

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Черноголовка – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов
Российской академии наук (ИПТМ РАН).

Научный руководитель: д-р физ.-мат. наук **Редькин Аркадий Николаевич**

Официальные оппоненты:

Писаревский Юрий Владимирович, д-р физ.-мат. наук, Федеральное государственное учреждение "Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН", главный научный сотрудник

Бородин Алексей Владимирович, д-р техн. наук, ФГУП Экспериментальный завод научного приборостроения со специальным конструкторским бюро Российской академии наук, зам. директора по научной работе

Ведущая организация:

ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", г. Москва

Защита состоится « 18 » апреля 2017 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.081.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, д. 6, ИПТМ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПТМ РАН и на сайте http://www.iptm.ru/tes_council/diss.ru.html

Автореферат разослан « ___ » _____ 2017 года

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.081.01,

канд. хим. наук

Л.А. Панченко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 г.г.

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 г.г.

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» и 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.

Публикации: по материалам диссертации опубликована 19 научных работ: из них – 5 статей в рецензируемых отечественных и иностранных журналах, 14 тезисов в материалах международных и отечественных научных конференций.

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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы исследования, сформулированы основные цели и задачи исследования, определены практическая значимость и научная новизна, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведён обзор научных публикаций, посвящённых физико-химическим и сенсорным свойствам оксида цинка. Приведена классификация методов получения наностержней и плёнок оксида цинка. Наиболее часто используются методы: химического и физического газового осаждения, растворные и темплатные (матричные). Данные методы позволяют получать наноструктуры различной формы: наноленты, наностержни, наногребни, нанотетраподы, и др. Рассмотрены основные модели направленного роста кристаллов из газовой фазы. Наиболее распространёнными механизмами являются «пар-жидкость-кристалл» (ПЖК) – явление стимулированного одномерного роста при использовании катализатора; и «пар-кристалл» (ПК), который происходит путём конденсации из газовой фазы без использования катализатора.

Рассмотрены основные методы легирования оксида цинка. Показано, что легирование оксида цинка магнием может привести к существенному улучшению

оптоэлектронных свойств. Легирование оксида цинка магнием может привести либо к замещению атомов цинка в кристаллической решётке магнием и образованию твердого раствора, либо к образованию гетероструктуры типа «ядро-оболочка». Показано, что получение твёрдого раствора с замещением атомов цинка в любом процентном соотношении невозможно из-за ограниченной растворимости и отделения кубической фазы MgO, что подтверждено теоретическими и практическими работами.

Проведён анализ современного состояния по исследованию сенсорных свойств оксида цинка. Рассмотрены механизмы фотопроводимости и замороженной фотопроводимости. Показана возможность применения оксида цинка в качестве чувствительного материала УФ сенсоров. Улучшение быстродействия УФ детекторов является одной из центральных задач в настоящее время. Кроме того, мало изучено влияние внешних воздействий на сенсорные характеристики устройств на основе ZnO.

Во второй главе описаны методики синтеза и легирования массивов наноструктур и плёнок оксида цинка. Для синтеза и легирования в работе использовали установку химического газофазного осаждения с двухзонным кварцевым реактором проточного типа. Конструкция реактора разрабатывалась с учётом особенностей процесса синтеза. Синтез проводили при пониженном давлении в токе инертного газа аргона. В качестве подложек использовали кремний (100), стекло и кварц.

Электронно-микроскопическое исследование и элементный микроанализ выполняли с помощью сканирующего микроскопа JEOL-840A. Спектры катодолуминесценции (КЛ) регистрировали в растровом электронном микроскопе JSM 6490 с системой для катодолуминесценции MonoCL3 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/см². Рентгеноструктурный анализ (РСА) (Θ -2 Θ) в схеме двухкристального

дифрактометра выполнялся на лабораторном источнике рентгеновского излучения BRUKER D8 Discover с вращающимся медным анодом (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$, $U=40 \text{ кВ}$, $I=110 \text{ мА}$). Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов исследовали с помощью КР микроскопа «Sentera» фирмы «Bruker» при возбуждении твердотельным лазером с длиной волны 530 нм.

Для оценки сенсорных характеристик изучалась зависимость изменения электропроводности образцов от времени при включении и выключении УФ облучения. Схема измерения приведена на рисунке 1.

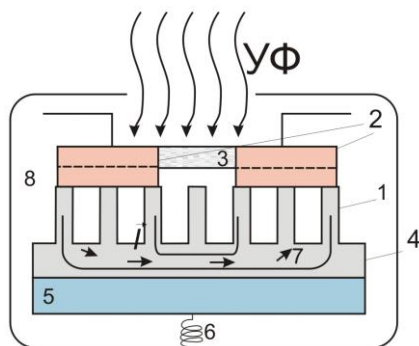


Рис.1. Схематическое изображение структуры для исследования. 1 – наностержни ZnO, 2 – In контакты, 3 – кварцевая пластина, 4 – поликристаллический подслой ZnO, 5 – стекло, 6 – пружина, 7 – проводящий канал, 8 – светонепроницаемая камера.

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 УФ фильтра лампы больше диаметра отверстия). Расстояние от образца до лампы составляло 4 см. Энергетическая освещённость лампы ЛУФ-4 была оценена в УФ-В и УФ-С областях спектра с помощью УФ-радиометра «ТКА-ПКМ». Напряжение на контактах задавали с помощью источника питания APS-7313 фирмы АКТАКОМ. Ток измеряли с помощью мультиметра AM 1109 фирмы АКТАКОМ и регистрировали с помощью компьютерной программы через каждые 5 с.

Для изучения влияния отжига на сенсорные характеристики отжиг проводили 3 раза по 1 часу при температуре 550°C на воздухе. После каждой

температурной обработки снимали временные зависимости электропроводности образцов.

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. По одному образцу из каждой серии помещали в сухую атмосферу и в атмосферу с влажностью, близкой к 100%. Ежедневно в течение длительного времени измеряли временную зависимость электропроводности образцов из обоих эксикаторов при включении и выключении УФ лампы и фиксировали происходящие изменения. Затем образцы меняли местами и повторили те же исследования.

В третьей главе приведены результаты исследований влияния условий синтеза на форму наностержней оксида цинка при самокаталитическом газофазном синтезе из элементов. Как было показано ранее, изначально на поверхности подложек формируется массив капель жидкого цинка. 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 жидкий металл/кристалл. В результате происходит рост стержнеобразных кристаллов ZnO непосредственно под каплями жидкого металла. При этом размеры капель определяют поперечные размеры растущих кристаллов.

Установлено, что 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. В этих условиях стационарная концентрация растворенного оксида цинка вблизи поверхности капли цинка будет определяться соотношением скоростей образования ZnO и его диффузии к границе жидкий металл/кристалл. Для устойчивого протекания процесса должен соблюдаться баланс между расходом цинка и потоком кислорода. Изменение этого соотношения приводит к изменению

формы растущих кристаллов. Уравнение материального баланса для цинка будет выглядеть следующим образом:

$$m_0 = m_l + m_r + m_x, \quad (1)$$

где m_0 — 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, $m_l = \Delta m$. 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 торце растущих нанокристаллов будет увеличиваться;

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

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

Экспериментально показано, что в зависимости от условий роста, могут быть получены нанокристаллы ZnO различной формы (рисунок 2).

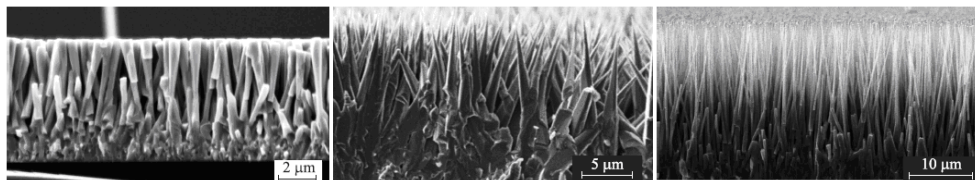


Рис. 2. РЭМ изображения упорядоченных массивов нанокристаллов ZnO различной формы.

Рентгеноструктурные исследования показали, что полученные наностержни являются монокристаллами с направлением роста вдоль c -оси кристаллической

решетки перпендикулярно поверхности подложки. На дифрактограмме массива наностержней оксида цинка (рисунок 3, а) присутствуют только узкие линии, соответствующие межплоскостным расстояниям (002) и (004) ZnO. Ширина на полувысоте указанных пиков составляет величину $0.12\text{--}0.15^\circ$ (см. вставку на рисунке 3, а).

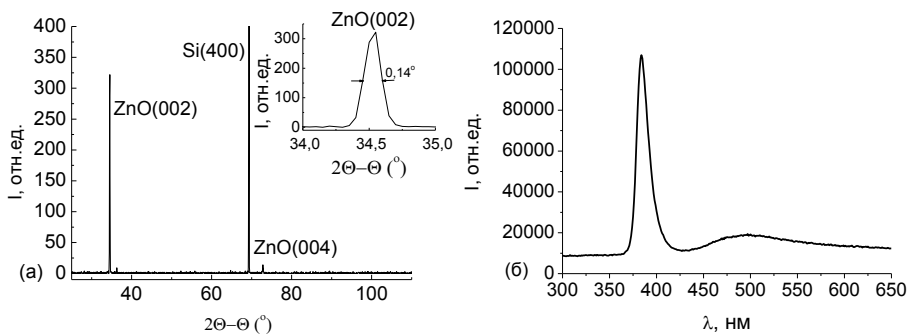


Рис. 3. (а) Дифрактограмма массива наностержней ZnO на подложке Si (100). На вставке – линия (002) в растянутом масштабе; (б) спектр фотолюминесценции массива наностержней ZnO.

В спектрах фотолюминесценции наностержней ZnO преобладает краевая эмиссия в ближнем УФ диапазоне ~ 384 нм (рисунок 3, б). Излучение в видимом диапазоне обычно связывают с вакансиями цинка, кислорода и другими точечными дефектами. Низкая интенсивность видимого излучения (примерно на 3–4 порядка меньше, чем УФ) свидетельствует о высоком структурном качестве полученных нанокристаллов и низком содержании точечных дефектов.

Для ряда практических применений интерес представляют текстурированные пленки оксида цинка. В настоящей работе предложен новый метод получения текстурированных поликристаллических плёнок ZnO за счёт латерального роста боковых граней наностержней в массиве вплоть до образования сплошной поликристаллической пленки ZnO на подложках различного типа. Полученная пленка состоит из плотно сросшихся столбчатых кристаллов (рисунок 4, б). Большим преимуществом метода является то, что такие пленки могут быть выращены на различных подложках, в том числе, на стеклянных. Толщина пленки в зависимости от продолжительности процесса осаждения составляла 5 – 15 мкм. Для

сравнения на рисунке 4, а показано изображение поперечного скола массива наностержней ZnO, выращенного в том же реакторе.

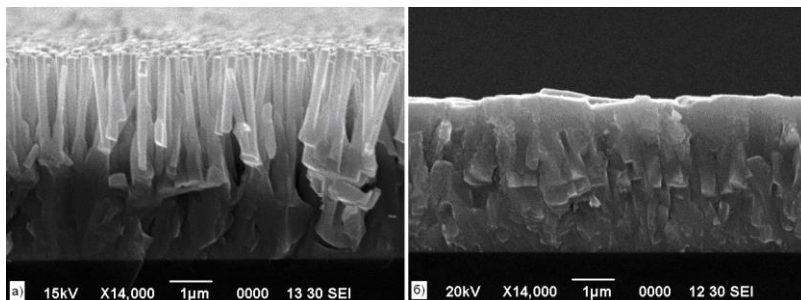


Рис. 4. РЭМ изображение поперечного скола: а) массива наностержней ZnO на кремниевой подложке, б) пленки ZnO на кремниевой подложке.

Исследование спектров КР показало, что спектр массива наностержней ZnO практически полностью соответствует ранее полученным результатам. В то же время в спектре «свежей» поликристаллической пленки наблюдаются две дополнительные интенсивные полосы с максимумами при $150,5$ и 116 см^{-1} , ранее не описанные в литературе (рисунок 5).

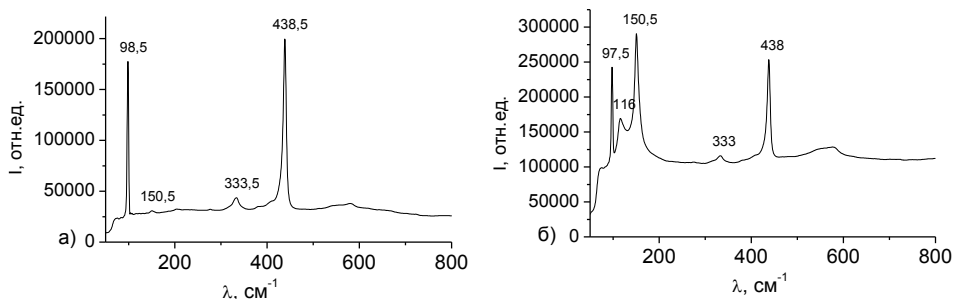


Рис. 5. Спектры КР образцов оксида цинка на стеклянной подложке. а) спектр массива наностержней; б) – спектр «свежей» поликристаллической пленки.

Рост пленки фактически осуществлялся путем кристаллизации из жидкого металлического цинка, поэтому в ее составе может присутствовать избыточный цинк. Предполагается, что дополнительные полосы в КР спектре связаны с его присутствием. При отжиге пленок на воздухе при 550°C происходит постепенное уменьшение интенсивности указанных полос вплоть до их полного исчезновения.

Дифрактограмма полученных поликристаллических плёнок показала, что сросшиеся кристаллы сохраняют ориентацию вдоль оси *c* перпендикулярно поверхности подложки и образуют пленку с ярко выраженной текстурой (Рисунок 6, а).

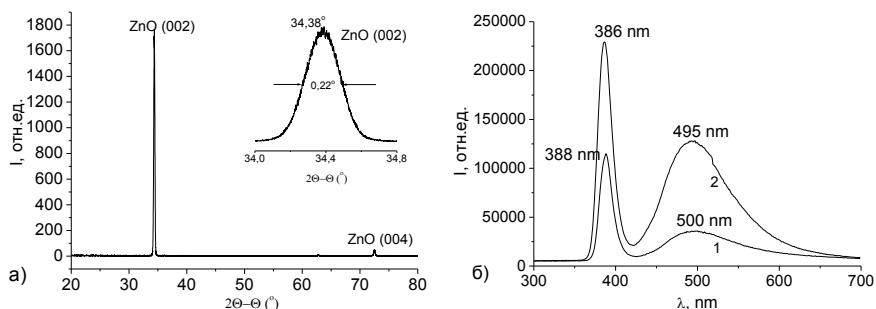


Рис. 6. Характеризация образцов: а) спектр рентгеновской дифрактометрии; б) спектр ФЛ плёнок ZnO, снятый при 300 К.

Данные рентгеновской дифракции позволяют сделать вывод о хорошей кристалличности полученных пленок. Положения максимумов полос в дифрактограммах пленки ZnO и массива наностержней почти совпадают и составляют $34,38^\circ$ для пленки и $34,35^\circ$ для массива наностержней на стеклянной подложке. В то же время полуширина полосы ZnO (002) в спектре пленки равна $0,22^\circ$, что примерно в 1,5 раза больше, чем в спектре массива наностержней.

В КЛ спектрах полученных поликристаллических пленок наряду с пиком экситонной эмиссии (386-388 нм) присутствует достаточно интенсивная полоса в видимой области (495-500 нм) (рисунок 6, б). В процессе отжига пленок на воздухе наряду с общим увеличением интенсивности эмиссии возрастает относительная интенсивность зеленой полосы, что также может быть связано с избыточным цинком.

В четвёртой главе была исследована возможность легирования оксида цинка магнием двумя методами. Первый метод заключается в обработке ранее синтезированных массивов наностержней парамагния. Отжиг наностержней в парах Mg проводили при температуре 640°C в течение 10-30 минут, давление в реакторе составляло ~ 100 Па. Согласно данным РЭМ после обработки в парах

магния морфология наностержней не изменяется. Однако, последующий отжиг наноструктур на воздухе при 550°C приводит к образованию на поверхности тонких вискероидов длиной 2-3 мкм и диаметром 10-20 нм. На рисунке 7 представлены РЭМ 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 550°C.

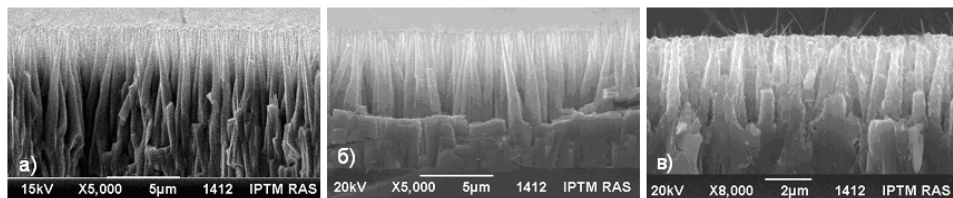


Рис. 7. РЭМ изображение поперечного скола: а) наноструктур ZnO; б) наноструктур ZnO, обработанных в парах Mg; в) наноструктур ZnO, обработанных в парах Mg, отожжённых в течение 1 часа при 550°C.

В спектрах КЛ исходных наноструктур ZnO (рисунок 8, а) наряду с узким интенсивным пиком экситонной эмиссии ~381 нм наблюдается пик в видимой области ~492 нм.

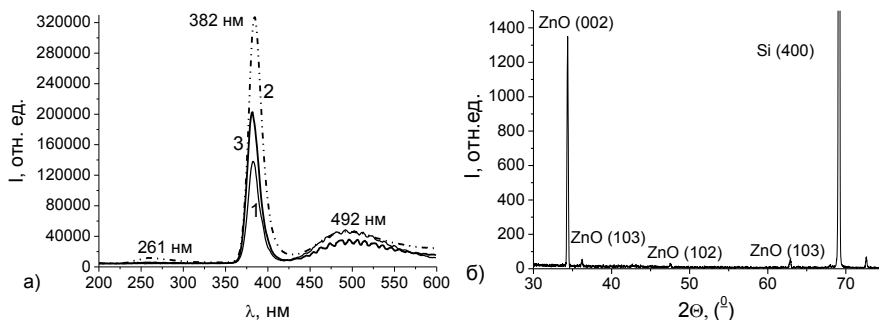


Рис. 8. Характеризация образцов: а) КЛ спектры наноструктур ZnO (кривая 1); наноструктур ZnO, обработанных в парах Mg (кривая 2); наноструктур ZnO, обработанных в парах Mg, отожжённых в течение 1 часа при 550°C (кривая 3); б) спектр рентгеновской дифрактометрии ZnO после отжига в парах Mg.

После отжига в парах Mg смещения пика экситонной эмиссии не наблюдается, при этом интенсивность пика заметно увеличивается. Кроме того, в области коротких длин волн появляется пик ~ 261 нм, обычно связываемый с рассеянием на F-центрах вакансий кислорода кубической фазы MgO. После отжига на воздухе интенсивность краевого пика уменьшается, а пик в коротковолновой области исчезает.

Рентгеновская дифрактометрия наноструктур ZnO, обработанных в парах Mg, показала наличие дифракционных пиков, связанных с ZnO, и Si. Это свидетельствует о том, что обработка в парах магния не приводит к изменению кристаллической структуры образцов. Спектр рентгеновской дифрактометрии приведён на рисунке 8, б.

Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что в результате обработки массивов наностержней оксида цинка в парах Mg не происходит внедрение магния в кристаллическую решетку ZnO. Предполагается, что первоначально поверхность наностержней ZnO покрывается аморфной оболочкой из MgO. В процессе отжига на воздухе, происходит перекристаллизация с выделением кубической фазы MgO в виде тонких вискерсов на поверхности наностержней.

Второй метод легирования заключался в совместном испарении цинка и магния в процессе газофазного синтеза. В результате были получены композитные структуры типа ядро-оболочка ZnO-MgO. Согласно данным химического анализа слои, выращенные на подложках из кремния или стекла, содержат в своем составе цинк и магний. Общее содержание магния может составлять 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 (рисунок 9).

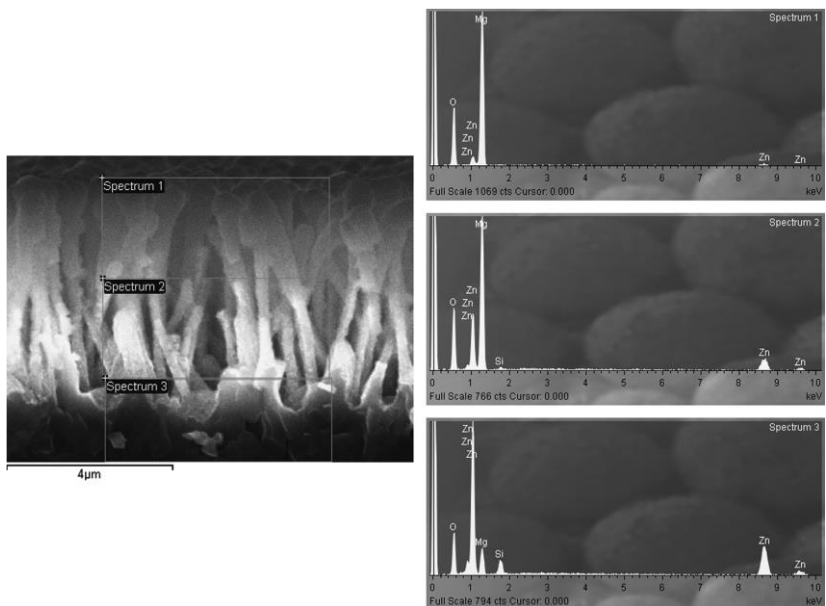


Рис. 9. РЭМ изображение поперечного скола композитной структуры ZnO-MgO (слева), а также данные рентгеноспектрального элементного анализа, полученные из разных по глубине слоев депозита (справа).

Как видно из рисунка 9, полученная структура представляет собой упорядоченный массив наностержней оксида цинка, на поверхность которого осажден слой оксида магния. То, что основой структуры полученных слоев являются упорядоченные массивы наностержней оксида цинка, подтверждается данными рентгеновской дифракции, КР спектроскопии и катодолуминесценции.

На дифрактограмме депозита присутствуют рефлексы, относящиеся к вюрцитной структуре ZnO и кубической структуре MgO (рисунок 10, а). Среди рефлексов, относящихся к оксиду цинка, доминирует полоса ZnO (002). Такая картина характерна для наностержней, ориентированных вдоль оси *c* кристаллической решетки. Положение рефлексов ZnO и MgO соответствуют табличным значениям, что говорит об отсутствии существенного взаимного растворения оксидов.

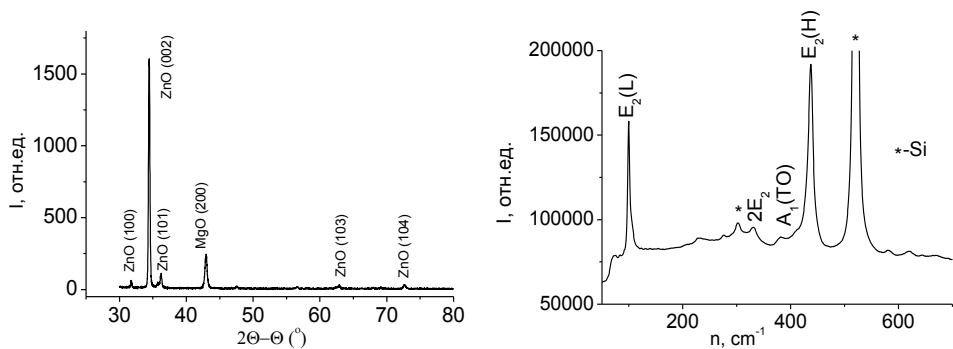


Рис. 10. Характеризация образцов: а) спектр РСА полученных композитных структур наностержни ZnO/плёнка MgO; б) спектр комбинационного рассеяния композитных структур наностержни ZnO/плёнка MgO.

В спектре комбинационного рассеяния полученных образцов (рисунок 10, б) присутствуют полосы, которые ранее наблюдались в спектре массива наностержней чистого оксида цинка.

На рисунке 11 продемонстрирован спектр КЛ полученных структур.

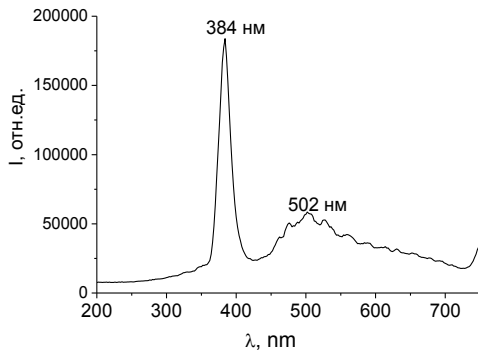


Рис. 11. Спектр КЛ композитных структур наностержни ZnO/плёнка MgO (при комнатной температуре).

Спектр содержит узкий интенсивный пик экситонной эмиссии ~ 384 нм и широкий пик в видимой области с центром 502 нм, связанный с собственными дефектами в ZnO. Положение полосы краевой эмиссии свидетельствует об отсутствии в составе наностержней ZnO ощутимой концентрации магния.

В пятой главе проведено исследование основных сенсорных характеристик наностержней оксида цинка. Продемонстрированы сенсорные структуры как на одиночных наностержнях, так и на массивах ZnO. Изучены основные параметры наноструктур ZnO для использования их в качестве чувствительного элемента сенсора УФ: время отклика и релаксации, чувствительность, стойкость к деградации. Для оценки данных параметров были исследованы временные зависимости электропроводности при включении и выключении УФ излучения в течение 10 минут.

В предложенной конструкции сенсора (рис. 1) массив наностержней оксида цинка располагается на поликристаллической пленке ZnO, по которой проходит ток от контактов, таким образом, обеспечивая электропроводность в латеральном направлении. В связи с этим, в первую очередь необходимо было убедиться, что генерация дополнительных носителей тока в наностержнях вносит измеримый вклад в величину этого тока. Для этого было проведено сравнительное исследование УФ отклика структуры с массивом наностержней и поликристаллической пленки, полученной после механического удаления наностержней.

В результате экспериментального исследования, 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 массива наностержней ZnO присутствует 2 процесса: быстрый рост в течение нескольких секунд и более медленный процесс релаксации (рисунок 12, кривая 1). У плёнок характеристика более пологая, в результате чего рост электропроводности происходит в течение довольно продолжительного времени (рисунок 12, кривая 2).

Установлено, что чувствительность образцов после отжига существенно увеличивается. Рассмотрены основные механизмы возникновения фотопроводимости наностержней и плёнок. Показано, что массивы наностержней ZnO обладают существенными преимуществами (большая чувствительность, малое

время отклика и восстановления) по сравнению с пленками при использовании в качестве УФ сенсоров.

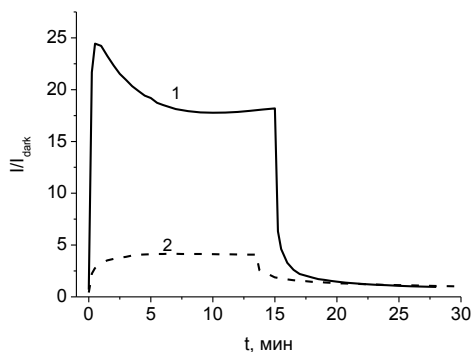


Рис. 12. Изменение относительной электропроводности наностержней ($U=30\text{В}$, $E_e=4\cdot 10^3\text{мВт/м}^2$).

Установлено, что при облучении видимым светом вклад в фотопроводимость вносит лишь излучение синего диапазона. Таким образом, большая часть видимого диапазона спектра не оказывает значительного влияния на изменение электропроводности исследуемых образцов.

В настоящей работе было проведено исследование влияния отжига на сенсорные характеристики массивов наностержней ZnO. Образцы исследовались до и после отжига на воздухе в течение 1-3 часов при температуре 550°C . Изменение фототока образцов при включении и выключении УФ приведено на рисунке 13.

Установлено, что отжиг массивов наностержней ZnO на воздухе приводит к уменьшению как темнового тока, так и тока при облучении. Однако темновой ток уменьшается в большей степени. За счет этого чувствительность к УФ свету после отжига существенно возрастает (рис. 13 б). Таким образом, управляя величинами темнового тока и фототока путём отжига, можно добиться значительного увеличения чувствительности УФ сенсора на основе наностержней ZnO.

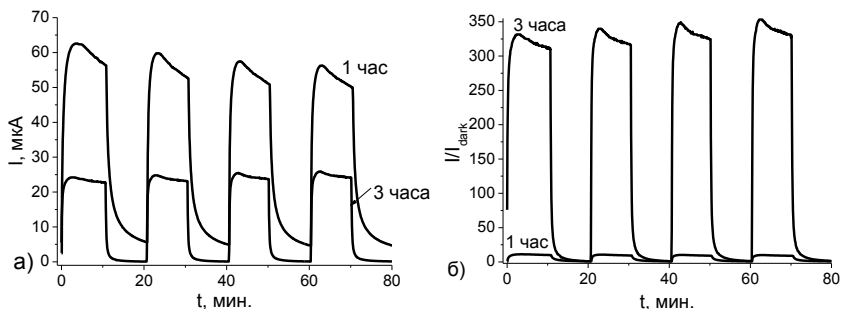


Рис. 13. Временные зависимости отклика и восстановления массива наностержней оксида цинка при различном времени отжига на воздухе при 550°C а) изменение электропроводности при включении и выключении УФ излучения; б) изменение относительной электропроводности наностержней при включении и выключении УФ излучения.

Изучено влияние воздействия влажной атмосферы на стабильность УФ сенсорных характеристик образцов во времени. Рассмотрено влияние поверхностных эффектов на сенсорные характеристики при облучении УФ.

В результате работы было установлено, 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.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

- 1) Рыжова М.В., Редькин А.Н., Маковой З.И., Якимов Е.Е. Влияние условий синтеза на форму наностержней оксида цинка // Перспективные материалы. – 2011. – Вып. 11. – С.321-325.
- 2) 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.
- 3) Ryzhova M.V., Redkin A.N., Yakimov E.E. One-step vapor deposition of ZnO nanowires/MgO film composite structures // Mater. Lett. – 2014. – V. 136. – P. 318-321.
- 4) А. Н. Редькин, М. В. Рыжова, Е. Е. Якимов, Д. В. Рошупкин Исследование пленок оксида цинка, полученных в результате латерального роста упорядоченных массивов наностержней // Неорган. Материалы. – 2015. – Т. 51. – Вып. 12. – С. 1293-1298.
- 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. – Вып. 12. – С.729-732.
- 6) Редькин А.Н., Рыжова М.В., Якимов Е.Е., Маковой 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 $Zn_xMg_{1-x}O$ 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 характеристика 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 заравнивания 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. Маковой, 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 нанoeлектроники 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.