [54].

$$\Delta\gamma = \gamma_{UV} - \gamma_{dark}, \tag{3}$$

где $\gamma_{UV}$ – проводимость при освещении УФ светом, $\gamma_{dark}$ – проводимость в темноте.

После прекращения облучения происходит обратный процесс, называемый рекомбинацией (Рисунок 1.12 б и в). Скорости генерации и рекомбинации материала определяют быстродействие – один из наиболее важных параметров датчиков УФ излучения. Инерционность фотопроводимости определяется временем релаксации или временем жизни неравновесных носителей заряда. Время жизни неравновесных носителей заряда уменьшается по мере увеличения концентрации рекомбинационных (примесных) центров.

В литературе существуют различные точки зрения относительно механизмов фотопроводимости полупроводников. В оксидных полупроводниках важную роль играют ионизированные вакансии кислорода. В оксиде цинка вакансии кислорода могут быть нейтральными $V_0$, одно- $V_0^+$ и двухзарядными $V_0^{2+}$. Экспериментально показано, что концентрация носителей заряда связана с дефектными состояниями. [55]. На рисунке 1.13 приведена энергетическая диаграмма оксида цинка при облучении УФ в вакууме и на воздухе. Нейтрально заряженные вакансии кислорода $V_0$ находятся в плоской области зоны, в то время как в обеднённой области преобладающими являются $V_0^+$ и/или $V_0^{2+}$. Таким образом, у поверхности оксида цинка преобладают одно- или двухзарядные вакансии кислорода, а в объёме – нейтрально заряженные.

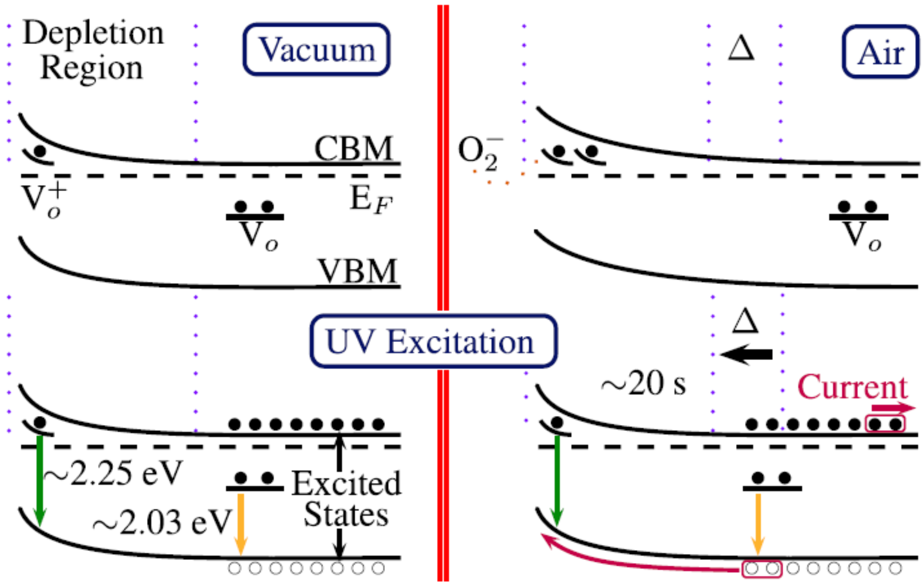


Рисунок 1.13. Схематическое изображение механизма чувствительности при облучении УФ излучением в вакууме и на воздухе.

При облучении УФ, одновременно наблюдается два процесса проводимости: фотопроводимость и замороженная проводимость. В первом процессе вакансии кислорода обуславливают n-тип проводимости. Атмосферный кислород адсорбируется на поверхности и захватывает электроны ($O_2 + 2\bar{e} = O_2^{2-}$). В результате этого формируется обеднённая электронами область, что приводит к изгибу зон у поверхности нанопроволок (Рисунок 1.14 a). Вакансии кислорода создают глубокие дефектные уровни, и являются непроводящими. УФ облучение создаёт электронно-дырочные пары. Возбуждённые электроны заполняют зону проводимости и способствуют увеличению проводимости в наностержнях. Одновременно, поверхностно адсорбированные молекулы кислорода ($O_2^-$) захватывают фотогенерированные дырки и восстанавливаются до кислорода ($O_2^{2-} + 2h^+ = O_2 \uparrow + 2\bar{e}$). Это приводит к изгибу энергетической зоны на угол $\varphi$ по отношению к темновой проводимости (Рисунок 1.14 b). Угол искривления энергетической зоны зависит от ширины обеднённого слоя, который связан с заряженными вакансиями кислорода [56,57]. Кроме того, у поверхности имеются вакансии кислорода $V_0^+$, что приводит также к большему изгибу зон при УФ облучении и увеличению фотопроводимости. После прекращения облучения фототок возвращается в исходное значение за короткое время – от нескольких секунд до нескольких минут. Происходит обратный процесс рекомбинации. Кинетика десорбции кислорода определяет время отклика сенсора.

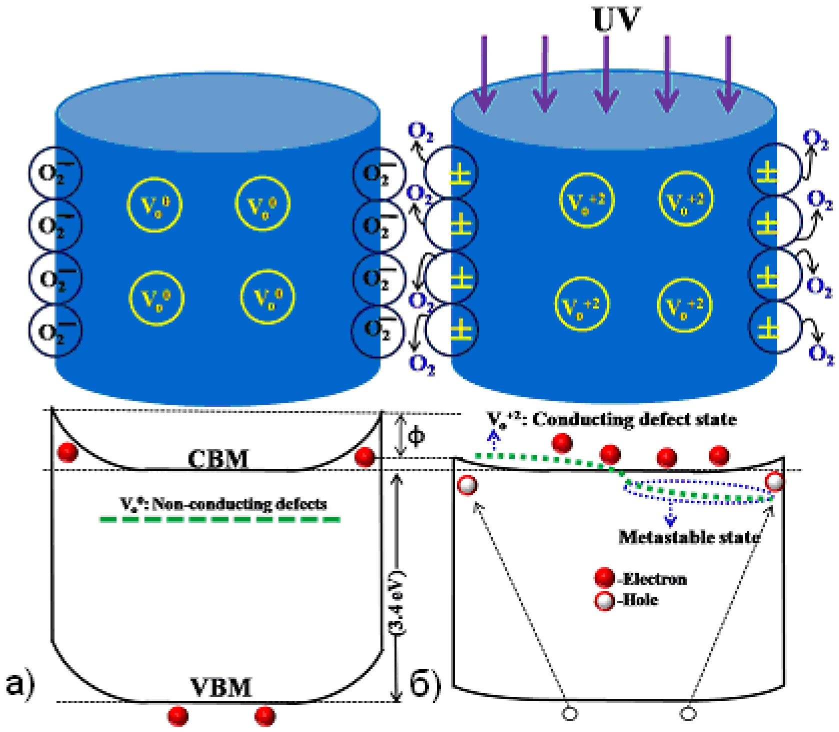


Рисунок 1.14. Энергетическая зонная диаграмма оксида цинка в темноте (а) и при облучении УФ (б) [56].

В оксиде цинка помимо фотопроводимости, присутствует и второй процесс, называемый замороженной фотопроводимостью. Время релаксации такого процесса намного больше быстрого процесса фотопроводимости и может составлять от нескольких часов до нескольких суток. Медленное увеличение и уменьшение фототока было обнаружено ещё в ранних работах [58]. Явление замороженной проводимости наблюдалось как в тонких и толстых плёнках [59-61], так и в массивах наностержней оксида цинка [62-64]. При УФ облучении нейтральных вакансий кислорода $V_0^0$, находящихся преимущественно в объёме кристалла, они отдают по два электрона и становятся двухзарядными вакансиями кислорода $V_0^{2+}$ $(V_0^0 = V_0^{2+} + 2e)$. Индуцированные светом вакансии кислорода $V_0^{2+}$ создают метастабильный мелкий уровень дефектов, проводящий по природе

[56,57]. При прекращении УФ облучения, явление замороженной фотопроводимости наблюдается ещё длительное время (от нескольких часов до нескольких дней).

В вакууме десорбированный с поверхности ZnO кислород откачивается. После достижения максимума фототока, устойчивость фототока сохраняется длительное время, пока поддерживается хороший вакуум. Атомы кислорода, десорбированные с поверхности, могут быть практически полностью удалены в вакууме, поэтому, при УФ облучении в вакууме можно достигнуть большей проводимости, по сравнению с воздухом [57]. Большее значение фоточувствительности в вакууме объясняется не только десорбцией адсорбированного на поверхности кислорода, который быстро откачивается, но и дальнейшим медленным удалением кислорода из приповерхностных слоев кристаллической решётки ZnO, в результате чего проводимость увеличивается за счет избыточного цинка. Таким образом, увеличение фототока в вакууме в нанопроволоках ZnO связано не только с десорбцией кислорода в вакууме. В действительности происходит два процесса: один быстрый, скорость которого сравнима со скоростью на воздухе, другой более медленный, который протекает ещё длительное время после завершения первого процесса.

Анализ литературных данных показывает, что при облучении оксида цинка на воздухе УФ светом увеличение электропроводности обусловлено в основном двумя процессами. Первый – быстрый процесс, сопровождаемый резким ростом электропроводности. Данный процесс связан с десорбцией молекул кислорода с поверхности оксида цинка. Второй – более медленный процесс, связан с ионизацией кислородных вакансий в объёме материала. Очевидно, что соотношение вкладов от одного и от другого процессов зависит от соотношения объема и поверхности образцов, т.е., в конечном счете, от их морфологии. В связи с этим в диссертации проведено экспериментальное сравнение УФ сенсорных характеристик поликристаллической пленки и массива наностержней ZnO.

### 1.3.2. УФ сенсоры на основе ZnO

Благодаря большой ширине запрещённой зоны (3,34 эВ при комнатной температуре), оксид цинка является перспективным материалом для использования в качестве чувствительного элемента УФ детектора в диапазоне УФ-А с длинами волн 320-400 нм. В литературе продемонстрированы многочисленные примеры УФ сенсоров, в которых использовались пленки, массивы нанопроволок и одиночные нанопроволоки оксида цинка.

Принцип работы такого УФ сенсора заключается в изменении электропроводности при облучении УФ светом. Одним из важнейших параметров УФ сенсора является фоточувствительность. Значение фоточувствительности определяется из соотношения:

$$R = \frac{I_p}{P_{inc}}, \qquad (4)$$

где $I_p$ – фототок, $P_{inc}$ – оптическая мощность падающего пучка [65].

Для оксида цинка фоточувствительность сильно зависит от внешних условий, её значение меньше в вакууме и в инертных газах. Большее значение фоточувствительности на воздухе свидетельствует о роли кислорода в возникновении фотопроводимости.

Детекторы УФ излучения на основе оксида цинка исследовались большим количеством научных групп. В качестве материала контактов использовались: Au, Al, Pt, Al/Au, Ni/Au, In, и др. Для чувствительного элемента использовали плёнки, полученные различными методами. На высококачественных плёнках ZnO, легированных азотом, полученных методом металлорганического химического осаждения из газовой фазы (MOCVD), были изготовлены детекторы УФ излучения металл-полупроводник-металл (МПМ) с высокой чувствительностью [66]. Устройство показало высокую скорость срабатывания. Время роста и спада составило 1 мкс и 1,5 мкс, соответственно. Авторами [67] был продемонстрирован УФ фотодетектор с Al электродами на *c*-плоскости тонкой плёнки ZnO, полученной методом высокочастотного распыления на кварцевой подложке. Детектор продемонстрировал хороший фотоотклик с временами роста и спада 100 нс и 1,5 мкс. В то же время, наблюдалось высокое значение темнового тока 38 мкА при напряжении 5 В.

В настоящее время большой интерес в качестве чувствительных элементов УФ сенсоров привлекают массивы одномерных наноструктур оксида цинка. По сравнению с плёнками, подобные структуры имеют большую площадь рабочей поверхности, а также более совершенную кристаллическую структуру, что обуславливает высокую чувствительность и быстродействие. В работе [65] авторы продемонстрировали создание фотодетектора МПМ на наностержнях ZnO, селективно выращенных методом магнетронного распыления (Рисунок 1.15). Темновой ток полученной структуры составлял 60,3 нА. После облучения УФ, фототок вырос до 0,18 мкА.

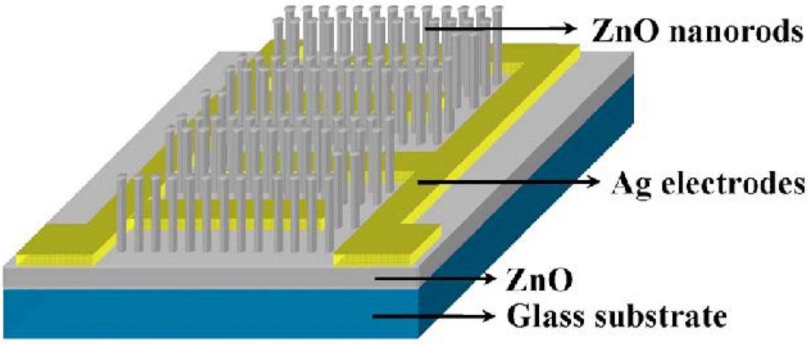


Рисунок 1.15. Схематическое изображение сформированного УФ фотодетектора на основе массива наностержней ZnO [65].

Значительный прогресс в улучшении чувствительности при облучении УФ светом был достигнут за счет применения гибридных материалов. Например, при покрытии поверхности ZnO полистиролом было достигнуто увеличение чувствительности на три порядка [68]. Показано, что темновая проводимость устройства уменьшается на три порядка после покрытия, в то время как фотопроводимость изменяется лишь незначительно. В работе [69] было продемонстрировано увеличение фотоотклика детектора на основе нанолент ZnO на пять порядков после покрытия поверхности полимером с высокой абсорбционной способностью. Легирование оксида цинка алюминием также позволило существенно увеличить фоточувствительность [70]. В этом случае массивы наностержней были получены с использованием золь-гель метода и отжигались при 500ºС на воздухе и в атмосфере кислорода. Отжиг привёл к уменьшению времени отклика УФ сенсора. Авторы [56] продемонстрировали фотодетектор, у которого фототок возрастал от нескольких наноампер до нескольких микроампер при облучении УФ светом. Изменение тока при включении и выключении УФ облучения ( $I_{ON}$ и $I_{OFF}$ ) определялось выражением:

$$I_{ON}(t) = I_{OFF}(1 - e^{-1/\tau_1}) \qquad (5)$$

Расчётное значение фотоотклика для массива упорядоченных наностержней составляло 976 секунд. После отжига на воздухе, фотоотклик уменьшился до 43,2 секунд из-за уменьшения концентрации адсорбированного кислорода на поверхности.

Существует ряд работ по созданию УФ детекторов на основе индивидуальных одномерных нанокристаллов ZnO [71-73]. Основными проблемами при создании таких сенсоров являются сложность переноса нанопроволок и формирования контактов к ним, а также недостаточно высокая чувствительность [73].

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что воздействие УФ облучения оказывает сильное влияние на электропроводность оксида цинка. Это позволяет использовать пленки и нанопроволоки ZnO в качестве резистивно-чувствительных материалов для УФ сенсоров, что продемонстрировано в большом количестве публикаций. Вместе с тем хорошо известно, что электрофизические свойства оксида цинка сильно зависят от метода и условий получения, а также от условий и продолжительности отжига. Кроме того, наноструктурные материалы с развитой поверхностью могут со временем деградировать из-за воздействия внешних факторов, например, высокой влажности. Исследованию этих вопросов посвящена последняя глава данной диссертации.

Глава 2. Методика экспериментов

2.1. Синтез наностержней и плёнок оксида цинка

Выращивание массивов наностержней оксида цинка методом химического газофазного осаждения из элементов проводилось на изготовленной в ИПТМ РАН установке химического газофазного осаждения в двухзонном реакторе проточного типа. Конструкция реактора разрабатывалась с учётом особенностей процесса синтеза. Схема установки с двухзонным реактором приведена на рисунке 2.1.

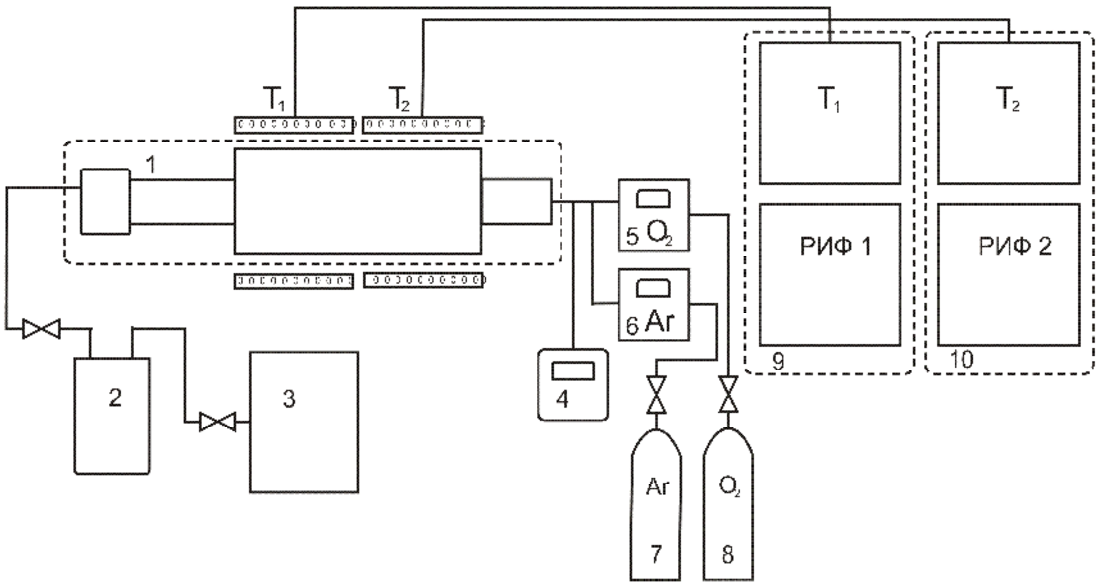


Рисунок 2.1. Общая схема установки для газофазного синтеза. 1 – проточный реактор; 2 – азотная ловушка; 3 – форвакуумный насос; 4 – манометр; 5 – регулятор расхода кислорода; 6 – регулятор расхода аргона; 7 – баллон с аргоном; 8 – баллон с кислородом; 9 – блок управления температурой подложки $T_1$; 10 – блок управления температурой в зоне испарения $T_2$.

Синтез массивов нанокристаллов оксида цинка проводили по следующей методике. Навеску гранулированного цинка (чистотой 99,99%) в алундовой лодочке помещали в конец запаянной с одной стороны кварцевой ампулы. С открытой стороны на верхней стенке ампулы имелась широкая щель, напротив которой располагались подложки рабочей стороной вверх. В качестве подложек использовали Si (001), стекло и кварц. Ампулу помещали в горизонтальный кварцевый реактор с двумя зонами нагрева таким образом, что цинк находился в зоне испарения ($T_1$), а подложки в зоне роста ($T_2$). На рисунке 2.2 представлена схема рабочей части установки для газофазного синтеза.

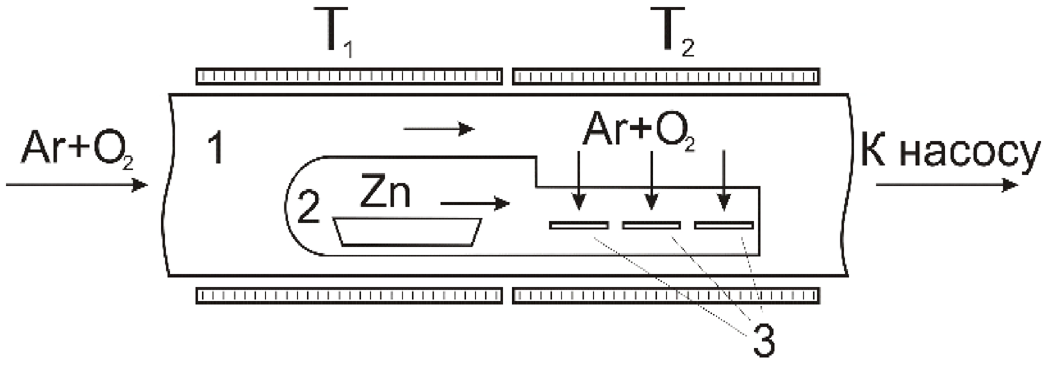


Рисунок 2.2. Схема рабочей части установки для газофазного синтеза наностержней оксида цинка. 1 – проточный реактор; 2 – кварцевая ампула; 3 – подложки.

Осаждение проводили одновременно на три подложки, расположенные на расстоянии 0,5 мм друг от друга. Сначала проводили вакуумирование кварцевого реактора с помощью форвакуумного насоса до установления стационарного давления ~100 Па, затем, не прекращая откачки, пускали аргон (марки ВЧ). Расход аргона варьировали в зависимости от условий синтеза в пределах 4-8 л/ч. При этом в реакторе устанавливалось стационарное давление $10^3$ Па. Затем доводили до рабочего значения температуру в зоне роста ($T_1$). В различных экспериментах $T_1$ варьировали от 550ºC до 600ºC. Далее поднимали температуру в зоне испарения ($T_2$). Через определённый промежуток времени после выхода на рабочий режим в реактор подавали кислород (марки ОСЧ). Расход кислорода варьировали в зависимости от условий синтеза от 0,4 до 0,8 л/ч. Концентрация кислорода в исходной газовой смеси составляла 10-20%. В ходе процесса пары цинка поступали из зоны испарения в зону роста, где вступали в реакцию с кислородом. Расход цинка в описанных условиях составлял 7-15 г/час. Продолжительность синтеза составляла 5-40 мин. На рисунке 2.3 представлен общий вид используемой в работе установки для газофазного синтеза.

Рисунок 2.3. Установка для выращивания массивов наностержней ZnO методом газофазного синтеза. ИПТМ РАН г. Черноголовка, Московская область.

В ходе проведения исследований в различных экспериментах варьировали значения расходов реагентов, давления в реакторе и температур зоны испарения и зоны роста.

Описанную выше методику газофазного синтеза из элементов в проточном горизонтальном реакторе использовали также для синтеза плёнок ZnO путем латерального заращивания упорядоченных массивов наностержней ZnO. В качестве подложек использовали Si(100) и стекло. Процесс проводили в два этапа. На первом этапе выращивали массив наностержней ZnO в условиях, которые были определены ранее. Затем расход кислорода снижали до 0,1-0,05 л/час, чтобы создать условия для дополнительной конденсации паров цинка, и в этих условиях выдерживали образцы еще определенное время. Общий расход цинка составлял 15-20 г/час. Общая продолжительность синтеза составляла 40-60 мин.

2.2. Методика легирования нанокристаллов ZnO магнием

Исследование взаимодействия наностержней оксида цинка с парами магния проводили следующим образом. Первоначально были выращены массивы наноструктур ZnO с использованием описанной выше методики. В качестве подложек использовали Si (100) и кварц. Полученные массивы наностержней оксида цинка отжигали в парах Mg в специальной полузакрытой ампуле, схематическое изображение которой приведено на рисунке 2.4. Как видно из рисунка, ампула состояла из двух частей, одна из которых плотно вставлялась в другую.

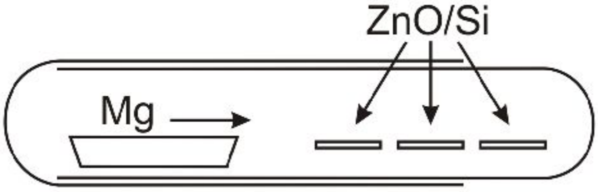


Рисунок 2.4. Схематическое изображение ампулы для обработки наностержней ZnO в парах Mg.

В качестве исходной загрузки использовали Mg (99,9%) в виде небольших слитков. Для отжига в парах Mg ампулу помещали в вакуумируемый реактор. При отжиге пары магния заполняли внутреннее пространство ампулы, а также узкую щель между ее составными частями. Это позволяло полностью исключить попадание внутрь ампулы остаточного кислорода из реактора. Первоначально реактор вакуумировали с помощью форвакуумного насоса до установления стационарного давления ~100 Па. Отжиг проводили при температуре 640$^{o}$C в течение 10-30 минут, затем выключали нагрев Mg и охлаждали печь. Расход Mg составлял 0,5-3 г/час. Для подтверждения отсутствия окисления паров магния кислородом из реактора были проведены контрольные эксперименты с чистыми подложками. Для формирования иерархических нанопроволочных структур полученные образцы отжигали при 550$^{o}$C на воздухе в течение 1 часа.

2.3. Методика газофазного синтеза наноструктур при совместном испарении цинка и магния

Гибридные структуры, состоящие из упорядоченных массивов наностержней ZnO, покрытых пленкой MgO, на кремниевых и стеклянных подложках были получены в один этап методом газофазного окисления паров цинка и магния. В зависимости от условий синтеза можно получать либо массивы стержней со структурой типа «ядро-оболочка», либо слои, в которых практически все пространство между стержнями заполнено оксидом магния.

Синтез гибридных структур наностержни ZnO/пленка MgO проводили с использованием методики газофазного синтеза из элементов, описанной выше, в проточном горизонтальном реакторе. Схематическое изображение рабочей части реактора приведено на рисунке 2.5.

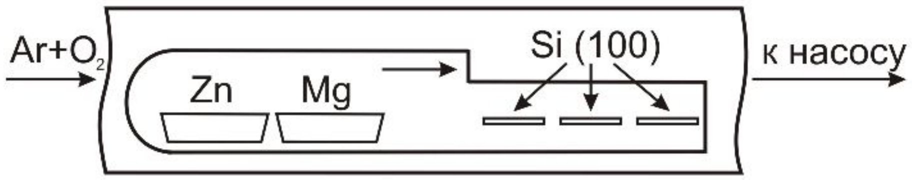


Рисунок 2.5. Схематическое изображение рабочей части реактора для синтеза гибридных структур ZnO-MgO.

В качестве подложек использовали Si(100) и стекло. Навески гранулированного цинка (99,99%) и нарезанные слитки магния (99,9%) в алундовых лодочках помещали в конец запаянной с одной стороны кварцевой ампулы. С открытой стороны на верхней стенке ампулы имелась широкая щель, напротив которой располагали подложки рабочей поверхностью вверх. Синтез проводили при пониженном давлении (примерно $10^3$ Па) в горизонтальном кварцевом реакторе проточного типа с двумя зонами нагрева. В первой зоне происходило испарение металлов, а во второй зоне пары металлов взаимодействовали с кислородно-аргоновой смесью с образованием оксидов на подложках.

С помощью форвакуумного насоса проводили вакуумирование кварцевого реактора до установления стационарного давления ~100 Па и, не прекращая откачки, пускали аргон (марки ВЧ) с расходом 3,6 л/ч до установления стационарного давления 800-900 Па. Затем доводили до рабочих температур зону роста и испарения. Через определённый промежуток времени после выхода на рабочий режим, в реактор подавали кислород (марки ОСЧ) со скоростью 0,4 л/час. В процессе синтеза пары цинка и магния поступали из зоны испарения в зону роста, где вступали в реакцию с кислородом. Расход цинка в описанных условиях составлял 4-7 г, расход магния – 1-2 г. Продолжительность синтеза составляла 20-40 мин.

## 2.4. Методы исследования полученных образцов

Электронно-микроскопическое исследование и элементный микроанализ образцов выполняли с помощью растрового электронного микроскопа JEOL-840A. Образцы для исследования поперечного скола синтезированных массивов нанокристаллов ZnO готовили следующим образом. От образца откалывали небольшую часть (~5×5 мм). Отколотую часть приклеивали к медной пластинке проводящим клеем таким образом, чтобы скол находился на краю пластинки. Далее медную пластинку помещали в электронный микроскоп перпендикулярно плоскости сканирования и проводили электронно-микроскопическое исследование поперечного скола с целью получения информации о форме, длине, поперечных размерах и ориентации относительно подложки исследуемых нанокристаллов.

Спектры катодолюминесценции (КЛ) регистрировали в растровом электронном микроскопе JSM 6490 с системой для катодолюминесценции MonoCL3, включающей собирающее зеркало, монохроматор и фотоумножитель фирмы Hamamatsu со спектральным диапазоном 185-850 нм. Спектры регистрировали при возбуждении импульсным пучком электронов с различной энергией от 10 до 50 кэВ и максимальным током 2 мА. Диаметр пучка составлял ~40 мкм, что позволяло достигать максимальной плотности электронного возбуждения вплоть до 5МВт/см$^2$. Возбуждающий пучок был направлен перпендикулярно поверхности образца. Люминесценция образца собиралась также перпендикулярно поверхности по схеме на отражение и анализировалась с помощью спектрометра, сопряжённого с компьютером. Спектральное разрешение во всех экспериментах было не хуже 0,1 нм.

Дополнительно некоторые образцы исследовали методом фотолюминесценции, являющимся более чувствительным по сравнению с катодолюминесценцией для анализа природы и концентрации точечных дефектов в полупроводниках. Схема используемой установки для фотолюминесценции представлена на рисунке 2.6.

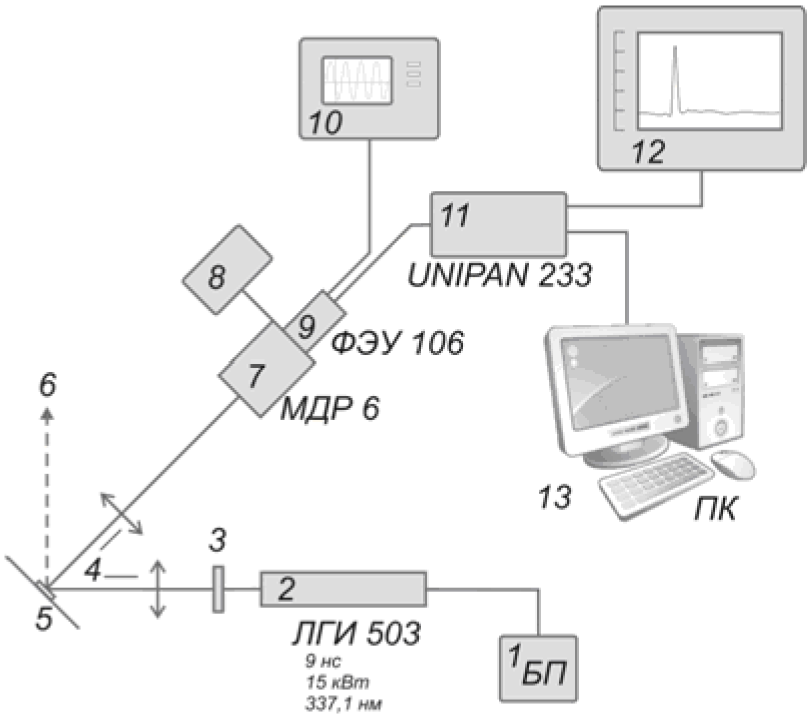


Рисунок 2.6. Схема установки для фотолюминесценции. 1 – блок питания; 2 – лазер; 3 – полосовой фильтр; 4 – фокусирующие линзы; 5 – образец; 6 – отражённый луч; 7 – монохроматор; 8 – шаговый двигатель; 9 – фотоэлектронный умножитель; 10 – осциллограф; 11 – селективный усилитель; 12 – самописец; 13 – персональный компьютер.

Луч, испускаемый лазером с длиной волны 337,1 нм, попадает в полосовой фильтр, который пропускает определённый диапазон частот. Попадая в фокусирующую систему линз, излучение, испускаемое образцом, попадает в монохроматор. Выделенное монохроматором излучение попадает в фотоэлектронный умножитель, где происходит усиление в умножительной системе потока электронов, излучаемых фотокатодом под действием оптического излучения (фототок) с помощью фотоэлектронного умножителя в результате вторичной электронной эмиссии. Осциллограф позволяет оценивать сигнал на выходе фотоэлектронного умножителя. Для усиления частотно-модулированного сигнала, на выходе фотоэлектронного умножителя стоит селективный усилитель. Аналоговый сигнал с усилителя в реальном времени отображается с помощью самописца и параллельно оцифровывается с помощью АЦП l-154 и ПК.

Полученные образцы пленок, массивов наностержней и гибридных структур исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) (Θ-2Θ) в схеме двухкристального дифрактометра на лабораторном источнике рентгеновского излучения BRUKER D8 Discover с вращающимся медным анодом (излучение $CuK_{\alpha 1}$, λ=1,54 Ǻ, U=40 кВ, I=110 мА).

Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов исследовали с помощью КР микроскопа «Sentera» фирмы «Bruker» при возбуждении твердотельным лазером с длиной волны 530 нм.

## 2.5. Изготовление УФ сенсорных структур на основе одиночных наностержней оксида цинка

Структуры на основе одиночных наностержней оксида цинка для исследования УФ сенсорных свойств формировались следующим образом. Первоначально на подложке из окисленного кремния методом «lift off» были изготовлены пары индиевых контактов прямоугольной формы с зазором 2 мкм. Согласно литературным данным, индий образует омический контакт с оксидом цинка [74]. Массивы наностержней оксида цинка выращивались методом газофазного синтеза из элементов на подложках окисленного кремния. Для изготовления сенсоров были выбраны массивы наностержней с длиной наностержней 3-4 мкм и толщиной 150-200 нм. Для перенесения отдельных наностержней оксида цинка на контакты, образец с массивом наностержней ZnO обрабатывали в ультразвуковой (УЗ) ванне в небольшом количестве изопропилового спирта. В результате воздействия ультразвука наностержни отделялись от подложки, образуя суспензию с отдельными наностержнями. Каплю полученной суспензии наносили на подложку с контактами и высушивали.

Другой метод заключался в формировании подобных структур путем первоначального нанесения наностержней на подложку с последующим формированием контактов. Сначала массивы наностержней оксида цинка обрабатывались в изопропиловом спирте в УЗ ванне, полученную суспензию с отдельными наностержнями наносили на подложку. Далее к выбранным с помощью РЭМ наностержням методами литографии формировались алюминиевые контакты, для создания омического контакта [74].

Измерение вольт-амперной (ВАХ) проводилось следующим образом. Перед началом измерений образцы предварительно выдерживали в течение суток в темноте. Измерения проводили с помощью усилителя тока keithley 428, к выходу которого был подключён цифровой вольтметр Щ300. ВАХ характеристики снимали в темноте и при облучении УФ лампой ЛУФ 4.

### 2.6. Исследование УФ сенсорных характеристик массивов наностержней оксида цинка

Выбранные для исследования образцы представляли собой кварцевые подложки размером 5x20 мм, покрытые с одной стороны либо сплошной поликристаллической пленкой ZnO, либо поликристаллической пленкой с вертикально ориентированными наностержнями на поверхности. Толщина пленки составляла 5-6 мкм. Примерно такой же была высота наностержней. Средний диаметр отдельных наностержней равнялся примерно 0,15 мкм. Плотность наностержней в массиве по данным растровой электронной микроскопии составляла примерно $4 \cdot 10^8$ $см^{-2}$. Типичные РЭМ изображения поперечных сколов массивов наноструктур и плёнок ZnO приведены на рисунке 2.7.

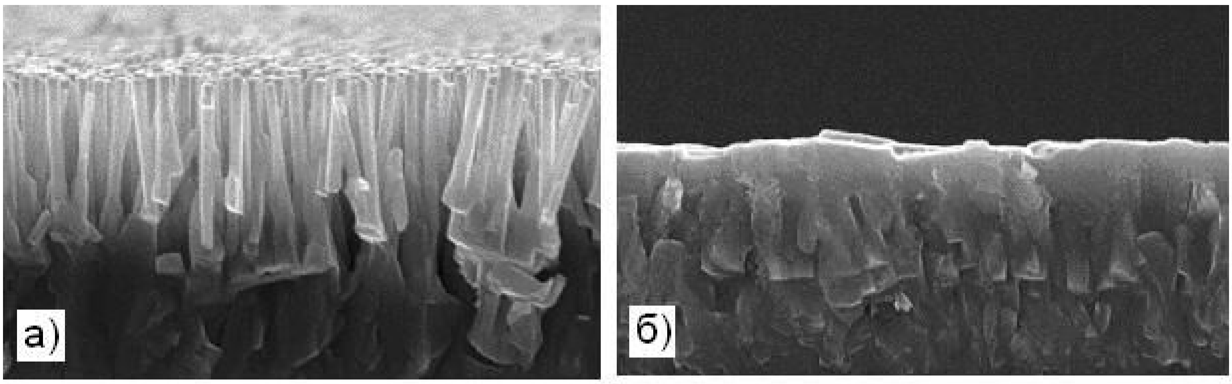


Рисунок 2.7. РЭМ изображение поперечного скола: а) массива наностержней ZnO; б) плёнки ZnO.

Для измерения электрофизических характеристик полученных массивов наностержней и плёнок оксида цинка использовали индиевые контакты в виде двух параллельных полосок металла шириной 2 мм на кварцевой пластинке, к которым образец прижимался с помощью пружины. Схематическое изображение структуры для исследования сенсорных свойств приведено на рисунке 2.8.

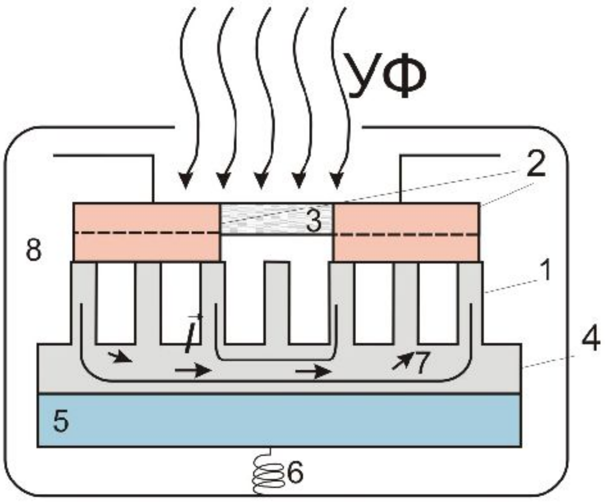


Рисунок 2.8. Схематическое изображение структуры на основе массива наностержней ZnO для исследования сенсорных свойств. 1 – наностержни ZnO, 2 – In контакты, 3 – кварцевая пластина, 4 – поликристаллический подслой ZnO, 5 – стекло, 6 – пружина, 7 – проводящий канал, 8 – тёмная камера.

Образец помещался в тёмную камеру для исключения попадания света. Сверху у камеры имелось квадратное отверстие размером 4x4 см, на которое помещалась УФ лампа ЛУФ 4 (диаметр фильтра УФ лампы больше диаметра отверстия). Расстояние от образца до лампы составляло 4 см. Спектр излучения УФ лампы представлен на рисунке 2.9.

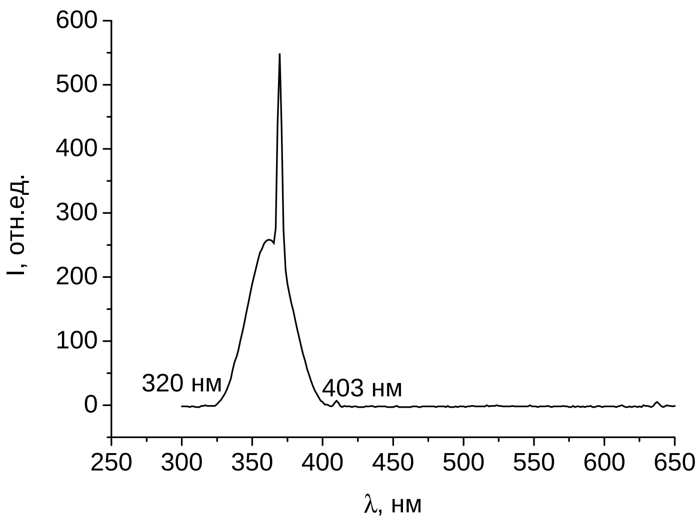


Рисунок 2.9. Спектр излучения УФ лампы ЛУФ 4.

Как известно, весь УФ диапазон условно делится на три области спектра: (200…280) нм – УФ-С, (280…315) нм – УФ-В, (315…400) нм – УФ-А. Таким образом, спектр лампы содержит частично УФ излучение диапазона УФ-В, диапазон УФ-С, и частично захватывает видимую область. Энергетическая освещённость лампы ЛУФ-4 была оценена в УФ-В и УФ-С областях спектра с помощью УФ-радиометра «ТКА-ПКМ» (Рисунок 2.10) Из данного графика видно, что основной вклад в УФ излучение вносит излучение диапазона УФ-А.

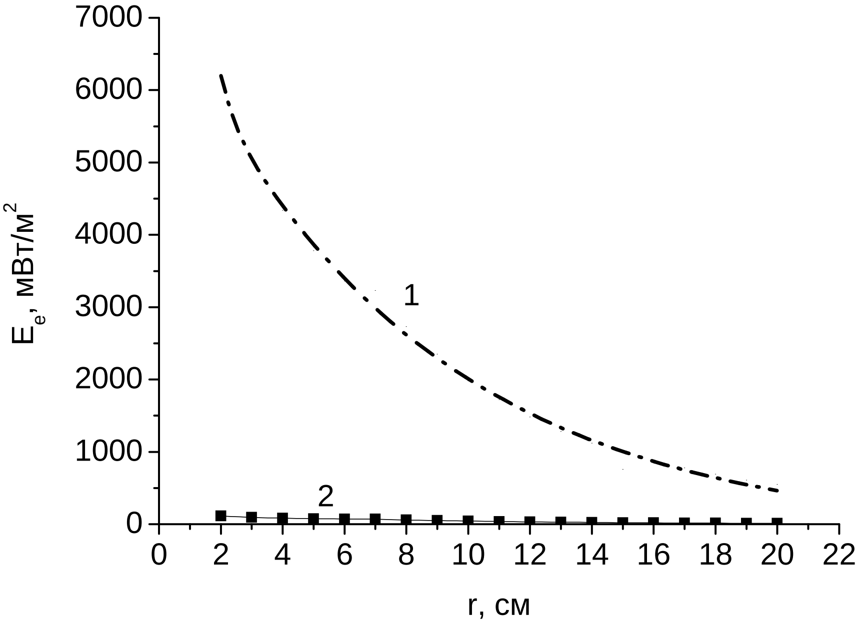


Рисунок 2.10. График изменения энергетической освещённости УФ лампы от расстояния: 1 – в диапазоне УФ-А; 2 – в диапазоне УФ-В.

Исследование сенсорных свойств проводилось следующим образом. Перед началом измерений образцы предварительно выдерживали в течение суток в темноте. С помощью источника питания APS-7313 фирмы АКТАКОМ на образец подавали напряжение 5-30 В. Ток измеряли с помощью мультиметра АМ 1109 фирмы АКТАКОМ и регистрировали с помощью компьютерной программы через каждые 5 с. Схема измерения приведена на рисунке 2.11.

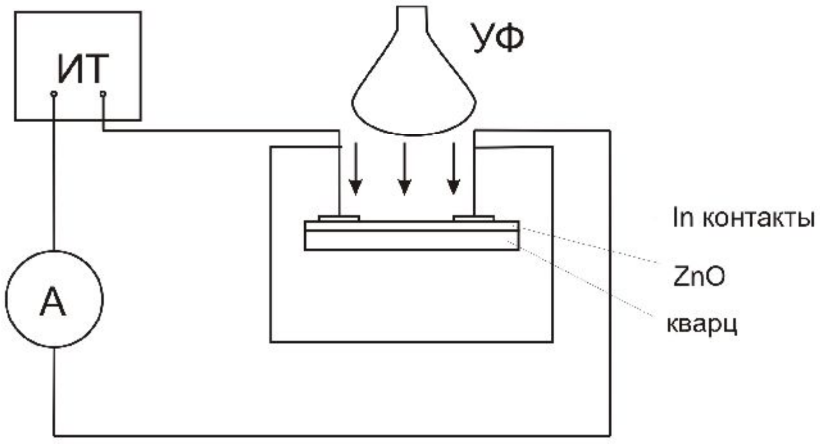


Рисунок 2.11. Схема измерения сенсорных свойств оксида цинка.

Для оценки сенсорных характеристик изучалась кинетика изменения электропроводности образцов от времени при включении и выключении УФ облучения. Время включения и выключения УФ лампы составляло 10 минут. Типичный график временной зависимости электропроводности при включении и выключении УФ облучения приведён на рисунке 2.12.

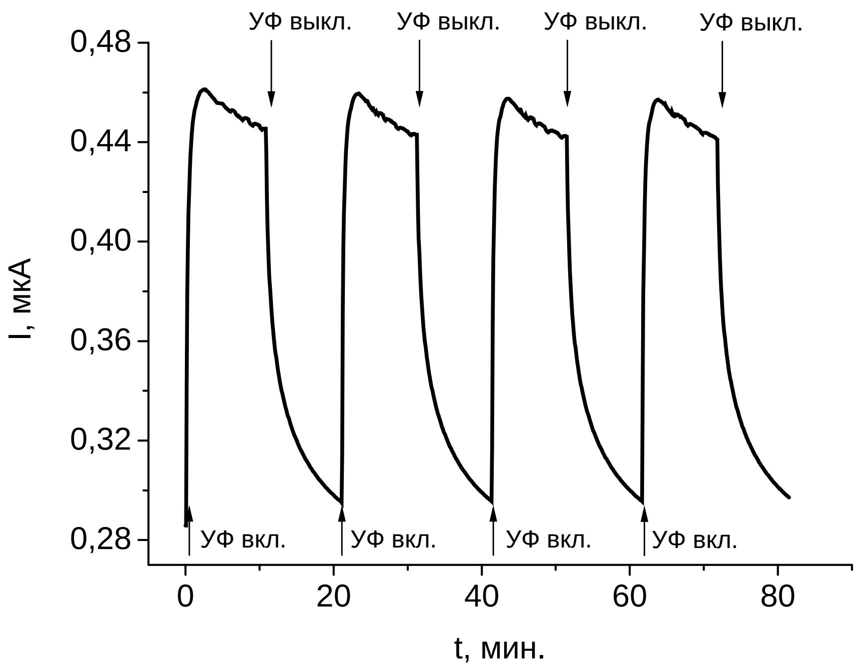


Рисунок 2.12. Временная зависимость электропроводности оксида цинка при включении и выключении УФ излучения.

Измерения проводились как на необработанных образцах, так и на образцах, отожжённых при температуре 550ºС на воздухе. Для изучения влияния отжига на сенсорные характеристики отжиг проводили 3 раза по 1 часу при температуре 550ºС на воздухе. После каждой температурной обработки снимали временные зависимости электропроводности образцов.

Для изучения влияния излучения видимого света в различных диапазонах на сенсорные свойства массивов наностержней оксида цинка были измерены временные зависимости при включении и выключении лампы накаливания. Диапазоны спектра ограничивали фильтрами СЗС8 (синяя область спектра) и ЗС1 (зелёная область спектра), которые помещали на отверстие светонепроницаемой камеры. Фильтр СЗС8 пропускает излучение в диапазоне 385,7…647 нм, ЗС1 – в диапазоне 426…653 нм. Спектры фильтров и лампы накаливания приведены на рисунке 2.13. Измерение временной зависимости проводили при освещении лампой накаливания, закрывая и открывая отверстие с фильтром.

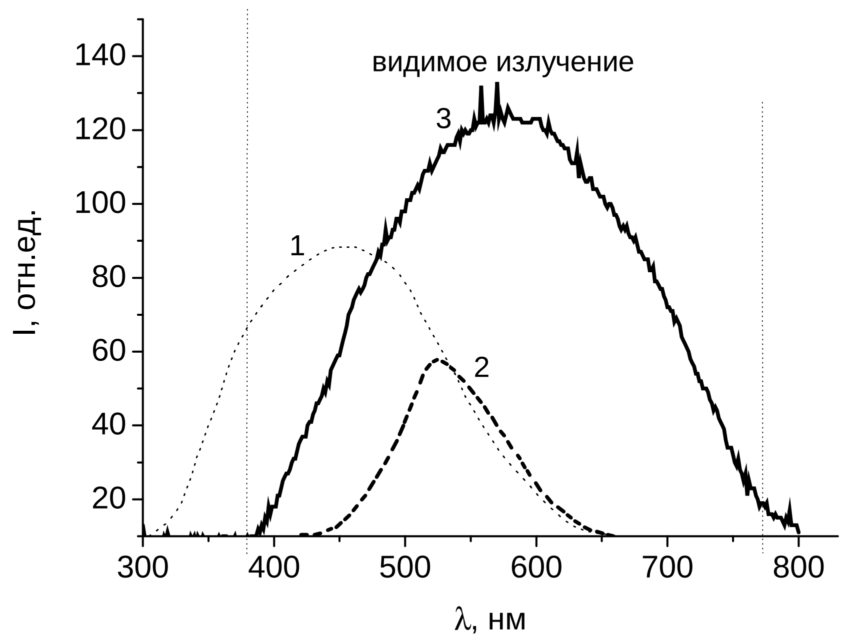


Рисунок 2.13. Спектры фильтров СЗС8 (кривая 1), ЗС1 (кривая 2) и лампы накаливания (кривая 3).

Таким образом, фильтр СЗС8 пропускает излучение лампы ЛУФ 4 в диапазоне 385,7…647 нм, ЗС1 – в диапазоне 426…653 нм.

Исследование влияния влажности атмосферы на изменение сенсорных характеристик осуществляли следующим образом. Массивы наностержней на кварцевых подложках были выращены при одинаковых условиях в ходе нескольких экспериментов. Для создания сухой атмосферы использовали эксикатор с высушенным силикагелем. Другой эксикатор, на дно которого помещали емкость с дистиллированной водой, использовали для создания влажной атмосферы близкой к 100% влажности. По одному образцу из каждой серии помещали в каждый эксикатор. Ежедневно в течение 25 дней измеряли временную зависимость электропроводности образцов из обоих эксикаторов при включении и выключении УФ лампы и фиксировали происходящие изменения. Затем образцы поменяли местами и повторили те же исследования.

## Глава 3. Синтез упорядоченных массивов наностержней и плёнок оксида цинка

В предыдущих работах нашего коллектива было показано, что массивы ориентированных высококачественных наностержней ZnO могут быть получены методом химического осаждения из газовой фазы из паров цинка и кислорода без использования катализатора одномерного роста на различных подложках [11,32]. Такой процесс «самокаталитического» роста был достигнут за счёт процесса ПЖК, в котором роль металла-катализатора играли капли жидкого цинка. Данный процесс позволяет контролируемо осуществлять направленный рост нанокристаллов ZnO, избегая при этом загрязнения материала примесью металла-катализатора. Вместе с тем, рост нанопроволок оксида цинка под каплями жидкого цинка открывает дополнительные возможности, связанные с контролем формы растущих кристаллов. Считается, что при ПЖК механизме диаметр растущего кристалла определяется размерами капли металла-катализатора. Таким образом, создавая условия, при которых размеры капель будут увеличиваться или уменьшаться, можно добиться роста наностержней определенной формы. Существует большое количество работ по получению нанокристаллов оксида цинка различными методами. Отмечается большое разнообразие форм получаемых кристаллов, среди которых, кроме традиционных наностержней и нанопроволок [7,75,76], встречаются тетраподы [77], наноленты [78], нанокарандаши [79], наногребни [80], и др. В то же время причины роста кристаллов той или иной формы, как правило, не рассматриваются. В настоящей работе на основе механизма «самокаталитического» ПЖК роста сформулированы основные причины роста нанопроволок ZnO различной формы.

### 3.1. Исследование влияния условий синтеза на форму наностержней оксида цинка.

В настоящее время в литературе описано большое количество методов и механизмов роста одномерных наноструктур. Наиболее распространённым методом газофазного осаждения полупроводниковых нанопроволок является процесс, протекающий по механизму пар-жидкость-кристалл [5]. Этот процесс с предварительным нанесением на подложку тонкой пленки металла-катализатора (обычно золота) довольно часто используют для получения нанопроволок ZnO [81,82]. В данном процессе пленка металла-катализатора при нагревании распадается на массив нанокапель, которые служат катализатором одномерного роста. Альтернативой «классическому» ПЖК процессу является «самокаталитический» процесс, в котором роль катализатора одномерного роста выполняют капли жидкого цинка. Такой «самокаталитический» процесс обеспечивает возможность контролируемо осуществлять направленный рост нанокристаллов ZnO, избегая при этом загрязнения материала примесью металла-катализатора и позволяя проводить процесс при более низкой температуре [11,32].

Схематическое изображение «самокаталитического» ПЖК процесса роста наностержней ZnO приведено на рисунке 3.1.

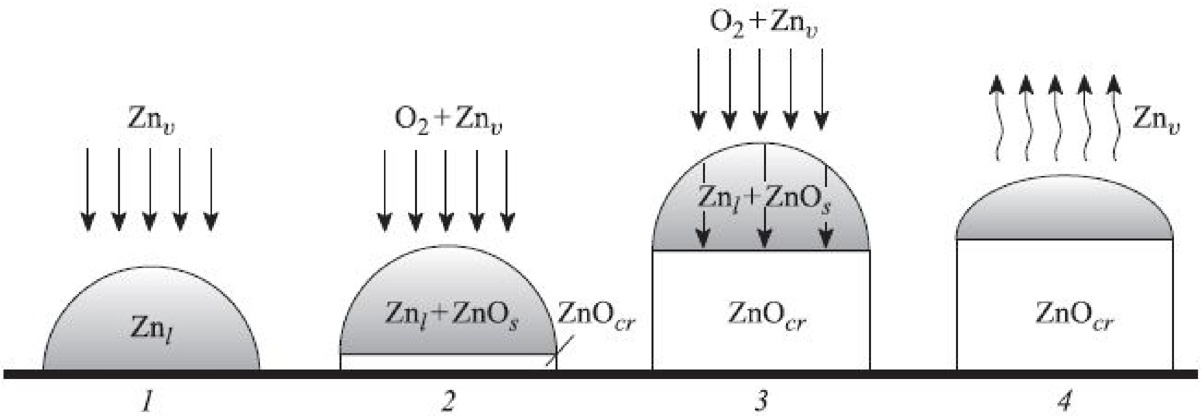


Рисунок 3.1. Схематическое изображение процесса «самокаталитического» роста ПЖК наностержня оксида цинка. 1 – формирование капли цинка $Zn_l$ (начало процесса), 2 – зарождение кристалла $ZnO_{cr}$ под каплей $Zn_l$ с растворённым $ZnO_s$, 3 – рост наностержня ZnO, 4 – испарение капли цинка (окончание процесса).

Главной особенностью такого процесса является то, что в отличие от золота жидкий цинк является одновременно и катализатором 1D роста, и прекурсором для синтеза ZnO. Участие жидкого цинка в реакции с кислородом привносит определённое особенности, которые необходимо учитывать для поддержания стационарных условий, обеспечивающих направленный рост нанокристаллов в течение всего процесса. Как видно из рисунка 3.1, диаметр растущего нанокристалла определяется поперечным размером капли металла. При использовании золота в качестве катализатора, капли жидкого металла не участвуют в реакции, поэтому они сохраняют первоначальный размер в течение всего процесса роста нанопроволок. В случае «самокаталитического» процесса размер капель металла на торцах растущих стержней, строго говоря, не всегда является постоянным на протяжении всего процесса. В зависимости от условий проведения синтеза он может постепенно увеличиваться или уменьшаться. Соответственно изменяться будут и поперечные размеры растущих кристаллов, что дает уникальную возможность осуществлять контролируемый рост массивов нанопроволок ZnO требуемой формы. При этом, однако, требуется соблюдение определенных условий. Рассмотрим их более подробно.

Процесс роста наностержней происходит по следующей схеме. Пары цинка поступают в зону роста изнутри ампулы, помещенной внутри реактора. Поток кислородно-аргоновой смеси проходит снаружи. Щель в ампуле, напротив которой расположены подложки, играет роль диафрагмы, разделяющей эти потоки (рисунок 3.2).

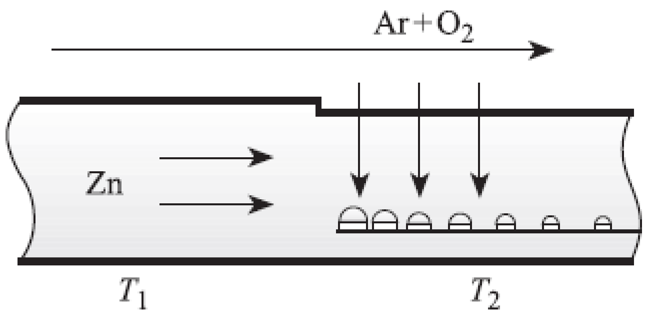


Рисунок 3.2. Схема газовых потоков внутри реактора при осаждении массива наностержней оксида цинка.

По условиям проведения синтеза, зона испарения цинка имеет большую температуру, чем зона роста. Поэтому первоначально в зоне роста происходит частичная конденсация металлического цинка с образованием на подложке массива нанокапель. Далее, после пуска кислорода, молекулы кислорода диффундируют сквозь пары цинка к подложке, где адсорбируются на каплях цинка и вступают с ними в реакцию с образованием оксида цинка. Образовавшийся оксид растворяется в жидком цинке и диффундирует к границе с подложкой, где кристаллизуется. Предполагается, что коэффициент прилипания молекул кислорода к поверхности жидкого цинка равен 1, т. е. молекулы кислорода, попавшие на поверхность капли цинка, не десорбируются обратно в газовую фазу. В этом случае скорость роста наностержней ZnO определяется скоростью диффузии кислорода, которая в свою очередь зависит от концентрации $O_2$ в кислородно-аргоновой смеси, давления паров цинка и расстояния от щели до подложки. Таким образом, стационарная концентрация растворенного оксида цинка вблизи поверхности капли цинка будет определяться соотношением скоростей образования ZnO и его диффузии к границе жидкий металл/кристалл. С увеличением потока кислорода, попадающего на каплю цинка, стационарная концентрация ZnO будет увеличиваться. Очевидно, что существует некая предельная концентрация ZnO, при которой пересыщение может достигнуть критической величины, достаточной для зарождения фазы оксида цинка на поверхности капли жидкого цинка. В этом случае произойдет быстрое зарастание поверхности капли твердым оксидом и характер роста нарушится. По этой причине поток кислорода должен быть строго ограничен.

Другая причина ограничения потока кислорода связана с тем, что реакция взаимодействия металлического цинка с кислородом сопровождается выделением большого количества тепла ($2Zn+O_2 = 2ZnO$, $\Delta H = -350{,}6$ кДж/моль). Как показывают оценочные расчеты, 100 нм прироста стержня диаметром 100 нм сопровождается выделением количества тепла, способного нагреть каплю (полусферу) цинка соответствующего диаметра на 70−80°С. Выделяющееся тепло отводится вдоль растущего стержня к подложке. Однако при высокой скорости роста температура капли жидкого цинка может существенно отличаться от окружающей, что может привести к полному ее испарению и прекращению процесса ПЖК. Поэтому в оптимальных условиях роста, найденных экспериментально, процесс проводится при большом избытке паров цинка, а концентрация кислорода в его смеси с аргоном не превышает 6−10 об%.

Следует отметить, что для выращивания упорядоченных массивов наностержней правильной формы важны не только условия самого синтеза, но и условия начального и завершающего этапов данного процесса. По условиям экспериментов между зоной испарения и зоной роста существует разница температур. Из-за этого попадающие в зону роста пары цинка ($Zn_\upsilon$) охлаждаются и частично конденсируются ($\Delta m$ — масса избыточного «сверхравновесного» металла) При этом на начальной стадии процесса происходит формирование массива нанокапель металла ($Zn_l$) на поверхности подложки (Рисунок 3.1). Процесс гетерогенной конденсации пересыщенного пара на подложке включает несколько стадий: 1) адсорбцию атомов (молекул) пара на подложке и образование «докритических» зародышей; 2) образование и рост «закритических» зародышей, в основном за счет поверхностной диффузии адсорбированных частиц; 3) слияние отдельных зародышей (коалесценция); 4) образование каналов и сплошного слоя. Размеры зародышей и их плотность на подложке зависят от степени пересыщения пара, а также от соотношения межфазных энергий на границах подложка/зародыш и зародыш/пар. В модели «самокаталитического» процесса ПЖК формирование исходного массива нанокапель жидкого цинка осуществляется на второй стадии. Известно, что процесс образования критических зародышей протекает достаточно быстро. Дальнейший рост зародыша осуществляется за счет быстрой поверхностной диффузии адатомов, благодаря чему вокруг него образуется обедненная область. Образование и рост соседнего зародыша возможны только за пределами этой области. Благодаря этому, формируется массив капель, достаточно однородных по размеру и равномерно распределенных по поверхности подложки. Для успешного начала процесса важно правильно выбрать время старта напуска кислорода, чтобы массив капель цинка успел сформироваться, но еще не начался процесс их слияния.

Далее при попадании кислорода в зону роста происходит его химическое взаимодействие с жидким цинком. По мере протекания реакции образовавшийся оксид растворяется в капле цинка с образованием пересыщенного раствора ($Zn_l$ + $Zn_{ss}$), из которого на интерфейсе металл/подложка кристаллизуется твердый оксид цинка – $ZnO_{cr}$ (рисунок 3.1). Таким образом, происходит направленный рост кристалла по механизму ПЖК, с той лишь разницей, что капля металла-катализатора одновременно является прекурсором. В общем случае уравнение материального баланса для цинка будет выглядеть следующим образом:

$$m_{\upsilon} = m_l + m_r + m_x, \tag{6}$$

где $m_{\upsilon}$ — масса испарившегося цинка, $m_l$ — масса цинка, сконденсировавшегося в зоне роста, $m_r$ — масса цинка, вступившего в реакцию с кислородом, $m_x$ — масса непрореагировавшего цинка, вышедшего за пределы зоны роста и осевшего на стенках реактора. В начале процесса, до поступления кислорода в зону роста, масса испарившегося цинка равна массе избыточного цинка $m_l = \Delta m$. При поступлении кислорода в зону роста, цинк вступает с ним в реакцию. При этом в зависимости от условий проведения процесса могут реализовываться следующие варианты:

1) $m_r < \Delta m$ — масса цинка, реагирующего с кислородом, меньше массы избыточного цинка; в этом случае металлический цинк будет продолжать конденсироваться во время синтеза, но с меньшей скоростью; при этом размер капель жидкого цинка на торцах растущих нанокристаллов будет увеличиваться;

2) $m_r > \Delta m$ – масса цинка, реагирующего с кислородом, превышает массу избыточного цинка; в этом случае первичные нанокапли цинка будут постепенно исчезать во время процесса;

3) в идеальном случае $m_r = \Delta m$; будет осуществляться стационарный режим, при котором нанокапли цинка имеют постоянные размеры в течение всего процесса.

В соответствии с общими закономерностями процесса ПЖК, поперечный размер растущего наностержня должен соответствовать диаметру капли цинка на торце. Изменение размеров капли приводит к изменению поперечного размера растущего кристалла. Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, подтверждают правильность изложенных выше рассуждений. Примеры массивов нанопроволок ZnO, соответствующих трём рассмотренным вариантам, приведены на рисунке 3.3.

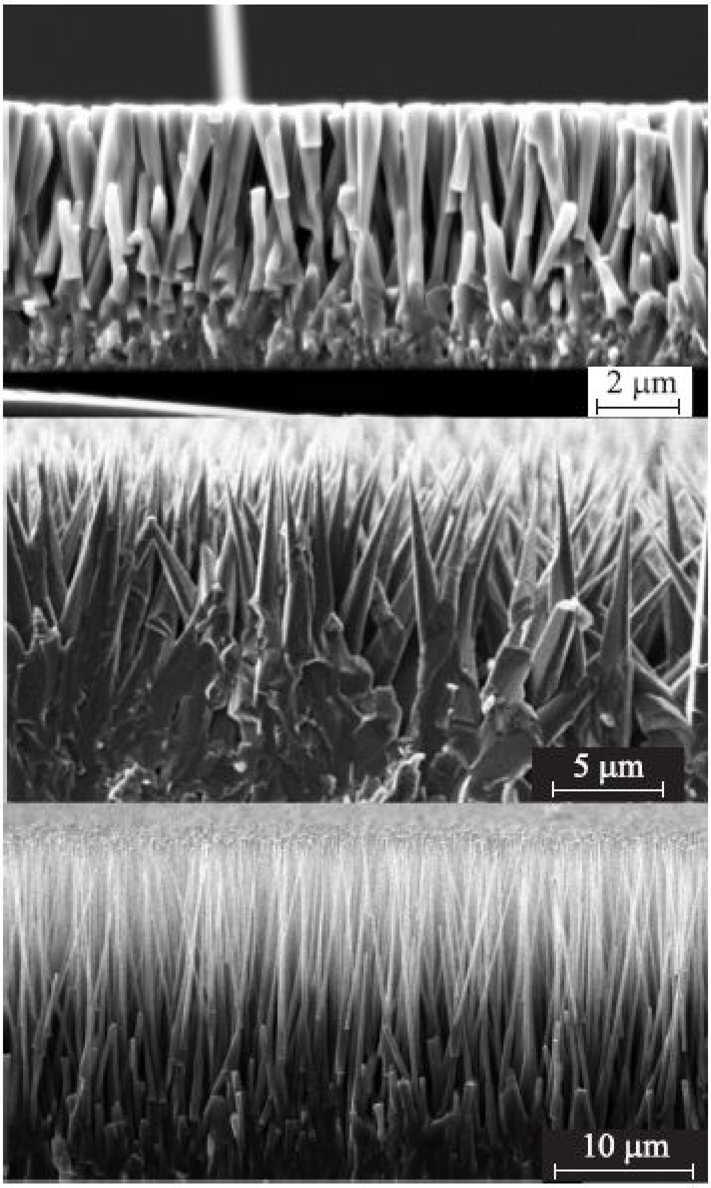


Рисунок 3.3. Электронно-микроскопические изображения упорядоченных массивов нанокристаллов ZnO различной формы.

Следует отметить, что в дополнение к процессу анизотропного роста ПЖК, может происходить осаждение оксида цинка на боковых гранях стержней непосредственно из газовой фазы, приводящее к формированию конусности у стержней. Существенное влияние на результат могут оказывать и другие факторы, такие как последовательность и скорость нагрева и охлаждения зон, место расположения подложек в ростовой зоне, размеры реактора, конфигурация внутренней оснастки и т. д. Поэтому оптимальные условия роста наностержней определенной формы можно найти лишь на основании большого числа экспериментов.

Условия завершения процесса роста также важны для выращивания наностержней определенной формы. Обычно для формирования плоских торцов одновременно с прекращением нагрева источника цинка прекращается подача кислорода в реактор. После этого остатки цинка испаряются с поверхности стержней, как это показано на рисунке 3.1. Однако если кислород выключить заранее, либо с определенной задержкой, можно получить массивы наностержней с утолщением или заострением на конце (рисунок 3.4).

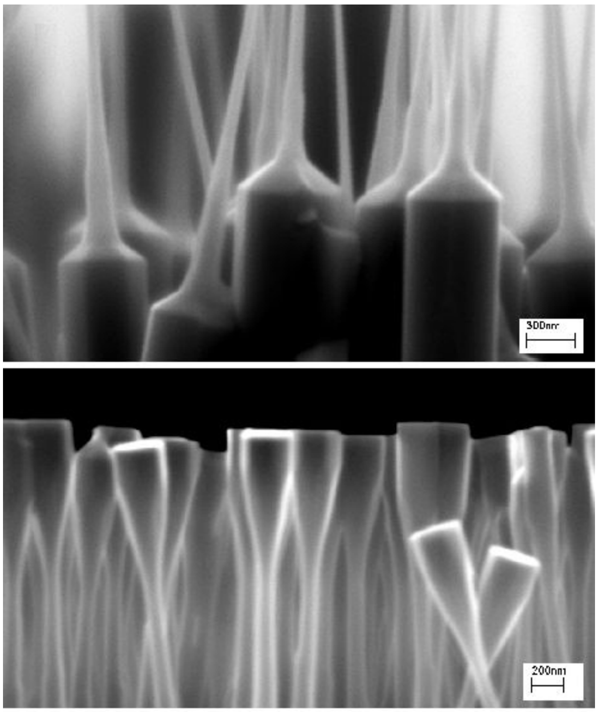

Рисунок 3.4. Электронно-микроскопические изображения верхней части наностержней ZnO, полученных при различных режимах завершающей стадии роста.

Зависимость поперечных размеров растущего стержня от размеров капли цинка дает уникальную возможность целенаправленного управления формой растущих 1D нанокристаллов путем изменения размеров капель Zn за счет коррекции условий в ходе процесса. Такая возможность продемонстрирована экспериментально впервые. Предложенный подход позволяет контролируемо получать как наностержни ZnO, так и 1D структуры сложной формы, а также стержни с заострением на конце, что может быть важно в определенных практических приложениях, например, при создании холодных автоэмиссионных катодов [83]. Следует отметить, что возможность участия жидкого цинка (или низшего оксида цинка) в качестве катализатора направленного роста нанокристаллов ZnO рассматривается в некоторых работах, например, при росте наноструктур из ацетата цинка [84] или при выращивании массивов 1D кристаллов ZnO различной морфологии на поверхности металлического цинка [85]. Отличительная особенность используемой методики заключается в том, что выбор условий синтеза был изначально направлен на то, чтобы обеспечить контролируемый рост упорядоченных массивов 1D нанокристаллов на чистых кремниевых подложках благодаря постоянному присутствию жидкого цинка в зоне роста в течение всего процесса.

Исследования полученных по данной технологии нанопроволок ZnO с помощью методов электронной микроскопии, фото- и катодолюминесценции, рентгеновской дифракции и химического анализа показали, что они являются высокочистыми монокристаллами с малым содержанием дефектов и хорошим стехиометрическим составом. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, наностержни ZnO растут перпендикулярно поверхности подложки вдоль оси *c* кристаллической решетки. На дифрактограмме массива наностержней оксида цинка (рисунок 3.5) присутствуют только узкие линии, соответствующие межплоскостным расстояниям (002) и (004) ZnO. Ширина на полувысоте указанных пиков составляет величину 0,12−0,15º (см. вставку на рисунок 3.5).

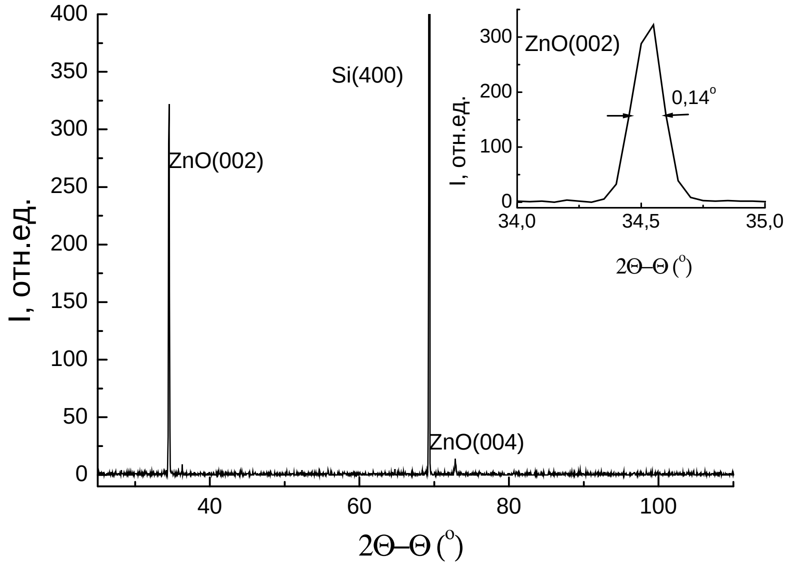


Рисунок 3.5. Дифрактограмма массива наностержней ZnO на подложке Si (100). На вставке – пик рефлекса (002) в увеличенном масштабе.

Спектр фотолюминесценции массива наностержней ZnO приведен на рисунке 3.6.

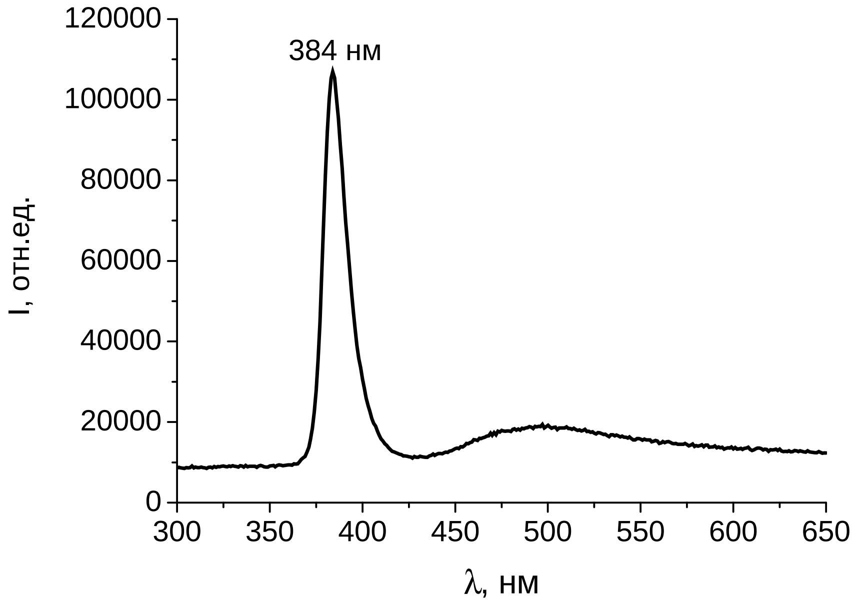


Рисунок 3.6. Спектр ФЛ массива наностержней ZnO.

В спектре фотолюминесценции доминирует узкая полоса экситонного излучения в коротковолновой части спектра с максимумом ~384 нм. Присутствует также широкая полоса люминесценции с максимумом ~500 нм в видимом диапазоне. Излучение в видимом диапазоне обычно связывают с вакансиями цинка, кислорода и другими точечными дефектами [42]. Низкая интенсивность видимого излучения (примерно на 3−4 порядка меньше, чем УФ) свидетельствует о высоком структурном качестве полученных нанокристаллов и низком содержании точечных дефектов.

Высокое качество синтезированных предложенным методом наностержней оксида цинка позволяет использовать их в большинстве перспективных практических приложений.

3.2. Получение текстурированных плёнок оксида цинка из упорядоченных массивов наностержней

Для многих практических применений интерес представляют как массивы наностержней ZnO, так и плёнки с высоким кристаллическим совершенством. В литературе описано большое количество методов получения плёнок оксида цинка. Среди них можно выделить растворные методы, преимуществом которых является относительно низкая температура синтеза [86,87]. Однако кристаллическое качество таких плёнок не является высоким. Достаточно широко применяются методы лазерного [88] и высокочастотного [89] осаждения. Наилучшее кристаллическое качество обеспечивает метод химического осаждения из газовой фазы (CVD). Однако в случае оксида цинка из-за его склонности к анизотропному росту получение сплошных плёнок методом CVD связано с определёнными проблемами. Обычно при окислении паров цинка на подложках осаждаются упорядоченные или неупорядоченные массивы высокоаспектных кристаллов [90]. Качественные плёнки оксида цинка получают методом газофазной эпитаксии, при этом серьёзные требования предъявляются к подложкам, параметры которых должны соответствовать кристаллографическим параметрам оксида цинка.

В предыдущем разделе была подробно описана возможность управлять формой наностержней, используя метод химического осаждения из газовой фазы. На основании полученных данных был предложен новый метод синтеза плёнок ZnO. Для получения высококачественных плёнок оксида цинка была исследована возможность использования упорядоченных массивов наностержней оксида цинка в качестве основы для последующего получения сплошной поликристаллической пленки ZnO на подложках различного типа за счет латерального роста боковых граней наностержней. Важным преимуществом данного метода является то, что исходные массивы наностержней ZnO с преимущественно вертикальной направленностью могут быть выращены как на монокристаллических кремниевых подложках с различной ориентацией, так и на дешевых аморфных подложках из стекла или плавленого кварца. Методика выращивания поликристаллических пленок ZnO по данной схеме описана в главе 2.

Для осаждения пленок ZnO использовали подложки из кремния (100) и стекла. Пленки, полученные на стекле, были прозрачными, имели темноватый оттенок и относительно гладкую блестящую поверхность. Такой же внешний вид имели пленки на кремнии. Исследование бокового скола образцов в растровом электронном микроскопе показало, что полученная пленка состоит из плотно сросшихся столбчатых кристаллов (Рисунок 3.7 б). Толщина пленки в зависимости от продолжительности процесса осаждения составляла 5–15 мкм. Для сравнения на рисунке 3.7 а показано изображение поперечного скола массива наностержней ZnO, выращенного в том же реакторе.

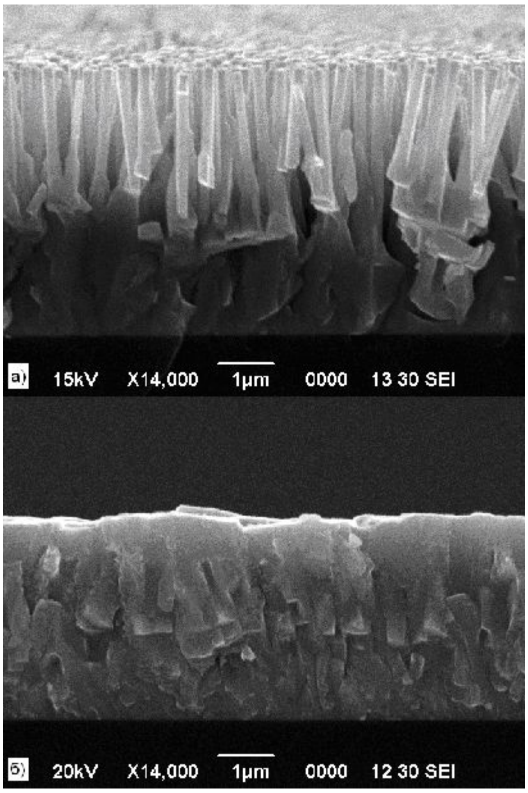


Рисунок 3.7. РЭМ изображение поперечного скола: а) массива наностержней ZnO на кремниевой подложке, б) пленки ZnO на кремниевой подложке.

Мы полагаем, что в нашем случае механизм формирования пленки оксида цинка включает в себя две стадии: рост массива наностержней и его последующая трансформация в сплошную пленку. Схематично этот процесс изображен на рисунке 3.8.

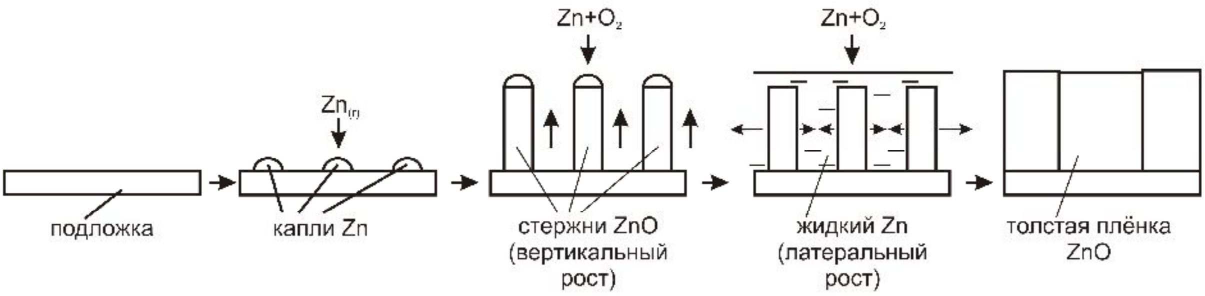


Рисунок 3.8. Схема роста поликристаллической пленки оксида цинка.

На первом этапе происходит рост массива наностержней ZnO в результате описанного выше «самокаталитического» ПЖК процесса. В ходе процесса соблюдается баланс между расходом кислорода и цинка, обеспечивающий постоянный размер капель жидкого цинка. Если нарушить этот баланс (путем практически полного уменьшения расхода кислорода), в зоне реакции начинается дополнительная конденсация избыточного цинка, приводящая к заполнению жидким металлом пространства между наностержнями (рисунок 3.8). В этом случае рост наностержней в вертикальном направлении прекращается. Вместе с этим создаются условия для роста боковых граней наностержней. Этот процесс может продолжаться до полного срастания стержней и образования сплошной поликристаллической пленки ZnO, что было показано нами экспериментально. При этом синтез массива наностержней на подложке и последующий рост пленки могут проводиться последовательно в два этапа без извлечения образца из реактора.

Для оценки качества полученных образцов были проведены исследования с использованием известных методов, дающих представление о кристаллическом совершенстве пленок оксида цинка.

Спектры КР оксида цинка подробно изучены и могут служить хорошим критерием для оценки кристаллического качества образцов [91,92]. Ранее были исследованы спектры полученных нами наностержней ZnO. На основании полученных данных был сделан вывод о высоком кристаллическом качестве нанокристаллов, сопоставимом с качеством объемных кристаллов. Поэтому в настоящей работе было проведено сравнение на одном и том же приборе спектров массивов наностержней ZnO и полученных из них поликристаллических пленок. На рисунке 3.9 приведены КР спектры массива наностержней и свежеполученной поликристаллической пленки оксида цинка на стеклянных подложках.

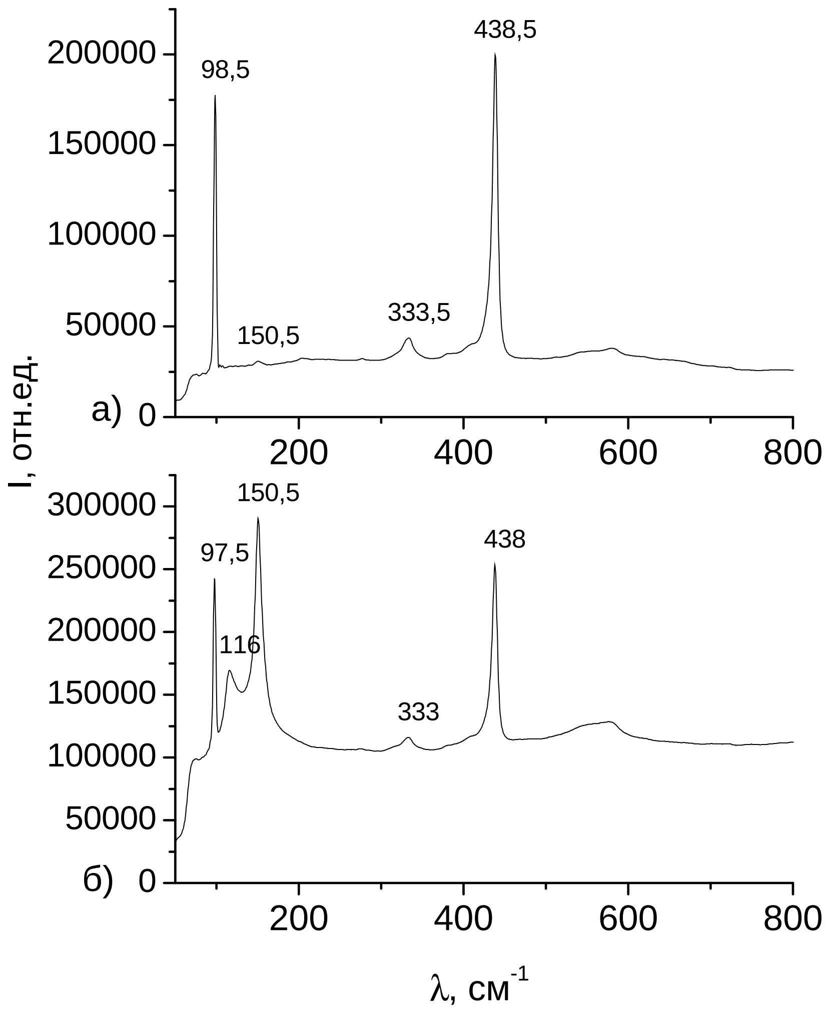


Рисунок 3.9. Спектры КР образцов оксида цинка на стеклянной подложке. а) спектр массива наностержней; б) спектр свежеполученной поликристаллической пленки.

Спектр массива наностержней ZnO практически полностью соответствует ранее полученным результатам. В то же время в спектре свежеполученной поликристаллической пленки наблюдаются две дополнительные интенсивные полосы с максимумами при 150,5 и 116 см$^{-1}$, ранее не описанные в литературе (Рисунок 3.9 б). На данный момент точная природа этих полос не ясна окончательно. Однако логично предположить, что поскольку рост пленки фактически осуществлялся путем кристаллизации из жидкого металлического цинка, в ее составе может присутствовать избыточный цинк, который проявляется в виде дополнительных полос в КР спектре.

Действительно, при отжиге образцов на воздухе при 550°С происходит постепенное уменьшение интенсивности указанных полос вплоть до их полного исчезновения (рисунок 3.10). Следует отметить, что после отжига темный оттенок пленки пропадает, и она становится бесцветной.

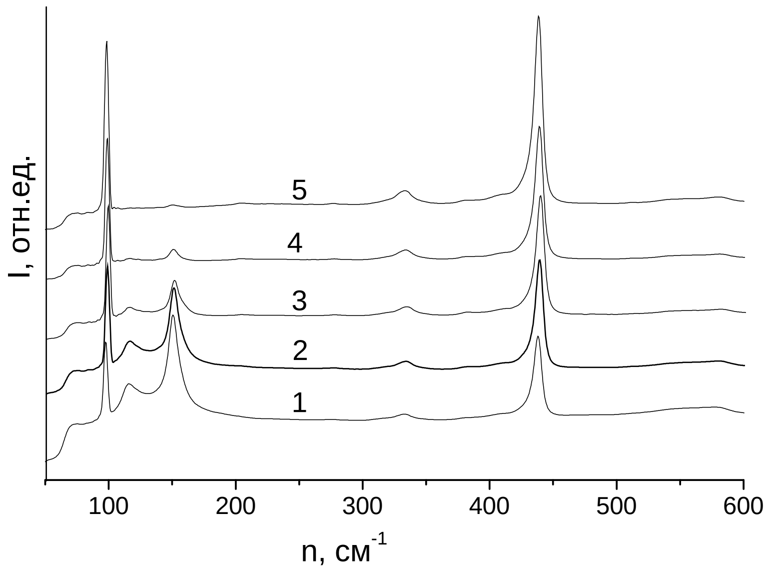


Рисунок 3.10. Изменение КР спектра поликристаллической пленки ZnO в процессе отжига на воздухе при 550°С. Время отжига, ч. : 1 – 0; 2 – 9; 3 – 24; 4 – 35; 5 – 50.

Как видно из рисунка 3.10, для полного исчезновения дополнительных полос в КР спектре пленки требуется достаточно продолжительный отжиг на воздухе, примерно 50 часов при температуре 550°С. При температуре отжига 750°С (пленка ZnO на Si подложке) полное исчезновение указанных пиков происходит в течение 6 часов. В КР спектре отожженной на воздухе пленки присутствуют те же пики, что и в спектре массива наностержней. Положение максимумов и полуширина полос в спектре пленки практически такие же, как и в спектре наностержней, что свидетельствует о высоком кристаллическом качестве полученных пленок.

Ранее было показано, что дифрактограммы полученных нами упорядоченных массивов наностержней, независимо от типа подложки, содержат только рефлексы, отвечающие межплоскостным расстояниям (002) и (004) кристаллической решетки ZnO [93]. Это говорит о том, что наностержни направлены перпендикулярно поверхности подложки и ориентированы вдоль *c*-оси кристаллической решетки ZnO. Такую же дифрактограмму имеют полученные нами поликристаллические пленки (рисунок 3.11). Таким образом, сросшиеся кристаллы сохраняют ориентацию вдоль оси *c* перпендикулярно поверхности подложки и образуют пленку с ярко выраженной текстурой.

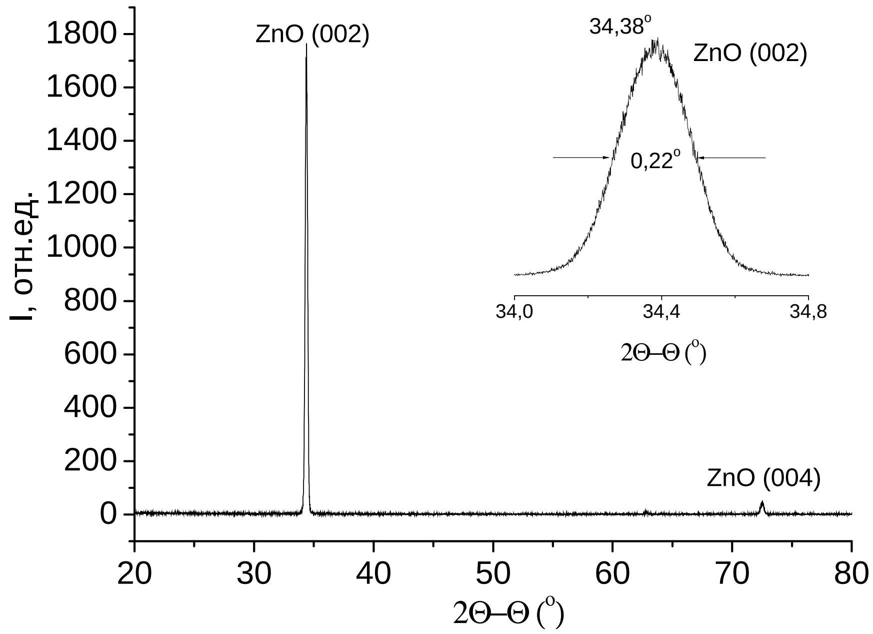


Рисунок 3.11. Дифрактограмма поликристаллической пленки ZnO на стеклянной подложке. На вставке – растянутый пик ZnO (002).

Интересно, что в отличие от КР спектров, дифрактограммы «свежей» и отожжённой на воздухе пленок практически идентичны. Положения максимумов полос в дифрактограммах пленки ZnO и массива наностержней почти совпадают и составляют 34,38° для пленки и 34,35° для массива наностержней на стеклянной подложке. В то же время полуширина полосы ZnO (002) в спектре пленки равна 0,22°, что примерно в 1,5 раза больше, чем в спектре массива наностержней. Тем не менее, данные по рентгеновской дифракции позволяют сделать вывод о хорошей кристалличности полученных пленок.

Метод катодолюминесценции позволяет получать информацию не только о кристаллическом совершенстве, но также о природе и концентрации точечных дефектов в образцах оксида цинка. Обычно в спектрах фото- или катодолюминесценции оксида цинка присутствуют узкая полоса в ближней УФ области, относящаяся к краевой (экситонной) эмиссии, и одна или несколько более широких полос в видимой области, связанных с собственными или примесными точечными дефектами [94].

В спектрах катодолюминесценции массивов наностержней, полученных по нашей методике, обычно присутствует практически только полоса экситонной эмиссии, тогда как полосы в видимой области имеют многократно меньшую интенсивность. В то же время в спектрах полученных поликристаллических пленок наряду с пиком экситонной эмиссии (386-388 нм) присутствует достаточно интенсивная полоса в видимой области (495-500 нм). В процессе отжига пленок на воздухе наряду с общим увеличением интенсивности эмиссии возрастает относительная интенсивность зеленой полосы (рисунок 3.12).

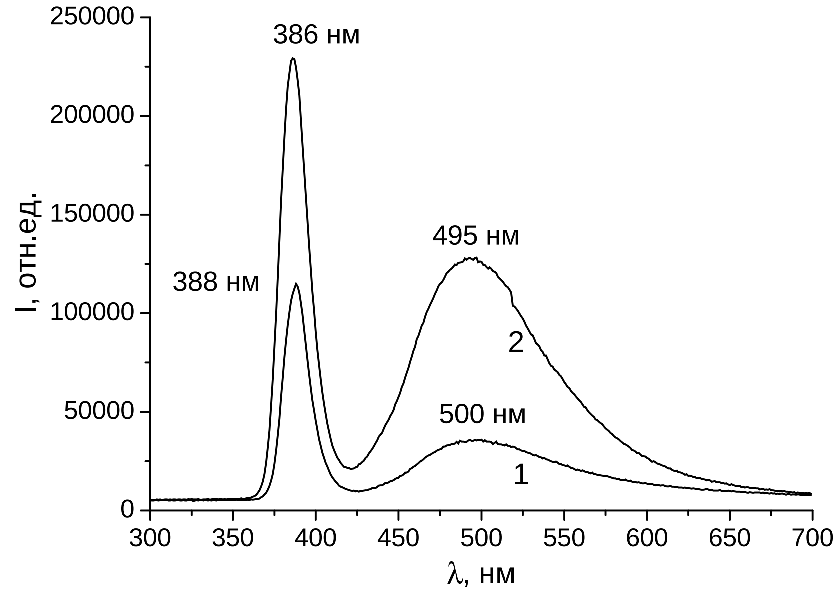


Рисунок 3.12. Спектры катодолюминесценции поликристаллической пленки ZnO на стеклянной подложке: 1 – свежеполученной; 2 – после отжига на воздухе при 550°C.

Наиболее часто в литературе полосу зеленой эмиссии в спектрах люминесценции ZnO связывают с вакансиями кислорода [42,95]. Выше было высказано предположение о присутствии избыточного цинка в составе полученных пленок. Возможно, повышенное содержание кислородных вакансий в пленках по сравнению с их содержанием в наностержнях является следствием связывания кислорода избыточным цинком. Вместе с тем, как видно из рисунка

3.12, в спектрах катодолюминесценции поликристаллических пленок ZnO доминирует полоса краевой эмиссии.

Электропроводность пленок оксида цинка является одной из важнейших характеристик, с которой связаны многие области их применения. Установлено, что «свежеполученные» в данной работе пленки демонстрируют очень высокую для нелегированного оксида цинка электропроводность. Как видно из рисунка 3.13 а, вольт-амперная зависимость для пленки ZnO на стекле имеет строго линейный характер.

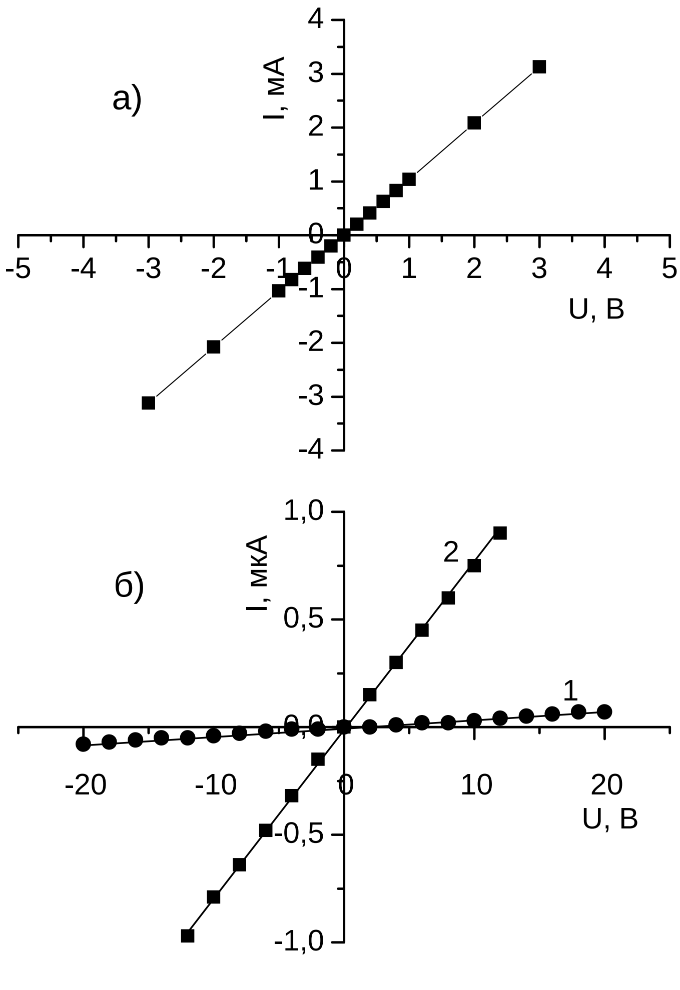


Рисунок 3.13. Вольт-амперные характеристики пленки ZnO на стеклянной подложке: а) исходная пленка; б) плёнка после отжига на воздухе при 550°C: 1 – в темноте; 2 – при рассеянном дневном свете (в помещении). Толщина пленки – 6 мкм.

Исходя из толщины пленки (6 мкм) и расстояния между контактами, была рассчитана величина удельного сопротивления (ρ), которая составила 0,45 Ом·см. Столь малым электрическим сопротивлением обычно обладают легированные плёнки. При отжиге пленки на воздухе при 550°С сопротивление пленки растет. Изменение происходит постепенно в течение всех 50 часов отжига. Следует отметить, что на электропроводность отожжённой пленки сильно влияет освещение обычным видимым светом. Эффект проявляется в постепенном увеличении электропроводности при освещении образца и ее снижении при помещении в темноту. Даже при освещении рассеянным дневным светом в помещении проводимость увеличивается в десятки раз. Возвращение к исходному значению при этом может достигать нескольких часов. Этот эффект, называемый «замороженной фотопроводимостью», описан для пленок и наноструктур ZnO в ряде работ [61,96]. Эффект проявляется также и у «свежих» пленок, однако на фоне высокой проводимости он мало заметен (изменение менее 1 %). В связи с этим, чтобы исключить воздействие внешних факторов, электрофизические измерения как «свежих», так и отожжённых пленок ZnO проводили после выдерживания образцов в темноте в течение 24 часов. На рисунке 3.13 б приведены вольт-амперные характеристики пленки ZnO, отожжённой на воздухе в течение 50 часов при 550°С, измеренные в темноте (1) и при освещении рассеянным дневным светом (2). В обоих случаях сохраняется линейный характер зависимостей. Удельное сопротивление, рассчитанное из темновой зависимости, составляет $6 \cdot 10^4$ Ом·см, т.е. увеличивается на 5 порядков по сравнению с сопротивлением неотожжённого образца.

Нелегированный оксид цинка обычно имеет электронный тип проводимости. Как уже отмечалось выше, ZnO является широкозонным полупроводником. Поэтому очевидно, что его относительно высокая электропроводность в нормальных условиях связана с собственными или примесными дефектами. Поскольку для получения пленок ZnO в данной работе использовались только высокочистые цинк и кислород, можно считать, что концентрация примесей в пленках невелика, и их электропроводность обусловлена только собственными дефектами. В литературе не существует единого мнения о природе «мелких» доноров в оксиде цинка. В ряде работ в качестве донорных дефектов рассматривается междоузельный цинк [42]. Исходя из условий получения пленок, описанных в настоящей работе, логично сделать вывод, что высокая электропроводность пленки ZnO в нашем случае также связана с избыточным цинком. Как уже говорилось, в процессе отжига пленок на промежуточных стадиях производилось измерение электропроводности, и записывались КР спектры пленок. В этой связи интересно сопоставить данные по электропроводности пленки с данными по интенсивности дополнительных пиков в КР спектре. На рисунке 3.14 представлена зависимость между электропроводностью пленок ZnO, отожженных в течение различных промежутков времени, и интенсивностью полосы при 150,5 см$^{-1}$, нормированной на интенсивность пика при 438 см$^{-1}$ $E_2$(high). Видно, что между этими величинами существует пропорциональность. Из этого можно сделать вывод, что дополнительные полосы в КР спектрах полученных нами пленок оксида цинка определенным образом связаны с их электропроводностью.

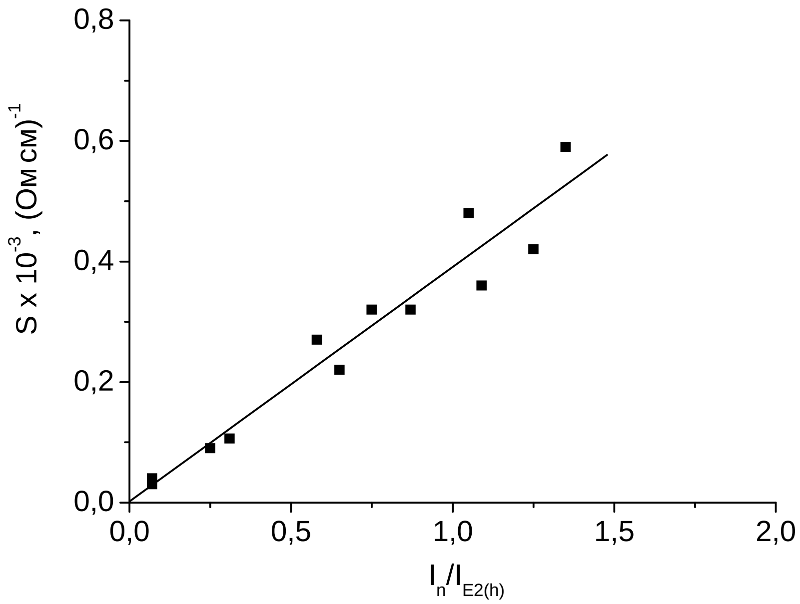


Рисунок 3.14. Соотношение электропроводности пленки ZnO на стеклянной подложке и нормированной интенсивности полосы ($I_n$) при 150,5 см$^{-1}$ в КР спектре.

В результате проведенного исследования показано, что сплошная текстурированная пленка оксида цинка может быть получена методом газофазного химического осаждения из элементов путем выращивания упорядоченного массива наностержней с последующим латеральным ростом их боковых граней без промежуточного извлечения образца из реактора. Свежеполученные пленки содержат в своем составе избыток цинка, с которым, по-видимому, связаны дополнительные полосы в КР спектре (при 116 и 150,5 $см^{-1}$) и высокая электропроводность ($\rho$ = 0,45 Ом·см). Продолжительный отжиг пленок на воздухе приводит к увеличению электрического сопротивления на 5 порядков и полному исчезновению дополнительных полос в КР спектре. Главным достоинством предложенного метода является то, что для получения текстурированных пленок ZnO можно использовать как монокристаллические кремниевые подложки, так и дешевые аморфные материалы. Согласно данным РСА и КР спектроскопии, полученные пленки обладают высоким кристаллическим качеством, сравнимым с качеством наностержней ZnO.

# Глава 4. Легирование наностержней оксида цинка магнием

В предыдущей главе была показана возможность контролируемого получения высококачественных наноструктур оксида цинка требуемой формы. Однако свойства чистого оксида цинка не всегда полностью удовлетворяют практическим потребностям. Известно, что существенной модификации оптических и электрофизических свойств можно достичь за счёт легирования определенными элементами, а также путем создания гибридных структур типа «ядро-оболочка», что в свою очередь значительно расширяет диапазон применения. Одним из перспективных легирующих компонентов для оксида цинка является магний. Как было показано в главе 1, проблемы, связанные с легированием оксида цинка магнием, активно обсуждаются в научной литературе.

В представленной диссертационной работе были проведены специальные исследования с целью применения разработанных методов газофазного синтеза для получения легированных магнием нанопроволок оксида цинка, либо получения гибридных материалов на основе ZnO и MgO. Для легирования оксида цинка магнием использовали два метода. Первый метод заключался в обработке предварительно синтезированных массивов наностержней ZnO парами магния. Во втором случае получали образцы с использованием разработанного метода газофазного синтеза при совместном испарении металлических цинка и магния.

## 4.1. Легирование нанокристаллов ZnO путём отжига в парах магния

В настоящей работе была исследована возможность легирования оксида цинка магнием простым методом отжига предварительно полученных массивов наностержней ZnO в парах Mg. Методика проведения отжига описана в главе 2. Условия отжига исключали попадание остаточного кислорода и окисление паров магния внутри ампулы.

Исходные образцы представляли собой массивы нанопроволок ZnO на кремниевой подложке (100). На рисунке 4.1 представлены типичные электронно-микроскопические изображения поперечных сколов массивов исходных наностержней ZnO, массивов наностержней ZnO, обработанных в парах Mg; и массивов наностержней ZnO, обработанных в парах Mg и отожжённых на воздухе в течение 1 часа при 550ºС. По данным электронной микроскопии, массивы исходных нанопроволок ZnO имели длину и диаметр 7-10 мкм и 200 нм, соответственно (Рисунок 4.1 а). Образцы отжигали в парах Mg в течение 30 минут. Как видно из рисунка 4.1 б, после обработки в парах магния наноструктуры сохранили исходную морфологию и размеры.

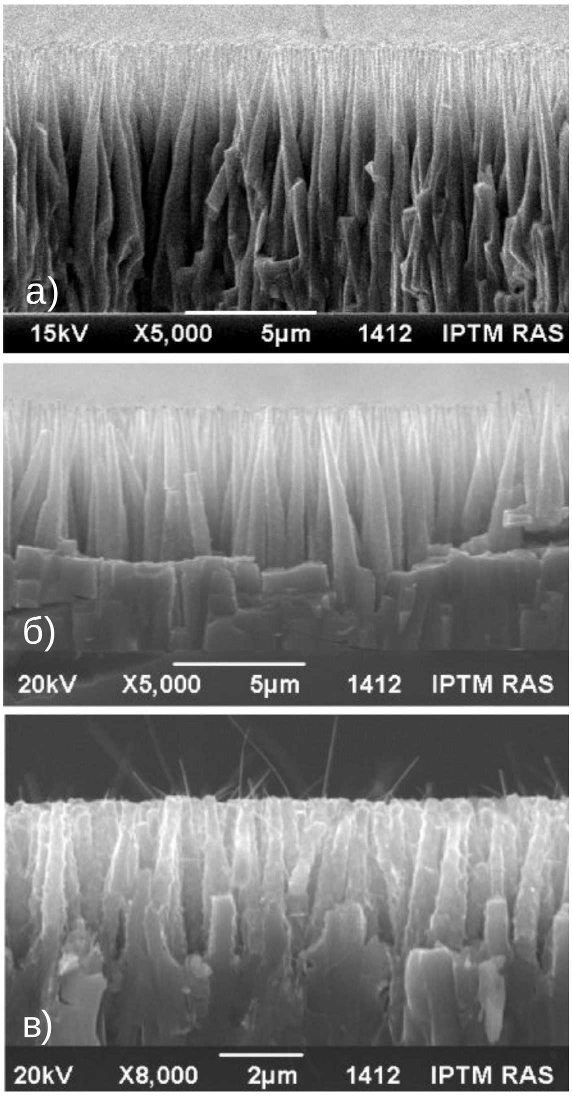


Рисунок 4.1. РЭМ изображение поперечного скола: а) наноструктур ZnO; б) наноструктур ZnO, обработанных в парах Mg; в) наноструктур ZnO, обработанных в парах Mg, отожжённых в течение 1 часа при 550ºС.

Вместе с тем, согласно данным элементного микроанализа, после обработки в парах магния в составе наностержней регистрировалась высокая концентрация магния (рисунок 4.2). В зависимости от длительности отжига и исходного количества Mg, концентрация Mg в полученных образцах достигала 50%.

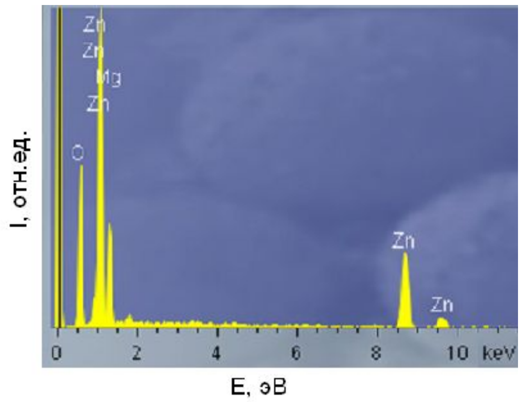


Рисунок 4.2. Пример данных элементного микроанализа наностержней ZnO, обработанных в парах Mg, (концентрация Mg – 43 ат.%).

Последующий отжиг наностержней на воздухе при 550°C приводил к образованию на их поверхности тонких вискеров длиной 2-3 мкм и диаметром 10-20 нм (Рисунок 4.1 в). При отжиге нелегированных массивов наностержней ZnO на воздухе подобных изменений морфологии не наблюдалось. Следовательно, вторичный рост вискеров является результатом внедрения магния, что подтверждается данными элементного микроанализа (Рисунок 4.2).

Как известно из литературы, замещение атомов цинка на атомы магния в кристаллической решетке ZnO должно приводить к увеличению ширины запрещенной зоны и, соответственно, к смещению в коротковолновую область полосы экситонной люминесценции. Поэтому нами были исследованы спектры катодолюминесценции исходных и обработанных в парах магния образцов наностержней оксида цинка (Рисунок 4.3). В спектрах КЛ исходных образцов наблюдаются характерные для наностержней ZnO узкий интенсивный пик экситонной эмиссии при ~381 нм и широкий пик с максимумом ~492 нм, связываемый в литературе с вакансиями кислорода. После отжига в парах Mg смещения пика экситонной эмиссии не наблюдается, при этом интенсивность пика заметно увеличивается. Также незначительно увеличивается интенсивность пика в видимой области. Кроме этого, в области коротких длин волн появляется слабый пик ~261 нм, связанный с рассеянием на F-центрах вакансий кислорода кубической фазы MgO. После отжига на воздухе интенсивность пика краевой эмиссии уменьшается, а пик в коротковолновой области исчезает.

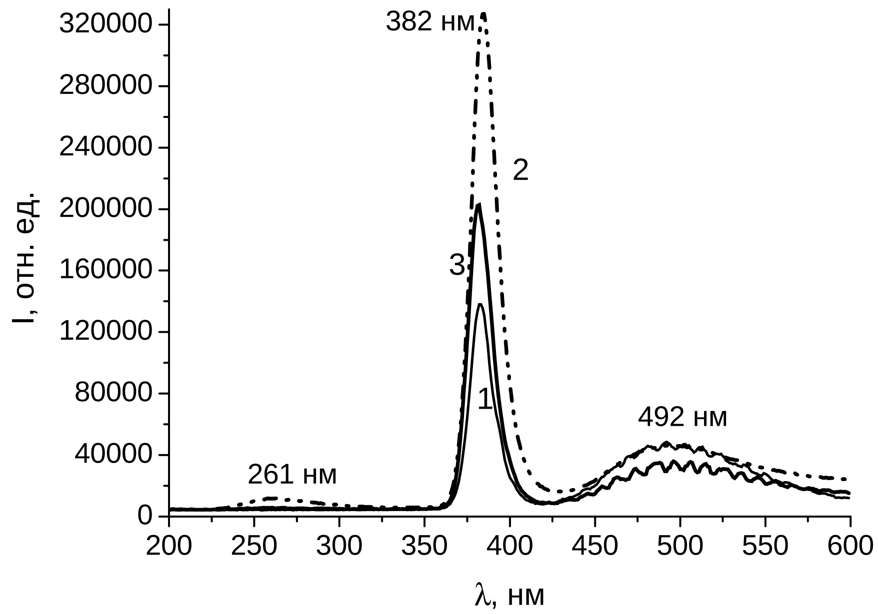


Рисунок 4.3. Спектры катодолюминесценции: 1 – исходных наноструктур ZnO; 2 – наноструктур ZnO, отожжённых в парах Mg; 3 – наноструктур ZnO, отожжённых в парах Mg, после отжига на воздухе в течение 1 часа при 550$^{o}$C.

Рентгеновская дифрактометрия наностержней ZnO, обработанных в парах Mg, показала наличие дифракционных пиков, связанных с ZnO, и Si (рисунок 4.4). Это свидетельствует о том, что легирование магнием не привело к изменению кристаллической структуры.

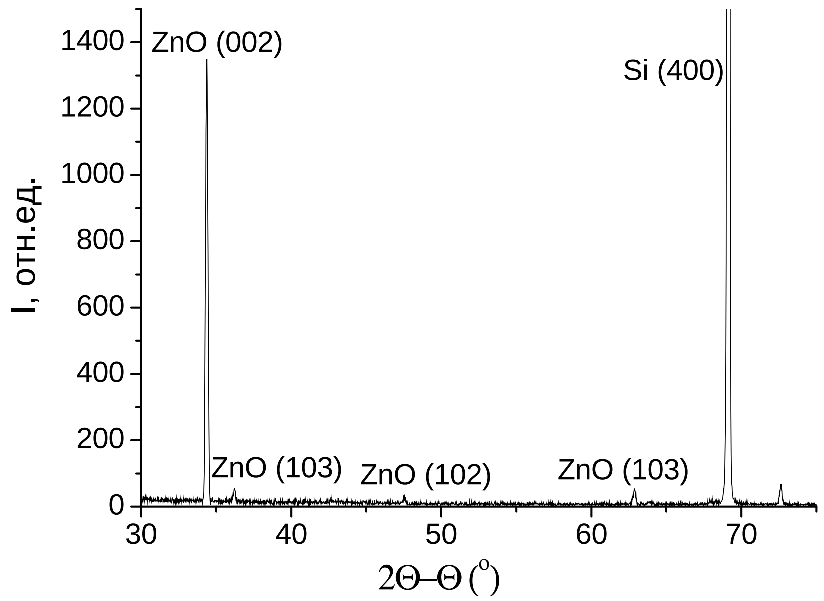


Рисунок 4.4. Дифрактограмма наностержней ZnO после отжига в парах Mg.

Из полученных результатов следует, что после обработки наностержней ZnO в парах Mg, в их составе присутствует значительное количество Mg. Об этом свидетельствуют результаты элементного микроанализа. Вместе с тем, согласно данным катодолюминесценции, не происходит замещение значительного количества атомов Zn атомами Mg в кристаллической решетке ZnO. Об этом свидетельствует неизменность положения пика краевой люминесценции.

Условия отжига в парах магния были выбраны таким образом, чтобы все возможные компоненты (металлические магний и цинк), кроме ZnO, находились в газообразном состоянии. В этом случае можно было бы ожидать, что более активный магний сможет заместить часть цинка в процессе отжига по реакции. В зависимости от скорости испарения Mg и его диффузии в кристаллическую решётку ZnO, замещение может осуществляться по одной из реакций:

$$Mg_{г} + ZnO = MgO + Zn_{(г.)} \quad (7)$$

$$(1\text{-}x)Mg+ZnO=Zn_{x}Mg_{1\text{-}x}O+xZn \quad (8),$$

то есть, в результате обработки в парах цинка может либо образовываться твёрдый раствор, либо выделяться аморфный MgO. В нашем случае, по-видимому, замещение протекает по реакции (7).

Таким образом, можно сделать вывод, что в результате обработки массивов наностержней оксида цинка в парах Mg за счет реакции (7) происходит накопление оксида магния на поверхности наностержней ZnO без изменения их кристаллической структуры. Поверхность наностержней ZnO покрывается аморфной оболочкой из MgO. После отжига на воздухе при 550$^{o}$C происходит перекристаллизация оксида магния с выделением кубической фазы MgO в виде тонких вискеров на поверхности наностержней (рисунок 4.1 в). Такие иерархические структуры, полученные методом самоорганизации, привлекают большое внимание благодаря развитой поверхности и перспективны для применения в солнечных элементах, газовых и УФ датчиках, эмиттерах электронов и других устройствах микросистемной техники.

## 4.2. Получение гибридных структур ZnO-MgO при совместном испарении цинка и магния

Второй метод легирования заключался в совместном испарении металлических цинка и магния в процессе газофазного синтеза. Согласно данным химического анализа, слои, выращенные на подложках из кремния или стекла, содержат в своем составе цинк и магний. Общее содержание магния составляет от 20 до 60 ат.% (по отношению к суммарному содержанию металлов) в зависимости от положения подложки в реакторе, исходного соотношения металлов, а также продолжительности синтеза. Вместе с тем, распределение металлов по глубине полученного слоя, а также структура самого слоя, являются неоднородными. На рисунке 4.5 изображено типичное электронно-микроскопическое изображение поперечного скола осажденного слоя, а также данные рентгеноспектрального элементного анализа, полученные из разных по глубине слоев депозита.

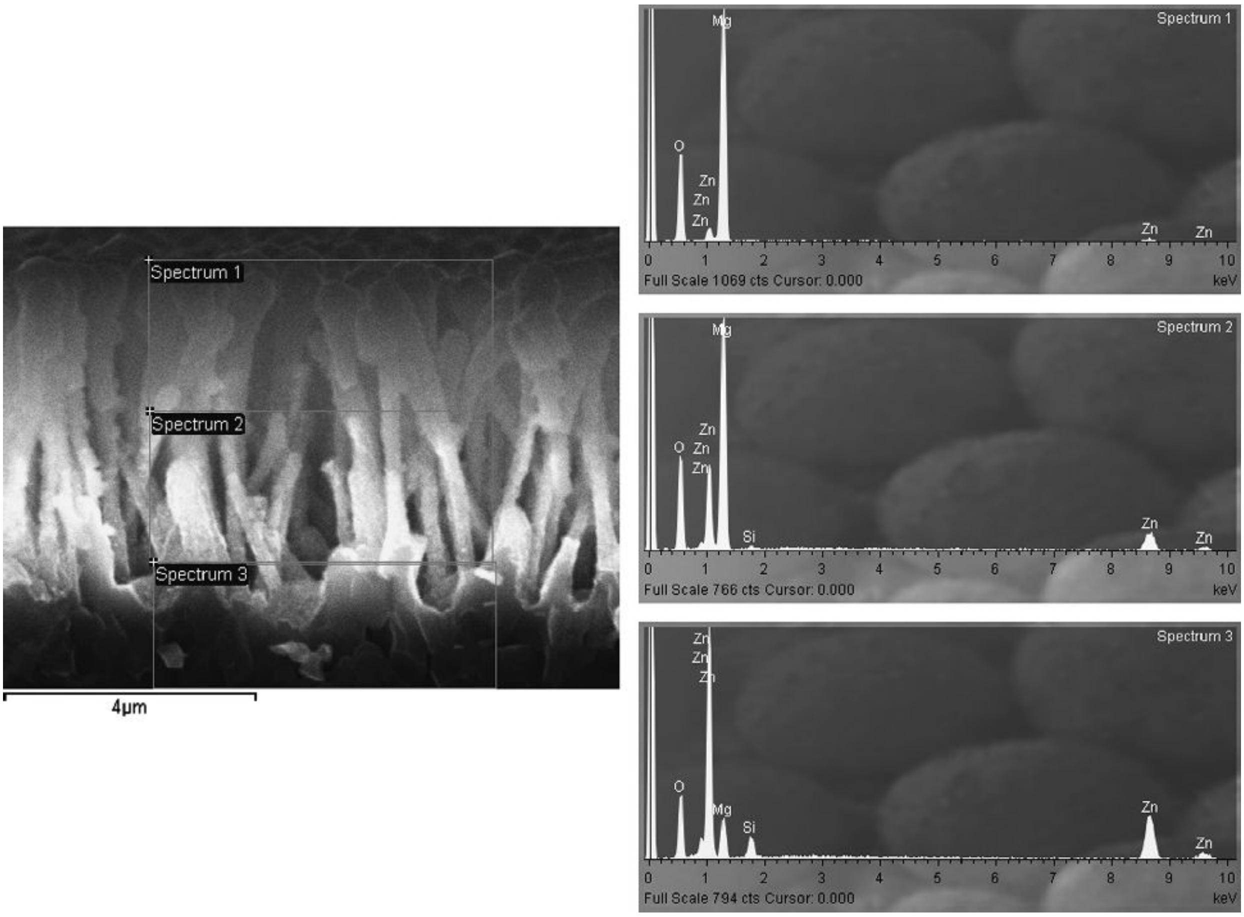


Рисунок 4.5. Электронно-микроскопическое изображение поперечного скола композитной структуры ZnO-MgO (слева) и данные рентгеноспектрального элементного анализа, полученные из разных по глубине слоев депозита (справа).

Видно, что в полученной структуре можно выделить три области. Наиболее глубокий поликристаллический слой толщиной около 2 мкм, прилегающий к подложке, состоит из оксида цинка с небольшой примесью магния. Далее следует слой наностержней высотой примерно 4 мкм, содержащий в своем составе, как цинк, так и магний. Верхний слой представляет собой пленку из практически чистого оксида магния, покрывающую верхние концы наностержней. Таким образом, полученный депозит представляет собой упорядоченный массив наностержней оксида цинка, на поверхность которого осажден слой оксида магния. Как было показано выше, газофазный синтез в описанных условиях без добавления магния приводит к осаждению упорядоченных массивов наностержней оксида цинка (Рисунок 4.6 а). Удивительно, но добавление магния в качестве дополнительного прекурсора не приводит к образованию кристаллических структур со смешанным химическим составом.

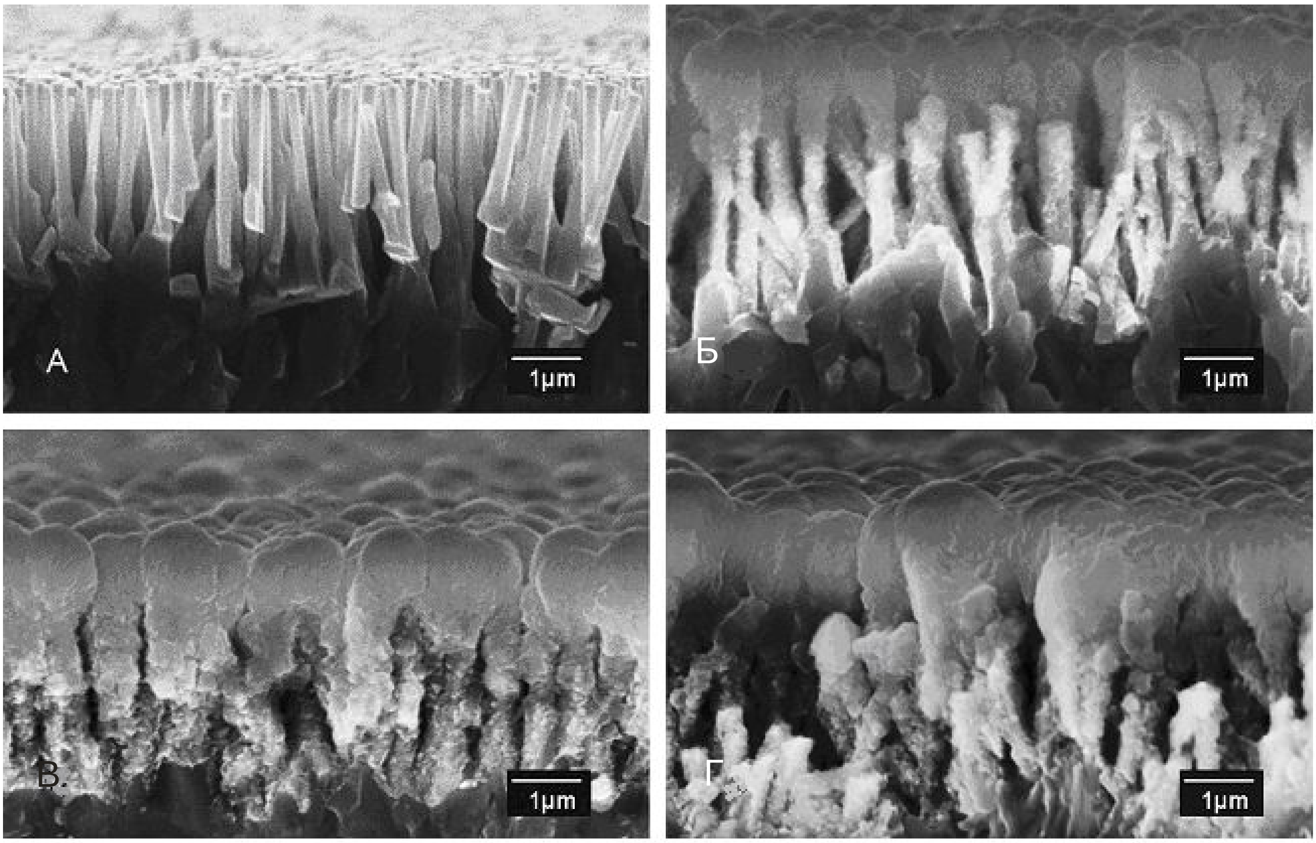


Рисунок 4.6. Электронно-микроскопическое изображение поперечного скола: а) упорядоченного массива наностержней ZnO; (б-д) композитных структур наностержни ZnO/ плёнка MgO с различной степенью заполнения MgO.

Осаждение оксида цинка в виде массива наностержней и оксида магния в виде поликристаллической пленки происходит последовательно. При этом оксид магния может либо частично закрывать поверхность наностержней ZnO (рисунок 4.6 б), либо почти полностью заполнять свободное пространство между стержнями, образую сплошную пленку (рисунок 4.6 г). Это зависит от близости расположения подложки к зоне испарения и продолжительности процесса.

То, что в основе структуры полученных слоев находятся упорядоченные массивы наностержней оксида цинка, подтверждается данными рентгеновской дифракции, КР спектроскопии и катодолюминесценции. На дифрактограмме депозита присутствуют рефлексы, относящиеся к вюрцитной структуре ZnO и кубической структуре MgO (Рисунок 4.7).

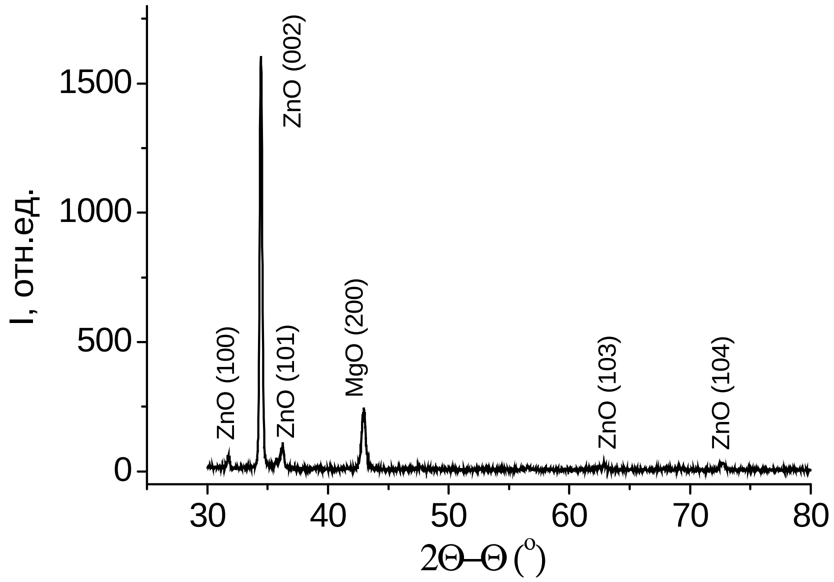


Рисунок 4.7. Спектр рентгеновской дифрактометрии полученных композитных структур наностержни ZnO/плёнка MgO.

Среди рефлексов, относящихся к оксиду цинка, доминирует полоса ZnO (002). Такая картина характерна для упорядоченного массива наностержней, ориентированных вдоль оси *c* кристаллической решетки. Положение рефлексов ZnO и MgO соответствуют табличным значениям, что говорит об отсутствии существенного взаимного растворения оксидов.

В спектре комбинационного рассеяния полученных образцов (рисунок 4.8) присутствуют полосы, которые ранее наблюдались в спектре массива наностержней чистого оксида цинка [97].

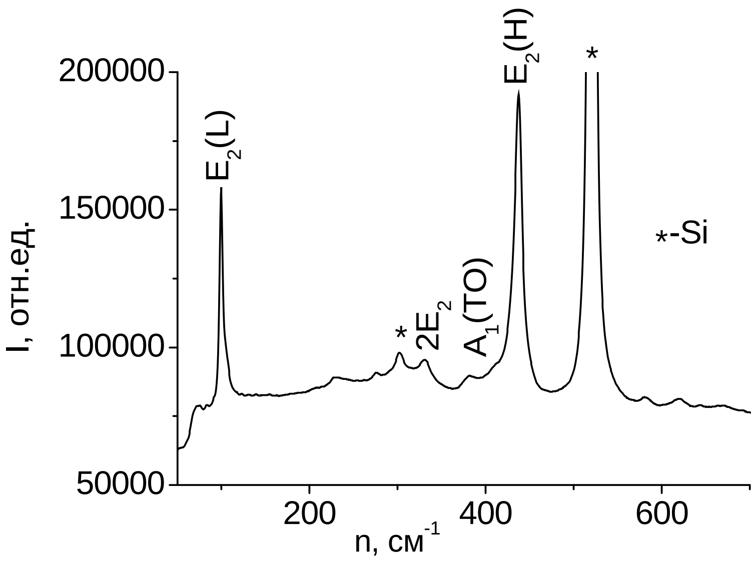


Рисунок 4.8. Спектр комбинационного рассеяния композитных структур наностержни ZnO/плёнка MgO.

Спектр катодолюминесценции полученных структур (Рисунок 4.9) содержит узкий интенсивный пик экситонной эмиссии (384 нм) и широкий пик в видимой области с центром 502 нм, связанный с собственными дефектами в ZnO [42]. Положение полосы краевой эмиссии свидетельствует об отсутствии в составе наностержней ZnO ощутимой концентрации магния. В противном случае наблюдался бы сдвиг полосы в коротковолновую область [98,99].

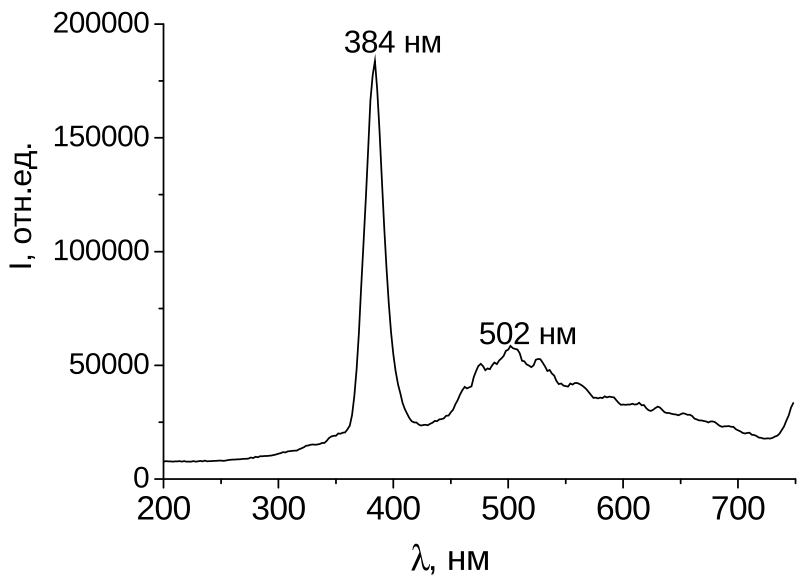


Рисунок 4.9. Спектр катодолюминесценции композитных структур наностержни ZnO/плёнка MgO (при комнатной температуре).

По условиям эксперимента цинк и магний одновременно подвергаются нагреву в зоне испарения реактора. Возникает закономерный вопрос, почему вначале происходит рост массива наностержней оксида цинка, и лишь затем на его поверхности осаждается пленка оксида магния. Мы предлагаем следующее объяснение этому явлению. Процесс осаждения из газовой фазы проводится при пониженном давлении равном примерно 1000 Па. Температура в зоне испарения составляет 610-630°С. В этих условиях цинк ($T_{пл.}$ = 420°С) находится в жидком состоянии, а равновесное давление его паров составляет 1700-2500 Па, т.е. существенно превышает давление в реакторе. Благодаря этому цинк легко испаряется, его пары поступают в зону осаждения, где вступают во взаимодействие с кислородом. Магний ($T_{пл.}$ = 650°С) изначально находится в твердом состоянии. Равновесное давление паров магния, рассчитанное для температуры 630°С, составляет 250 Па [100]. Следует иметь в виду, что поверхность магния покрыта сплошной пленкой оксида. Поскольку равновесное давление паров магния ниже, чем давление в реакторе, оксидная плёнка не дает магнию испаряться. Поэтому на начальном этапе синтеза в зону роста поступают только пары цинка, и происходит описанный нами ранее рост массива наностержней ZnO по самокаталитическому механизму «пар-жидкость-кристалл». Одновременно с этим, воздействие паров цинка приводит к постепенному стравливанию оксидной пленки с поверхности магния. Несмотря на то, что равновесие в реакции (9) смещено вправо, в сильно неравновесных условиях, которые реализуются при обработке поверхности магния потоком паров цинка, процесс может протекать в обратном направлении.

$$ZnO(тв.) + Mg(г.) = MgO(тв.) + Zn(г.) \quad (\Delta G = -267 \text{ кДж/моль}) \qquad (9)$$

После очищения поверхности магния от оксида появляется возможность его испарения. Пары магния увлекаются вместе с током паров цинка в реакционную зону. Появление паров магния в зоне осаждения приводит к смене характера процесса. В соответствии с реакцией (9), магний, как более активный металл, в первую очередь реагирует с кислородом. А поскольку кислород, по условиям эксперимента, находится в большом дефиците, то он весь расходуется на образование MgO, который осаждается на поверхности массива наностержней ZnO. В зависимости от условий синтеза можно получать либо массивы стержней со структурой типа «ядро-оболочка», либо слои, в которых практически все пространство между стержнями заполнено оксидом магния.

Массивы наностержней оксида цинка, покрытые оболочкой из MgO, привлекают большое внимание. Например, высококачественные наноструктуры типа «ядро-оболочка» ZnO/MgO в работе [101] демонстрировали увеличение интенсивности пика экситонной эмиссии более чем в 10 раз, по сравнению с нелегированным ZnO. Оболочка из MgO пассивирует поверхностные дефекты в наностержнях ZnO, за счет чего значительно увеличивается экситонная эмиссия. Такие структуры перспективны также для создания УФ и газовых сенсоров. Возможность получения структур ZnO/MgO типа ядро-оболочка в один этап позволяет улучшить качество межфазных границ, что также имеет практическое значение [102,103].

# Глава 5. Исследование УФ сенсорных характеристик наностержней ZnO

Как видно из главы 1 (Литературный обзор), одним из наиболее близких к практическому применению направлений исследований наноструктурного оксида цинка являются разработки в области создания газовых и УФ сенсоров. Традиционно для создания чувствительных элементов датчиков используются пленочные материалы. Вместе с тем, в связи с развитием методов получения полупроводниковых нанопроволок, последние представляют все больший интерес в качестве элементов сенсорных устройств. Нанопроволоки имеют ряд преимуществ по сравнению с плёнками, связанных с большей удельной поверхностью, а также с более совершенной кристаллической структурой.

Одним из новых и развивающихся направлений является создание сенсорных устройств на основе одиночных наностержней. Основной проблемой при создании таких структур является формирование электрических контактов на концах отдельных нанопроволок. В настоящей работе были реализованы новые подходы к созданию сенсорных структур как на одиночных наностержнях, так и на массивах наностержней ZnO.

## 5.1. Создание сенсорных структур на основе одиночных наностержней

Создание сенсоров с высокой чувствительностью и быстродействием требует высокого кристаллического качества материалов. Одномерные наноструктуры оксида цинка (наностержни, нанопроволоки, и др.) привлекают большое внимание в связи с тем, что отдельные наностержни являются совершенными бездислокационными кристаллами.

Традиционная схема создания сенсоров на основе одиночных нанопроволок заключается в следующем. Предварительно выращивается массив нанопроволок. Затем от него отделяются нанопроволоки, например, методом ультразвуковой обработки, которые переносятся на заранее подготовленную подложку. Затем к отдельным нанопроволокам формируются электрические контакты либо методами литографии, либо с помощью разложения металлорганических соединений сфокусированным ионным пучком (ФИП) [104]. Эти технологии сложны и требуют дорогостоящего оборудования. Кроме того, воздействие на поверхность наностержней химических реактивов в процессе формирования контактов может необратимо изменять их свойства. В настоящей работе реализован более простой подход к созданию УФ сенсора на одиночном стержне ZnO, исключающий химическое воздействие на его поверхность.

Методика формирования УФ сенсорных структур приведена в главе 2. Для изготовления сенсоров были выбраны массивы наностержней с длиной наностержней ~4 мкм и толщиной 150-200 нм. В качестве материалов контактов использовали индий и алюминий, образующие омические контакты с ZnO [74]. Для сравнения использовали два метода для создания УФ сенсорных структур на одиночных стержнях. Первый метод заключался в предварительном создании массива парных контактных площадок и последующим перенесением отдельных наностержней на поверхность с контактами. В качестве материала контактов использовали индий. Наностержни отделялись путём УЗ обработки в изопропиловом спирте. Полученную суспензию наносили на контактные площадки на окисленном кремнии. Затем с помощью растровой электронной микроскопии находили пары контактов, между которыми находились одиночные наностержни оксида цинка. На рисунке 5.1 приведены РЭМ изображения предварительно изготовленной пары индиевых контактных площадок (а) и структура с отдельным наностержнем между контактами (б).

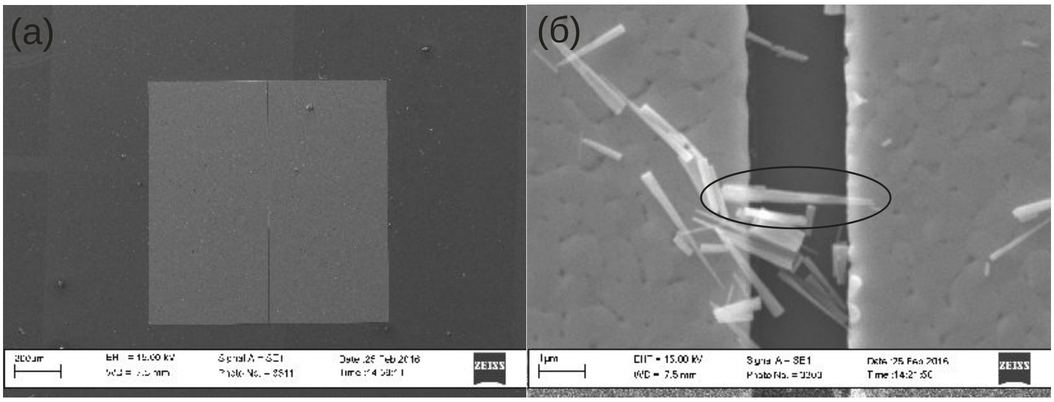


Рисунок 5.1. (а) индиевые контактные площадки; (б) одиночные наностержни оксида цинка между индиевыми контактами.

Далее были исследованы вольт-амперные характеристики полученных структур в темноте и при облучении УФ светом. В обоих случаях ВАХ имели линейный вид

(Рисунок 5.2). Как видно из рисунка, полученная структура имеет отчетливый резистивный отклик на облучение УФ светом.

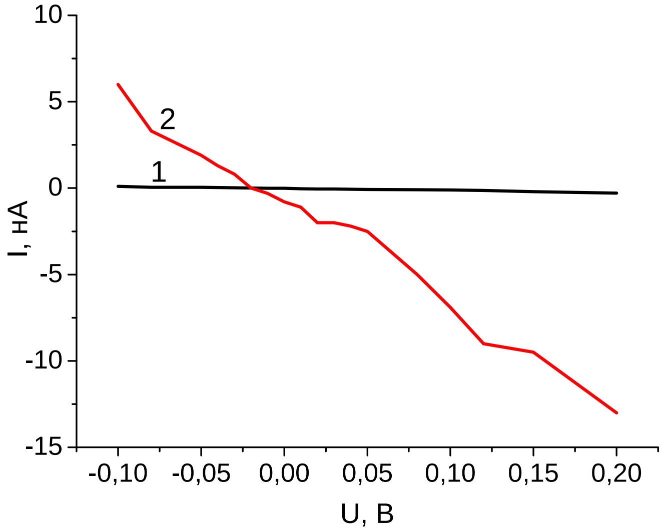


Рисунок 5.2. ВАХ структуры на основе одиночного наностержня ZnO с индиевыми контактами: 1 – в темноте; 2 – при облучении УФ лампой.

Для сравнения была также изучена возможность формирования подобных структур путем первоначального помещения наностержня ZnO на подложку с последующим формированием контактов к нему методами литографии, включающими несколько стадий, в том числе, с использование жидких химических реагентов. РЭМ изображение такой структуры с алюминиевыми контактами приведено на рисунке 5.3.

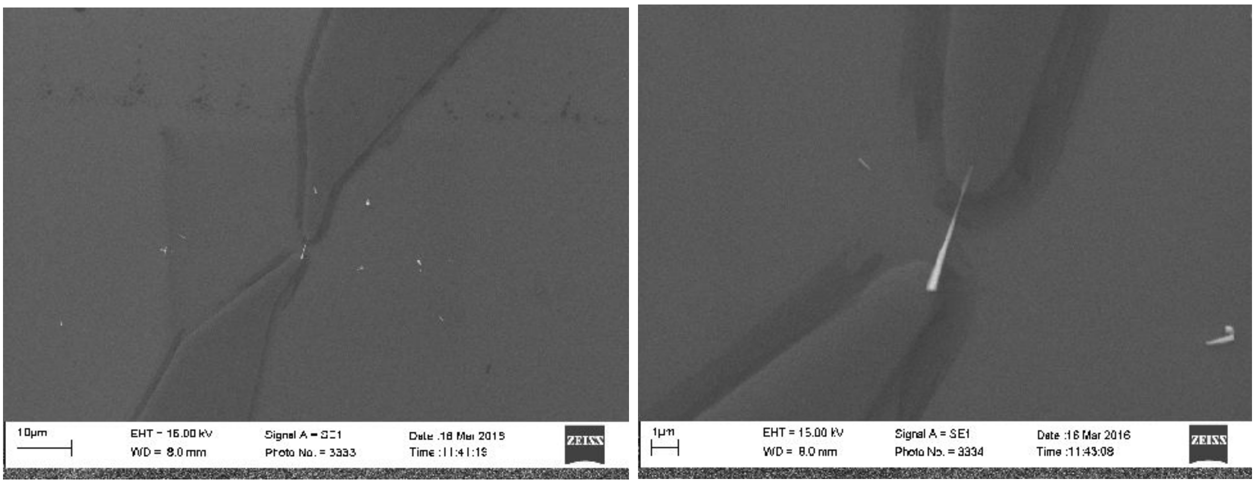

Рисунок 5.3. Слева – отдельные наностержни ZnO с алюминиевыми контактами, справа – увеличенное изображение.

Следует отметить, что для изготовления этой структуры использовались те же наностержни, что и для предыдущей. Тем не менее, такая структура оказалась непроводящей и не реагировала на УФ облучение. Возможно, это связано с химическим воздействием на поверхность наностержня в процессе операций по изготовлению контактов.

Несмотря на то, что в работе продемонстрирована достаточно простая технология изготовления УФ сенсорных структур на основе одиночных наностержней ZnO, вряд ли такие структуры в настоящее время смогут найти широкое практическое применение. Из-за сложности изготовления структур на основе одиночных наностержней, более перспективным для этих целей, являются УФ сенсоры на основе массивов наностержней ZnO. Кроме того, измерение малых токов требует более сложного и дорогого оборудования.

5.2. Исследование сенсорных характеристик упорядоченных массивов наностержней оксида цинка.

Для оценки сенсорных характеристик изучалась зависимость изменения электропроводности образцов от времени при включении и выключении УФ света. Подробная схема измерения и методика приведены в главе 2. Образец с индиевыми контактами на кварцевой пластинке помещали в тёмную камеру для исключения попадания света. Сверху у камеры имелось квадратное отверстие размером 4х4 см, на которое помещалась УФ лампа ЛУФ 4. Расстояние от лампы до образца составляло 4 см. Энергетическая освещённость УФ лампы составляла $4 \cdot 10^3$ мВт/м$^2$. На образец подавали напряжение 30 В.

Перед измерением временной зависимости электропроводности при включении и выключении УФ излучения, образцы были выдержаны в темноте в течение нескольких часов. Значение фоточувствительности рассчитывали по формуле:

$$S_{UV} = \frac{(I_{dark} + I_{UV})}{I_{dark}}, \qquad (10)$$

где $I_{dark}$ – темновой ток и $I_{UV}$ – ток при облучении УФ [56].

Время отклика и восстановления определялось как время достижения величины тока равной 90% от предельного значения.

Пример экспериментально полученной временной зависимости электропроводности массива наностержней на поликристаллическом подслое приведен на рисунке 5.4.

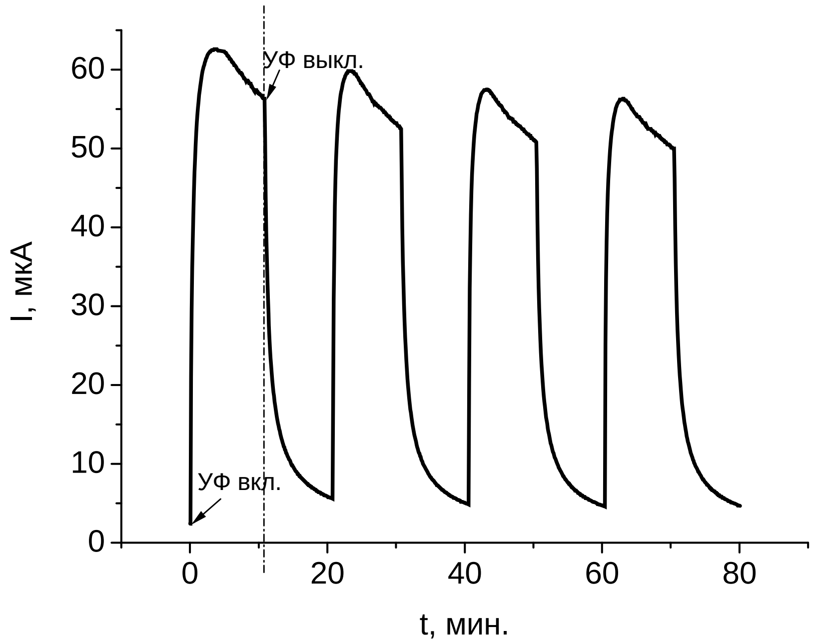


Рисунок 5.4. Пример временной зависимость электропроводности массива наностержней оксида цинка при включении и выключении УФ излучения. (U=30В, $E_e$=4·$10^3$мВт/$м^2$).

Для изучения влияния излучения света в различных диапазонах на сенсорные свойства массивов наностержней оксида цинка были измерены временные зависимости при включении и выключении лампы накаливания. Диапазоны спектра ограничивали фильтрами видимого света СЗС8 (синяя область спектра) и ЗС1 (зелёная область спектра), которые помещали на отверстие светонепроницаемой камеры. В результате было показано, что вклад в фотопроводимость вносит лишь излучение синего диапазона. Таким образом, большая часть видимого диапазона спектра не оказывает значительного влияния на изменение электропроводности исследуемых образцов.

С использованием описанной выше методики были проведены исследования сенсорных характеристик образцов на основе наностержней оксида цинка. При рассмотрении перспектив массового практического применения УФ сенсоров следует обращать внимание не только на их основные характеристики, такие как чувствительность, время отклика и восстановления, но и на простоту изготовления, дешевизну и стабильность работы. В настоящей работе для исследований была выбрана максимально простая конструкция сенсорного устройства с использованием упорядоченного массива наностержней ZnO. Как отмечалось выше, разработанная технология позволяет получать такие массивы на дешевых стеклянных подложках.

Схема предлагаемой конструкции устройства представлена на рисунке 2.8 (глава 2). УФ чувствительным элементом устройства является массив наностержней ZnO с поликристаллическим подслоем (пленкой) в основании на диэлектрической подложке (стекло или кварц). В качестве металла для контактов был выбран индий, который образует с оксидом цинка омический электрический контакт [74]. Кроме того, благодаря мягкости и пластичности, индий идеально подходит для создания прижимных контактов. Особенностью данной конструкции является то, что измеряемый ток между контактами проходит по поликристаллической пленке (подслою) ZnO в латеральном направлении, а чувствительные к УФ свету наностержни расположены вертикально сверху и контактируют с этой пленкой только с одной стороны. В связи с этим, в первую очередь необходимо было убедиться, что генерация дополнительных носителей тока в наностержнях при облучении УФ светом вносит существенный вклад в величину тока, протекающего через структуру. Для этого было проведено сравнительное исследование УФ отклика структуры с массивом наностержней и поликристаллической пленки, полученной после механического удаления наностержней.

Массивы наностержней оксида цинка были получены методом газофазного синтеза по описанной ранее методике. Выбранные для исследования образцы представляли собой стеклянные подложки размером 5x20 мм, покрытые с одной стороны либо сплошной поликристаллической пленкой ZnO, либо такой же пленкой с вертикально ориентированными наностержнями на поверхности. Толщина пленки была соизмерима с высотой наностержней и составляла 5-6 мкм.

Средний диаметр отдельных наностержней равнялся примерно 0,15 мкм. Плотность наностержней в массиве по данным растровой электронной микроскопии составляла примерно $4\cdot10^{8}$ $см^{-2}$. Измерения проводились как на необработанных образцах, так и на образцах, отожжённых в течение 1 часа при температуре 550°С на воздухе. Перед началом измерений образцы предварительно выдерживали в течение суток в темноте.

В результате экспериментального исследования было установлено, что облучение УФ светом приводит к сильному увеличению электропроводности, как пленок, так и массивов наностержней. Однако скорость и величина изменения электропроводности у пленок и массивов наностержней существенно отличается. У образца с массивом наностержней ZnO происходит быстрый, в течение нескольких секунд, рост тока, после которого наблюдается его медленное незначительное снижение с выходом на постоянную величину (рисунок 5.5 кривая 1). У плёнок характеристика более пологая, в результате чего рост электропроводности происходит в течение довольно продолжительного времени (рисунок 5.5 кривая 2).

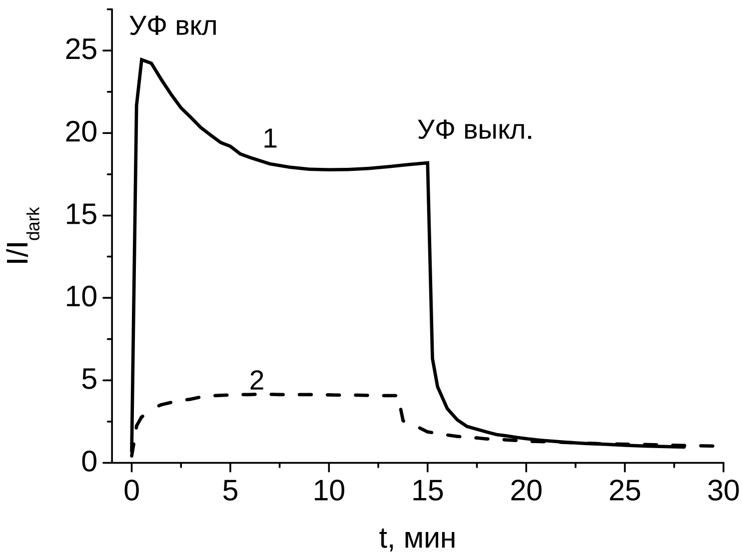


Рисунок 5.5. Изменение относительной электропроводности наностержней (кривая 1) и плёнок (кривая 2) ZnO при включении и выключении УФ облучения. (U=30В, $E_e=4\cdot10^{3}$мВт/м$^2$).

Обнаружено существенное влияние отжига на воздухе на величину тока в структурах, как в темноте, так и при облучении. Темновые токи плёнок и наностержней до отжига составляли 2,75 и 6,1 мА, соответственно. После отжига, проводимость оксида цинка уменьшилась на три порядка. Темновые токи составляли 20 и 2,25 мкА для плёнок и наностержней, соответственно. При этом отношение величин токов при облучении и в темноте (чувствительность) существенно возрастает. До отжига образцов, фоточувствительность ($S_{UV}$) плёнок и наностержней была примерно одинакова ~2,3. После отжига в течение 1 часа при 550$^{o}$C на воздухе, значение фоточувствительности выросло до 5 у плёнок и до 24,5 у наностержней. Полученные данные приведены в таблице 1.

*Таблица 1 – Значения темновых токов и фоточувствительности для наностержней и плёнок ZnO.*

| | наностержни | | плёнки | |
|---|---|---|---|---|
| | до отжига | после отжига | до отжига | после отжига |
| $I_{dark.}$ | 2,75 мА | 2,25мкА | 6,1мА | 20мкА |
| $S_{UV}$ | 2,3 | 24,5 | 2,3 | 5 |

У структур с наностержнями как до, так и после отжига, наблюдается большая крутизна характеристик при включении и выключении облучения (рисунок 5.5), по сравнению с пленочными структурами. Время отклика и восстановления у первых значительно выше, и составляет 0,14 и 1,4 мин., по сравнению с 2,3 и 8 мин. у плёнок.

Различие в поведении пленок и наностержней можно объяснить наличием двух механизмов возникновения фотопроводимости, описанных в литературе. Первый механизм увеличения электропроводности ZnO при облучении УФ связан с ионизацией кислородных вакансий [105]. Этот процесс происходит в объёме образца и протекает достаточно медленно. Другой процесс, более быстрый, характерный для нанопроволок, связан с десорбцией молекул кислорода, играющих роль поверхностных ловушек [56]. В случае массива наностержней большую роль играет механизм увеличения концентрации носителей заряда за счет десорбции поверхностных ловушек, тогда как в пленках доминируют механизмы, связанные с возникновением носителей в объёме материала. Этим, по-видимому, объясняется различие исследованных образцов как в чувствительности к УФ облучению, так и в кинетике резистивного отклика на включение и выключение света.

В результате проведенного исследования показано, что структуры с упорядоченными массивами наностержней демонстрируют гораздо лучшие характеристики (большая чувствительность, малое время отклика и восстановления) по сравнению с пленочными структурами. Это является их важным преимуществом при использовании в качестве УФ сенсоров.

## 5.3. Влияние отжига на сенсорные характеристики массивов наностержней оксида цинка

Как отмечалось выше, отжиг образцов на воздухе приводит к существенному увеличению их чувствительности к УФ свету. В данном разделе это явление исследовано более подробно. Известно, что нелегированный ZnO является полупроводником n-типа. Считается, что электронная проводимость обусловлена наличием вакансий кислорода и междоузельного Zn. Отжиг широкозонных полупроводников приводит к перераспределению собственных дефектов, в результате чего меняются свойства материалов. Нами было проведено исследование влияния отжига на сенсорные характеристики оксида цинка.

Для отжига использовались массивы наностержней ZnO на кварцевой подложке, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы, описанным ранее. Исследование бокового скола образцов в растровом электронном микроскопе показало, что высота наностержней составляла 4-7 мкм, толщина подслоя 3-4 мкм, диаметр наностержней – 150-200 нм. Типичное изображение поперечного скола исследуемых массивов наностержней оксида цинка приведено на рисунке 5.6.

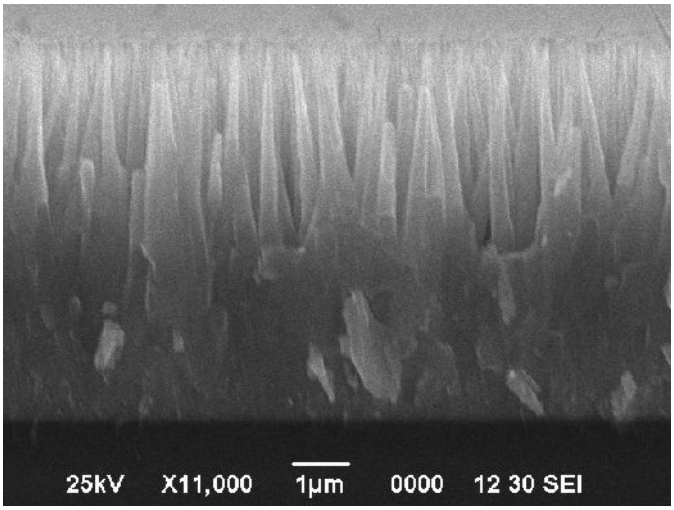


Рисунок 5.6. РЭМ изображение поперечного скола массива наностержней оксида цинка на кварцевой подложке.

Образцы исследовались до и после отжига на воздухе в течение 1-3 часов при температуре 550ºС. Изменение фототока образцов при включении и выключении УФ приведено на рисунке 5.7.

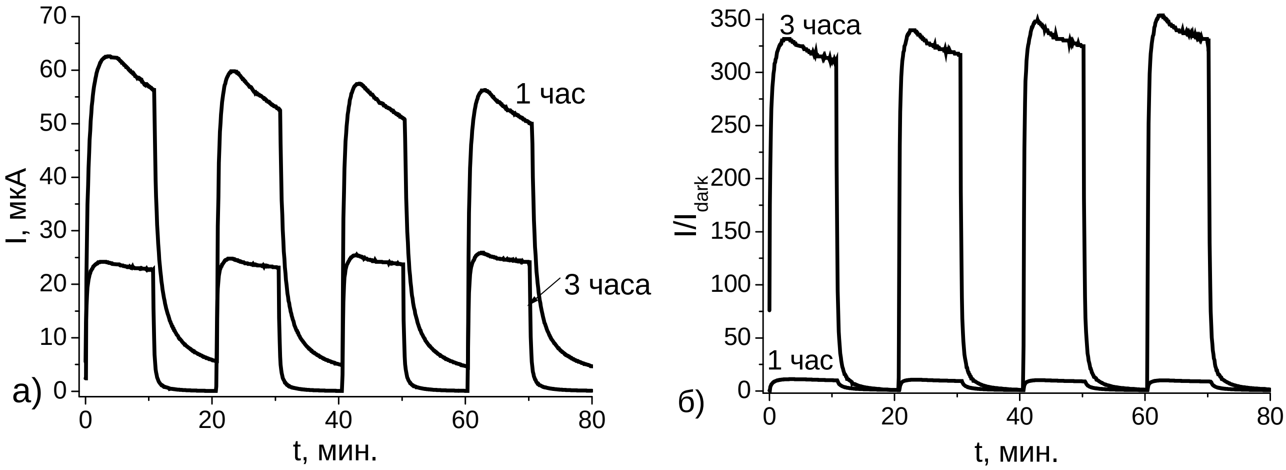


Рисунок 5.7. Временные зависимости отклика и восстановления массива наностержней оксида цинка при различном времени отжига на воздухе при 550ºС. а) изменение электропроводности при включении и выключении УФ излучения; б) изменение относительной электропроводности наностержней при включении и выключении УФ излучения.

После отжига в течение 1 часа, величина тока при УФ облучении уменьшилась с 460 мкА до 62 мкА. При этом величина темнового тока уменьшилась гораздо сильнее, с 300 мкА до 5,89 мкА. В результате, резистивная чувствительность образцов, определяемая по формуле (10), значительно возросла.

Еще большее расхождение между током при облучении и темновым током наблюдалось у образцов после отжига на воздухе в течение 3 часов, что видно из графика относительных значений тока на рисунке 5.7 б. Наименьшее время отклика также наблюдалось у образцов, отжигавшихся в течение трёх часов на воздухе. Данные об изменении сенсорных характеристик образцов в результате отжига приведены в таблице 2.

*Таблица 2 – Измеренные и рассчитанные сенсорные характеристики массива наностержней при различном времени отжига на воздухе при 550ºС. $t_{откл}$ – время отклика, $t_{восст}$ – время восстановления.*

| | до отжига | отжиг 1 час | отжиг 3 часа |
|---|---|---|---|
| $I_{UV}$ | 460 мкА | 62 мкА | 24 мкА |
| $I_{dark}$ | 300 мкА | 5,89 мкА | 0,15 мкА |
| $S_{UV}$ | 2,5 | 12 | 333 |
| $t_{откл}$, мин. | 0,7 | 1 | 0,32 |
| $t_{восст}$, мин. | 8,4 | 3,6 | 0,61 |

Для объяснения наблюдаемых изменений были исследованы спектры КЛ образцов массивов наностержней ZnO, использовавшихся в УФ сенсорах, после отжига на воздухе в течение различного времени (рисунок 5.8).

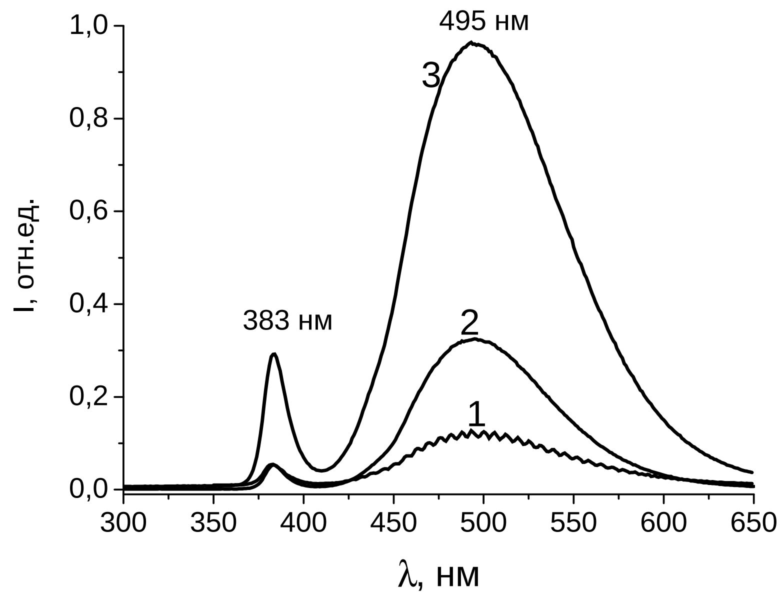


Рисунок 5.8. Спектры КЛ массивов наностержней оксида цинка на кварцевых подложках после отжига на воздухе при 550ºС. Время отжига, ч: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3.

В спектрах катодолюминесценции помимо полосы экситонной эмиссии ~383 нм присутствует интенсивная полоса в видимой области ~495 нм. В процессе отжига массивов наностержней на воздухе наряду с небольшим увеличением интенсивности экситонной эмиссии значительно возрастает относительная интенсивность зелёной полосы. После отжига в течение трёх часов, пик экситонной эмиссии, как и зелёная полоса, значительно возрастают. Из литературных данных известно, что за зелёную эмиссию отвечают вакансии кислорода [106]. Из рисунка 5.8 видно, что количество вакансий кислорода увеличивается с каждым последующим отжигом. Вакансии кислорода $V_0^+$, находящиеся у поверхности, приводят увеличению изгиба зон, а при УФ облучении – к увеличению фотопроводимости. Отжиг на воздухе приводит к уменьшению как темнового тока, так и тока при облучении. Однако темновой ток уменьшается намного больше. За счет этого чувствительность к УФ свету после отжига возрастает. Таким образом, управляя величинами темнового тока и фототока путём отжига, можно добиться значительного увеличения чувствительности УФ сенсора на основе наностержней ZnO.

5.4. Влияние воздействия влажной атмосферы на сенсорные характеристики массивов наностержней ZnO.

Одними из важнейших требований к работе УФ сенсоров являются стабильная работа и устойчивость к воздействию внешней среды, в частности, к атмосферной влажности. Это особенно актуально для сенсоров на основе нанопроволок ZnO, имеющих развитую поверхность. Состояние поверхности наностержней играет очень важную роль. Согласно общепринятому механизму, именно процессы адсорбции и десорбции молекул газов на поверхности ответственны за изменение электрофизических характеристик наностержней ZnO при облучении УФ светом. Наибольшую роль играют поверхностные эффекты, связанные с адсорбированными молекулами кислорода [56,57,107]. Другими адсорбирующимися компонентами являются пары воды. Адсорбция молекул воды на поверхности является сложным процессом, и до сих пор недостаточно изучена из-за комплексного механизма влияния воды на различные плоскости

ZnO. На $H_2O$ действуют химическая связь, Ван-дер-ваальсовые силы и водородная связь, что может привести к полной диссоциации, частичной диссоциации на дефектах и смачиванию [108]. Плоскость $(10\bar{1}0)$ является наиболее энергетически выгодной для адсорбции воды [56]. В ряде работ [109,110] было показано, что вода формирует на плоскости $(10\bar{1}0)$ частично диссоциированный слой с периодичностью $2\times1$ на этой поверхности. Адсорбированная на поверхности вода представляет собой структуру из двух молекул воды, одна из которых диссоциирует. Кроме того, адсорбированные молекулы воды могут представлять собой как монослой, так и несколько слоёв.

Поверхностные эффекты, связанные с адсорбированными молекулами кислорода и воды, оказывают влияние на УФ фоточувствительность. В работах [111,112], показано, что адсорбированная на поверхности вода приводит к уменьшению фоточувствительности. Тем не менее, существующие в настоящее время результаты спорны. В работе [113] было продемонстрировано уменьшение сопротивления чувствительного элемента сенсора на основе ZnO с увеличением относительной влажности. Кроме того, влияние адсорбированной воды на поверхность зависит также от способов получения наностержней оксида цинка. Например, растворные методы изначально предполагают присутствие некоторого количества воды на поверхности наностержней.

В данной работе было изучено влияние продолжительного хранения образцов во влажной среде на фоточувствительность, изменение темнового тока, тока при УФ облучении и относительного изменения тока $I_{UV}/I_{dark}$ во времени. Целью работы было установить, как влияет длительное воздействие атмосферной влаги на сенсорные свойства, и происходит ли деградация образцов со временем.

Методом химического осаждения из газовой фазы при одинаковых условиях были получены одновременно несколько пар образцов. Образцы отжигали на воздухе при 550$^{o}$C в течение одного часа. Один образец из пары помещался в эксикатор с силикагелем для создания сухой атмосферы, а другой – в эксикатор с водой (влажность, близкая к 100%). Образцы выдерживали в эксикаторах в течение 25 дней. При этом ежедневно образцы извлекали из эксикаторов и записывали их временные зависимости тока при включении и выключении УФ облучения по описанной выше методике. Зависимости темнового тока, тока при УФ облучении, и относительного изменения тока, от времени хранения образцов приведены на рисунке 5.9. Относительные значения находились, как отношения $\frac{I_{UV}}{I_{dark}}$.

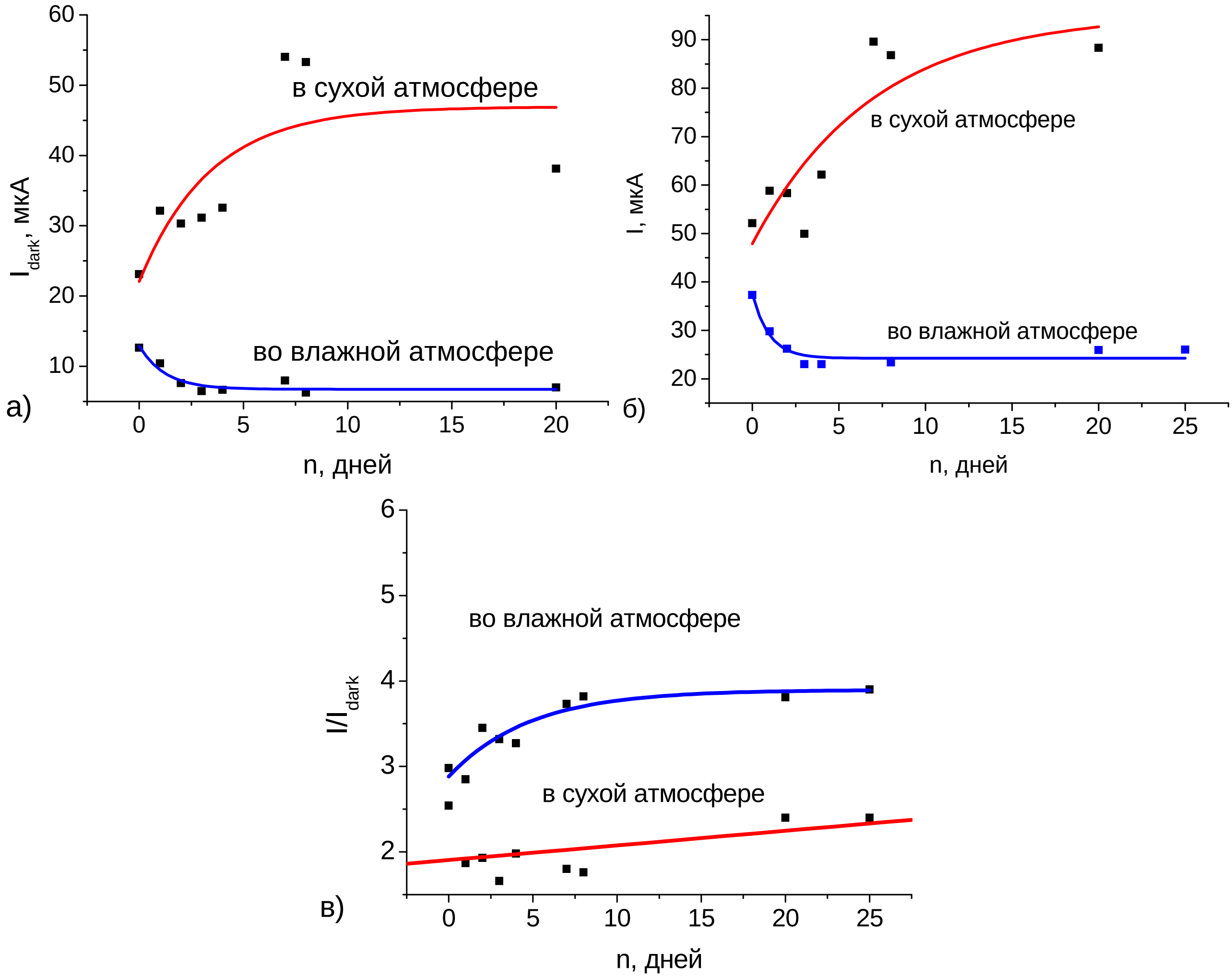


Рисунок 5.9. Графики зависимости темновых токов (а), фототоков (б) и относительного изменения токов (в) от времени образцов, хранившихся в сухой и влажной атмосфере.

Как видно из рисунка 5.9, у образца, хранившегося во влажной атмосфере, в первые несколько суток происходит уменьшение, как темнового тока, так и тока под облучением. Затем обе характеристики стабилизируются и в дальнейшем не меняются. В то же время, у образца, хранившегося в сухом эксикаторе, наблюдается некоторое увеличение обоих токов. Графики зависимостей тока от времени при включении и выключении УФ облучения приведены на рисунке 5.10. Из данных графиков хорошо видно, что темновой ток и ток при УФ облучении образца, хранившегося в сухой атмосфере в течение длительного времени, значительно выше, и составляют 37 и 81 мкА, соответственно. Для образца, хранившегося во влажной атмосфере эти величины составили 6,2 и 22 мкА.

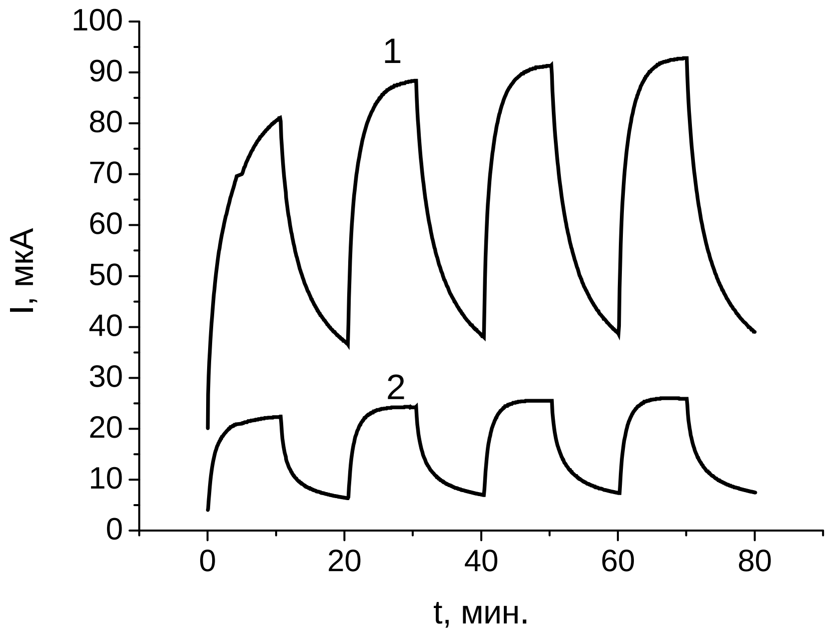


Рисунок 5.10. Графики зависимостей фототока от времени при включении и выключении УФ облучения массива наностержней ZnO, хранившегося в: 1 – сухой атмосфере; 2 – влажной атмосфере.

Вместе с тем, из графика временной зависимости относительных значений тока, видно, что чувствительность образца из сухого эксикатора практически не меняется со временем, тогда как у образца, хранившегося во влажной атмосфере, чувствительность заметно возрастает и затем стабилизируется на более высоком уровне (Рисунок 5.9 в). Это происходит за счет того, что темновой ток изменяется в большей степени, чем ток при облучении.

Через 25 дней хранения образцы поменяли местами. Образцы из сухого эксикатора поместили во влажный эксикатор, а образцы из влажного эксикатора – в сухой. В результате, в образцах, хранившихся в сухой атмосфере, при помещении во влажную атмосферу происходили те же процессы, что и в образцах, хранившихся во влажной атмосфере. В то же время, у образов, хранившихся во влажной атмосфере, при помещении в сухую атмосферу характеристики не изменились.

Рассмотрим возможные механизмы процессов, происходящих в образцах. В сухой атмосфере фоточувствительность ZnO главным образом определяется адсорбцией и десорбцией на поверхности молекул кислорода. В темноте молекулы кислорода адсорбируются на поверхности оксида цинка, в результате чего уменьшается плотность носителей заряда в нанопроволоках из-за захвата свободных электронов молекулами кислорода $O_2 + 2\bar{e} = O_2^{2-}$, а также уменьшается концентрация оставшихся носителей заряда из-за образования обеднённой области вблизи поверхности (Рисунок 5.11 а). Этот процесс приводит к изгибу энергетической зоны около поверхности. Из-за большого поверхностно-объёмного отношения, адсорбция кислорода значительно уменьшает проводимость наностержней.

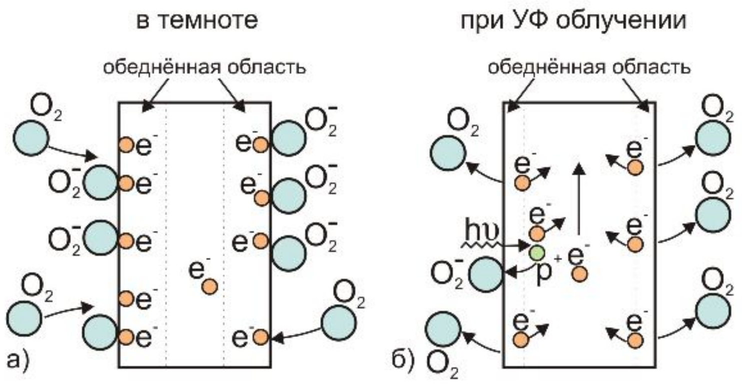


Рисунок 5.11. Схематическое изображение влияния процессов а) адсорбции и б) десорбции молекул кислорода на концентрацию носителей заряда в нанопроволоках ZnO в сухой атмосфере.

На рисунке 5.11 б показан механизм роста проводимости при облучении УФ. Под воздействием УФ излучения происходит генерация электронно-дырочных пар $h\upsilon \rightarrow \bar{e} + h^{+}$. Образовавшиеся дырки мигрируют к поверхности и захватываются молекулами кислорода ($O_2^-$) с образованием нейтральных молекул. Последние десорбируются с поверхности наностержней. Через некоторое время после начала облучения, плотность дырок становится намного меньше плотности электронов в нанопроволоках. Обеднённая область практически полностью исчезает, и изгиб энергетической зоны уменьшается. При выключении облучения протекает обратный процесс рекомбинации с адсорбцией молекул кислорода на поверхности.

Во влажной атмосфере на фоточувствительность влияет также адсорбция молекул воды на поверхности. В темноте молекулы воды частично замещают адсорбированный и ионизированный кислород. Адсорбированная на поверхности вода представляет собой димер из двух молекул воды, который может вступать в реакцию с адсорбированным кислородом по реакции $2H_2O(g)+O_2+4\bar{e}\rightarrow 4OH^-$ [114]. Гидроксильные группы $OH^-$ образуют более прочную химическую связь с поверхностью оксида цинка, тогда как недиссоциированные молекулы воды и кислорода – физическую. То есть молекулам кислорода и воды легче оторваться от поверхности. Вода представляет собой диполь и также может служить ловушкой для электронов, а, следовательно, увеличивать ширину обеднённой области. Схематическое изображение процессов адсорбции и десорбции молекул газов на поверхности нанопроволоки ZnO в присутствии воды представлено на рисунке 5.12.

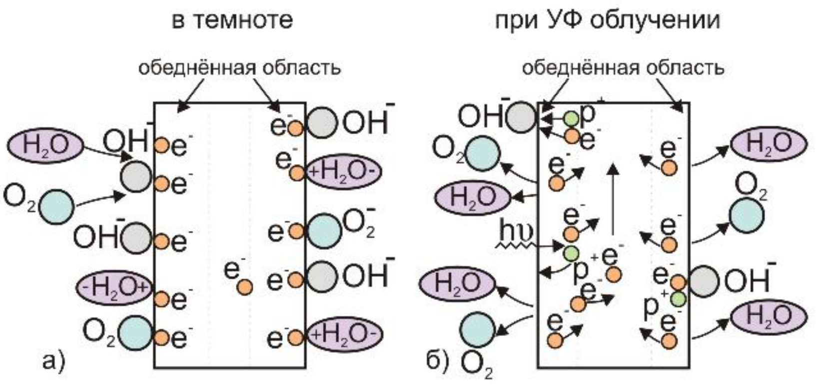


Рисунок 5.12. Схематическое изображение процессов а) адсорбции и б) десорбции молекул газов на поверхности нанопроволоки ZnO в присутствии воды.

При облучении УФ, происходит генерация электронно-дырочных пар. Молекулы кислорода и воды десорбируются с поверхности. Гидроксильные группы ($OH^-$) при этом остаются на кристаллографической плоскости $(10\bar{1}0)$ и могут захватывать одновременно и электроны, и дырки, уменьшая плотность носителей заряда и увеличивая обеднённую область, в результате чего наблюдаемый фототок в этом случае ниже, чем у образца в сухой атмосфере. Таким образом, изменения, происходящие в образцах при хранении во влажной среде, связаны с тем, что на поверхности наностержней оксида цинка образуются гидроксильные группы, химически связанные с оксидом цинка. При облучении УФ светом эти группы не десорбируются, в отличие от физически связанных молекул кислорода и воды. Из-за этого наблюдается уменьшение, как темнового тока, так и тока при облучении. При этом темновой ток снижается сильнее, что приводит к увеличению относительного изменения тока при облучении (чувствительности). При помещении в сухую атмосферу образца, хранившегося продолжительное время во влажной среде, химически связанные $OH^{-}$ группы также сохраняются на поверхности. Поэтому свойства такого образца не меняются.

Суммируя сказанное, можно сделать вывод, что при длительном воздействии влажной атмосферы УФ сенсоры на основе наностержней ZnO не деградируют. Напротив, после незначительного изменения их характеристики стабилизируются и в дальнейшем остаются постоянными, независимо от условий внешней среды.

## Выводы

1. На основе анализа «самокаталитического» ПЖК механизма газофазного роста наностержней оксида цинка показано, что поперечные размеры растущих нанокристаллов в общем случае не являются постоянными. Экспериментально продемонстрирована возможность контролируемого синтеза массивов 1D нанокристаллов ZnO различной формы (игл, стержней, перевернутых пирамид).

2. Впервые показано, что высококачественные сплошные текстурированные плёнки оксида цинка могут быть получены методом газофазного синтеза из элементов путём выращивания упорядоченного массива наностержней с последующим ростом их боковых граней без промежуточного извлечения образцов из реактора.

3. Установлено, что иерархические древообразные нанопроволочные структуры MgO/ZnO могут быть получены путем обработки наностержней ZnO в вакууме в парах магния с последующим высокотемпературным отжигом на воздухе.

4. Впервые показано, что гибридные структуры, состоящие из упорядоченных массивов наностержней ZnO, покрытых плёнкой MgO, на кремниевых и стеклянных подложках могут быть получены в один этап простым методом газофазного синтеза при совместном испарении металлических цинка и магния.

5. При изготовлении УФ сенсоров на основе одиночных наностержней оксида цинка следует учитывать возможность необратимой потери чувствительности наностержней в результате химического воздействия.

6. Электропроводность полученных структур: массив наностержней/поликристаллическая пленка ZnO в латеральном направлении возрастает в несколько раз при облучении УФ светом и возвращается к исходному состоянию после прекращения облучения, что позволяет использовать такие материалы в качестве чувствительного материала УФ сенсоров.

7. Показано, что резистивная чувствительность к УФ облучению структур: массив наностержней/поликристаллическая пленка ZnO возрастает на 2 порядка после предварительного отжига на воздухе при 550°C в течение 3 часов.

8. Установлено, что хранение образцов во влажной среде в течение месяца первоначально приводит к увеличению резистивной УФ чувствительности за счет увеличения темнового сопротивления структуры. В дальнейшем характеристики структуры остаются стабильными во времени независимо от влажности среды.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1) Рыжова М.В., Редькин А.Н., Маковей З.И., Якимов Е.Е. Влияние условий синтеза на форму наностержней оксида цинка // Перспективные материалы. – 2011. – № 11. – С.321.

2) А.Н. Редькин, М.В. Рыжова, Е.Е. Якимов, А.Н. Грузинцев Упорядоченные массивы наностержней оксида цинка на кремниевых подложках // Физика и Техника Полупроводников. – 2013. – Т 47. – № 2. – С.216.

3) M.V. Ryzhova, A.N. Redkin, E.E. Yakimov One-step vapor deposition of ZnO nanowires/MgO film composite structures // Materials Letters. – 2014. – V 136. – С. 318.

4) А. Н. Редькин, М. В. Рыжова, Е. Е. Якимов, Д. В. Рощупкин Исследование пленок оксида цинка, полученных в результате латерального роста упорядоченных массивов наностержней // Неорг. Материалы. – 2015. – V51. – № 12. – С. 1293.

5) М.В. Евстафьева, А.Н. Редькин, Е.Е. Якимов Сравнение сенсорных характеристик массивов наностержней и плёнок оксида цинка при облучении ультрафиолетовым светом // Микро- и наносистемная техника. – 2016. – Т 12.

6) Редькин А.Н., Рыжова М.В., Якимов Е.Е., Маковей З.И. Газофазный синтез массивов наностержней ZnO, легированных магнием // Конф. Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. Сборник материалов конференции. – 2011г. – С. 225.

7) А.Н. Редькин, М.В. Рыжова, Е.Е. Якимов Синтез наноструктур ZnxMg1-xO путём отжига наностержней ZnO в парах магния // Всеросс. конф. молодых ученых "Микро-, нанотехнологии и их применение". Сборник материалов конференции. – 2012г. – С. 17.

8) В.Т. Волков, А.Н. Редькин, М.В. Рыжова, Е.Е. Якимов, Е.Б Якимов, Исследование изменения морфологии и свойств наностержней ZnO при отжиге в парах Zn // Росс. конф. по электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твёрдых тел. Сборник материалов конференции. – 2012г. С. 271.

9) А.Н. Редькин, М.В.Рыжова, В.А.Кипин, Е.Е. Якимов Газофазное легирование наностержней оксида цинка индием // Симп. "Новые Высокочистые Материалы". Сборник материалов конференции. – 2013г. – С. 45.

10) М.В. Рыжова, Е.Е. Якимов, А.Н. Редькин Вторичное образование нитеобразных структур на поверхности наностержней ZnMgO при отжиге на воздухе // Росс. симп. по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Сборник материалов конференции. – 2013г. – С. 322.

11) А.Н. Редькин, М.В. Рыжова, Е.Е. Якимов Газофазный синтез легированных наноструктур оксида цинка // Симп. "Новые Высокочистые Материалы". Сборник материалов конференции. – 2013г. – С. 46.

12) М.В. Рыжова, Е.Е. Якимов, А.Н. Редькин Получение тонких поликристаллических плёнок MgO методом газофазного синтеза и их характеризация методами РЭМ // Росс. симп. по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Сборник материалов конференции. – 2013г. – С. 142.

13) М.В. Рыжова, Е.Е. Якимов, А.Н. Редькин Исследование наноструктур, полученных путем газофазного окисления смеси паров цинка и магния // Росс. конф. по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Сборник материалов конференции. – 2014г. – С. 262.

14) А.Н. Редькин, М.В. Рыжова, Е.Е. Якимов Получение высококачественных толстых плёнок ZnO методом заращивания наностержней ZnO в парах Zn // Межд. науч. конф. "Кинетика и механизм кристаллизации". Сборник материалов конференции. – 2014г. – С. 211.

15) М.В. Рыжова, Е.Е. Якимов, А.Н. Редькин Синтез гибридных структур ZnO-MgO // Всеросс. конф. молодых ученых "Микро-, нанотехнологии и их применение". Сборник материалов конференции. – 2014г. – С. 12.

16) А.Н. Редькин, М.В. Рыжова, Е.Е. Якимов, З.И. Маковей, В.И. Таций Использование высокочистых металлов в процессах газофазного химического осаждения оксидных и нитридных полупроводниковых пленок и наноструктур //

Конф. Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. Сборник материалов конференции. – 2015г. – С.100.

17) Редькин А.Н., Рыжова М.В., Якимов Е.Е., Рощупкин Д.В. Свойства текстурированных поликристаллических плёнок нитрида алюминия и оксида цинка, полученных методом газофазного осаждения // Межд. научно-техн. конф. Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. Сборник материалов конференции. – 2016г. – С. 73.

18) Рыжова М.В., Редькин А.Н., Якимов Е.Е., Сравнение УФ сенсорных характеристик массивов наностержней и пленок оксида цинка // Межд. научно-техн. конф. "Технологии микро- и наноэлектроники в микро- и наносистемной технике". Сборник материалов конференции. – 2016г. – С. 231-233.

19) М.В. Рыжова, М.А. Князев, А.Н. Редькин, Е.Б. Якимов, Е.Е. Якимов, Исследование структур на основе одиночных наностержней оксида цинка для создания УФ детекторов // Росс. конф. по электронной микроскопии. Сборник материалов конференции. – 2016г. – С. 546.

Список использованных источников


[1]. Morkoc H., Ozgur U. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology // John Wiley & Sons. – 2008.

[2]. Ozgur U., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoc H. A comprehensive review of ZnO materials and devices // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 98. – I. 4. – P. 041301.

[3]. Wang Z. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // J. Phys.: Condens. Matter – 2004. – V. 16. – P. R829.

[4]. Comini E., Baratto C., Faglia G., Ferroni M., Vomiero A., Sberveglieri G. Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: preparation, characterization and application as chemical sensors // Prog. Mater Sci. – 2009. – V. 54. – I. 1. – P. 1–67.

[5]. Wagner R.S., Ellis W.C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth // Appl. Phys. Lett. – 1964. – V. 4. – I. 5. – P. 89-90.

[6]. Li S., Lee C., Tseng T. Copper-catalyzed ZnO nanowires on silicon (100) grown by vapor-liquid-solid process // J. Cryst. Growth – 2003. – V. 247. – I. 3-4. – P. 357-362.

[7]. Kumar M., Kim T., Kim J., Suh E., Nahm K. Structural and optical properties of ZnO nanowires synthesized with different catalysts and substrate pre-treatments // Phys. Status Solidi (c) – 2004. – V. 1. – I. 10. – P. 2554-2558.

[8]. Yu W.D., Li X.M., Gao X.D. Self-catalytic synthesis and photoluminescence of ZnO nanostructures on ZnO nanocrystal substrates // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 84. – I. 14. – P. 2658-2660.

[9]. Wang L., Zhang X., Zhao S., Zhou G., Zhou Y., Qi J. Synthesis of well-aligned ZnO nanowires by simple physical vapor deposition on c-oriented ZnO thin films without catalysts or additives // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 86. – I. 2. – P. 024108.

[10]. Al-Suleiman M., Mofor A.C., El-Shaer A., Bakin A., Wehmann H.-H., Waag A. Photoluminescence properties: Catalyst-free ZnO nanorods and layers versus bulk ZnO // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 89. – I. 23. – P. 231911.

[11]. Редькин А., Маковей З., Грузинцев А., Якимов Е., Кононенко О., Фирсов А. Особенности газофазного синтеза из элементов наноструктурного оксида цинка // Неорг. матер. – 2009. – Т. 45. – Вып. 11.

[12]. Назаренко М.В., Сибирев Н.В., В.Г.Дубровский. Самосогласованная модель роста и кристаллической структуры нитевидных нанокристаллов с учетом диффузии адатомов // Журн. техн. физики – 2011. – Т. 82. – Вып. 2. – С. 153.

[13]. Zhao Q., Xu X., Zhang H., Chen Y., Xu J., Yu D. Catalyst-free growth of single-crystalline alumina nanowire arrays // Appl. Phys. A: Materials Science & Processing – 2004. – V. 79. – I. 7. – P. 1721-1724.

[14]. Umar A., Kim S., Lee Y., Nahm K., Hahn Y. Catalyst-free large-quantity synthesis of ZnO nanorods by a vapor-solid growth mechanism: Structural and optical properties // J. Cryst. Growth – 2005. – V. 282. – I. 1-2. – P. 131-136.

[15]. Sekar A., Kim S.H., Umar A., Hahn Y.B. Catalyst-free synthesis of ZnO nanowires on Si by oxidation of Zn powders // J. Cryst. Growth – 2005. – V. 277. – I. 1-4. – P. 471-478.

[16]. Sears G.W. A growth mechanism for mercury whiskers // Acta Metall. – 1955. – V. 3. – I. 4. – P. 361-366.

[17]. Cabrera N., Burton W. Crystal growth and surface structure // Discuss. Faraday Soc. – 1949. – V. 5. – P. 40-48.

[18]. Wang R.C., Liu C.P., Huang J.L., Chen S.-J. ZnO hexagonal arrays of nanowires grown on nanorods // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 86. – I. 25. – P. 251104.

[19]. Liu X., Wu X., Cao H., Chang R.P.H. Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 95. – I. 6. – P. 3141-3147.

[20]. Kim K.-S., Kim H.W. Synthesis of ZnO nanorod on bare Si substrate using metal organic chemical vapor deposition // J. Phys. B: Condens. Matter – 2003. – V. 328. – I. 3-4. – P. 368-371.

[21]. Xu W.Z., Ye Z.Z., Ma D.W., Lu H.M., Zhu L.P., Zhao B.H., Yang X.D., Xu Z.Y. Quasi-aligned ZnO nanotubes grown on Si substrates // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 87. – I. 9. – P. 093110.

[22]. Yi G., Yoo J., Park W., Jung S., An S., Kim H., Kim D. ZnO nanorods for electronic and photonic device applications // Proc. of SPIE – 2005. – P. 600301–600301.

[23]. Lee W., Jeong M., Myoung J. Fabrication and application potential of ZnO nanowires grown on GaAs (002) substrates by metal–organic chemical vapour deposition // Nanotechnology – 2004. – V. 15. – P. 254.

[24]. Park J.Y., Jung I.O., Moon J.H., Lee B.-T., Kim S.S. Temperature induced shape change of highly aligned ZnO nanocolumns // J. Cryst. Growth – 2005. – V. 282. – I. 3-4. – P. 353-358.

[25]. Chiou W.-T., Wu W.-Y., Ting J.-M. Growth of single crystal ZnO nanowires using sputter deposition // Diamond Relat. Mater. – 2003. – V. 12. – I. 10-11. – P. 1841-1844.

[26]. Dalal S., Baptista D., Teo K., Lacerda R., Jefferson D., Milne W. Controllable growth of vertically aligned zinc oxide nanowires using vapour deposition // Nanotechnology – 2006. – V. 17. – P. 4811.

[27]. Zhang X., Zhang Y., Xu J., Wang Z., Chen X., Yu D., Zhang P., Qi H., Tian Y. Peculiar ZnO nanopushpins and nanotubes synthesized via simple thermal evaporation // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 87. – I. 12. – P. 123111.

[28]. Umar A., Hahn Y.B. Aligned hexagonal coaxial-shaped ZnO nanocolumns on steel alloy by thermal evaporation // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 88. – I. 17. – P. 173120.

[29]. Kong B.H., Cho H.K. Formation of vertically aligned ZnO nanorods on ZnO templates with the preferred orientation through thermal evaporation // J. Cryst. Growth – 2006. – V. 289. – I. 1. – P. 370-375.

[30]. Meng X.Q., Zhao D.X., Zhang J.Y., Shen D.Z., Lu Y.M., Liu Y.C., Fan X.W. Growth temperature controlled shape variety of ZnO nanowires // Chem. Phys. Lett. – 2005. – V. 407. – I. 1-3. – P. 91-94.

[31]. Liu Z.W., Ong C.K., Yu T., Shen Z.X. Catalyst-free pulsed-laser-deposited ZnO nanorods and their room-temperature photoluminescence properties // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 88. – I. 5. – P. 053110.

[32]. Редькин А., Маковей З., Грузинцев А., Дубонос С., Якимов Е. Получение ориентированных массивов наностержней ZnO методом газофазного синтеза из элементов // Неорг. матер. – 2007. – Т. 43. – Вып. 3. – С. 301-306.
[33]. Kwon S.J., Park J.-H., Park J.-G. Patterned growth of ZnO nanorods by micromolding of sol-gel-derived seed layer // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 87. – I. 13. – P. 133112.
[34]. Wu L., Wu Y., Pan X., Kong F. Synthesis of ZnO nanorod and the annealing effect on its photoluminescence property // Opt. Mater. – 2006. – V. 28. – I. 4. – P. 418-422.
[35]. Zheng M.J., Zhang L.D., Li G.H., Shen W.Z. Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique // Chem. Phys. Lett. – 2002. – V. 363. – I. 1-2. – P. 123-128.
[36]. Nakamura T., Yamada Y., Kusumori T., Minoura H., Muto H. Improvement in the crystallinity of ZnO thin films by introduction of a buffer layer // Thin Solid Films - 2002. – V. 411. – I. 1. – P. 60-64.
[37]. Lee C.Y., et al. Flexible ZnO transparent thin-film transistors by a solution-based process at various solution concentrations // Semicond. Sci. Technol. – V. 25. – I. 10. – P. 105008.
[38]. Swanwick M.E., Pfaendler S.M.-L., Akinwande A.I., Flewitt A.J. Near-ultraviolet zinc oxide nanowire sensor using low temperature hydrothermal growth // Nanotechnology – V. 23. – I. 34. – P. 344009.
[39]. Hong S., Chen Y., Ko H., Yao T. Interface Engineering in ZnO Epitaxy // Phys. Status Solidi (b) – 2002. – V. 229. – I. 2. – P. 803-813.
[40]. Cui J., Duan Y., Wang X., Zeng Y. Strain status in ZnO film on sapphire substrate with a GaN buffer layer grown by metal-source vapor phase epitaxy // Microelectron. J. – 2008. – V. 39. – I. 12. – P. 1542-1544.
[41]. Jiang F., Zheng C., Wang L., Fang W., Pu Y., Dai J. The growth and properties of ZnO film on Si (111) substrate with an AlN buffer by AP-MOCVD // J. Lumin. – 2007. – V. 122. – P. 905-907.

[42]. McCluskey M.D., Jokela S.J. Defects in ZnO // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 106. – I. 7. – P. 071101.

[43]. Mollow E. Proceedings of the conference on photoconductivity. – New York: John Wiley and Sons, Inc. – 1956.

[44]. Steiner T.D. Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications. Artech House Publishers. – 2004.

[45]. Shan F.K., Kim B.I., Liu G.X., Liu Z.F., Sohn J.Y., Lee W.J., Shin B.C., Yu Y.S. Blueshift of near band edge emission in Mg doped ZnO thin films and aging // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 95. – I. 9. – P. 4772-4776.

[46]. Nishinaka H., Kamada Y., Kameyama N., Fujita S. Growth characteristics of single-crystalline ZnMgO layers by ultrasonic spray assisted mist CVD technique // Phys. Status Solidi (b) – 2010. – V. 247. – I. 6. – P. 1460-1463.

[47]. Pan H., et al. Electroluminescence and field emission of Mg-doped ZnO tetrapods // Nanotechnology – 2006. – V. 17. – I. 20. – P. 5096.

[48]. Лотин А., Новодворский О., Хайдуков Е., Рочева В., Храмова О., Панченко В., Венцель К., Трумпайска Н., Щербачев К. Эпитаксиальный рост и свойства пленок $Mg_xZn_{1-x}O$, получаемых методом лазерно-плазменного осаждения // Физика и техника полупроводников – 2010. – Т. 44. – Вып. 2. – С.260-264.

[49]. Zhang Y., He H., Pan B. Structural phase transition and the related electronic and optical properties of MgZnO nanowires // The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems – 2011. – P. 1-6.

[50]. Bergstein C. Clarification of Phase Diagram in a (Zn,Mg)O Pseudo Binary System by Using Ultra-Fine MgO Source Powder // iREU: The NNIN REU Second Year Program – 2008.

[51]. Gorla C.R., Emanetoglu N.W., Liang S., Mayo W.E., Lu Y., Wraback M., Shen H. Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (0112) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 85. – I. 5. – P. 2595-2602.

[52]. Lee C.Y., Tseng T.Y., Li S.Y., Lin P. Single-crystalline $Mg_xZn_{1-x}O$ (0<x<0.25) nanowires on glass substrates obtained by a hydrothermal method: growth, structure and electrical characteristics // Nanotechnology – 2005. – V. 16. – P. 1105.

[53]. Fabricius H., Skettrup T., Bisgaard P. Ultraviolet detectors in thin sputtered ZnO films // Appl. opt.– 1986. – V. 25. – I. 16. – P. 2764-2767.

[54]. Пасынков В.В. Сорокин .В.С. Материалы электронной техники // СПб.: Из-во «Лань». –2001.

[55]. Barbagiovanni E., Strano V., Franzo G., Crupi I., Mirabella S. Photoluminescence transient study of surface defects in ZnO nanorods grown by chemical bath deposition // Appl. Phys. Lett. – 2015. – V. 106. – I. 9. – P. 093108.

[56]. Kushwaha A., Aslam M. Defect induced high photocurrent in solution grown vertically aligned ZnO nanowire array films // J. Appl. Phys. – 2012. – V. 112. – I. 5. – P. 054316.

[57]. Bao J., Shalish I., Su Z., Gurwitz R., Capasso F., Wang X., Ren Z. Photoinduced oxygen release and persistent photoconductivity in ZnO nanowires // Nanoscale Res. Lett. – 2011. – V. 6. – I. 1. – P. 1-7.

[58]. Heiland G., Mollwo E., Stockmann F., Frederick S., David T. Electronic Processes in Zinc Oxide // Solid State Phys. – 1959. – V. 8. – P. 191-323.

[59]. Ghosh R., Mallik B., Basak D. Dependence of photoconductivity on the crystallite orientations and porosity of polycrystalline ZnO films // Appl. Phys. A – 2005. – V. 81. – I. 6. – P. 1281-1284.

[60]. Zheng X., Li Q.S., Hu W., Chen D., Zhang N., Shi M., Wang J., Zhang L.C. Photoconductive properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition // J. lumin. – 2007. – V. 122. – P. 198-201.

[61]. Nayak J., Kasuya J., Watanabe A., Nozaki S. Persistent photoconductivity in ZnO nanorods deposited on electro-deposited seed layers of ZnO // J. Phys.: Condens. Matter – 2008. – V. 20. – I. 19. – P. 195222.

[62]. Mondal S., Raychaudhuri A. Observation of a large gate-controlled persistent photoconduction in single crystal ZnO at room temperature // Appl. Phys. Lett. – 2011. – V. 98. – I. 2. – P. 023501.

[63]. Wang Y., Liao Z., She G., Mu L., Chen D., Shi W. Optical modulation of persistent photoconductivity in ZnO nanowires // Appl. Phys. Lett. – 2011. – V. 98. – I. 20. – P. 203108.

[64]. Bayan S., Mishra S.K., Satpati B., Chakraborty P. Enhancement of persistent photoconductivity of ZnO nanorods under polyvinyl alcohol encapsulation // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2014. – V. 24. – P. 200-207.

[65]. Ji L.W., Peng S.M., Su Y.K., Young S.J., Wu C.Z., Cheng W.B. Ultraviolet photodetectors based on selectively grown ZnO nanorod arrays // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 94. – I. 20. – P. 203106.

[66]. Liu Y., Gorla C., Liang S., Emanetoglu N., Lu Y., Shen H., Wraback M. Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD // J. Electron. Mater. – 2000. – V. 29. – I. 1. – P. 69-74.

[67]. Xu Q., Zhang J., Ju K., Yang X., Hou X. ZnO thin film photoconductive ultraviolet detector with fast photoresponse // J. Cryst. Growth – 2006. – V. 289. – I. 1. – P. 44-47.

[68]. Jin-Hua H., Kun Z., Nan P., Zhi-Wei G., Xiao-Ping W. Enhancing ultraviolet photoresponse of ZnO nanowire device by surface functionalization // Acta Phys. Sinica. – 2008.

[69]. Lao C.S., Park M.-C., Kuang Q., Deng Y., Sood A.K., Polla D.L., Wang Z.L. Giant Enhancement in UV Response of ZnO Nanobelts by Polymer Surface-Functionalization // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129. – I. 40. – P. 12096-12097.

[70]. Mamat M.H., Khusaimi Z., Zahidi M.M., Mahmood M.R. Performance of an ultraviolet photoconductive sensor using well-aligned aluminium-doped zinc-oxide nanorod arrays annealed in an air and oxygen environment // Jpn. J. Appl. Phys. – 2011. – V. 50. – I. 6S. – P. 06GF05.

[71]. Kind H., Yan H.Q., Messer B., Law M., Yang P.D. Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches // Adv. Mater. – 2002. – V. 14.

[72]. Soci C., Zhang A., Xiang B., Dayeh S.A., Aplin D., Park J., Bao X., Lo Y.-H., Wang D. ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain // Nano lett. – 2007. – V. 7. – I. 4. – P. 1003-1009.

[73]. Lupan O., Chow L., Chai G., Chernyak L., Lopatiuk-Tirpak O., Heinrich H. Focused-ion-beam fabrication of ZnO nanorod-based UV photodetector using the in-situ lift-out technique // Phys. Status Solidi (a) – 2008. – V. 205. – I. 11. – P. 2673-2678.

[74]. Reddy N.K., Ahsanulhaq Q., Kim J., Devika M., Hahn Y. Selection of non-alloyed ohmic contacts for ZnO nanostructure based devices // Nanotechnology – 2007. – V. 18. – I. 44. – P. 445710.

[75]. Ma F., Xu K.-W., Chu P.K. Surface-induced structural transformation in nanowires // Mater. Sci. Eng.: R: Reports – 2013. – V. 74. – I. 6. – P. 173-209.

[76]. Gruzintsev A., Red'kin A., Yakimov E., Barthou C. Edge luminescence of ZnO nanorods on high-intensity optical excitation // J. Semicond. – 2008. – V. 42. – I. 9. – P. 1092-1097.

[77]. Wan Q., Wang T.H., Zhao J.C. Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanotetrapods // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 87. – I. 8. – P. 083105.

[78]. Pan Z.W., Dai Z.R., Wang Z.L. Nanobelts of Semiconducting Oxides // J. Sci. – 2001. – V. 291. – I. 5510. – P. 1947-1949.

[79]. Wang R.C., Liu C.P., Huang J.L., Chen S.-J., Tseng Y.-K., Kung S.-C. ZnO nanopencils: Efficient field emitters // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 87. – I. 1. – P. 013110.

[80]. Zhang Y., Song X., Zheng J., Liu H., Li X., You L. Symmetric and asymmetric growth of ZnO hierarchical nanostructures: nanocombs and their optical properties // Nanotechnology – 2006. – V. 17. – P. 1916.

[81]. Yang P., Yan H., Mao S., Russo R., Johnson J., Saykally R., Morris N., Pham J., He R., Choi H.-J. Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties // Adv. Funct. Mater. – 2002. – V. 12. – I. 5. – P. 323.

[82]. Wang X., Summers C.J., Wang Z.L. Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays // Nano Lett. – 2004. – V. 4. – I. 3. – P. 423-426.

[83]. Zhao Q., Zhang H.Z., Zhu Y.W., Feng S.Q., Sun X.C., Xu J., Yu D.P. Morphological effects on the field emission of ZnO nanorod arrays // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 86. – I. 20. – P. 203115.

[84]. Wei M., Zhi D., MacManus-Driscoll J. Self-catalysed growth of zinc oxide nanowires // Nanotechnology – 2005. – V. 16. – P. 1364.

[85]. Zha M., Calestani D., Zappettini A., Mosca R., Mazzera M., Lazzarini L., Zanotti L. Large-area self-catalysed and selective growth of ZnO nanowires // Nanotechnology – 2008. – V. 19. – I. 32. – P. 325603.

[86]. Li T., Fan H., Xue J., Ding J. Synthesis of highly-textured ZnO films on different substrates by hydrothermal route // Thin Solid Films – 2010. – V. 518. – I. 24. – P. e114-e117.

[87]. Chen C., Xu H., Zhang F., Wu G. Nanostructured morphology control and optical properties of ZnO thin film deposited from chemical solution // Mater. Res. Bull. – 2014. – V. 52. – P. 183-188.

[88]. Lansiart L., Millon E., Perriere J., Mathias J., Petit A., Seiler W., Boulmer-Leborgne C. Structural properties of ZnO films grown by picosecond pulsed-laser deposition // Appl. Surf. Sci. – 2012. – V. 258. – I. 23. – P. 9112-9115.

[89]. Duygulu N.E., Kodolbas A., Ekerim A. Influence of rf power on structural properties of ZnO thin films // J. Cryst. Growth – 2013. – V. 381. – P. 51-56.

[90]. Yao B., Chan Y., Wang N. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 81. – P. 757.

[91]. Yang L.-l., Yang J.-h., Wang D.-d., Zhang Y.-j., Wang Y.-x., Liu H.-l., Fan H.-g., Lang J.-h. Photoluminescence and Raman analysis of ZnO nanowires deposited on Si (100) via vapor-liquid-solid process // J. Phys. E: Low-dimensional Systems and Nanostructures – 2008. – V. 40. – I. 4. – P. 920-923.

[92]. Huang S., Chen Z., Shen X., Zhu Z., Yu K. Raman scattering of single tetrapod-like ZnO nanostructure synthesized by catalyst-free rapid evaporation // Solid State Commun. – 2008. – V. 145. – I. 7. – P. 418-422.

[93]. Редькин А.Н., Рыжова М.В., Якимов Е.Е., Грузинцев А.Н. Упорядоченные массивы наностержней оксида цинка на кремниевых подложках // Физика и техника полупроводников – 2013. – Т. 47. – Вып. 2. – С. 216-222.

[94]. Djurisic A.B., Leung Y.H. Optical properties of ZnO nanostructures // Chin. Phys. Lett. – 2006. – V. 2. – I. 8. – P. 944-961.

[95]. Tatsumi T., Fujita M., Kawamoto N., Sasajima M., Horikoshi Y. Intrinsic defects in ZnO films grown by molecular beam epitaxy // Jpn. Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 450. – P. 500.

[96]. Laiho R., Stepanov Y.P., Vlasenko M., Vlasenko L. Persistent photoconductivity of ZnO // Phys. Rev. B: Condens. Matter – 2009. – V. 404. – I. 23. – P. 4787-4790.

[97]. Zhang B., Binh N., Segawa Y., Kashiwaba Y., Haga K. Photoluminescence study of ZnO nanorods epitaxially grown on sapphire (1120) substrates // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 84. – I. 4. – P. 586-588.

[98]. Pan C.J., Hsu H.C., Cheng H.M., Wu C.Y., Hsieh W.F. Structural and optical properties of ZnMgO nanostructures formed by Mg in-diffused ZnO nanowires // J. Solid State Chem. – 2007. – V. 180. – I. 4. – P. 1188-1192.

[99]. Ding R., Xu C., Gu B., Shi Z., Wang H., Ba L., Xiao Z. Effects of Mg incorporation on microstructure and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method // J. Mater. Sci. Technol. – 2010. – V. 26. – I. 7. – P. 601-604.

[100]. Yang C.-b., Yang T., Tao Q., Bin Y., Xu B.-q., Dai Y.-n. Magnesium vapor nucleation in phase transitions and condensation under vacuum conditions // Trans. Nonferrous Met. Soc. China – 2014. – V. 24. – I. 2. – P. 561-569.

[101]. Kim T.H., Park J.J., Nam S.H., Park H.S., Cheong N.R., Song J.K., Park S.M. Fabrication of Mg-doped ZnO thin films by laser ablation of Zn: Mg target // Appl. Surf. Sci. – 2009. – V. 255. – I. 10. – P. 5264-5266.

[102]. Straumal B., Protasova S., Mazilkin A., Baretzky B., Myatiev A., Straumal P., Tietze T., Schutz G., Goering E. Amorphous interlayers between crystalline grains in ferromagnetic ZnO films // Mater. Lett. – 2012. – V. 71. – P. 21-24.

[103]. Straumal B.B., Protasova S.G., Mazilkin A.A., Tietze T., Goering E., Schutz G., Straumal P.B., Baretzky B. Ferromagnetic behaviour of Fe-doped ZnO nanograined films // Beilstein J. Nanotechnol. – 2013. – V. 4. – I. 1. – P. 361-369.

[104]. Lupan O., Ursaki V.V., Chai G., Chow L., Emelchenko G.A., Tiginyanu I.M., Gruzintsev A.N., Redkin A.N. Selective hydrogen gas nanosensor using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature // Sens. Actuators B: Chemical – 2010. – V. 144. – I. 1. – P. 56-66.

[105]. Ivanoff Reyes P., Ku C.-J., Duan Z., Xu Y., Garfunkel E., Lu Y. Reduction of persistent photoconductivity in ZnO thin film transistor-based UV photodetector // Appl. Phys. Lett. – 2012. – V. 101. – I. 3. – P. 031118.

[106]. Vanheusden K., Warren W.L., Seager C.H., Tallant D.R., Voigt J.A., Gnade B.E. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 79.

[107]. Gurwitz R., Cohen R., Shalish I. Interaction of light with the ZnO surface: Photon induced oxygen "breathing", oxygen vacancies, persistent photoconductivity, and persistent photovoltage // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 115. – I. 3. – P. 033701.

[108]. Henderson M.A. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited // Surf. Sci. Rep. – 2002. – V. 46. – I. 1. – P. 1-308.

[109]. Meyer B., Marx D., Dulub O., Diebold U., Kunat M., Langenberg D., Woll C. Partial dissociation of water leads to stable superstructures on the surface of zinc oxide // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – V. 43. – I. 48. – P. 6641-6645.

[110]. Woll C. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces // Prog. Surf. Sci. – 2007. – V. 82. – I. 2. – P. 55-120.

[111]. Yasutaka T., Masaaki K., Akiko K., Hideki M., Yutaka O. Photoconductivity of Ultrathin Zinc Oxide Films // Jpn. J. Appl. Phys. – 1994. – V. 33. – I. 12R. – P. 6611.

[112]. Law J.B.K., Thong J.T.L. Simple fabrication of a ZnO nanowire photodetector with a fast photoresponse time // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 88. – I. 13. – P. 133114.

[113]. Fang F., Futter J., Markwitz A., Kennedy J. UV and humidity sensing properties of ZnO nanorods prepared by the arc discharge method // Nanotechnology – 2009. – V. 20. – I. 24. – P. 245502.

[114]. Liao Z.-M., Liu K.-J., Zhang J.-M., Xu J., Yu D.-P. Effect of surface states on electron transport in individual ZnO nanowires // Phys. Lett. A – 2007. – V. 367. – I. 3. – P. 207-210.