

ПОДРЕЗОВА ЛЕСЯ ВЛАДИМИРОВНА

**Получение и исследование наноструктурированных слоёв на основе
оксидных полупроводников**

6D074000 – Наноматериалы и нанотехнологии
(нанозлектроника и микроэлектроника)

Диссертация на соискание учёной степени
доктора философии (PhD)

Научный руководитель
доктор физико–математических наук
Х.А. Абдуллин

Научный консультант:
доктор философии, профессор
Политехнический университет
Турина, Италия, Дж. Чичеро

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1 ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ	9
1.1 Гидротермальный синтез наноструктур.....	11
1.2 Химическое паровое осаждение ZnO и ZnS.....	18
1.3 Золь-гель метод для получения ZnO.....	21
1.4 Методы получения оксида меди.....	23
1.5 Применение оксида и структур на его основе.....	26
1.6 Постановка задачи.....	29
2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	30
2.1 Синтез оксида цинка	30
2.1.1 Золь-гель метод для получения тонких плёнок ZnO.....	30
2.1.2 Гидротермальный метод синтеза наностержней оксида цинка.....	31
2.1.3 Газотранспортный синтез нанокристаллического оксида цинка.....	34
2.2 Гидротермальный метод синтеза сульфида цинка.....	36
2.3 Газотранспортный синтез сульфида цинка.....	37
2.4 Синтез кристаллитов CdS в водном растворе.....	37
2.5 Композитные материалы на основе наноструктурированного оксида цинка (нанокompозиты ZnO/CuO, ZnO/Ag)	38
2.6 Электрохимическое осаждение Cu ₂ O.....	39
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	40
3.1 Оборудование, используемое для анализа полученных образцов.....	40
3.2 Свойства порошкообразных образцов ZnO, полученных гидротермальным методом.....	41
3.3 Свойства тонких плёнок на основе ZnO, полученных золь-гель методом.....	44
3.4 Исследование свойств массивов наностержней ZnO, синтезированных на подложках гидротермальным методом.....	48
3.5 Изучение свойств наностержней оксида цинка, полученных газофазным методом.....	57
3.6 Влияние углеродного слоя на газотранспортный синтез вертикально упорядоченных наностержней ZnO.....	63
3.7 Газофазный синтез наностержней оксида цинка в инертной атмосфере.....	67
3.8 Исследование свойств сульфида цинка и кадмия.....	75
3.9 Исследование свойств нанокompозитов ZnO/оксид меди и ZnO/Ag.....	85
3.10 Свойства наноструктур Cu ₂ O/ZnO, полученных электроосаждением.....	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	100
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	102
ПРИЛОЖЕНИЕ А – Список опубликованных и сданных в печать	

статей и тезисов докладов.....	112
ПРИЛОЖЕНИЕ В – Список докладов, сделанных на международных конференциях.....	114

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- ZnO – оксид цинка
ZnS – сульфид цинка
CdS – сульфид кадмия
CuO – оксид меди (II)
Cu₂O – оксид меди (I)
Si – кремний
ITO – оксид индия-олова (Indium tin oxide)
FTO – оксид олова, легированный фтором (Fluorine-doped tin oxide)
A^{II}B^{VI} – полупроводниковые соединения 2 и 6 групп
PEI – полиэтиленимин
CIGS – кадмий-индий-галлий-селен
DSSC – солнечные батареи на красителях (dye sensitised solar cells)
CVD – метод химического парового осаждения (chemical vapor deposition)
ГТС – гидротермальный синтез
ECD – электроосаждение (electrodeposition)
ВАХ – вольт-амперная характеристика
FESEM – сканирующая электронная микроскопия (Field emission scanning electron microscopes)
AFM – атомно-силовая микроскопия (atomic force microscope).
XRD – дифракция рентгеновских лучей
UV – ультрафиолетовый диапазон
PL – фотолюминесценция (ФЛ)
эВ – электронвольт
NRs – наностержни (nanorods)
NWs – нанопровода (nanowires)
SERS – эффект поверхностно-усиленного рамановского рассеяния (surface-enhanced Raman scattering)
нм – нанометр
мкм – микрометр
СЭ – солнечный элемент
DEZn – диэтилцинк
MOCVD – метод химического осаждения паров металл-органического соединения

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Проблемы разработки низкочастотных технологий синтеза многофункциональных материалов привлекают значительное внимание исследователей. Широкие возможности управления структурой и свойствами материалов открываются при синтезе наноструктурированных материалов благодаря как размерным эффектам, так и большому вкладу поверхности в свойства материала. Такие материалы группы $A^{II}B^{VI}$, как оксид и сульфид цинка, сульфид кадмия, имеют высокий потенциал применения в электронных, оптических, магнитных и термоэлектрических приборах для солнечной и водородной энергетики, топливных элементов, аккумуляторов и др.

В частности, оксид цинка – это уникальный функциональный полупроводниковый материал с широкой запрещённой зоной (3.37 эВ), большой энергией связи экситона (60 мэВ), обладающий эффективной ультрафиолетовой люминесценцией. С учётом перспективности применения наноразмерных структур оксида цинка представляет значительный интерес разработка методов их контролируемого синтеза для создания структур с заданными свойствами.

Сульфид цинка вызывает повышенный интерес, поскольку он является широкозонным (3.6 эВ) полупроводником, и является перспективным материалом в создании различных электронных устройств, например, в качестве буферных слоёв солнечных элементов CIGS (кадмий-индий-галлий-селен). ZnS используется в гетероструктурах типа ZnO/ZnS для уменьшения ширины запрещённой зоны и увеличения оптической абсорбции. Для получения ZnS в настоящее время интенсивно развивается гидротермальный метод синтеза. Однако конечный результат гидротермального метода синтеза очень сильно зависит от большинства деталей технологического процесса, поэтому для его применения и получения воспроизводимых результатов необходим тщательный выбор вида и количественного содержания прекурсоров и отработка технологических режимов.

В последнее время весьма перспективно применение композитов «наностержни ZnO/наночастицы CuO» для фотокаталитического получения водорода из водных растворов под действием солнечного освещения. Эти композиты обладают значительно более высокой фотокаталитической активностью по сравнению с ZnO. Активность композитов может быть использована для создания различного типа химических и газовых сенсоров. В композитных материалах из CuO/ZnO наностержней эффективно уменьшается работа выхода электронов, и ток эмиссии возрастает почти в 3 раза, что делает такие материалы перспективными для полевых эмиттеров. Большой интерес привлекают структуры ядро-оболочка на основе ZnO/CuO для оптоэлектронных применений и создания гибких и недорогих солнечных элементов, для солнечных элементов на квантовых точках.

Широко исследуются в последнее время наноструктуры на основе ZnO/Ag, которые можно получать достаточно простыми гидротермальными методами и

электроосаждением, а также методом электронно-лучевого напыления. Структуры ZnO/Ag обладают повышенной способностью фотокаталитической деградации многих органических соединений, что высоко востребовано в области экологии и охраны окружающей среды, для обеззараживания вредных отходов. Композиты ZnO/Ag проявляют высокую антибактериальную активность и фотоэлектрическую чувствительность.

В связи с широкими возможностями практического использования оксидных полупроводников и композитных материалов на их основе разработка методов их получения и исследование свойств полученных образцов являются актуальными.

Объект исследования

Объектами исследований являются наноструктурированные слои полупроводников ZnO, ZnS, CdS, Cu₂O, синтезированные в ходе выполнения работы, нанокомпозиты ZnO-оксид меди, ZnO-Ag, созданные на их основе приборные структуры, просветляющие покрытия.

Предмет исследования

Предметом исследования является разработка методов получения тонких плёнок и наноструктурированных слоёв полупроводников ZnO, ZnS, CdS, Cu₂O, композитов на их основе, и изучение структурных, оптических, электрических свойств полученных материалов для применения в электронике.

Цель диссертационного исследования

Цель настоящей работы – разработать методы синтеза наноструктурированных слоёв оксидных полупроводников и нанокомпозитов на их основе, позволяющие получать материалы с заданными морфологией, электрическими и оптическими свойствами. Провести сравнение между различными техниками роста, подобрать оптимальные режимы для каждой из них. Исследовать свойства полученных материалов широким набором экспериментальных методов и провести анализ свойств в зависимости от технологических условий роста.

Задачи исследования

1. Разработать методы получения тонких плёнок и наноструктурированных слоёв оксида цинка и родственных полупроводников из растворов, определить оптимальные режимы синтеза материалов с необходимыми свойствами (морфология, оптические и электрические характеристики).

2. Развить методы создания каталитических и затравочных слоёв, разработать газофазный метод синтеза наноструктурированного оксида цинка, определить оптимальные параметры процесса газофазного осаждения.

3. Синтезировать наноструктурированные материалы в виде массивов наностержней оксида цинка различными методами (гидротермальный и газофазный метод), на различных подложках, исследовать свойства полученных образцов в зависимости от метода и условий синтеза.

4. Разработать методы синтеза слоёв и плёнок ZnS, CdS и CuO, исследовать процессы синтеза и свойства полученных образцов в сравнении с синтезом оксида цинка, синтезировать композитные структуры на массивах

наностержней ZnO методом электрохимического осаждения и исследовать свойства полученных композитов.

5. Синтезировать композитные материалы, состоящие из наночастиц (металлы или оксиды) на массивах наностержней ZnO, исследовать морфологию и свойства полученных композитов.

Методологической базой исследования являются методы получения наноструктурированных материалов, такие как гидротермальный синтез, метод химического газофазного осаждения, золь-гель метод, электрохимическое осаждение, вакуумное термическое напыление и др.

Научная новизна

Научная новизна данного исследования заключается в определении технологических условий роста для направленного синтеза микро- и нанокристаллических полупроводниковых материалов.

Научно-практическая значимость исследования

Полученные полупроводниковые материалы являются весьма важными материалами в приборостроении (люминофоры, детекторы, светодиоды, нелинейные элементы и пр.), могут быть применены для создания гибких и недорогих солнечных элементов, лазерных диодов. Однородные массивы наностержней оксида цинка и композиты на их основе перспективны для использования в тех приборах, для которых важна высокая удельная поверхность, в производстве газовых сенсоров, оптоэлектронных, пьезоэлектрических наноустройств, полевых эмиттеров, а также при создании солнечных элементов на красителях и квантовых точках.

Личный вклад автора

Представленные в диссертации результаты проводимых исследований получены автором лично. Измерение оптических, рентгеноструктурных и электрических характеристик проводилось автором лично. Исследование морфологии поверхности полученных образцов проводилось при содействии сотрудников национальной нанолаборатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби и итальянского института технологий. Полученные результаты обсуждались и анализировались совместно с научными консультантами д.ф.-м.н. Абдуллиным Х.А. и доктором философии, проф. Дж. Чичеро.

Апробация проведённых исследований

Основные итоги диссертационного исследования были опубликованы в 18 статьях, из них 3 – в международных научных журналах базы SCOPUS (impact factor: 0; 0.600) и Thomson Reuters (impact factor: 1.545), 5 статей вышли в изданиях, рекомендованных ККСОН (2 статьи в Вестнике КазНУ и 3 в Вестнике КазНТУ), 10 статей в сборниках международных научно-практических конференций. Представлены доклады на 17 международных конференциях, 8 из которых зарубежные.

Имеется инновационный патент на изобретение РК 26062 от 04.11 2011, Гос. № 2011/1145.1 «Способ получения массивов наностержней оксида цинка», авторское свидетельство №74881. Соисполнитель по гранту № 2675/ГФЗ «Разработка методов получения тонких плёнок оксида цинка для солнечной

энергетики».

Объём и структура диссертации. Работа состоит из введения, трёх разделов, заключения и списка использованных источников. В работе содержится 70 рисунков и 5 таблиц. Список использованных источников включает 132 библиографические ссылки. Общий объём диссертации 115 страниц.

1 ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Оксид цинка весьма интенсивно исследуется для получения на его основе наноструктурированных материалов - нитей, лент, упорядоченных массивов стержней и др. [1-4]. Оксид цинка является уникальным функциональным полупроводниковым материалом с широкой запрещённой зоной (3.37 эВ), большой энергией связи экситона (60 мэВ) при комнатной температуре, обладающий эффективной ультрафиолетовой люминесценцией [5-7]. Сравнительно низкая цена, малое время люминесценции, короткая длина волны излучения (380 нм) способствуют эффективному использованию ZnO в порошковых лазерах, в некоторых устройствах для микроэлектроники, таких как светодиоды и униполярные транзисторы [8]. Также активно исследуются пьезоэлектрические [9, 10] и фотокаталитические [11] свойства оксида цинка. Наноструктуры оксида цинка в виде нанопроводов и наностержней могут найти применение в различных электронных устройствах, таких как солнечные батареи [12, 13], фотоэлектрические преобразователи [14], дисплеях. Сочетание прозрачности и высокой электропроводности расширяет сферу его применения. Чувствительность электрических свойств к состоянию поверхности, то есть к газовому составу атмосферы, делает ZnO перспективным для создания газовых датчиков [15-17]. Являясь пьезоэлектриком, оксид цинка может быть использован в различных пьезоэлектрических устройствах [18]. Также он проявляет значительную фотокаталитическую активность. Биологическая инертность ZnO позволяет использовать его как компонент лекарственных препаратов и в медицине [19].

С учётом перспективности применения наноразмерных структур оксида цинка [18] представляет значительный интерес разработка методов их контролируемого синтеза для создания структур с заданными свойствами.

Оксид цинка различной морфологии получают разными способами. Высокосовершенные кристаллические плёнки ZnO можно синтезировать методами молекулярно-лучевой эпитаксии [20], молекулярно-лучевой эпитаксии с применением плазмы [21], осаждением из газовой фазы при термическом [22], лазерном [23] или магнетронном [24] распылении, в результате распыления материала электродов при электрических разрядах в жидкости [25]. Часто массивы наностержней ZnO, предназначенные для практических применений, выращивают на монокристаллических подложках, таких как искусственный сапфир [26, 27] либо кремний, однако такие подложки имеют высокую стоимость. Значительно более высокий коммерческий потенциал имеют аморфные подложки типа кварца, стекла и др. При синтезе упорядоченного массива наностержней ZnO на поверхности подложки предварительно создают каталитический слой, для него используют нанесение золота [28, 29], серебра и палладия [30], а также железа [31] и меди [32]. Однако широкое использование данного класса материалов требует разработки простых, эффективных и дешёвых методов синтеза.

Тонкие плёнки на основе оксида цинка, обладающие высоким

коэффициентом оптического пропускания в видимой области спектра и электропроводностью, находят широкое применение в качестве прозрачных и проводящих слоёв, а также просветляющих покрытий и планарных лицевых и тыльных контактов для солнечных элементов (СЭ) как на основе кремния, так и других полупроводников [33, 34]. В настоящее время интенсивно исследуются приборные структуры на основе оксидных полупроводников ZnO и CuO [35], поскольку они перспективны для применения в оптоэлектронике, сенсорике и создания СЭ. Гетероструктуры ZnO-CuO при низкой стоимости обладают достаточно высокой теоретической эффективностью фотопреобразования. Поэтому развитие методов контролируемого формирования прозрачных плёнок ZnO и структур ZnO-CuO актуально.

ZnS с добавлением небольших количеств легирующих ионов (Cu^{2+} , Ag^+ , Mn^{2+}) применяется в составе люминофоров (ZnS/Ag – для цветных кинескопов; (Zn, Cd)S/Ag – для рентгеновских трубок, ZnS/Cu – для светящихся табло и панелей).

Наночастицы ядро/оболочка состава CdSe/ZnS весьма перспективны для различных областей техники из-за их уникальных свойств, обусловленных эффектом размерного квантования и его влияния на оптические свойства.

В последнее время большое внимание уделяется проблеме повышения эффективности преобразования солнечной энергии фотоэлементами (на основе кремния либо $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$) за счёт создания на их поверхности люминесцирующих слоёв. Весьма перспективными являются люминесцирующие слои на базе квантовых точек, внедрённых в полимерную матрицу. Такие слои могут преобразовывать УФ-излучение в более длинноволновую область, оптимальную для широко применяемых солнечных фотоэлементов. При этом слои на основе квантовых точек могут в принципе разделять солнечный спектр на несколько спектральных полос, оптимизированных на различные виды фотоэлементов.

Для практических применений важна разработка методов синтеза, позволяющих получать материалы с заданными свойствами с высокой экономической эффективностью. Методы осаждения прекурсоров в водной фазе, механохимические методы являются низкочастотными и поэтому, потенциально высокоэффективными. Для получения ZnS в настоящее время интенсивно развивается гидротермальный метод синтеза [36, 37]. Например, в [38] этим легкодоступным и низкотемпературным методом синтезированы разнообразные структуры из ZnS с решёткой вюрцита, включающие как заполненные, так и полые сферы. Выбором параметров гидротермального метода синтеза возможно направленное изменение свойств и морфологии получаемого материала. Однако конечный результат гидротермального метода синтеза очень сильно зависит от большинства деталей технологического процесса, поэтому для его применения и получения воспроизводимых результатов необходим тщательный выбор вида и количественного содержания прекурсоров и отработка технологических режимов.

Поверхностные люминесцирующие слои для солнечных элементов

должны иметь прозрачную матрицу, оптимальную для внедрения в неё квантовых точек, которые, в свою очередь, должны иметь полосы поглощения в УФ области, необходимый красный сдвиг люминесценции, высокий квантовый выход, иметь устойчивые характеристики. Квантовые точки на основе кристаллических полупроводников CdSe и CdS, имеющих слабую деградацию и возможность подбора характеристик поглощения и люминесценции путём варьирования размеров, являются весьма перспективными. Хорошим защитным материалом для пассивации поверхности квантовых точек, предотвращения окисления ядра и агломерации частиц является ZnS.

Большое количество исследований посвящено синтезу и свойствам квантовых точек CdSe/ZnS – ядро/оболочка, имеющих узкий пик люминесценции в широком диапазоне длин волн, и CdSe/Cds/ZnS – ядро/двойная оболочка, имеющих большой квантовый выход люминесценции [39].

Меняя размер частиц и применяя легирование различными примесями, можно управлять положением полосы люминесценции в широких пределах, например, для частиц ZnS можно сдвигать максимум люминесценции от 300 до 500 нм [40]. Например, в [41] с помощью кофокальной флуоресцентной корреляционной спектроскопии Проведено изучение коллоидальной стабильности и эмиссионных свойств квантовых точек CdSe/ZnS в зависимости от природы тонкослойных гидрофильных поверхностных покрытий на основе ряда веществ (меркаптоэтанола, меркаптопропионовой кислоты, липополимеров, цистеина, различных дипептидов). Показано, что можно подобрать гидрофильные покрытия, обеспечивающие превосходную стабильность и высокую яркость люминесценции, обнаружена хорошая корреляция этих свойств. Приведены результаты экспериментов с различными типами покрытий квантовых точек, которые обеспечивают необходимые характеристики квантовых точек при практических применениях.

В работе [42] показано, что композиты на основе ZnS и углерода являются перспективными анодными материалами для литий-ионных аккумуляторов. За исключением падения ёмкости после первого цикла, электрод ZnS/C электрод продемонстрировал хорошую стабильность ёмкости: после 100 циклов ёмкость составила 525 мА·час/грамм, то есть более 80 % от начального значения.

1.1 Гидротермальный синтез наноструктур

Наноструктурированные полупроводники $A^{II}B^{IV}$ могут синтезироваться различными методами, простейшим из которых является синтез из растворов. Принцип выращивания из растворов достаточно прост: если целевой материал, который надо получить, нерастворим или имеет низкую растворимость в воде либо другом растворителе, то его можно синтезировать из растворимых прекурсоров (исходных веществ). Например, для синтеза ZnO в водном растворе можно взять соль цинка (нитрат, хлорид, ацетат, тд.). При растворении образуются ионы цинка, их взаимодействие с гидроксид-ионами приведёт к образованию неустойчивого $Zn(OH)_2$, переходящего по реакции

$\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO}(\text{solid}) + \text{H}_2\text{O}$ в оксид цинка. Образование кристаллов в растворе можно разделить на два этапа: образование зародышей (нуклеация) кристаллов и последующий рост кристалла из зародыша. Поэтому нуклеация кристаллитов и темп роста кристаллов ответственны за формирование частиц ZnO с различной морфологией. Детали реакции сильно зависят от применяемых прекурсоров, концентрации, pH и температуры. Очевидно, что такой метод синтеза имеет высокую экономическую эффективность. Поэтому большое количество исследований посвящено разработке методов контролируемого получения материалов с необходимыми свойствами и структурой.

Технологически важной задачей является получение монодисперсных наночастиц с одинаковой морфологией. В [43] монодисперсные или, по крайней мере, с небольшим разбросом по размерам наночастицы оксида цинка с различной морфологией были получены с помощью простого низкотемпературного метода. Использован раствор с молярным отношением $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^- = 1:6$, для чего 30 мл NaOH (4 моль/л), а затем 5 мл додецилсульфата натрия ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$, 0.2 моль/л) добавляют по каплям в раствор 20 мл ZnCl_2 (1 моль/л), разбавленный 45 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании при 3°C , и получают 100 мл прозрачного раствора. Раствор выдерживали при комнатной температуре при лёгком непрерывном перемешивании в течение 1.5 ч, а затем раствор помещают в коническую колбу 250 мл из матового стекла, где выдерживают при 85°C в течение 5 час. Белые продукты, осаждённые на дно колбы, собирают, промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе при комнатной температуре. В результате синтеза получены стержни ZnO длиной ~ 6 мкм и диаметром ~ 0.6 мкм.

Ионное ПАВ имеет определяющее влияние на морфологию и размер полученных наностержней ZnO , а анионное ПАВ способно замедлять зарождение и рост кристаллитов оксида цинка, что является благоприятным для роста игольчатых кристаллов. С другой стороны, основность раствора определяет состав прекурсора, что оказывает определяющее влияние на морфологию полученных частиц ZnO . Результаты эксперимента доказывают, что прекурсорами после этапа предварительного перемешивания являются упорядоченные смеси $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{-Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ и аморфные смеси $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{-Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ для $\text{Zn}^{2+}:\text{OH}^- = 1:6$ и $\text{Zn}^{2+}:\text{OH}^- = 1:3$, соответственно. Аморфный $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не может установить равновесие между растворением $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и осаждением ZnO , потому что он растворяется легче, чем регулярный $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Большое количество зародышей ZnO формируется на ранней стадии выдержки раствора, и они агрегируют благодаря высокой поверхностной энергии, электростатическим силам и так далее. Тогда каждое ядро растёт анизотропно вдоль его оси с. Фотокатализ полученных порошков ZnO оценивали по деградации метилового оранжевого в водном растворе под воздействием ультрафиолетового света. Результаты показывают тесную связь между фотокаталитической активностью и морфологией-размерами частиц.

Внутренняя структура имеет большое влияние на свойства наноматериалов, поэтому разработка методов получения наноматериалов с

контролируемой морфологией, структурой и составом весьма актуальна. В частности, синтез полых микро-и наносфер представляет значительный интерес благодаря их уникальным свойствам (низкая плотность, большая площадь поверхности, хорошая проницаемость поверхности) и потенциалом применения в катализаторах, для био-визуализации, материалах с высоким СВЧ поглощением, аккумуляторах и пр. В [44] полые микросферы ZnO были подготовлены методом *in-situ* роста гидротермальным методом. Нитрат цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.36 г) и мочевины (0.24 г) растворялись в 40 мл H_2O_2 (30 мас.%) для получения раствора, содержащего 0.03М Zn^{2+} и 0.1М мочевины, перемешивались до полного растворения. Раствор нагревали при 150°C в течение 12 часов в герметичном тефлоновом сосуде. Полученный материал после фильтрации и промывки деионизированной водой был высушен при 60°C в течение 6 часов на воздухе. Полые сферы ZnO были получены отжигом при 500°C в течение 4 часов на воздухе. Показано, что температуры проведения синтеза и отжига, а также концентрации H_2O_2 и мочевины оказывают существенное влияние на состав и морфологию продуктов. Ключевым фактором для успешного синтеза полых структур является использование высокой концентрации H_2O_2 . Без добавления H_2O_2 в реакционную систему полые микросферы не получались. Пузыри кислорода при разложении H_2O_2 играют роль «мягкого» шаблона. Предложенный метод простой, эффективный и экологически чистый.

Для получения наночастиц ZnO различной контролируемой морфологии в [45] применён метод гидротермального синтеза в ультразвуке, при этом специальный нагрев не применялся. Ацетат цинка дигидрат (11 г) растворялся в 100 мл 25% раствора $NH_3 \cdot H_2O$, и добавлялся NaOH (4 г). Затем добавлялась вода до получения раствора с концентрацией по цинку 1М. Ультразвуковая обработка проводилась в сосудах по 30 мл в течение времени 5, 15, 30 и 60 минут. Температура раствора, измеренная во время обработки, составляла соответственно 31, 40, 57 и 70°C. Полученный порошок промывался и сушился при 60°C 24 часа. Измеренная масса полученного порошка сравнивалась с теоретической при выходе 100%, получен выход ~77, 80, 90 и 93% соответственно.

Контрольные измерения, проведённые с тем же раствором, выдержанном при перемешивании при 70°C, не выявили появления осадка, а измерения оптического поглощения обнаружили только присутствие ионов Zn^{2+} в растворе (поглощение при 325 нм). Линий от ZnO при 370 нм и $Zn(OH)_2$ при 406 и 690 нм не было обнаружено.

Измерения рентгеновской дифракции (X-ray diffraction – XRD) выявили, наряду с фазой ZnO, значительный вклад фазы $Zn(OH)_2$ в образце, обработанном в ультразвуке 5 минут. Образцы после обработки 15, 30 и 60 мин были однофазные ZnO нанокристаллиты с размерами по Шереру 30, 38 и 36 ± 2 нм соответственно. Морфология, исследованная SEM, демонстрирует наличие пластин $Zn(OH)_2$ после 5 мин обработки, наностержней ZnO после 15 мин, звёзд после 30 и 60 мин. Выдвигается достаточно спорная идея, что звёзды

после 30 мин обработки получают путём соединения стержней.

Как известно, благодаря размерным эффектам свойства наночастиц отличаются от свойств объёмного материала. Однако размерные эффекты не так просто зарегистрировать, поскольку они наблюдаются только на частицах самых малых размеров, и частицы должны быть монодисперсные. В [46] приводятся результаты по наблюдению размерного эффекта в ФЛ ZnO. Коллоидные нанокристаллы ZnO были получены гидротермальным методом. При растворении 5 ммоль ацетата цинка в 50 мл кипящего этанола после быстрого охлаждения раствора до 0°C в него по каплям добавляли 50 мл спиртового раствора, содержащего 7 ммоль LiOH·H₂O. Для стабилизации золя ZnO был использован полиэтиленимин, который добавляли в начале синтеза в спиртовый раствор ацетата Zn для получения концентрации полимера 4 г/л. Измерения размера частиц ZnO методом XRD показало, что в свежем золе размер наночастиц около 3.7 нм и постепенно растёт при старении в течение 10 дней при комнатной температуре, достигая величины 7.2 нм. Агломерация существенно замедляется при использовании полиэтиленимина либо хранении при 5°C. Спектры оптического поглощения показывают уменьшение ширины запрещённой зоны с ~3.6 эВ до значения в объёмном ZnO ~3.37 эВ в процессе старения. Вычисленный из этих данных размер наночастиц находится в хорошем согласии с данными XRD. Измерения ФЛ показали, что интенсивность полосы ФЛ в собственной области растёт с увеличением размера частиц, а в примесной области – падает. Положение пиков также зависит от размеров частиц.

Для создания различных приборных устройств важно обеспечить контролируемое создание подходящей морфологии материалов. Например, для фотоэлектрохимических солнечных батарей важен эффективный транспорт свободных носителей заряда через приборную структуру для минимизации потерь. В [47] синтезированы высоко ориентированные в нано и микро-масштабе структуры ZnO на стекле и FTO подложках. Затравочный слой получался погружением подложек в раствор 0.05М ацетата цинка и 0.05 М диэтаноламина ((HN(CH₂CH₂OH)₂), с последующей сушкой 12 часов и отжигом 400°C/5 мин. Синтез слоёв осуществлялся в вертикальном положении подложек в растворе 0.05М ацетата цинка и 0.05М гексаметилентетрамина (НМТА) (другое название уротропин (CH₂)₆N₄) при 95°C 5 часов. НМТА является водорастворимым, неионным циклическим третичным амином и выделяет OH⁻ ионы при повышенной температуре, что вызывает рост наностержней ZnO. Он также действует как неполярный хелатообразующий агент (комплексообразователь) и присоединяется преимущественно к неполярной поверхности кристалла цинкита, что способствует росту ZnO по (0002) направлению.

Величина pH регулировалась в пределах 5-10 добавлением HCl или аммиака. Измерения XRD показывают высокое кристаллическое качество ZnO с гексагональной структурой вюрцита. SEM обнаруживает формирование морфологии различных типов (диск, стержень, цветы) при изменении значения

pH от 5 до 10. Наностержни с поперечными размерами около 130 нм формировались в нейтральном эквимольном растворе pH=7, при добавлении HCl и падении pH до 5 наблюдалось формирование дисков со средними размерами 5 мкм, случайно расположенными на подложке. Это может быть следствием адсорбции ионов Cl⁻ на положительно заряженной плоскости (0001)-Zn, что инициирует рост в поперечных направлениях. Увеличение pH в щелочную область приводит к связыванию ионов цинка в растворе и одновременно к поставке ионов OH⁻ для формирования ZnO, в результате первичные нанокристаллы ZnO формируются в растворе, а не на затравочном слое, что приводит к формированию «звёзд» и «цветов».

Фотоэлектрохимический солнечный элемент конфигурации ZnO/0.5M Na₂SO₄/графит был использован для измерения (I-V) и (C-V) характеристик плёнок и оценки световых параметров. Было достигнуто напряжение холостого хода до 0.376 В и ток короткого замыкания до 0.199 мА/см². Однако эффективность преобразования осталась ниже 1%.

Влияние наночастиц золота на рост ZnO исследовано в [48]. Плёнки с наночастицами золота, с различной толщиной и контролируемым размером частиц, были нанесены на Si подложки методом магнетронного распыления при комнатной температуре из Au (чистоты 99.99%) в атмосфере Ar (99.999% чистоты) при давлении 0.8 Па и мощности 32 Вт. Толщины плёнок золота контролировалась изменением времени напыления от 5 до 20 мин. При этом размеры частиц золота, определённые атомно-силовой микроскопией, изменялись от ~30 нм до ~70 нм. Затем подложки помещались на поверхность водного раствора нитрата цинка и гексаметилентетрамина на 15 мин при 75°C, промывались водой и высушивались. Обнаружено, что плотность нанопроводов ZnO уменьшается, а диаметр и длина нанопроводов ZnO увеличиваются, когда размеры частиц золота увеличиваются. Размер нанопроводов сильно зависит от плотности наночастиц золота на подложке. Чем выше плотность центров кристаллизации на подложке, тем меньше цинка в водном растворе для одного центра. Высокая плотность нуклеации приводит к малым сечениям нанопроводов ZnO. Таким образом, показана связь между размерами частиц золота и стержней ZnO и возможность технологического контроля над массивом наностержней. Размер зёрен золота можно легко регулировать, изменяя время осаждения золота. На полученных образцах ZnO наблюдалась необычная фотолюминесценция, которая объяснена на основе рассмотрения расщепления валентной зоны ZnO и связью LO-фонона с экситоном в зоне проводимости.

В работе [49] самоорганизующиеся квази-микросферы ZnO выращены простым гидротермальным методом с использованием ZnSO₄, NaOH и триэтанолamina. Использование обычных органических молекул как "модификаторов роста" для получения различных 3-D самоорганизующихся структур ZnO имеет большие перспективы.

Высоко упорядоченные массивы вертикальных стержней ZnO были гидротермально выращены с помощью шаблона, сформированного

фотолитографией из полистирольных наносфер диаметром от 180 до 700 нм [50].

Большой интерес вызывает создание и исследование функциональных материалов на основе оксида цинка с заданными физико-химическими свойствами. Оксид цинка нашёл применение в устройствах на поверхностно-акустических волнах [51], в солнечных батареях [52], газочувствительных датчиках [53], в фотоэлектрических преобразователях [54], в устройствах отображения информации, а также в пьезоэлектрических преобразователях и варисторах [55].

Среди методов получения плёнок сульфидов распространение получили молекулярная эпитаксия [56], термовакуумное испарение [57, 58], метод химического осаждения из раствора [59, 60], пиролиз аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретой подложке (метод пульверизации аэрозоля) [61, 62] и другие. Малоизученным методом получения тонких плёнок является золь-гель метод. В этом направлении известны работы по получению наноструктур сульфидов металлов в матрицах неорганических оксидов (SiO_2 , SnO_2) [63]. Особое место занимают методы иммобилизации металлосульфидов в полимерные матрицы [64].

Методом прямого синтеза ZnS и ZnSe из исходных компонентов, взятых в стехиометрическом отношении, в закрытом стальном реакторе при температуре 650°C , получены наночастицы с размерами до 100 нм [65]. Полученный материал обладал яркой фотолюминесценцией,

Наноструктурированные полые микросферы и наночастицы ZnS , легированные никелем, были получены методом пиролиза при распылении аэрозоля на основе водного раствора нитрата цинка, тиомочевины и нитрата никеля [66]. В раствор добавлялась коллоидная SiO_2 в качестве шаблона для формирования сфер. Распыление аэрозоля происходило с помощью ультразвука на нагретую подложку. Синтезированный материал собирался и обрабатывался плавиковой кислотой для удаления частиц оксида кремния. Морфология частиц ZnS легко управлялась варьированием температуры реакции синтеза. Обнаружено, что фотокаталитическая активность полученных наночастиц $\text{ZnS}:\text{Ni}_2^+$ при синтезе водорода в водных растворах K_2SO_3 и Na_2S при освещении видимым светом существенно превосходила активность полученных традиционным способом порошков $\text{ZnS}:\text{Ni}_2^+$ из-за высокой кристалличности и большой площади поверхности. Также обнаружены высокая устойчивость активности синтезированного материала.

В работе [76] выращены наноленты из $\text{ZnS}:\text{Mn}$ и треугольные нанопризмы из $\text{ZnS}:\text{Mn}$. Материал получен методом термического распыления порошковых смесей ZnS и хлоридов MnCl_2 и EuCl_3 в горизонтальной печи при 1100°C и давлении 200 торр в потоке аргона. Подложками служили пластины кремния, покрытые каталитическими частицами золота размерами ~ 2 нм. После роста в течение 2 часов на кремниевых подложках методом растровой электронной микроскопии наблюдались ленты из $\text{ZnS}:\text{Mn}$ длиной десятки микрон, шириной 200-800 нм и толщиной 20-50 нм. Нанопризмы $\text{ZnS}:\text{Mn},\text{Eu}$ имели длину 1-2

микрона, ширину 100-200 нм и высоту 40-150 нм. Рентгеноструктурные исследования показали, что как наноленты ZnS:Mn, так и нанопризмы ZnS:Mn, Eu имеют гексагональную структуру вюрцита ZnS, пиков, характерных для других структурных модификаций ZnS, не обнаружено.

Полупроводниковый ZnS известен как хороший электролюминесцентный материал, чья катодолюминесценция значительно увеличивается при легировании рядом примесей. Нанокристаллический ZnS:Mn и его производные рассматриваются как новый перспективный люминесцентный материал из-за его высокой квантовой эффективности при комнатной температуре. В работе [67] три различных вида нанокристаллических материала на основе ZnS (ZnS:Mn, ZnS:CuCl, и ZnS:AgCl) были синтезированы и исследованы для использования в композитных светодиодах. Нанокристаллы на основе ZnS были гибридизованы с органическими компонентами (полиакриловая кислота (PAA) и поли(9-винил-карбазол). Рентгеноструктурный анализ показал, что диаметр полученных наночастиц ZnS находится в диапазоне 11.8-23.4 нм. Во всех гибридизованных с PAA образцах ZnS интенсивность фотолюминесценции была выше по сравнению с ZnS:Mn. Было также замечено, что среди тех образцов (ZnS:Mn, ZnS:CuCl, и ZnS:AgCl) нанокристаллы ZnS:AgCl + PAA имели самую интенсивную фотолюминесценцию, а образцы ZnS:CuCl + PAA – самую слабую. Фотолюминесценция всех образцов поли(9-винил-карбазол) с внедрёнными нанокристаллами ZnS была слабее по сравнению с ZnS:Mn независимо от металлического иона, хотя различия были небольшие.

Требования к технологиям промышленного производства всегда включают получение одинаковых продуктов в больших количествах с наименьшими затратами. В последние годы, в связи с разработкой методов изготовления наноприборов и наноструктур, исследование методов самоорганизации отдельных стандартных строительных наноблоков и синтеза наноструктур с высоким уровнем упорядочения и сложной архитектурой представляет большой интерес для современного материаловедения. С этой точки зрения, методы синтеза в водных растворах представляют большой интерес из-за простоты технической реализации, низких температур, возможности организации массового производства и большой гибкости в выборе, как исходных компонентов, так и способов проведения синтеза. В литературе показано, что методы гидросинтеза в принципе могут использоваться для направленного получения разнообразных наноструктур.

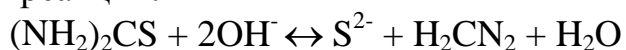
В работе [68] два вида микроструктур ZnO, состоящих из пучков наностержней с различной толщиной, были синтезированы гидротермальным методом и протестированы на чувствительность к газу CO. Водные растворы для синтеза имели состав $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.003 mol), NaOH (0.06 mol). В 15 мл раствора добавлялся 2 мл полиэтиленгликоля (PEG). Затем добавлялись 60 мл этанола (образец F1-1) или 60 мл воды (образец FL-2), после ультразвукового перемешивания 20 мин образцы в тефлоновом автоклаве отжигались при 150°C 20 часов. После центрифугирования и промывки в воде и в абсолютном этаноле

были получены образцы, состоящие из звёздообразных кристаллов. Толщина лучей составляла 400-500 нм (образец F1-1) и 1-1.5 мкм (образец F1-2) при длине лучей в несколько микрон. Полученный порошок ZnO смешивался α -терпинолом (изомер монотерпенового спирта) и наносился на гребёнку из платины на керамической подложке. После сушки при 80°C 5 часов и отжига при 500°C 5 часов был получен датчик, который показал хорошую чувствительность (до 10 ppm при 200°C) к CO, и работал в широком диапазоне температур (150-400°C). При этом образец с более тонкими кристаллами ZnO (образец F1-1) имел большую чувствительность и более интенсивную собственную фотолюминесценцию. Сделан вывод, что более высокое кристаллическое совершенство структуры способствует большей концентрации адсорбированного кислорода, приводящего к высокой газовой чувствительности.

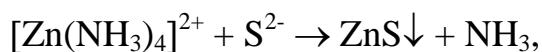
1.2 Химическое паровое осаждение ZnO и ZnS

Газофазный синтез методом CVD требует высокотемпературного оборудования и реактора с контролируемой атмосферой, подачей газов, средств создания вакуума. Однако этот метод также является перспективным в экономическом плане, поскольку имеется возможность организации поточного производства. В ряде недавних работ продолжено развитие этого метода для синтеза наноструктурированного ZnO.

Метод химического осаждения тонких плёнок сульфида цинка основан на реакции комплексообразования в водном растворе, содержащем ион металла, щелочной агент (OH⁻) и халькоген-органический лиганд (тиомочевина). В щелочной среде происходит процесс деструкции тиомочевины по следующему уравнению химической реакции:



Равновесие этой реакции сильно сдвинуто влево, и активное протекание её становится возможным только по мере связывания ионов S²⁻ в труднорастворимый сульфид. Образование сульфида цинка, которое может быть описано реакцией



начинается не сразу после смешения растворов, а лишь постепенно, после некоторого индукционного периода. Теория процессов осаждения плёнок сульфидов тяжёлых металлов тиомочевинной [69], которая была создана в начале 70-х годов 20-ого века, позволяет рассчитать и оценить пересыщение системы по ZnS, используя соотношение $\alpha = \text{ПИ}_{\text{ZnS}} / \text{ПР}_{\text{ZnS}}$, где ПИ_{ZnS} - произведение ионов, а ПР_{ZnS} - произведение растворимости ZnS, константа, равная $1.6 \cdot 10^{-24}$ при 293 К. Сульфид цинка является не единственным твёрдофазным продуктом процесса. Если pH раствора не превышает 10, в осадок выпадает аморфный гидроксид цинка Zn(OH)₂. При более высоких значениях pH гидроксид растворяется за счёт образования цинкатного комплекса типа Zn(OH)²⁻ⁿ.

Для образования плёнок сульфидов металлов требуется достаточно

высокая скорость реакции, обеспечивающая необходимое пересыщение раствора по отношению к плёнке металлосульфида, поскольку образующийся мелкодисперсный осадок менее растворим в воде, чем тот же сульфид, входящий в состав плёнки [70]. Другие процессы, в частности гидролиз тиоамидов, часто не обеспечивают достаточной скорости реакции, вследствие чего и не происходит образование плёнок. В то же время слишком высокая скорость образования металлосульфида может препятствовать образованию тонких плёнок, поскольку в этом случае значительная часть образующегося металлосульфида будет влиять на образование осадка [71].

Определёнными преимуществами обладает метод химического осаждения плёнок сульфидов металлов распылением водных растворов, содержащих соль металла и сульфидирующий агент, на нагретую подложку. Применение этого метода даёт возможность легировать сульфидные плёнки в процессе получения, управлять стехиометрическим составом, расширить область взаимной растворимости сульфидов при осаждении плёнок сложного состава, получать композиции и гетероструктуры и т.д.

Процессы, протекающие на нагретой подложке (в случае пиролиза аэрозоля), формируются уже в исходном растворе. Показано, что осаждение сульфида металла в нейтральных и кислых средах осуществляется через стадию образования тиомочевинных комплексов, при этом основными стадиями являются формирование и деструкция этих координационных соединений.

Синтез тонких поликристаллических плёнок на основе различных металлосульфидов зависит от химических свойств каждого конкретного иона металла и его соли, химической природы серосодержащего соединения, значения pH растворов, структуры подложек и многих других факторов. Ряд условий также влияют на процессы образования дефектов в кристаллических структурах сульфидов металлов и включения в их состав атомов галогенов, кислорода и др. Так, например, в случае синтеза сульфида цинка с использованием ацетата цинка (прекурсор), который способен разлагаться, образуются включения оксида цинка в структуру плёнки.

В [72] развит метод быстрого газофазного синтеза. Оксид цинка, легированный магнием ($Mg_xZn_{1-x}O$, $x=5, 10$ и 20 ат. %), в виде нанонитей был получен в двухэтапном процессе. На первом этапе нанонити ZnO были выращены методом термического испарения порошка Zn в атмосфере кислорода. Процесс проводился в кварцевой трубе с одним открытым концом, труба помещалась в трубчатую печь при температуре $\sim 900^\circ\text{C}$. 2 грамма порошка цинка (99.9%) располагались в кварцевой трубе в алундовом тигле. С запаянного конца трубы подавался аргон ~ 500 см³/мин на этапе нагрева, после достижения необходимой температуры для проведения реакции подавался аргон ~ 1000 см³/мин и кислород 100 см³/мин, реакция начиналась спустя 2-3 минуты и продолжалась 8-10 минут. С открытого конца осуществлялся сбор ZnO, получаемого в виде белой ваты. Размеры наностержней ZnO были 50-100 нм в сечении и длиной до 10 мкм.

Легирование выращенного порошка ZnO магнием осуществлялось в

твёрдой фазе низкотемпературной диффузией. Магний (99.99%) смешивался с ZnO в агатовой ступке 30 мин, затем формировались образцы $10 \times 5 \times 1$ мм³ путём прессовки 1 тонна/дюйм² при комнатной температуре, которые помещались в танталовую фольгу, запаивались в кварцевую трубу, откаченную до 10^{-5} торр и отжигались при $\sim 600^\circ\text{C}$ 12 часов.

Введение водорода осуществлялось при комнатной температуре и давлении 60 атм. Анализ методами SEM, энергодисперсионной рентгеновской и оптической UV-VIS спектроскопией и показывает, что легирование магнием нанонитей вызывает деформацию решётки ZnO без появления второй фазы. Анализ данных XRD подтверждает структуру вюрцита и плавное уплотнение решетки с ростом содержания Mg. Свойства гидрированных нанонитей ZnO и $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ изучены, оценка ёмкости полученных образцов ZnO для хранения водорода была оценена в 0.57 мас. % H_2 при комнатной температуре. При легировании ZnO до 10 ат. % Mg ёмкость по водороду сначала увеличилась до ~ 1 мас. %, при 20 ат. % Mg снизилась до 0.74 мас. %. Механизм хранения водорода в нанонитях ZnO и $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ скорее соответствует физической адсорбции.

В [73] проведён карботермический синтез ZnO. Подложки Si с затравочным слоем ZnO толщиной 200 нм и исходный материал (использовались порошки ZnO (99.99%) и графита (99.9%) с весовым соотношением 1:1) загружались в запаянную с одного конца кварцевую пробирку, которая помещалась в трубчатую печь открытой стороной в сторону потока газа. Печь нагревалась до 950°C со скоростью $20^\circ/\text{мин}$. Давление поддерживалось на уровне 50 Па 30 мин при 950°C в потоке аргона (100 см³/мин) и кислорода (1 см³/мин), затем печь охлаждалась со скоростью $20^\circ/\text{мин}$. В результате подложки покрывались слоем черного материала.

На втором этапе, полученные наностержни ZnO накрывались медной фольгой (99.9%) на расстоянии 3 мм, помещались в печь, которая нагревалась до 800°C и выдерживалась различное время (0-6 часов) в аргоне при условиях, идентичных первому этапу роста. В результате проведения второго этапа получались легированные наностержни с конусовидными вершинами, плотность наностержней снижалась с 6 мкм⁻¹ до 1 мкм⁻¹, стержни с малыми диаметром (100-200 нм) исчезали, форма сечения стержней из гексагональной переходила в круглую. Таким образом, развит достаточно простой способ контроля морфологии наностержней ZnO.

Нелегированные плёнки ZnO были синтезированы [74] на с-плоскости сапфира методом химического осаждения паров металл-органического соединения (MOCVD) диэтилцинка (DEZn). С - плоскость сапфира была выбрана в качестве подложки, так как ZnO и сапфир имеют почти одинаковую гексагональную кристаллическую структуру. Подложка находилась при 500°C . Диэтилцинка (DEZn) вводился в реакционную камеру барботированием потоком 10 см³/мин Ar высокой чистоты (99,999%). Поток O_2 менялся от 200 до 600 см³/мин, время осаждения составляло 1 ч, и толщина плёнок составляла ~ 1 мкм. Каждый образец разрезали на две части. Одна часть образцов

выдерживалась в сухом водороде при давлении 90 МПа при комнатной температуре в течение 40 дней, а другая хранилась в вакуумной камере для сравнения. Обнаружено, что удельное электрическое сопротивление образцов значительно уменьшалось, а холловская подвижность и концентрация носителей увеличивались при выдержке в водороде. В этих образцах также появлялся дополнительный пик XRD, который был отнесён к фазе $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Морфология Н-обработанных образцов была значительно более сглаженной. Сделан вывод, что водород при комнатной температуре в ZnO может вступать в реакцию восстановления цинка с последующим образованием $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

1.3 Золь-гель метод для получения ZnO

Одним из перспективным химических методов является золь-гель метод благодаря прекрасному композиционному контролю и однородности на молекулярном уровне, простоте процесса введения примесей, высокой пористости и малых размеров кристаллитов синтезируемых плёнок различного качества и уровня легирования по сравнению с другими методами. Этот метод выгодно отличается широкими возможностями управления процессом роста, пониженной температурой эпитаксии и упрощенной технологией контролируемого внесения легирующих примесей, что позволит выращивать плёнки ZnO с заданными кристаллографическими, электрофизическими и оптическими свойствами.

Золь-гель метод открывает широкие возможности для получения ряда наногибридных материалов, в которых на стадии формирования геля образуются включения сульфидов металлов. Неорганические и органические матрицы предотвращают образование крупных агломератов в процессе синтеза и дают возможность получить частицы металлосульфидов наноразмерного масштаба. Причём, оболочка сформированного геля, в которой находятся частицы сульфидов, предотвращают преждевременное окисление и агрегацию. Ещё в 1997 году Stanic V. с сотрудниками синтезировал ZnS золь-гель методом [75]. Через водно-бутанольный раствор тетрабутоксид цинка пропускали очищенный сероводород. Образовавшийся гель оставляли созревать и высушивали. Образование сульфида цинка было подтверждено ИК-спектроскопией и результатами рентгеновского анализа. Более устойчивыми матрицами для иммобилизации металлосульфидов являются неорганические матрицы типа оксида кремния, полученного из спиртового раствора тетраэтоксисилана с добавлением соляной кислоты в качестве катализатора его гидролиза.

В процессе приготовления золя оксида кремния добавляют вещества, являющиеся прекурсорами соответствующих сульфидов металлов. Полученные золи служат эффективными материалами для получения тонких однородных плёнок, которые формируются в процессе предварительного нанесения на подложку и отжига при определённых температурах. Так, в работе [76] был получен ZnS в пористой сетке SiO_2 и впервые установлено формирование структуры вюрцита сульфида цинка при обжиге плёнки 900°C.

Одним из перспективных направлений синтеза металлосульфидов является иммобилизация их в матрицы полимеров - стабилизация полимерами. Возможны два варианта связывания металлосульфидов с полимерными матрицами: за счёт функциональных групп или посредством действия межмолекулярных сил. В первом случае необходимо наличие у молекул полимера структурных звеньев, способных химически связывать ион металла с полимером, во втором случае происходит своего рода фиксация металлосульфида за счёт дисперсионного, ориентационного, индукционного и других типов взаимодействия, для этого необходимо наличие хорошо развитой поверхности полимера.

К числу полимерных носителей, которые могут быть использованы для формирования полимер-иммобилизованных матричных систем, относятся гели – пространственные сетки, обладающие прочностью и упругостью, а также способностью сохранять форму. Из природных высокомолекулярных соединений, представляющих собой полимерные гели, относят желатин, агар-агар и пектин. Желатин содержит большое количество активных функциональных групп (карбоксильные, amino-, гидроксо- и др.), которые определяют реакционную способность желатина образовывать комплексы с различными ионами металлов [77]. Так, в работе [78] разработан оригинальный способ иммобилизации сульфидов р- и d-металлов (свинца (II), цинка, меди (II), марганца (II)) в матрицу желатина через стадию фотоактивации галогенсеребряных имплантатов, ионного обмена ионов серебра на ионы соответствующих металлов в растворе и стадии формирования сульфида, действием сульфида натрия на гель.

Наиболее пристальное внимание уделяется иммобилизации в структуру полимера сульфида кадмия [79]. Для получения плёночных композитов чаще всего используют раствор соответствующих прекурсоров с последующим синтезом *in situ*. Методика получения таких композитов сводится к стадии получения зольей, нанесения растворов на подложку и последующей температурной обработке как при золь-гель методе. При криохимической обработке пропитанных солями Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} гелей и последующем сульфидировании сероводородом в газовой фазе в матрице SiO_2 образуются наночастицы сульфидов с размерами от 3-7 до 30-100 нм [80]. Формирование дисперсной фазы CuS в полимерной матрице полиакриловой кислоты-поливинилового спирта протекает через стадии образования серосодержащих комплексов меди, ассоциатов аморфных кластеров и, наконец, кристаллических наночастиц CuS [81]. Специфическая структура межфазового слоя и ограничения, налагаемые диффузией в набухшей полимерной матрице, определяют особенности формирования мелких частиц (~4 нм), характер их распределения в матрице и агрегативную устойчивость.

Нанокристаллы полупроводников на основе халькогенидов металлов, иммобилизованные в полимерные матрицы, проявляют люминесцентные свойства. В первую очередь это относится к нанокристаллам $CdS-Ag$, ZnS и $ZnS-CuS$ [82]. Композиты на основе $ZnS-CuS$, содержащие кристаллы размером

~ 2 нм в полимерной матрице, получали сополимеризацией акрилатов соответствующих металлов со стиролом и последующей обработкой раствора образовавшегося сополимера сероводородом в хлороформе [83]. Такие композиты обладают хорошими фото- и электролюминесцентными свойствами. Как отмечают авторы, из образующегося почти бесцветного органозоля осадок не выпадает даже через год.

Также описаны полимерные плёнки, полученные на основе наноразмерных частиц (10-16 нм) сульфида цинка, $\text{Cu}_2\text{S-CdS-ZnS}$ и различных полимеров [84], CdS и β -циклодекстрина [85]. Внутренний диаметр последнего равен 1.53 нм, что намного меньше размеров наночастиц, тем не менее при этом формируются монодисперсные комплексные структуры с участием β -циклодекстрина. Полагают [85], что они образуются в результате связывания монодисперсных комплексов в агрегаты $\text{CdS-}\beta\text{-циклодекстрин-S}^{2-}$ избыточными сульфидными анионами и ионами кадмия.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что простые в приборном исполнении методы химического синтеза, гидротермального осаждения и золь-гель методы дают возможность синтеза наноструктурированных образцов с заданными свойствами.

Основные полупроводниковые материалы, такие, как кремний, германий, группа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}$, используются в виде объёмных материалов и тонких плёнок. Другая группа полупроводников – соединения $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$, а также оксиды TiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 – использовались ранее в различных приложениях. Однако диапазон практических использований и потенциальных применений этих полупроводников резко расширился, когда их стали синтезировать в форме наноматериалов. В настоящее время эти материалы нашли применение в оптоэлектронике, солнечных элементах, газовых датчиках и различных сенсорах, как прозрачные проводящие покрытия и т.д. Для их широкого практического применения актуальна разработка эффективных методов синтеза. В данном разделе рассматриваются недавние разработки в области синтеза и применения наноструктурированных материалов, главным образом на примере оксида цинка.

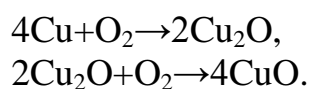
1.4 Методы получения оксида меди

В последнее время актуальной задачей является создание солнечных элементов, как альтернативных источников энергии. Однако, для того, чтобы фотовольтаика могла конкурировать с ископаемыми источниками энергии, цена на вырабатываемую ею электроэнергию должна быть снижена примерно в 5–10 раз. Тонкоплёночная технология имеет большие потенциальные возможности для снижения стоимости солнечных модулей – возобновляемых источников энергии. Плёнки и слои оксида меди (I) Cu_2O и оксида меди (II) CuO обладают высоким потенциалом для использования данных материалов при создании низкочастотных солнечных элементов.

Оксид меди (I) является не стехиометрическим полупроводником p-типа с шириной запрещённой зоны 2эВ. Согласно теоретическим расчётам

эффективность преобразования энергии солнечными элементами на его основе составляет 12%. Получаемые практические значения на данный момент составляют не более 2% [86]. Cu_2O может быть получен различными сравнительно простыми методами: электроосаждение, анодное напыление в вакууме и термическое окисление.

Наиболее распространенным методом получения слоёв оксида меди (I) является окисление высокодисперсной меди при температуре $1100 - 1500^\circ\text{C}$ в течении нескольких минут или нескольких часов в зависимости от требуемой толщины плёнки. Стоит отметить, что при термическом окислении сначала образуется оксид меди (I), при длительном процессе окисления – оксид меди (II). При температурах ниже 1100°C и атмосферном давлении образуются одновременно Cu_2O и CuO [87]. Предполагается [88], что при этом происходят следующие реакции:



Электроосаждение обычно осуществляется путём катодного восстановления оксида меди на металлических подложках или на стеклянных слайдах с проводящим покрытием. Свойства образцов, полученных электроосаждением, во многом повторяют свойства плёнок, выращенных при термическом окислении.

В работе [89] путём электроосаждения были получены солнечные элементы на основе структур $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$. Плёнки оксида цинка n-типа были электроосаждены на стеклянных подложках, покрытых плёнкой оксида индия, легированного оловом, с сопротивлением 10 Ом из водного раствора 0.025 М нитрата цинка при температуре 70°C . Второй электрод состоял из золота. Напряжение было 2.5 В, что обеспечивало рост 2.5 мкм/час. Поликристаллические тонкие плёнки Cu_2O p-типа были получены электроосаждением при температуре 60°C из раствора сульфата меди (4г), молочной кислоты (6г), растворённой в 300мл деионизованной воды, pH 11-12, напряжение поддерживалось 0.7-0.9 В, ток $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$. Рост составлял 30-40 нм/час. Полученные соединения обладали большим потенциалом использования при создании солнечных батарей ввиду большой поверхности соединения, сравнительной простоты и низкокзатратности метода.

Поликристаллические n-ZnO/p- Cu_2O гетероструктуры были изготовлены низкотемпературным электроосаждением слоёв ZnO и Cu_2O в водных растворах [90]. Условие для формирования слоя Cu_2O значительно отразилось на электрической выпрямляющей характеристике и на фотоэлектрических свойствах полученных образцов. Гетеропереход, изготовленный при оптимизированных условиях, показал превосходную электрическую особенность выпрямления и фотоэлектрические свойства с эффективностью 1.28 %. При этом тонкий слой оксида цинка толщиной 400нм был электрохимически осаждён при 60°C на проводящий слой SnO_2 , покрывающий стеклянную подложку, с сопротивлением 10 Ом при пульсации тока в 5с. Плотность тока на катоде составляла $-1.4\text{mA}/\text{cm}^2$ при помощи генератора

НОКУТО ДЕНКО, НВ-105 без мешалки. Водный раствор для получения Cu_2O состоял из 0.2 мол/л сульфата меди 5-ти гидрата и 3 мол/л молочной кислоты. В раствор был добавлен водный раствор КОН 1 мол/л до получения уровня рН = 12.5. Раствор перемешивался на магнитной мешалке. Плотность тока менялась в диапазоне от 0.3 до -4мАсм^{-2} при 313К.

Плётки оксида меди (I) (Cu_2O) были получены на катоде электростатически на подложках оксида индия, допированного оловом в работе [91]. В этой работе было тщательно исследовано с помощью дифракции рентгеновских лучей и сканирующей электронной микроскопии влияние рН фактора при электроосаждении на ориентации зёрен и форму кристаллов. рН менялся от ~ 7.5 до ~ 12 .

Полупроводниковые плётки оксида меди были приготовлены электроосаждением [92] на стеклянных подложках, покрытых проводящим слоем оксида индия-олова. Плёнки оксида меди (Cu_2O) были осаждены гальваностатическим методом в ванне с водным раствором сульфата меди CuSO_4 , молочной кислотой и каустической содой NaOH при температуре 60°C . Толщина плётки составляла приблизительно 4-6 мкм. В этой статье плётки Cu_2O были получены при напряжении 340мВ и плотности тока 245 мА/см^2 для создания дешёвых солнечных батарей. Полученные ячейки показали фотогальванические свойства после термообработки плёнок в течение трёх часов при 130°C .

В работе [93] описаны изготовление и характеристика солнечных элементов, полученных путём электролитического осаждения слоёв ZnO и Cu_2O . Исследованы влияние рН фактора и температуры. Ячейки, со слоем Cu_2O , осаждённым при высоком рН факторе (12) и умеренной температуре (50°C), показали эффективность преобразования энергии 0.41%.

Размер зернистости тонких плёнок оксида меди (I) является основным для улучшения работы солнечных элементов. В [94] нанокристаллические слои Cu_2O электрохимически были осаждены на тонких плёнках TiO_2 . Чистые слои Cu_2O , полученные при температуре ванны $0 - 30^\circ\text{C}$, состояли из зёрен сферической формы с диаметром 40~50 нм. Изучено влияние рН фактора и последующего отжига на полученные образцы.

Оксид меди (Cu_2O) был синтезирован в [95] посредством реакции между оксидом меди (CuO) и медью при низкой температуре 30°C . Данный процесс является экологически чистым, безвредным для окружающей среды и с низким энергопотреблением. Кристаллы Cu_2O с усечённой октаэдрической структуры были выращены при высоком давлении с использованием гидроксида натрия (NaOH) и гидроксида калия (KOH) в отношении 1:1. Изучен механизм роста многогранных микрокристаллов Cu_2O .

В [96] фотоэлектроды n- Cu_2O были получены погружением медной пластины в раствор CuSO_4 (10~3 М) и HCl (10~3 М). Обнаружено, что Cu^{2+} ионы и медная подложка необходимы для получения Cu_2O n-типа проводимости.

Гетеропереход p- Cu_2O /n-ZnO для использования в солнечных элементах

был создан в [97] с использованием электроосаждения и магнетронного напыления. Тонкая плёнка Cu_2O была электрохимически осаждена на напылённую плёнку ZnO в течение 40 мин при различном напряжении, -0.50 В до -0.650 В при 60°C . При pH раствора 1.5 спектр XRD показал максимальный размер частиц 53 нм при электроосаждении потенциала -0.6 В. Ширина запрещённой зоны 2.17 эВ Si_2O и максимум обратного напряжения 0.350 В были также рассчитывается при этом потенциале. Максимальная эффективность данного гетероперехода составила 0,24% при напряжении в цепи 340 В. Для того, чтобы удалить двумерные дефекты типа дислокаций плёнка ZnO была предварительно отожжена, что привело к увеличению подвижности электронов и более высокой проводимости. В результате эффективность солнечной батареи увеличилась почти в два раза. Эффективность этих солнечных элементов может быть увеличена с помощью вертикально ориентированных наностержней вместо плёнок, так как наностержни обладают большей поверхностной площадью для диссоциации экситонов, чем плёнки. Авторы отмечают, что легирование полученных слоёв может значительно улучшить электрические характеристики полученных солнечных элементов.

1.5 Применение оксида цинка и структур на его основе

Массив вертикальных наностержней ZnO в [98] был использован в качестве высокочувствительного датчика водорода. Массив на Nb/Si подложке изготовлен методом осаждения атомных слоёв с использованием анодированного оксида алюминия (ААО) как шаблона. Вначале на кремниевую подложку были нанесены термическим испарением в вакууме слои ниобия (30 нм) и алюминия (1600 нм). Анодное травление проводилось в 0.3М щавелевой кислоте при напряжении 40 В и температуре 15°C (соответствующая скорость травления 1 нм/сек). Для уширения пор использовано химическое травление в 0.1М ортофосфорной кислоте, травление проводилось при 30°C 30 минут. Диаметр и глубина полученных пор были 60 нм и 600 нм. Слой цинка получен методом осаждения атомных слоёв с диэтилцинком как источником и H_2O как реактивным газом при 200°C . При этом ZnO сначала заполнил все поры в Al_2O_3 , который был затем стравлен смесью кислот хромовая/ортофосфорная. Золотой контакт нанесён на верхнюю сторону датчика с последующим отжигом при 400°C 30 мин. Полученный датчик обладал хорошей чувствительностью к водороду в широком диапазоне концентраций при пороге чувствительности менее 5 ppm при комнатной температуре, чувствительность росла примерно вдвое при росте температуры датчика до 300°C .

В работе [99] исследованы датчики на метан, разработка которых является важной прикладной задачей в свете широкого использования метана и взрывоопасности его смесей с воздухом. Нанокристаллические и нанопористые тонкие плёнки ZnO были нанесены на p-Si подложки золь-гель методом для формирования гетероперехода. Для этого 0.6 г ацетата цинка растворялись в 50 мл изопропанола при комнатной температуре 1 час, после чего диэтаноламин

добавлялся каплями в молочно-белый раствор до получения прозрачного раствора. После выдержки 24 часа, раствор наносился методом центрифугирования (скорость вращения 1000 об/мин, время 30 сек) на подложки <100> p-Si (толщина 400 мкм, сопротивление 1 Ом×см) размерами 5×5 мм². Подложки сушились при 110°C 10 мин для удаления влаги и органики и отжигались при 600°C 1 час для синтеза ZnO. Толщина полученной плёнки составляла ~300 нм. Золь-гель процесс повторялся 3 раза, в результате толщина ZnO плёнки составляла около 900 нм. Выращенные плёнки вертикально окунались в раствор 0.01M PdCl₂ на 1-2 и 5 секунд с последующим отжигом при 110°C 10 мин или 300°C 30 мин соответственно. Погружение на 5 сек дало лучшие результаты. Контакты из Pd-Ag и Au толщиной 0.2 мкм получены электронно-лучевым напылением.

Две конструкции сенсоров было исследовано: с поверхностью ZnO, модифицированной Pd и с немодифицированной поверхностью. Также исследованы различные металлические контакты: 1) контакт из Pd-Ag на обеих сторонах, 2) контакт из Pd-Ag на ZnO и Au на Si, 3) Au на обеих сторонах перехода. Гетеропереходы были исследованы при различных температурах (50-300°C) и при разных напряжениях (1-5 В) с различной концентрацией метана (0.01-1.5%). Модификация поверхности Pd оказалась очень эффективной для снижения оптимальной рабочей температуры датчика от 275°C (немодифицированного) до 175°C (модифицированного). Модифицированные Pd контакты Pd-Ag с обеих сторон имели быстрый отклик (~23 сек) с более высокой амплитудой (~73%) по сравнению с немодифицированным датчиком аналогичной конфигурации (время отклика ~28 с и интенсивность ~63%). Предел чувствительности по метану составлял около 0.01%.

Структуры из нанонитей A^{II}B^{IV} имеют большие перспективы для создания оптоэлектронных и пьезоэлектрических устройств и датчиков [100]. Однако большинство устройств на сегодняшний день создаётся с использованием техники, в которой нанонити, полученные на этапе роста, переносятся на другую подложку, где с помощью чаще всего электронно-лучевых методов создаётся прибор. При таком подходе крупномасштабная интеграция наноструктур (упорядочение и создание контактов с помощью литографии) остаётся трудно решаемой проблемой. Хотя диэлектрофорез является перспективным методом для выстраивания NW-структур для подводки к ним металлических электродов [101], принципиально можно решить проблему путём синтеза наноструктур непосредственно в тех местах, где они могут использоваться, например, создание электродов, а затем формирование наномостиков между ними.

В последнее время интенсивно развиваются методы создания биосенсоров, поскольку они демонстрируют огромный потенциал для применения в здравоохранении и мониторинге окружающей среды [102]. Эксплуатационные возможности биосенсоров зависят от их конструкции, при этом материал матрицы, расположенной между активным сенсором, распознающим биомолекулы, и преобразователем, играет решающую роль в обеспечении

стабильности, чувствительности и срока эксплуатации биосенсоров. Наноструктуры и тонкие плёнки из ZnO привлекают большой интерес в качестве материалов для биосенсоров в связи с его биосовместимостью, химической стабильностью, высокой изоэлектрической точкой (pH~9), электрохимической активностью, высокой подвижностью электронов, простотой синтеза разнообразными методами и высоким отношением поверхности к объёму. Наноструктуры ZnO демонстрируют связывание биомолекул в желаемой ориентации с улучшенной конформацией. Они также имеют высокую биологическую активность, обеспечивающую повышенную чувствительность сенсоров. Кроме того, совместимость с полупроводниковой технологией создания интегральных микросхем делает наноструктуры из ZnO подходящим кандидатом для будущих миниатюрных интегрированных биосенсорных устройств.

Благодаря высокому отношению поверхность-объём, повышенной чувствительности поверхности и сильным связующим свойствам, наноструктурированный ZnO может достичь чувствительности обнаружения вплоть одной молекулы [103]. Наноструктурированный ZnO может действовать как подложка для усиления флуоресценции биомолекул и рамановского отклика. Квантовые точки из ZnO [104] являются отличными количественными метками для биологических исследований благодаря их высокому аспектному отношению и существенному оптическому и электронному усилению сигнала.

Плёнки ZnO имеют более высокую электропроводность, чем TiO₂, при умеренном приложенном потенциале, что приводит к электрохимическому восстановлению иммобилизованного белка при меньшем отрицательном потенциале. Большая удельная поверхность наноструктур ZnO обеспечивает большую загрузку фермента и обеспечивает благоприятную среду для сохранения активности иммобилизованных биомолекул. Кроме того, в силу своей биосовместимости, ZnO наноструктуры были использованы для доставки лекарств. Тетраподные наноструктуры ZnO показали большие перспективы в очистке ДНК, реакции репликации ДНК и доставке генов. Кроме того, высокопроводящие наноструктуры ZnO могут пробуждать скрытые электрохимические свойства биомолекул. Все ферменты обладают окислительно-восстановительными свойствами, которые не проявляются, поскольку окислительно-восстановительные центры изолированы. Наноструктуры ZnO могут способствовать прямой электрохимии ферментов [102].

Высокая изоэлектрическая точка ZnO способствует физической иммобилизации на поверхности биомолекул, таких как глюкоза-оксидаза, холестерин-оксидаза, тирозиназы, уриказы, миоглобин, биотин и пероксидаза. При нейтральном pH поверхность ZnO обладает положительным зарядом, в то время как ферменты с низкой изоэлектрической точкой ведут себя как отрицательно заряженные частицы, что приводит к электростатическому взаимодействию и физическому связыванию. При иммобилизации нуклеиновых кислот на поверхности ZnO достигнута высокая плотность точек

связывания, что делает ZnO перспективным кандидатом для изготовления ДНК-микрочипов [105].

Наноразмерный газовый датчик на основе отдельного наностержня ZnO (100 нм в диаметре), полученного методом CVD, был изготовлен с помощью сфокусированных пучков ионов [106]. Исследована зависимость отклика газового датчика и селективность от диаметра нанопровода. Максимальная чувствительность наблюдалась при диаметре 100 нм, а при 200 нм чувствительность в три раза меньше при комнатной температуре, чем при оптимальной. Отжиг при 400°C в водороде приводит к пассивации центров рекомбинации и уменьшению газовой чувствительности на водород, метан и бутан. Датчик может работать при комнатной температуре и позволяет настраивать селективность путём изменения концентрации поверхностных дефектов и диаметра нанопровода ZnO. Подробно исследованы спектры рамановского рассеяния и низкотемпературной ФЛ.

Всё вышеперечисленное свидетельствует об актуальности проводимых исследований по получению и изучению слоёв оксидных полупроводников с перспективой их дальнейшего использования в оптоэлектрических и сенсорных устройствах.

1.6 Постановка задачи

Таким образом, ввиду практической значимости оксидных полупроводников и актуальности разработки методов их получения, целью настоящей работы была разработка методов синтеза наноструктурированных слоёв оксидных полупроводников и нанокompозитов на их основе, позволяющих получать материалы с заданными морфологией, электрическими и оптическими свойствами. Необходимо было провести сравнение между различными методами роста, подобрать оптимальные режимы для каждого из них, дать анализ свойств полученных образцов в зависимости от технологических условий роста.

Основными задачами работы являлись разработка экспериментальных методов получения тонких плёнок и наноструктурированных слоёв оксида цинка и родственных полупроводников методами золь-гель синтеза, гидротермальным и газофазным методами, определение оптимальных режимов синтеза материалов с необходимыми свойствами (морфология, оптические и электрические характеристики), синтез наноструктурированных материалов в виде массивов наностержней оксида цинка, синтез композитных материалов, состоящих из наночастиц (металлы или оксиды) на массивах наностержней ZnO и исследование свойств полученных материалов.

2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Синтез оксида цинка

2.1.1 Золь-гель метод для получения тонких плёнок ZnO

Равномерные тонкие слои ZnO наносились на поверхность подложек золь-гель методом. В качестве подложек использованы полированные пластины кремния полупроводникового качества или стеклянные слайды. Все подложки предварительно были тщательно очищены в этаноле и обезжирены моющим раствором, содержащим бидистиллированную воду, пероксид водорода (H_2O_2 , 35 %) и аммония NH_4OH (25%).

В ходе работы тонкие плёнки ZnO были получены при использовании рабочих растворов двух концентраций. В первом случае золь был получен путём растворения (0.4–1.6) мг ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2$ в 10 мл этанола при комнатной температуре при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 1-2 часов. При высоких концентрациях ацетата цинка раствор мутнел из-за формирования крупных частиц. Получение прозрачного раствора в этом случае достигалось путём добавления нескольких капель молочной кислоты $C_3H_6O_3$, препятствующей процессу агрегации в растворе. Затем раствор золь наносился на поверхность подложек. Равномерное распределение золь на поверхности подложек достигалось путём нанесения нескольких капель раствора на подложку, закреплённую на горизонтальном столике, с последующим вращением столика со скоростью ~2000 об/мин в течение 4-5 минут. После этого подложки помещались в сушильный шкаф и выдерживались при температуре 130°C в течение 30 минут. Финишный отжиг при температуре 350°C в течение 60 минут в муфельной печи приводил к формированию равномерного слоя ZnO на поверхности подложки. Типичная толщина одного слоя по данным электронной микроскопии составляла порядка 30 нм. Для получения более толстых плёнок процесс повторялся необходимое количество раз. Таким методом на стеклянных и кремниевых подложках площадью 10-15 см² были синтезированы многослойные плёнки ZnO, имеющие однородные оптические свойства и высокий коэффициент оптического пропускания в видимом диапазоне.

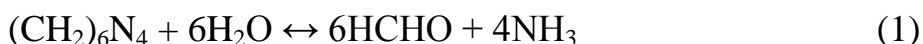
Второй использованный раствор для получения тонких плёнок ZnO содержал 10 мМ ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2$ (чистота 98 %, Sigma-Aldrich), растворённого в этаноле. Данный раствор дозированно наносился на подложку, которая вращалась с частотой 1000 оборотов в минуту в течение 20 секунд и затем с частотой 3000 оборотов в минуту в течение 30 секунд. После чего подложка опускалась на несколько секунд в этанол и высушивалась потоком азота. Этот процесс повторялся 5 раз с последующим отжигом в атмосфере при температуре 350°C (для FTO) в течение 20 минут (скорость нагревания составляла 5°C/min) для получения однородных ориентированных слоёв.

Как было упомянуто в разделе 1.3, золь-гель метод может быть успешно использован для создания каталитического слоя, в связи с чем полученные данным способом тонкие плёнки ZnO были использованы в качестве

затравочного слоя при синтезе наностержней оксида цинка гидротермальным и газофазным методами.

2.1.2 Гидротермальное синтез наностержней оксида цинка

При гидротермальном синтезе наностержней ZnO реакция происходит в растворе, содержащем нитрат цинка, с ионами Zn^{2+} в качестве прекурсоров, и гексаметиленetetрамин (НМТА). Существует предположение, что при этом происходят следующие химические превращения между $Zn(NO_3)_2$ и НМТА [107]:



Во время гидротермального синтеза ионы гидроксида образуются посредством разложения НМТА, и затем реагируют с Zn^{2+} , образуя тем самым наностержни ZnO на поверхностях зародышей или затравочного слоя на подложке.

Гидротермальное синтез наностержней ZnO как в объёме, так и в виде порошка осуществлялся в смеси водных растворов нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и гексаметиленetetрамина (НМТА) $C_6H_{12}N_4$. Типичные концентрации нитрата цинка и гексаметиленetetрамина составляли (15-60) мМ и (30-60) мМ соответственно. Смесь разбавлялась бидистиллированной водой до необходимой концентрации. Синтез происходил в течение 2-14 часов при температурах 60-97°C с использованием магнитной мешалки с подогревом (рисунок 2.1) либо в сушильном шкафу.

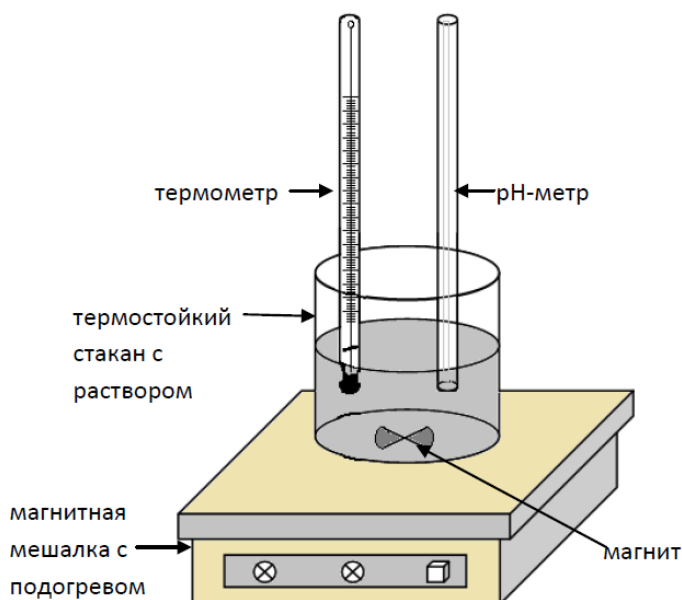


Рисунок 2.1 – Схема эксперимента для получения порошкообразного ZnO

При гидротермальном синтезе без применения подложек с затравочным слоем синтез происходил в объёме рабочего раствора. Полученные образцы в виде водной эмульсии отделялись от раствора декантацией или

центрифугированием, несколько раз промывались бидистиллированной водой и высушивались.

Массивы наностержней ZnO, которые в литературе рассматриваются перспективными для создания солнечных элементов и различного рода датчиков, можно получать только на подложках с затравочным слоем.

Для проводимых экспериментов в качестве подложек использовались стеклянные подложки с проводящим FTO покрытием. Перед выращиванием наностержней оксида цинка FTO подложки были тщательно очищены ацетоном и этанолом в ультразвуке и раствором пиранья в течение 15 минут ($(\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 35 \%}) : (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 96 \%}) = 3:1$) с последующей обработкой в плазме с целью создания гидрофильной поверхности. На подготовленные подложки простым механическим способом наносилась маска из скотча для дальнейшего использования закрытой поверхности в качестве проводящего электрода.

Затравочные слои ZnO были подготовлены согласно золь – гель методу при вращении образца как описано в разделе 2.1.1.

Гидротермальный синтез наностержней ZnO был выполнен согласно низкотемпературной технике [108, 109]. Синтез проводился в пластиковом стакане из полиэстера. Подложки с затравочным слоем располагались вертикально на фторопластовом держателе, лицевой стороной в центр стакана. Стакан с рабочим раствором и с образцами герметично закрывался крышкой и помещался в баню с силиконовым маслом, предварительно нагретым до заданной температуры (рисунок 2.2). Баня располагалась на магнитной мешалке с подогревом. Продолжительность процесса синтеза составляла 2-8 часов. После окончания синтеза образцы вынимались, промывались бидистиллированной водой и высушивались в потоке азота. В результате на FTO подложках гидротермальным способом были синтезированы вертикально ориентированные наностержни оксида цинка. Проведена отработка технологии синтеза массивов наностержней для получения максимальной длины стержней.

Получение длинных стержней важно, поскольку, как отмечено в литературе [13, 110, 111], эффективность использования ZnO в солнечных элементах на красителях растёт с ростом длины наностержней ZnO. Для увеличения длины наностержней предлагается использовать полиэтиленимин $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_n$ (PEI). Роль полиэтиленимина при синтезе наностержней ZnO в водном растворе впервые была изучена в работах [110] и [111]. Было показано, что правильно подобранная концентрация PEI позволяет значительно увеличить длину наностержней ZnO, получаемых гидротермальным синтезом, и способствует преимущественному росту ZnO с поверхности подложки с затравочным слоем, а не в объёме. Для исследования влияния концентрации компонентов раствора и условий синтеза, таких как температура и продолжительность, на морфологию и оптические свойства наностержней ZnO в проведённой нами работе, наряду с обычным раствором для гидротермального синтеза был изучен раствор с PEI.

Раствор без PEI состоял из 15 мМ нитрата цинка гексагидрата $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30мМ гексаметиленetetрамина и бидистиллированной воды.

Синтез продолжался в течение 2-6 часов с магнитным перемешиванием при температуре 80°C.

Раствор с PEI приготавливался путём растворения 25 мМ нитрата цинка и 12.5 мМ НМТА в бидистиллированной воде. Водный раствор 5 мМ полиэтиленimina добавлялся в качестве связывающего агента и раствор 320 мМ аммония NH_4OH (28%, Sigma – Aldrich) в качестве катализатора для преимущественного образования ZnO на поверхности подложек. Подложка располагались вертикально рабочей поверхностью к стенкам сосуда на тефлоновых держателях. Синтез длился 2-4 часа со слегка вращающейся магнитной мешалкой при температуре 88°C.



Рисунок 2.2 – Экспериментальная установка для получения вертикально ориентированных к поверхности подложки наностержней ZnO

Для исследования свойств массивов ZnO в зависимости от природы подложек были проведены эксперименты с использованием проводящих подложек. В качестве подложек использовались пластины кремния (100) с различными слоями (Ni, Cu, Au, Ag, Pt), нанесёнными на поверхность, со средней толщиной металлических слоёв приблизительно 50 нм.

Перед началом синтеза наностержней ZnO все подложки были тщательно очищены в ацетоне и в этаноле в течение 10 минут с помощью ультразвука, затем подвергнуты обработке в плазме с целью получения гидрофильной поверхности. После чего на все подложки наносилась маска из скотча, чтобы использовать часть металлической поверхности в качестве электрода у основания ZnO. Затравочные слои ZnO были подготовлены так же, как и в случае стеклянных подложек с проводящим FTO покрытием согласно описанному выше золь – гель методу с отжигом при температуре 350°C. При применении кремниевых подложек с металлическим слоем отжиг проводился в

атмосфере со скоростью нагревания $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ в течение 20 минут при температуре не более 250°C , поскольку более высокие температуры могут привести к разрушению осаждённых металлических слоёв.

2.1.3 Газотранспортный синтез нанокристаллического оксида цинка

Как уже отмечалось ранее, ещё одним распространённым методом получения наностержней оксида цинка, наряду с гидротермальным, является химическое газофазное осаждение.

Ввиду перспективности дальнейшего использования образцов ZnO в электронных устройствах нами был отработан газофазный метод их получения. Как и при гидротермальном методе, получение упорядоченных массивов наностержней ZnO требует наличия затравочных или каталитических слоёв. В нашей работе использовались металлические или углеродные каталитические слои. В случае металлических слоёв были использованы цинк и никель.

Структуры ZnO были синтезированы в простой системе газофазного осаждения, созданной с использованием алуноводной трубы (рисунок 2.3). На среднюю часть трубы был намотан нихром, длина нихромовой обмотки составила 480 мм. В середине обмотки на трубу также монтировался горячий конец термопары хромель-алюмель для контроля температуры во время процесса. Поверх нагревателя создавался слой термоизоляции. Боковые концы трубы были оснащены герметичными латунными фланцами, входной фланец был соединён армированным шлангом высокого давления с системой напуска газа – смесь аргона и воздуха. Выходной фланец был подсоединён к вакуумметру и форвакуумному насосу. В качестве держателя образцов использовалась кварцевая трубка диаметром 10 мм, помещаемая внутрь печи.

Как источник цинка использовался металлический гранулированный цинк чистотой $\sim 99.998\%$, который располагался в конце кварцевой трубки (рисунок 2.3). При газофазном синтезе ZnO образуется при испарении цинка, переносе атомов цинка в газовом потоке с одновременным окислением. Поскольку давление насыщенных паров оксида цинка при температурах опыта очень низкое, легко достигаются условия пресыщения по ZnO, и происходит формирование поликристаллического материала. Таким образом, для реализации газофазного синтеза необходима достаточная для испарения цинка температура и пониженное давление, поток газа-носителя и присутствие кислорода для окисления. При наличии в реакционной области подложки, даже чистая поверхность которой играет роль затравки, рост кристаллов ZnO происходит от её поверхности. Если на поверхности подложки создать слой катализатора, ускоряющего рост, можно достичь однородности морфологии выращиваемых кристаллов.

Подложками служили образцы кремния, вырезанные из полированных пластин полупроводникового кремния p-типа проводимости, толщиной 300 микрон, с ориентацией (100) или (111). Каталитический слой никеля (толщиной около 100 нм) либо цинка создавался термическим напылением в вакууме.

Кремниевые подложки помещались в кварцевую трубку. Обычно

использовали три подложки, первая помещалась на расстоянии примерно 5 мм от источника цинка, вторая – 20 мм, третья – 40 мм. Затем кварцевая трубка помещалась в печь, источник цинка располагался в области максимальной температуры, а подложки – в области температурного градиента. Печь герметизировалась и откачивалась. После откачки в печь подавался газ-носитель при фиксированном соотношении парциальных давлений атмосферного воздуха и аргона как 2:1. Суммарное давление было переменным параметром и варьировалось в пределах от 300 торр до 30 торр.

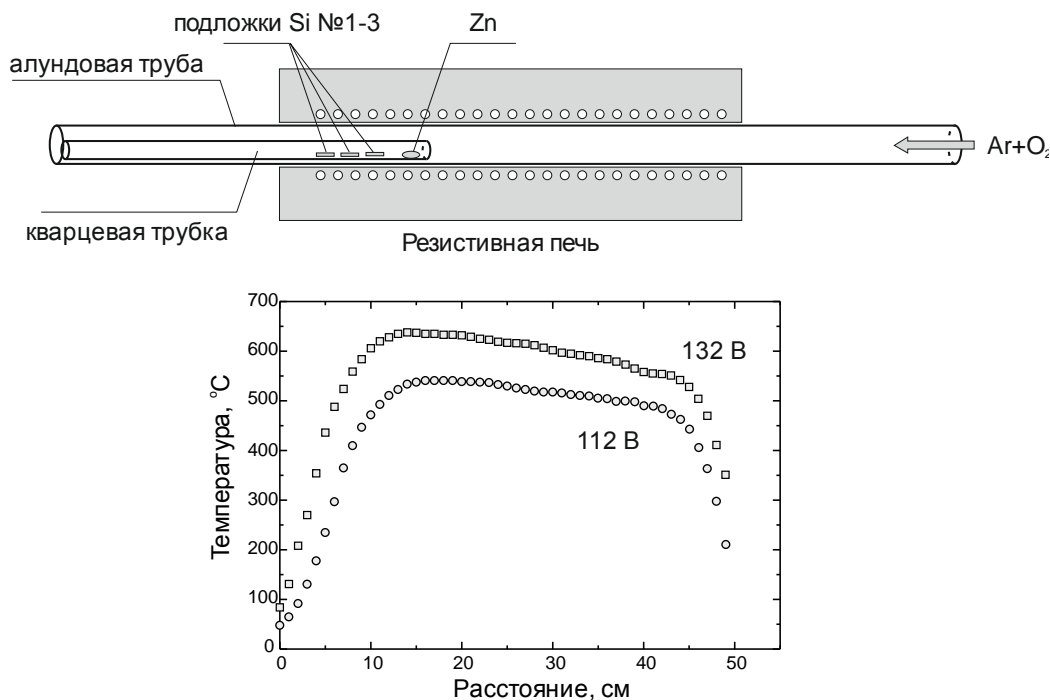


Рисунок 2.3 – Схематическое изображение применявшейся в работе трубочной печи и температурный профиль при двух напряжениях питания

Аналогично газофазным методом синтеза из металлического источника в системе газофазного осаждения (рисунок 2.3) были получены вертикально упорядоченные массивы наностержней ZnO на углеродном каталитическом слое. Для создания тонкого углеродного слоя были использованы два метода. В одном из них углеродный слой создавался при смачивании подложки в спиртовом растворе полимера. В качестве полимера использовался полиэлектролитный комплекс поверхностно-активного вещества (PSC). PSC приготавливался путём покапельного добавления поликатионного раствора на основе целлюлозы (N, N, N-триметиламониум производный из гидроксилэтил целлюлозы JR-400) к анионному раствору поверхностно-активного вещества (натриева соль додецилбензинсульфоната). PSC образовывал равномерную и тонкую плёнку на поверхности кремниевой подложки после высушивания при комнатной температуре. Углеродный слой создавался путём термического разложения полимера в трубочной печи синтеза на этапе нагрева подложек при установке рабочей температуры процесса. Отмечено, что пиролиз полимерной

плёнки происходит при увеличении температуры до 550-600°C, после чего образуется тонкая углеродная плёнка. Оценка толщины углеродного слоя с учётом концентрации полимера даёт величину около нескольких (1-3) нанометров. Вторым методом создания углеродного каталитического слоя было нанесение тонкого слоя графита на кремниевую подложку посредством хорошо известной техники с использованием ленты скотча [112].

Отдельный цикл экспериментов по газофазному синтезу был проведён при атмосферном давлении. Синтез в этом случае проводился в атмосфере аргона аналогично работе [22]. В ходе этих экспериментов использовались легированные фтором плёнки оксида олова SnO₂ на стеклянных подложках (FTO) и кремниевые подложки n-типа проводимости ориентации (100). Перед синтезом наностержней кремниевые подложки подвергались ультразвуковой чистке в ацетоне и этаноле в течение 15 мин для каждого растворителя. FTO подложки очищались также, как и кремниевые, с дополнительным погружением в раствор пиранья (серная кислота H₂SO₄ и раствор перекиси водорода H₂O₂, 30% в соотношении 3:1) с последующей очисткой в плазме для создания гидрофильной поверхности. На данные подложки дополнительно наносилась маска с использованием скотча для дальнейшей возможности прикрепления проводящего электрода. Выращивание наностержней оксида цинка обеими техниками происходило на затравочном слое, который выращивался на чистых подложках гидротермальным методом.

Рост ZnO наностержней газофазным методом при атмосферном давлении происходил в трубчатой печи Carbolite с использованием цинковой фольги (99.99%) в качестве источника. Подложки располагались в Al₂O₃ лодке в непосредственной близости от цинковой фольги. Алундовая лодочка помещалась в центре трубчатой печи. Система нагревалась до температуры 650°C за ~1 час (скорость нагревания составляла 10.5°C/мин) при непрерывной подаче потока аргона Ar, который использовался в качестве газа-носителя. Когда достигалась необходимая температура осаждения, в поток аргона добавлялся кислород, чтобы происходило окисление металлического цинка. Соотношение скоростей потоков Ar:O₂ было 20:1. Продолжительность синтеза варьировалась от 10 до 20 минут. При температуре 650°C давление паров цинка Zn достаточно велико для частичного испарения цинка и создания потока при этом испарении. Атомы цинка переносились потоком газа и окислялись. Сразу после синтеза подача кислорода прекращалась, печь выключалась и остывала до комнатной температуры. По окончании синтеза на поверхности подложки наблюдался белёсый слой оксида цинка. В контрольных экспериментах без подачи кислорода подложки оставались чистыми. В результате проведённых экспериментов были получены слои наностержней ZnO, вертикально ориентированные относительно подложки.

2.2 Гидротермальный метод синтеза сульфида цинка

Для синтеза ZnS использовались исходные компоненты: ацетат цинка (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) и тиомочевина ((NH₂)₂CS). Рабочие растворы соли цинка

с концентрациями от 0.01 до 0.5 М готовились добавлением ацетата цинка в деионизованную воду (18.2 МОм·см) при перемешивании на магнитной мешалке в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем в раствор добавлялась тиомочевина. Полученный раствор снова перемешивался на магнитной мешалке в течение 30 минут при комнатной температуре.

Синтез проводили как в нейтральной среде, так и в щёлочной. В последнем случае добавлялся раствор гидроксида аммония (NH₄OH) для получения необходимого значения pH раствора. Использование щелочной среды значительно ускоряет процесс синтеза ZnS, поскольку в кислой среде тиомочевина достаточно устойчива, а в щёлочной происходит деструкция по реакции $(\text{NH}_2)_2\text{CS} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{CN}_2 + \text{H}_2\text{O}$ с образованием ионов серы. Поэтому в присутствии солей металлов образуются соответствующие сульфиды. Для синтеза сульфидов в раствор соли цинка добавлялся раствор тиомочевины либо с такой же молярной концентрацией, либо с избытком (до 6-кратного избытка).

Гидротермальная обработка проводилась во фторопластовом стакане, помещённом в стальной, герметично закрывающийся контейнер, в интервале температур 80-290°C. Синтез происходил в течение 6-20 часов в муфельной печи. Для этого печь предварительно нагревалась до требуемой температуры, затем в неё помещался контейнер. После синтеза контейнер вынимался из печи и остывал на воздухе. Осаждённый порошок отделялся от оставшегося раствора декантацией. Полученные образцы порошков многократно промывались деионизованной водой и высушивались на воздухе при комнатной температуре.

2.3 Газотранспортный синтез сульфида цинка

Газофазный синтез ZnS проводился в высокотемпературной печи, описанной выше (рисунок 2.3). Откачка системы производилась форвакуумным насосом до 0.06 атм. с подачей потока аргона до 0.3 атм. В данном эксперименте чистый порошок серы помещался в область печи с температурой 180-200°C, а цинк в виде гранулы диаметром 5-6 мм - в область с температурой 650-750°C. Уносимые потоком аргона пары серы реагировали с парами цинка и затем осаждались на кремниевой подложке, образуя поликристаллическую плёнку либо различные структуры.

2.4 Синтез кристаллитов CdS в водном растворе

Для получения сульфида кадмия CdS применялась смесь водных растворов ацетата кадмия ((CH₃COO)₂Cd·2H₂O) и тиомочевины (NH₂CSNH₂). Для синтеза сульфидов в раствор соли цинка добавлялся раствор тиомочевины либо с такой же молярной концентрацией, либо с избытком (до 6-кратного избытка).

Гидротермальная обработка проводилась во фторопластовом стакане, помещённом в стальной, герметично закрывающийся контейнер, в интервале температур 80-290°C. Синтез происходил в течение 6-20 часов в муфельной печи. Для этого печь предварительно нагревалась до требуемой температуры, затем в неё помещался контейнер. После синтеза контейнер вынимался из печи и остывал на воздухе. Осаждённый порошок отделялся от оставшегося раствора

декантацией. Полученные образцы порошков многократно промывались деионизованной водой и высушивались на воздухе при комнатной температуре.

2.5 Композитные материалы на основе наноструктурированного оксида цинка (нанокомпозиты ZnO/оксид меди, ZnO/Ag)

Массивы наностержней ZnO, синтезированные на подложках (полированные пластины кремния полупроводникового качества или стеклянные слайды) гидротермальным методом, использованы в качестве основы для синтеза композитов.

Формирование наночастиц серебра проводилось известным способом (например, [113]) в водном растворе 0.001 М нитрата серебра и 0.038 М цитрата натрия при температуре 97°C в течение 5 минут.

Гидротермальный метод получения наночастиц серебра основан на восстановлении нитрата серебра цитратом натрия. В проводимых экспериментах были использованы следующие концентрации нитрата серебра и цитрата натрия:

1 мМ AgNO₃ +38 мМ цитрата натрия

5 мМ AgNO₃ +20 мМ цитрата натрия

5 мМ AgNO₃ +20 мМ цитрата натрия+20 мМ акриламид (полимер).

Водный раствор нитрата серебра с концентрацией 1 мМ довели до кипения при интенсивном перемешивании, после чего быстро по каплям добавляли водный раствор цитрата натрия с концентрацией 38 мМ. После смешения реагентов раствор принимал жёлтую окраску. Синтез осуществлялся в течении 2 мин при температуре 97 °С. По окончании синтеза горячий раствор со стаканом помещался в холодную воду, для прекращения синтеза. При продолжительности синтеза более 5 минут раствор мутнеет из-за агломерации наночастиц серебра. Увеличение температуры синтеза влечёт увеличение скорости образования наночастиц серебра в коллоидном растворе.

Восстановление нитрата серебра с полимером занимает более продолжительный период 2-5 мин, при температуре кипения раствор долгое время оставался прозрачным.

Если приготовить раствор нитрата серебра с полимером и довести до кипения, после чего добавить цитрат натрия, раствор быстро принимает жёлтую окраску.

Спектры пропускания и поглощения измерялись на спектрометре Lambda 35, Perkin Elmer. Также были исследованы оптические спектры раствора при старении.

Для получения композитов ZnO/Ag проводилось электроосаждение наночастиц серебра на ZnO наностержни аналогично [114] при отрицательном напряжении 1-2 В в течении 1-10 минут с последующей промывкой образцов в воде.

Для получения композитов «наностержни ZnO/наночастицы оксида меди» проводилось термическое напыление слоя меди толщиной 5-10 нм на массиве наностержней ZnO на установке ВУП-5 в вакууме 10⁻⁵ мм. рт. ст. с

использованием вольфрамового испарителя. Толщина напылённого слоя меди рассчитывалась по известной массе навески меди и расстояния до подложки и составляла 5–10 нм. После напыления образцы обжигались в трубчатой кварцевой печи в вакууме 0.05 Торр при температуре 350°C в течение 1 часа.

2.6 Электрохимическое осаждение Cu_2O

Перед началом электроосаждения на стеклянные подложки со слоем Ni, толщиной 50 нм, и с FTO покрытием были нанесены затравочные слои ZnO золь – гель методом, описанным в разделе 2.1. Затем был осуществлён гидротермальный синтез наностержней ZnO согласно технике, описанной в разделе 2.2.

Электроосаждение (ECD) оксида меди Cu_2O осуществлялось в водном растворе аналогично методу, описанному в работах [91, 115]. Рабочий раствор имел концентрацию 0.2 М по сульфату меди (II) пентагидрата $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (чистота 98%, Sigma – Aldrich) и 3 М молочной кислоты (Sigma – Aldrich). В процессе осаждения измерялся уровень pH с помощью pH –метра (CRISON pH meter Basic 20+). Требуемое значение уровня pH в растворе (от 8 до 12.5) поддерживалось водным раствором 1 М KOH, добавляемом покапельно. Электроосаждение происходило в стеклянном лабораторном стакане при фиксированном значении тока от 0.03 до 0.3 мА/см² в течение 3-10 мин. Температура раствора поддерживалась при 60°C с помощью магнитной мешалки с подогревом. Платиновый электрод размером 1.5×2.5 см использовался в качестве анода. Пинцет с посеребрёнными наконечниками, держащий за верхний, выступающий над электролитическим раствором край подложки выполнял функцию катода. В случае образцов, содержащих слой наностержней ZnO, выращенных на стеклянных подложках с FTO покрытием, над раствором находился проводящий FTO слой без ZnO, предварительно закрытый маской из скотча. Ток измерялся с помощью последовательно включённого в цепь мультиметра (HM 100 Multimeter). Электропитание установки обеспечивал источник постоянного тока GW instek SPD36-06. Готовые образцы промывались бидистиллированной водой и высушивались потоком азота.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Оборудование, используемое для анализа полученных образцов

Морфология и элементный состав образцов ZnO, ZnS, CdS, CuO, полученных золь-гель, гидротермальным и газофазным синтезом, массивы наностержней ZnO исследовались на электронных растровых микроскопах JSM-6490 LA (JEOL) и Quanta 200i 3D (FEI Company) с вольфрамовым катодом прямого накала и Auriga Cross Beam (Carl Zeiss Group) с холодным катодом на полевой эмиссии. Все микроскопы были оснащены энергодисперсионными приставками для проведения микрозондового анализа состава. Предельное пространственное разрешение микроскопов составляло (на тестовых образцах) около 10, ~3 и ~1 нм соответственно.

Фазовый состав и кристаллическая структура образцов, полученных в работе, исследованы с помощью рентгеновских дифрактометров Philips X'pert и X'pert MPD PRO (PANalitical).

Морфология образцов исследована на атомно-силовом микроскопе (AFM) «Ntegra Prima» со встроенной оптической системой с разрешением до 1 мкм и «NanoEducator» NTD-MT. Использован режим сканирования зондом. Исследования AFM проведены в контактной и полуконтактной моде измерения при комнатной температуре на воздухе.

Вольтамперные характеристики были измерены на микроманипуляторе AixACCT PES (Piezoelectric Evaluation System). Эта система используется для исследования электрических и электромеханических характеристик объёмных образцов, в том числе пьезоэлектрических и керамических свойств. В качестве верхнего электрода использовался один и тот же алюминиевый диск (диаметр 1 мм) для всех образцов. Измерения проводились при комнатной температуре. Смещение образцов в плоскости контролировалось с помощью лазерной интерферометрической системы.

Спектры оптического пропускания синтезированных плёнок и слоёв на стеклянных подложках измерены на двухлучевом UV/Vis спектрофотометре Lambda 35 (PerkinElmer). Поскольку тонкие плёнки, синтезированные в работе на стеклянных подложках, имели слабое поглощение, спектры поглощения записывались в дифференциальном режиме относительно чистой стеклянной подложки без плёнки.

Спектры поглощения образцов, выращенных на прозрачных подложках, и диффузионные спектры функции Кубелка-Манка для образцов ZnO-Cu₂O были измерены на спектрометре Cary 5000 UV-Vis-NIR.

Спектры рамановского рассеяния исследованы на микроскопе с системой рамановского отражения NTEGRA SPECTRA (NT-MDT) при возбуждении синим лазером на длине волны 473 нм.

Электрические характеристики образцов исследованы при постоянном токе на установке по измерению эффекта Холла и удельного сопротивления по методу Ван дер Пау HMS-3000 (ECOPIA) с ячейкой для измерения и постоянным магнитом 0.55 Тл. Используются плоские образцы квадратной

формы со стороной около 10 мм, по углам квадрата создавались контактные площадки путём вакуумного напыления алюминия. Образец монтировался для измерений прижимными контактами.

Спектры фотолюминесценции исследованы при комнатной температуре на спектрофотометре Cary-Eclipse (Agilent) с двумя быстрыми сканирующими монохроматорами. Оптическое возбуждение осуществлялось пульсирующей с частотой 80 Гц ксеноновой лампой на длине волны 295 нм, полоса возбуждения вырезалась из широкого спектра ксеноновой лампы входным монохроматором, внутренним оптическим фильтром и дополнительно установленным между источником света и образцом полосовым интерференционным фильтром FF01-292/27-25 (Semrock) с пропусканием 80%, центром полосы пропускания при 292 нм, ширина полосы 27 нм. Этим обеспечивалось эффективное подавление отражённого света оптического возбуждения и возможность измерения слабых спектров фотолюминесценции.

3.2 Свойства порошкообразных образцов ZnO, полученных гидротермальным методом

Морфология образцов, полученных гидротермальным синтезом в объёме, существенно зависит от концентрации и соотношения компонентов. На рисунке 3.1 показана типичная морфология осаждённого порошка ZnO, полученного при стехиометрическом соотношении компонентов и концентрации раствора 0.03М по цинку.

Как видно, большая часть сформированных микрокристаллов ZnO в образце состоит из шестигранных стержней и звёзд, составленных из этих стержней (рисунок 3.1 а). По мере истощения рабочего раствора форма образованных микро- и нанокристаллов меняется - имеются участки, где форма верхних концов стержней расщеплённая (рисунок 3.1 б), а также формируются рыхлые образования (рисунок 3.1 с) при малой скорости роста.

Задача отработки технологии получения слоёв ZnO заключалась в возможности контролировать параметры роста с целью получения наностержней с одинаковой заданной морфологией и свойствами. Было отмечено уменьшение скорости роста стержней ZnO при уменьшении концентрации раствора и сохранении всех остальных параметров процесса роста неизменными.

При этом скорость роста в поперечном направлении уменьшается значительно, а вдоль оси почти не уменьшается. Поэтому в этом случае получают более тонкие стержни, как показано на рисунке 3.2 при использовании концентрации раствора 0.012 М.

Проведены рентгеноструктурные исследования порошкообразных образцов ZnO. Рентгенограммы образцов ZnO сразу после получения и сушки при 80°C для удаления воды в большинстве случаев полностью совпадают с эталонными спектрами для ZnO и здесь не приводятся. Однако в отдельных случаях наблюдаются отличия, которые рассмотрены ниже.

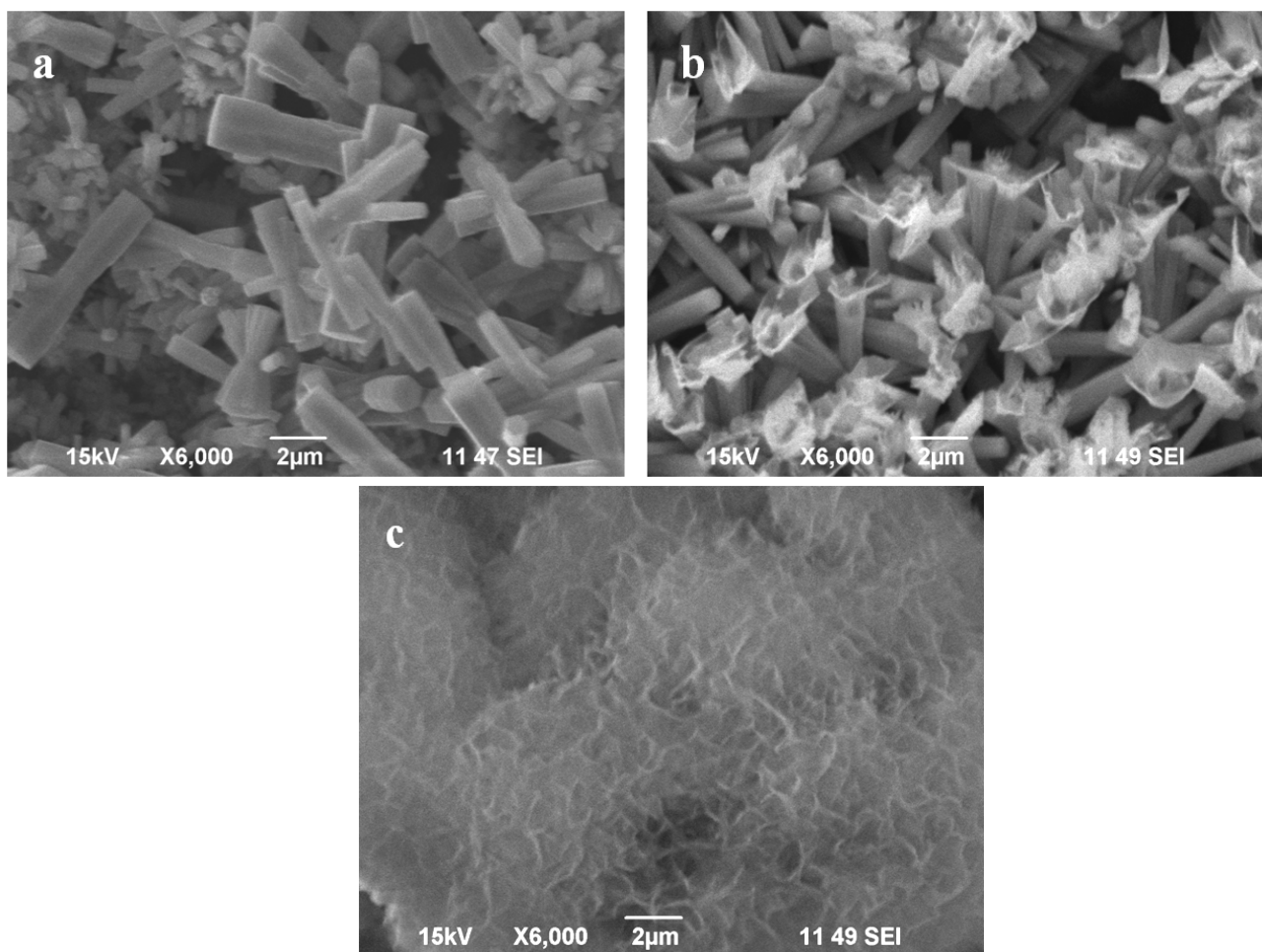


Рисунок 3.1 – Морфология образцов ZnO при стехиометрическом соотношении компонентов и концентрации раствора 0.03M

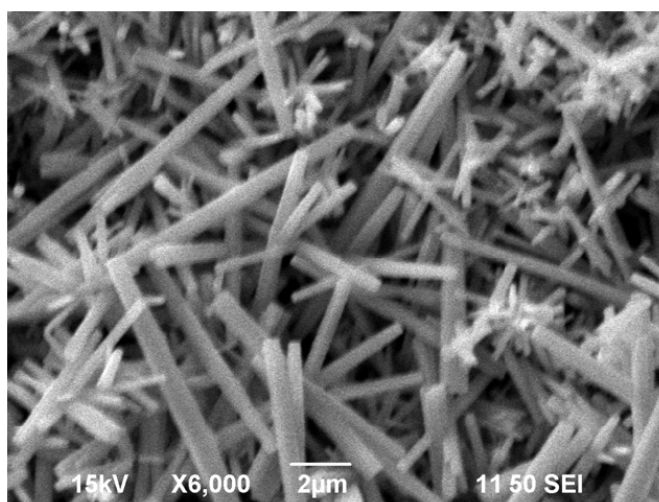


Рисунок 3.2 – Морфология образцов ZnO при стехиометрическом соотношении компонентов и концентрации раствора 0.012M

На рисунке 3.3 показаны рентгенограммы образца ZnO, полученного при медленном осаждении на кремниевую подложку из раствора (ацетат

цинка:гексаметилентетрамин = 1:1) с концентрацией 0.05M при комнатной температуре в течение 3 суток. Для сравнения приведены рентгенограммы эталона – порошка ZnO. Как видно из рисунка, полуширина линии полученного порошка заметно превосходит полуширину для эталона. Оценки по формуле Шерера

$$L = 0.9\lambda / \beta \cos \theta ,$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, β – полуширина соответствующей линии рентгенограммы, θ – угол дифракции в шкале 2θ , L – размеры областей когерентного рассеяния, дают для размера кристаллитов образца ZnO значение около 300 Å для рефлекса 100, 270 Å для рефлекса 002 и 285 Å для рефлекса 101. Таким образом, при низкой температуре и медленном осаждении размер кристаллитов уменьшается.

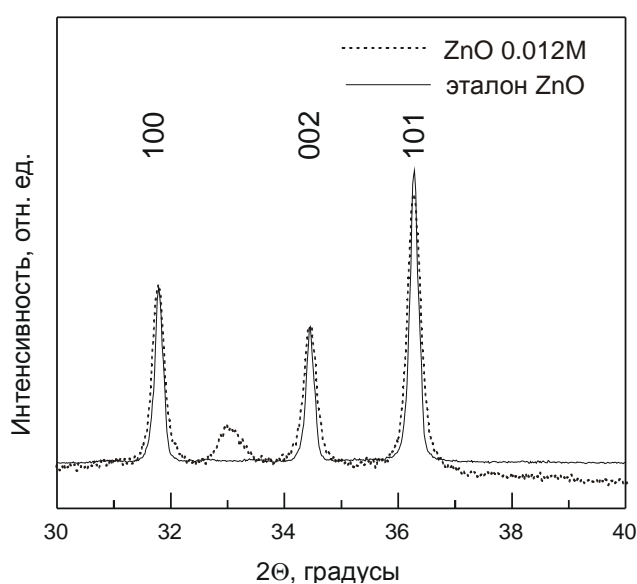


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы образца ZnO, полученного при осаждении на кремниевую подложку из раствора ацетата цинка и гексаметилентетрамина с концентрацией 0.05M при комнатной температуре в течение 3 суток и эталона – порошка ZnO

Уменьшение концентрации раствора также приводит к существенному изменению рентгенограмм. Например, использование раствора с концентрацией 0.3 M (рисунок 3.4) после осаждения при 80°C даёт рентгенограмму с соотношением интенсивностей рефлексов 100, 002 и 101 как 60:46:100, что очень близко к соотношению интенсивности у эталонного образца и совпадает с табличными данными (например, согласно карточке из базы данных JCPDS №.01-089-0510, соответствующей гексагональному ZnO с $a=3.2488$ Å, $b=3.2488$ Å и $c=5.2054$ Å, соотношение амплитуд должно быть как 57.1 : 41.4 : 100).

Однако понижение концентрации раствора до 0.012 M, как было показано на рисунке 3.2, приводит к получению тонких стержней ZnO (около 500 нм и меньше) с соотношением длины к диаметру 10 и более, на рентгенограмме

такого образца (рисунок 2.4) соотношение интенсивностей рефлексов 100, 002 и 101 становится как 64: 145: 100. При этом ориентация всех стержней сохраняется хаотической. Поэтому значительный, почти в три раза, рост относительной интенсивности рефлекса 002 можно отнести за счёт уменьшения поперечных размеров стержней ZnO, что уменьшает размер областей когерентного рассеяния в полученных кристаллах вдоль направлений [100] и [101] и интенсивность соответствующих рефлексов. В то же время размеры кристаллов вдоль направлений [002] остаются большими, и соответствующий рефлекс отражения становится доминирующим.

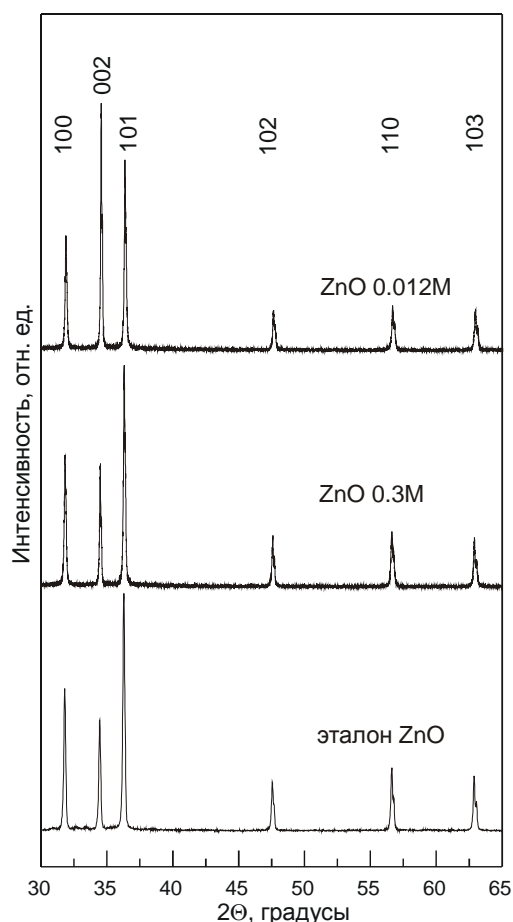


Рисунок 3.4 – Сравнение рентгенограмм эталонного образца ZnO с образцами, полученными из растворов с концентрациями 0.3 М и 0.012 М после осаждения при 80°C

Выводы к разделу: синтезированы образцы ZnO гидротермальным синтезом в объёме раствора, исследованы их свойства, определены условия получения образцов ZnO в виде близких по размеру стержней с отношением длины к поперечному размеру 10 и более.

3.3 Свойства тонких плёнок ZnO, полученных золь-гель методом

Для большинства практических применений требуется получать тонкие однородные плёнки оксида цинка на поверхностях различных подложек.

Подходящим методом осаждения тонких плёнок ZnO из водных растворов является золь-гель метод.

В настоящей работе тонкие плёнки ZnO были получены золь-гель методом, детально описанном в разделе 2.1.1. Для этих плёнок были исследованы морфология, кристаллическая структура и оптические свойства.

На рисунке 3.5а показаны спектры оптического поглощения и пропускания, а также величина поглощения зависимости от концентрации ростового раствора и количества слоёв ZnO, полученных путём повторения операций: нанесения раствора ацетата цинка в этаноле на поверхность подложки, центрифугирование в течение 1-2 минуты и отжиг при 350°C в течение 20 минут. Спектры измерялись относительно пустой стеклянной подложки. Поэтому в области 420-620 нм коэффициент поглощения отрицательный, а коэффициент пропускания больше 100% за счёт интерференции света в плёнке ZnO. Поскольку линейные размеры пучка света при исследовании спектров пропускания и отражения составляли около 8 мм, наблюдение интерференции свидетельствует о большой однородности толщины плёнки по площади подложки.

На рисунке 3.5b показаны зависимости оптического поглощения (A) плёнок ZnO от массы ацетата цинка, растворённого в 100 мл этанола, умноженной на число нанесённых слоёв. Как видно из рисунка, на протяжении почти 3 порядков изменения концентрации раствора, из которого получены слои, наблюдается линейный рост оптического поглощения на длине волны 360 нм, то есть в области собственного поглощения ZnO. Очевидно, величина оптического поглощения пропорциональна толщине плёнки.

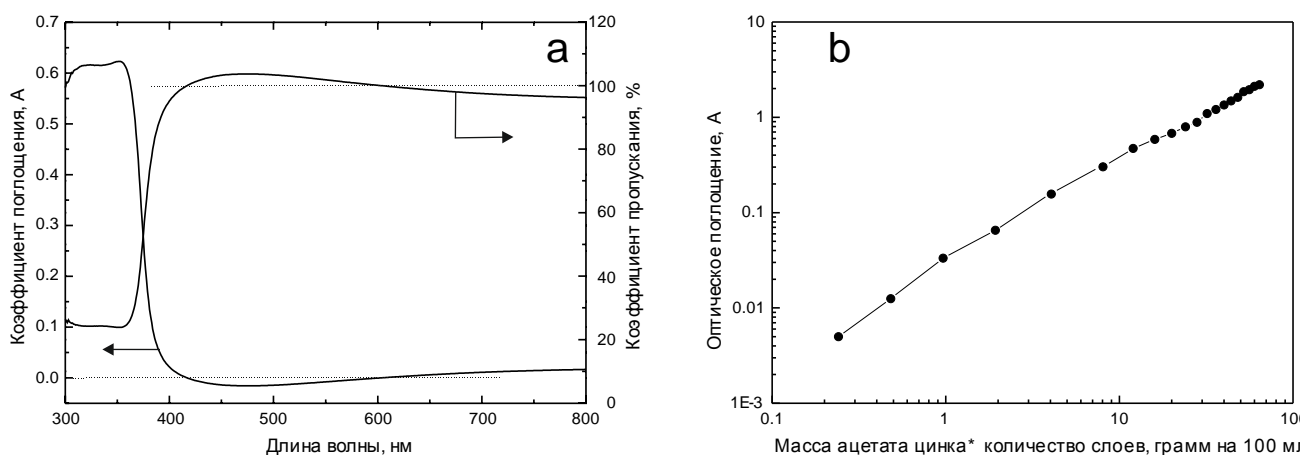


Рисунок 3.5 – Спектры поглощения и пропускания при осаждении 6 слоёв ZnO (а) и зависимость поглощения на длине волны 340 нм от массы ацетата цинка, растворённого в 100 мг раствора, умноженное на число слоёв (b)

После 16 циклов были сняты снимки SEM скола кремниевого образца с нанесёнными 16 слоями. Как видно из рисунка 3.6, толщина полученного слоя составляет 477 нм. Поскольку наблюдается близкая к линейной зависимость увеличения интенсивности оптического поглощения в собственной области

спектра от числа слоёв, можно считать, что каждый цикл приводит к росту толщины на одинаковую величину ~ 30 нм. Зная толщину плёнки, мы вычислили коэффициент пропорциональности между концентрацией раствора и толщиной плёнки. Он оказался равным 0.75 нм/(г/л). Поэтому, без измерения толщины осаждённых плёнок, можно оценивать толщину слоя по концентрации раствора для осаждения золь-гель методом из раствора ацетата цинка.

На рисунке 3.7 показаны спектры отражения полированной пластины кремния без покрытия, а также с нанесёнными 1, 4 и 8 слоями ZnO. Видно, что нанесение уже одного слоя ZnO значительно понижает коэффициент отражения во всей области спектра. Минимальный коэффициент отражения на важном участке спектра 500-900 нм достигает при нанесении 4 и 8 слоёв.

Эффективность покрытия из ZnO в качестве антиотражающего слоя была проверена на стандартном кремниевом солнечном элементе (СЭ) без просветляющего покрытия с к.п.д 10%. Для этого были измерены исходные вольт-амперные характеристики (ВАХи) под освещением около 1.5М, создаваемом на имитаторе солнечного освещения. На рисунке 3.8 показаны полученные ВАХи, СЭ имел $U_{xx}=0.45$ В и $J_{кз}=7.44$ мА, $FF=0.845$. Затем на поверхность СЭ наносился один слой ZnO золь-гель методом, при этом параметры СЭ улучшались, увеличивалось напряжение холостого хода и ток короткого замыкания до $U_{xx}=0.47$ В и $J_{кз}=8.39$ мА, фактор заполнения также немного вырос до $FF=0.864$. Таким образом, достигнуто увеличение к.п.д. на 20%, то есть к.п.д вырос с 10% до 12%.

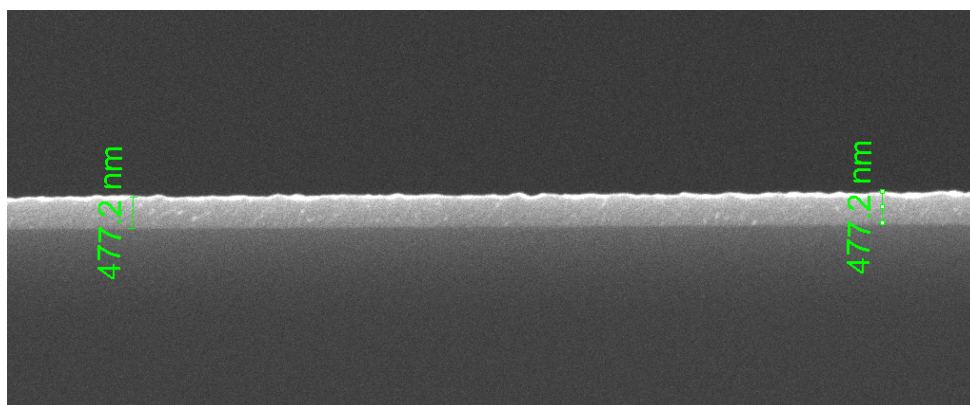


Рисунок 3.6 – SEM снимок бокового скола образца с 16 слоями, спектры которого показаны на предыдущем рисунке

Тонкие плёнки ZnO, полученные золь-гель методом, перспективны для использования в качестве затравочного слоя при гидротермальном и газофазном методах получения наностержней ZnO, вертикально ориентированных по отношению к поверхности подложки.

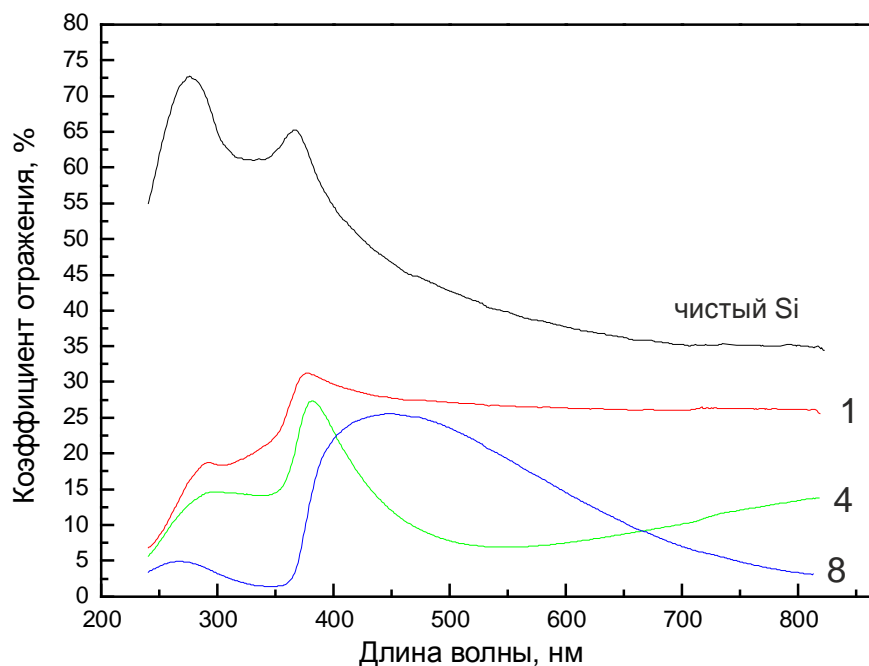


Рисунок 3.7 – Спектры отражения полированной пластины кремния без покрытия, а также с нанесёнными 1, 4 и 8 слоями ZnO.

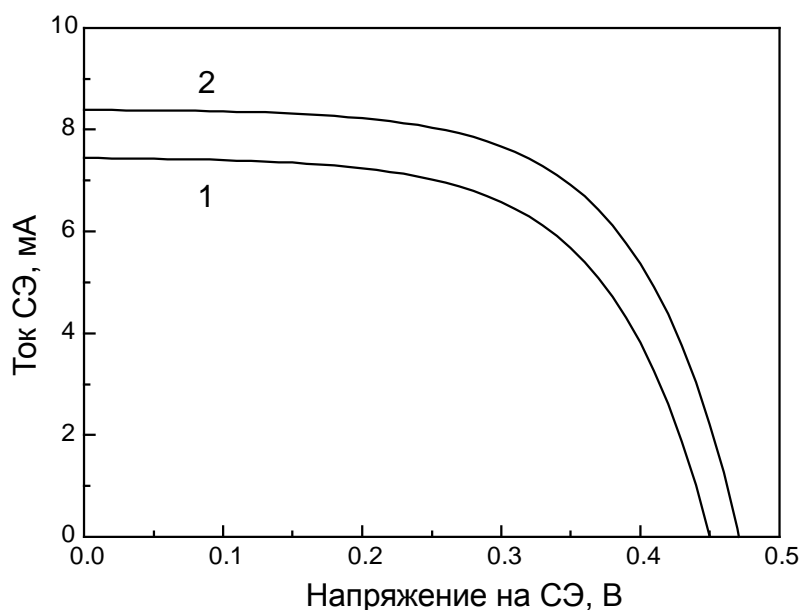


Рисунок 3.8 – Вольтамперные характеристики кремниевого солнечного элемента под освещением AM 1.5: 1 – исходные, 2 – после нанесения одного слоя ZnO

Выводы к разделу: проведён золь-гель синтез многослойных плёнок ZnO, показано, что величина оптического поглощения пропорциональна содержанию солей цинка в рабочем растворе и количеству циклов золь-гель синтеза, экспериментально определён коэффициент для вычисления толщины плёнки из известной концентрации рабочего раствора, синтезированы просветляющие

покрытия из ZnO и показана их эффективность для использования в кремниевых солнечных элементах.

3.4 Исследование свойств массивов наностержней ZnO, синтезированных на подложках гидротермальным методом

Исследовано влияние состава водных растворов на морфологию и свойства массива наностержней ZnO, полученных гидротермальным методом. На рисунке 3.9 показана морфология образцов ZnO, выращенных на стеклянных слайдах с FTO покрытием в 10 мМ водном растворе нитрата цинка и НМТА гидротермальным методом, описанном в разделе 2.1.2. Зависимость средней длины полученных наностержней от их диаметра во время роста в данном растворе представлена в Таблице 3.1.

Морфология образцов, полученных в 10 мМ водном растворе нитрата цинка и НМТА с добавлением PEI, показана на рисунке 3.10. В таблице 3.2 представлены средняя длина и диаметр наностержней, выращенных в данном растворе в течение 2, 4 и 6 часов.

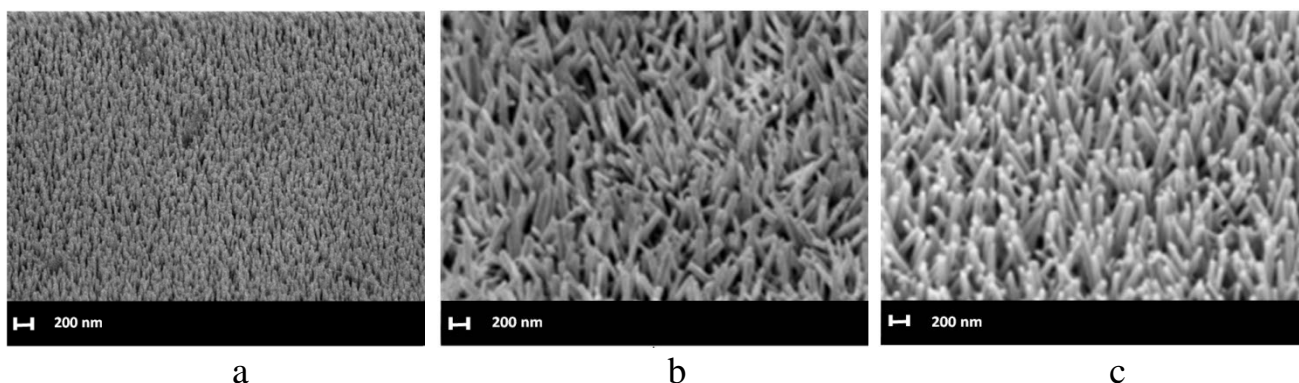


Рисунок 3.9 – Морфология наностержней ZnO, выращенных на стеклянных слайдах с FTO покрытием в 10 мМ водном растворе нитрата цинка и НМТА после (а) – 2, (b) – 4, (c) – 6 часов синтеза

Таблица 3.1 – Геометрические параметры наностержней, полученных в 10 мМ водном растворе нитрата цинка и НМТА

Время, часы	Длина, мкм	Диаметр, нм	Длина/диаметр	Описание наностержней ZnO
2	0.31	35	8.85	Короткие, преимущественно вертикально ориентированные наностержни ZnO
4	0.67	40	16.75	
6	0.82	54	15.18	

Необходимо отметить, что положительное влияние PEI на рост длинных стержней было достигнуто не сразу, и в ходе экспериментов выяснилось, что

улучшение морфологии наностержней за счёт PEI достигается в узком интервале концентраций полимера и температур роста.

На рисунке 3.13 представлены рентгенограммы образцов ZnO, полученных на стеклянных подложках с FTO покрытием в водном растворе без добавления PEI (a, b, c) и водном растворе с добавлением PEI (d, e, f). Результаты сканирующей электронной микроскопии (рисунки 3.9, 3.10) и данные XRD (рисунок 3.13) демонстрируют, что простым гидротермальным методом можно синтезировать хорошо упорядоченные наностержни ZnO с преимущественной [002] ориентацией.

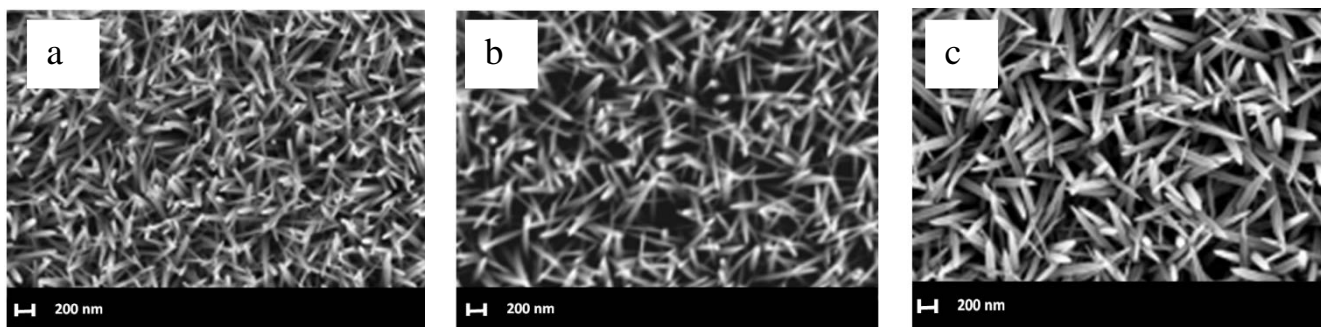


Рисунок 3.10 – Морфология наностержней ZnO, выращенных на стеклянных подложках с FTO покрытием в 10 mM водном растворе нитрата цинка, НМТА с добавлением PEI после (a) – 2, (b) – 4, (c) – 6 часов синтеза

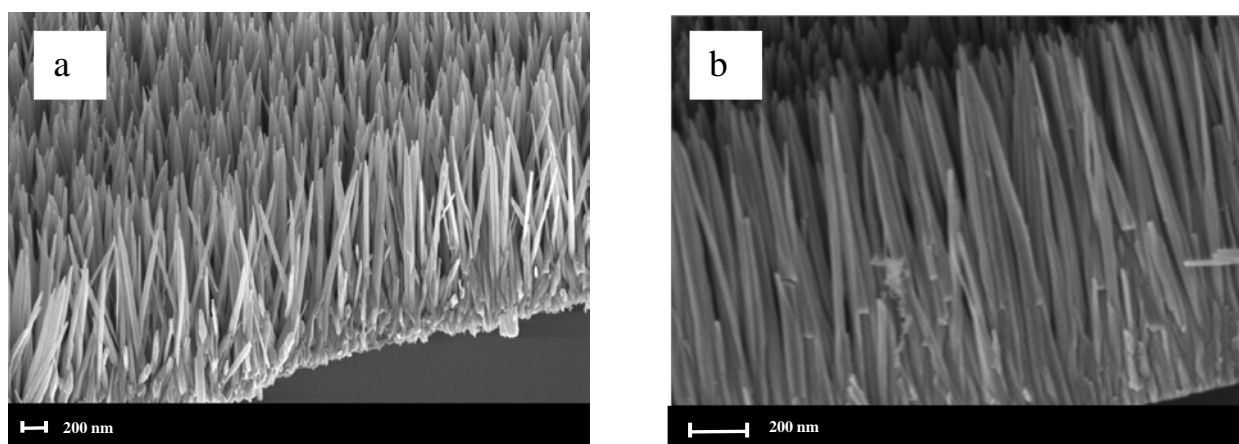


Рисунок 3.11 – Морфология наностержней оксида цинка, выращенных гидротермальным методом в 10 mM водном растворе нитрата цинка, НМТА с добавлением PEI, на кремниевых подложках с затравочным ZnO слоем (a) при продолжительности синтеза 2 часа; (b) при продолжительности синтеза 4 часа

На рисунках 3.10-3.12 представлены результаты электронной микроскопии для наностержней оксида цинка, выращенных гидротермальным методом в 10 mM водном растворе нитрата цинка и НМТА с добавлением полиэтиленимина. Использовались кремниевые подложки (рисунок 3.11) и FTO подложки (рисунок 3.12) с затравочным ZnO слоем. Сравнение с рисунком 3.9 показывает, что добавление в определённых пропорциях PEI улучшает

структуру массивов наностержней, увеличивает длину стержней и отношение длины к диаметру. Данные XRD (рисунок 3.13, d, e, f) свидетельствуют, что в среднем по поверхности образца наблюдается более упорядоченное расположение стержней перпендикулярно подложке.

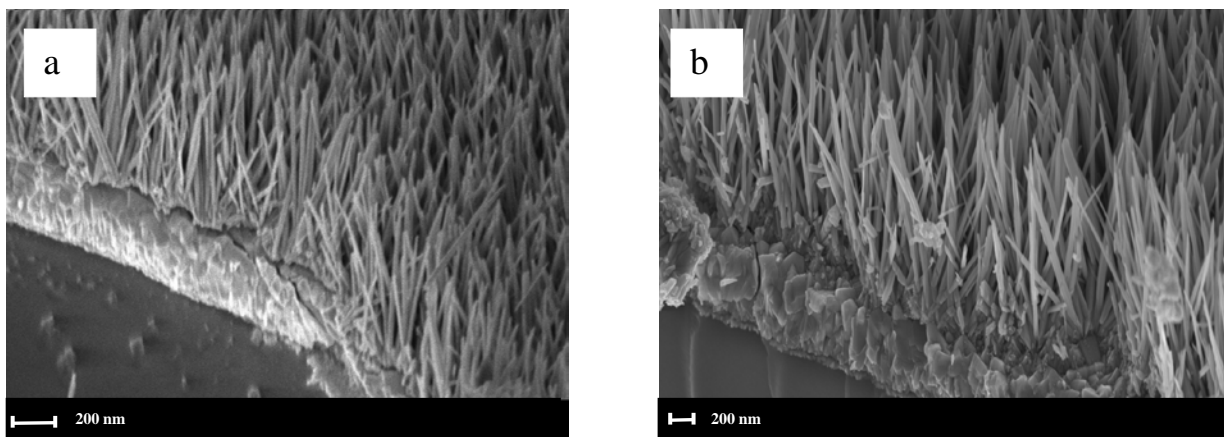


Рисунок 3.12 – Морфология наностержней оксида цинка, выращенных гидротермальным методом в 10 мМ водном растворе нитрата цинка, НМТА с добавлением PEI , на FTO подложках (a) при продолжительности синтеза 2 часа; (b) при продолжительности синтеза 4 часа

На основании результатов, представленных в таблицах 3.1 и 3.2, можно отметить, что контролируемое изменение морфологии (увеличение длины, диаметра наностержней ZnO) достигается добавлением в раствор PEI в определённых концентрациях. Гидротермальный синтез позволяет управлять отношением длины наностержней к их диаметру.

Таблица 3.2 – Геометрические параметры наностержней, полученных в 10 мМ водном растворе нитрата цинка, НМТА с добавлением PEI

Время, часы	Длина, мкм	Диаметр, нм	Длина/диаметр	Описание наностержней ZnO
2	1.7	38	44	Длинные
4	1.67	75	24	Длинные, немного наклонённые
6	2	80	25	Длинные, значительно наклонённые

Были проведены исследования свойств наностержней оксида цинка, синтезированных из водного раствора на проводящих поверхностях. Для

наностержней оксида цинка, полученных из водного раствора на проводящих поверхностях, были исследованы кристаллическая структура, морфология и вольтамперные характеристики.

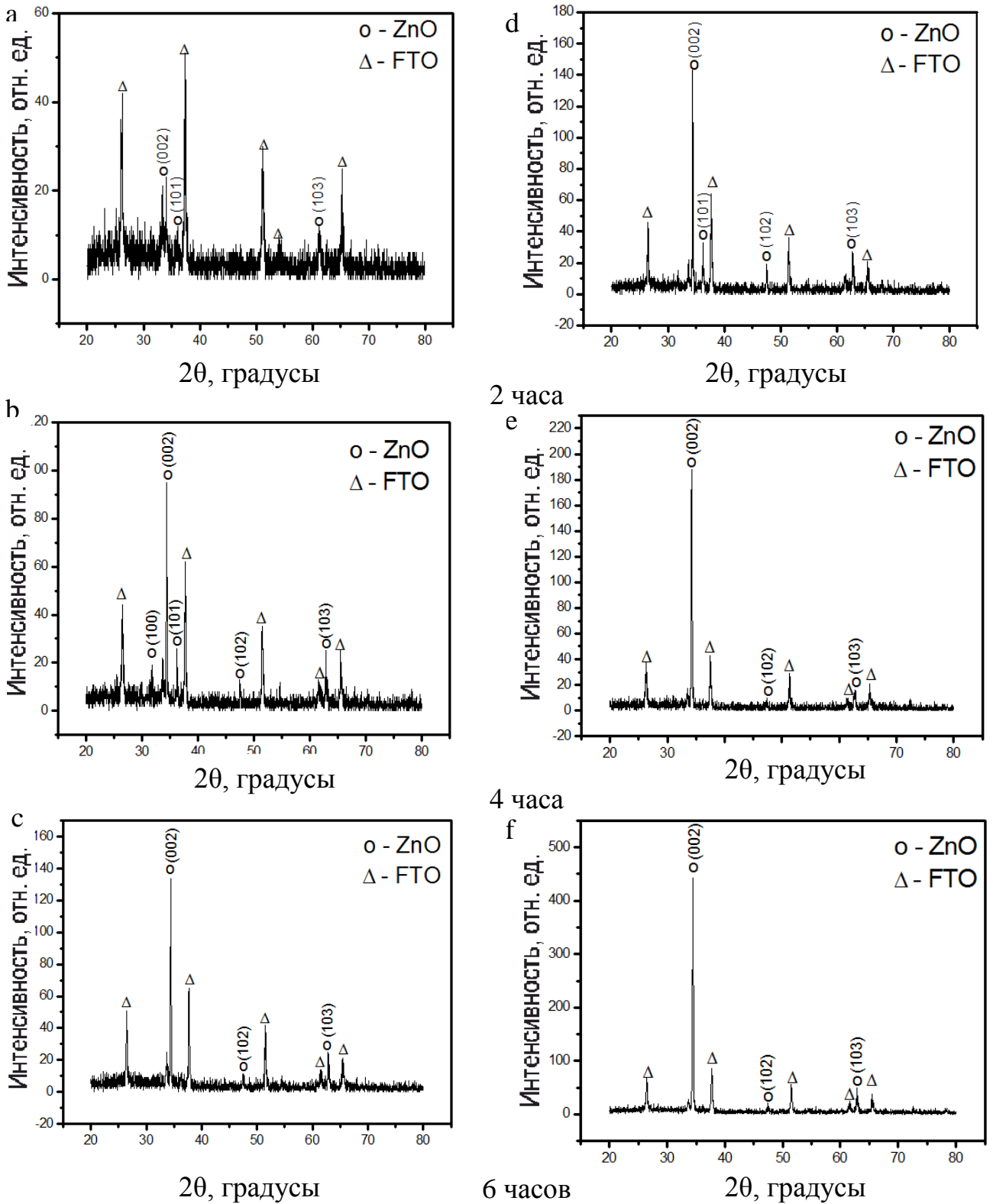


Рисунок 3.13 – Результаты XRD для наностержней ZnO, полученных на стеклянных подложках с FTO покрытием в водном растворе без добавления PEI (a, b, c) и с добавлением PEI (d, e, f) в течение 2, 4 и 6 часов

Кристаллическая структура полученных образцов ZnO была изучена с помощью дифракции рентгеновских лучей (рисунок 3.14). Измерения XRD были выполнены при одних и тех же самых условиях для всех образцов. Рентгенограмма показывает, что образцы имеют преимущественную (002) ориентацию. Из литературы известно, что рост ZnO происходит преимущественно вдоль направления (002). Поэтому доминирование рефлекса (002) указывает на то, что выращенные наностержни ZnO монокристаллические и ориентированы главным образом перпендикулярно поверхности подложки. Стоит отметить, что интенсивность рефлекса (002) уменьшается для проводящих слоёв в следующем порядке: Au-Ag - Ni - Pt - Cu - FTO.

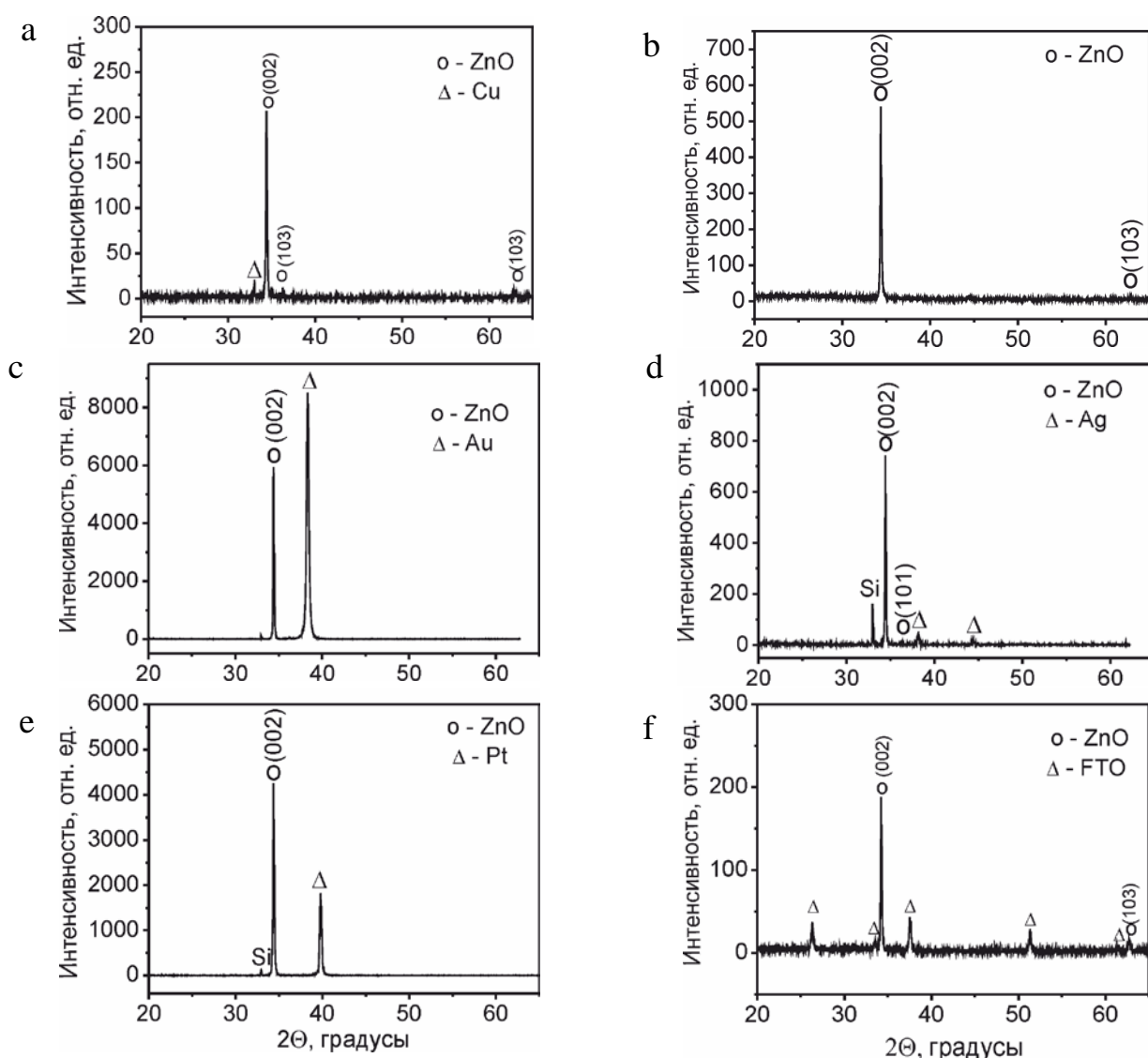


Рисунок 3.14 – Дифрактограммы для наностержней ZnO, выращенных гидротермальным способом на кремниевых подложках с напылёнными металлическим слоями (a) – Cu, (b) – Ni, (c) – Au, (d) – Ag, (e) – Pt и (f) – стеклянные подложки с FTO покрытием

Наностержни ZnO на золотых проводящих основаниях дают самую большую интенсивность пика (002), тогда как у наностержней ZnO,

синтезированных на FTO слое, отмечается самая низкая интенсивность рефлекса (002). Можно предположить, что степень кристалличности и перпендикулярной ориентации стержней относительно подложки наибольшая при росте на нанесённом слое золота.

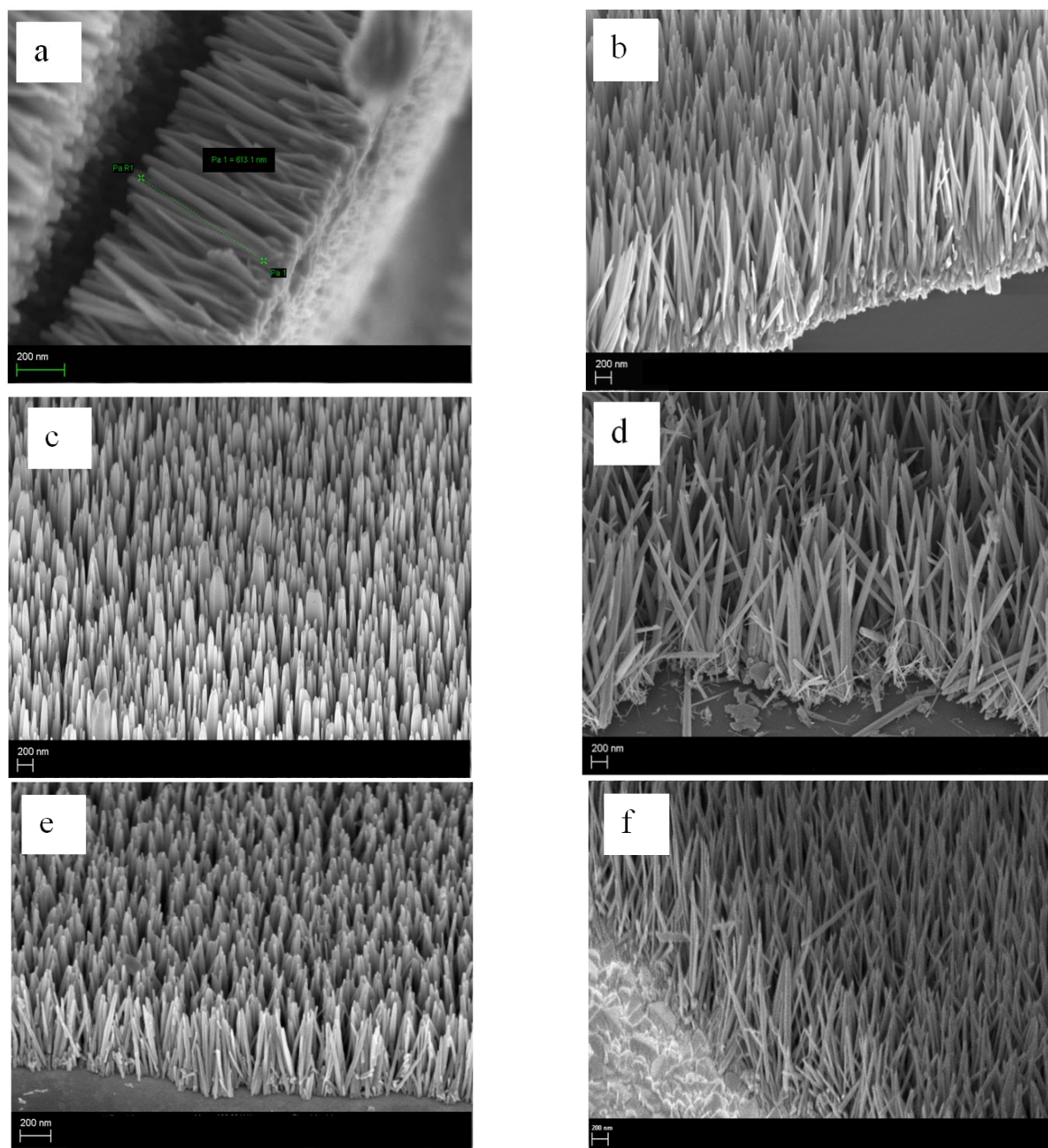


Рисунок 3.15 – Результаты сканирующей электронной микроскопии для морфологии наностержней ZnO, выращенных гидротермальным способом на кремниевых подложках с напылёнными металлическими слоями (a) – Cu, (b) – Ni, (c) – Au, (d) – Ag, (e) – Pt и (f) – стеклянные подложки с FTO покрытием

Исследования сканирующей электронной микроскопии (FESEM) подтвердили результаты XRD, что при использовании слоя золота как каталитического получаются наиболее качественные массивы вертикально

ориентированных наностержней. При использовании других металлов качество массивов наностержней более низкое. На слоях золота (рисунок 3.15 с) были получены плотно расположенные, длинные, вертикально ориентированные наностержни ZnO, с самым большим значением среднего диаметра $D=120$ нм. Например, на медном и платиновом слоях длина наностержней наименьшая (0.6-0.7) мкм, а максимальный диаметр (110-120) мкм у наностержней, полученных на слоях золота и серебра по сравнению с (30-40) мкм в других случаях при прочих одинаковых условиях синтеза. Средние значения длины, диаметра и отношения длины к диаметру, полученные для образцов с наностержнями оксида цинка на поверхностях, покрытых Ni, Cu, Ag, Au, Pt и FTO, представлены в Таблице 3.3.

Различия в морфологии наностержней могут быть следствием различных структурных и химических свойств используемых подложек. Можно ожидать, что влияние химических свойств поверхностей подложек, покрытых металлами, будет слабым, поскольку до синтеза наностержней ZnO все подложки были равномерно покрыты тонким затравочным слоем ZnO. Напротив, детальный анализ морфологии поверхностей подложек с нанесённым металлическим слоем методом атомно-силовой микроскопии показал, что проводящие слои, используемые в качестве основания для роста наностержней ZnO, до нанесения затравочного слоя обладают различными структурными особенностями. В частности, степень зернистости различная для разных видов покрытий. На рисунке 3.16 показана топография поверхности слоёв меди и золота, напылённых на кремниевые пластины, измеренная с помощью АСМ. Видно, что поверхность слоя золота состоит из выпуклостей высотой в среднем 3.5 нм и диаметром порядка 50 нм, в то время как поверхность меди является значительно более ровная, и покрытая нанократерами с размерами около 10 нм. Затравками для роста наностержней служат участки поверхности с максимальной кривизной. Поэтому плотность затравочных площадок в случае золотого покрытия значительно ниже, чем в случае медного. В первом случае наблюдается рост наностержней со средним диаметром 120 нм, длиной до 1.7 мкм, а во втором – более тонких (30 нм) и коротких (0.6 мкм) стержней, расположенных более часто. Такое влияние морфологии поверхности на характер роста наностержней ZnO в целом совпадает с литературными данными [116].

Система, состоящая из проводящего слоя и массива наностержней, может быть использована в качестве различного рода датчиков [15-17]. Поэтому важно знать электрические характеристики структур ZnO на проводящих подложках. Система наностержней на металлическом электроде представляет собой диод Шоттки или р–n–переход. Естественно ожидать для такой системы нелинейные вольтамперные характеристики, что может быть использовано в различных приложениях. Поэтому нами были проведены измерения ВАХ синтезированных образцов ZnO. ВАХ измерялись по методике, описанной в разделе 3.1. Квази-точечный контакт подводился к вершине отдельного стержня, через него пропусклся постоянный ток в обоих направлениях, и

измерялись ВАХи, которые представлены на рисунке 3.17 для отдельных наностержней.

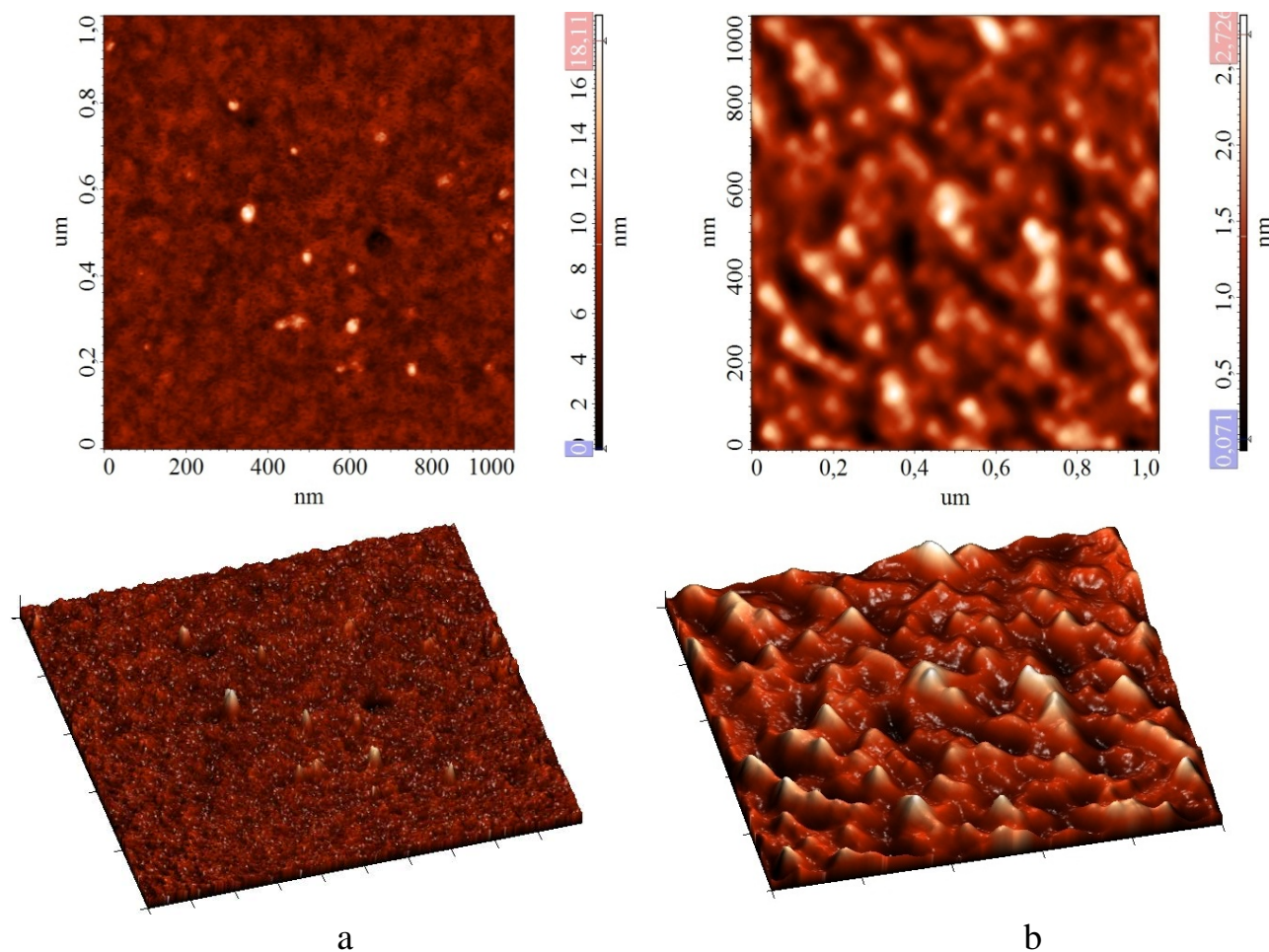


Рисунок 3.16 – Результаты атомно-силовой микроскопии для топографии кремниевых подложек с напылёнными металлическим слоями Cu (a) и Au (b) до нанесения затравочного слоя ZnO

Таблица 3.3 – Средние значения для длины, диаметра и отношения длины наностержней к их диаметру для всех образцов ZnO

Проводящий слой	Длина, мкм	Диаметр, нм	Длина/Диаметр
Ni	2	45	44.44
Cu	0.615	30	20.50
Ag	2	110	18.18
Au	1.7	120	14.17
Pt	0.7	43	16.28
FTO	1.7	37	45.95

Было обнаружено, что все образцы обладают нелинейными электрическими характеристиками, соответствующими контакту Шоттки между металлическим слоем и полупроводником. ВАХ сильно зависит от вида металла, как видно из рисунка 3.17. Например, для контакта никель–ZnO ВАХ приближается к характеристике выпрямляющих контактов, отношение прямого и обратного токов составляет более чем порядок. Для FTO подложек ВАХ наиболее симметрична, однако нелинейность ВАХ сохраняется, свидетельствуя о наличие энергетического барьера на контакте. Таким образом, выбирая тип металла, можно получать различные вольтамперные характеристики в зависимости от условий задачи.

Для синтезированных образцов ZnO, выращенных на различных проводящих поверхностях, были измерены фотолюминесцентные (PL) свойства по методике, описанной в разделе 3.1.

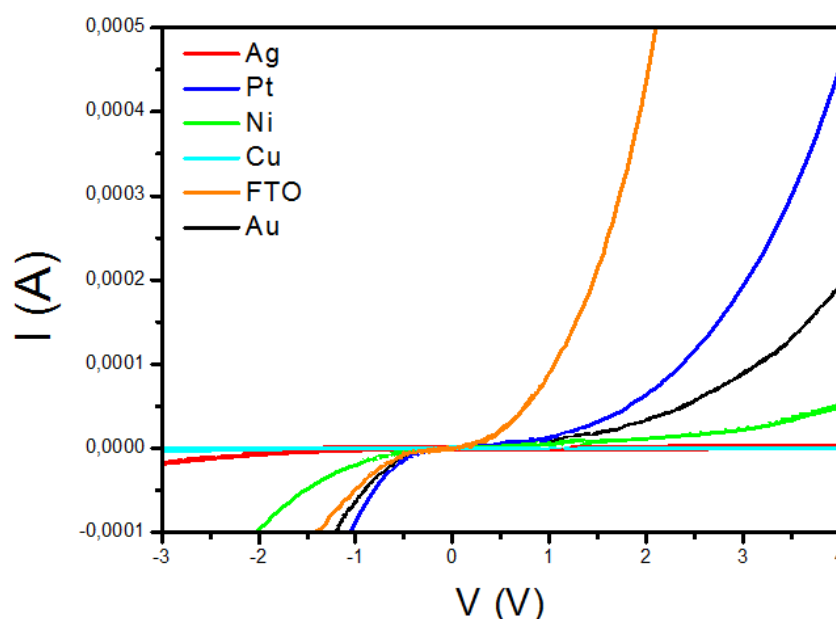


Рисунок 3.17 – Вольтамперные характеристики для наностержней ZnO, полученных в водном растворе на различных проводящих поверхностях

Первый узкий пик с максимумом на длине волны 385 нм (рисунок 3.18) связан с излучательной рекомбинацией неравновесных носителей, связанных на экситоне, состояние которого расположено у зоны проводимости. Второй пик на длине волны ~560 нм является следствием излучательной рекомбинации через электронный уровень дефектов, которые связывают в литературе с кислородными вакансиями [117]. Образцы с наностержнями ZnO, синтезированными на слоях золота и платины, обладают самой высокой интенсивностью PL при комнатной температуре. Это подразумевает, что устройства, на основе таких металлических покрытий будут обладать более высокой чувствительностью к ультрафиолетовому свету и могут эффективно использоваться в светодиодах. У наностержней, полученных на слоях Pt, Au, Ni и FTO поверхностях, присутствует самый интенсивный пик в видимой области.

Присутствие дефектов, связанных с кислородными вакансиями, увеличивает интенсивность спектра в видимой области, что ведёт к более высокой чувствительности таких структур к видимому свету, и полезно для использования в оптических и фотогальванических устройствах.

Наибольшая интенсивность PL у золота и платины, это свидетельствует о наименьшем количестве центров безизлучательной рекомбинации и высоком кристаллическом совершенстве, что коррелирует с результатами сканирующей электронной микроскопии.

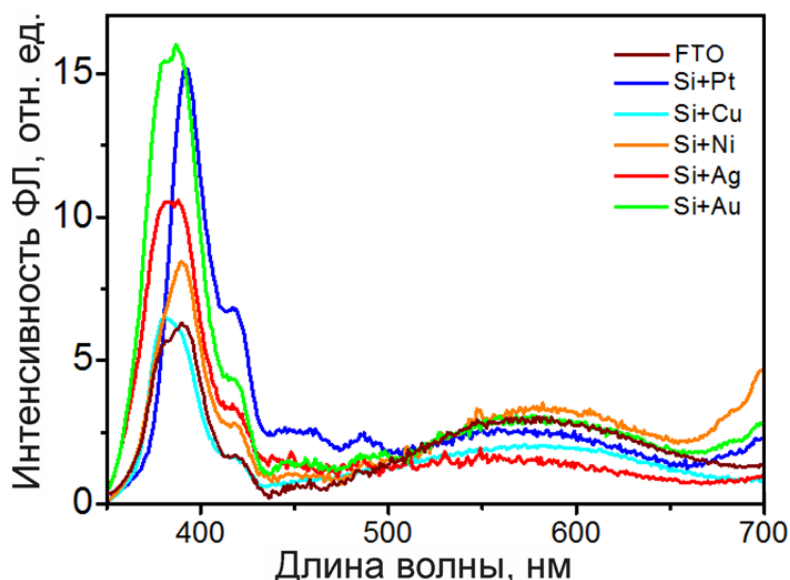


Рисунок 3.18 – Спектры фотолюминесценции наностержней ZnO, синтезированных гидротермальным методом на подложках, покрытых различными проводящими слоями

Выводы к разделу: разработан гидротермальный метод синтеза массивов наностержней ZnO, проведено исследование влияния слоёв Ag, Pt, Ni, Cu, Au и FTO, нанесённых на подложки, на морфологию и свойства получаемых структур ZnO, исследована роль морфологии и химической природы подложки на свойства получаемых массивов стержней ZnO.

3.5 Изучение свойств наностержней оксида цинка, полученных газофазным методом

Как отмечалось в разделе 1, наличие тонких каталитических слоёв, создающих затравочные точки роста, обеспечивает рост наностержней ZnO от поверхности подложки при гидротермальном и газофазном синтезах. Затравочными слоями могут служить не только тонкие плёнки ZnO, но и металлические поверхности. Поэтому были проведены эксперименты по изучению процессов роста наностержней оксида цинка, осаждённых с использованием металлических каталитических слоёв.

Как известно, метод газофазного осаждения обеспечивает рост более совершенных кристаллических плёнок и наноструктур из-за высокой

температуры синтеза. Поэтому проведены эксперименты по росту ZnO газотранспортным методом. Синтез проведён по методике, описанной в разделе 2.5.

Первые эксперименты по росту структур ZnO на кремниевых подложках были проведены при фиксированном соотношении давлений атмосферного воздуха и аргона и общем давлении 180 торр. Температура синтеза составляла 600°C, время синтеза 100 минут. В результате на кремниевых подложках осаждался белый слой, микрофотографии которого приведены ниже. На рисунке 3.19 показана морфология образца №2-1, который при синтезе располагался ближе к источнику цинка, на рисунке 3.20 – снимки образца №2-3, располагавшегося дальше по ходу газа.

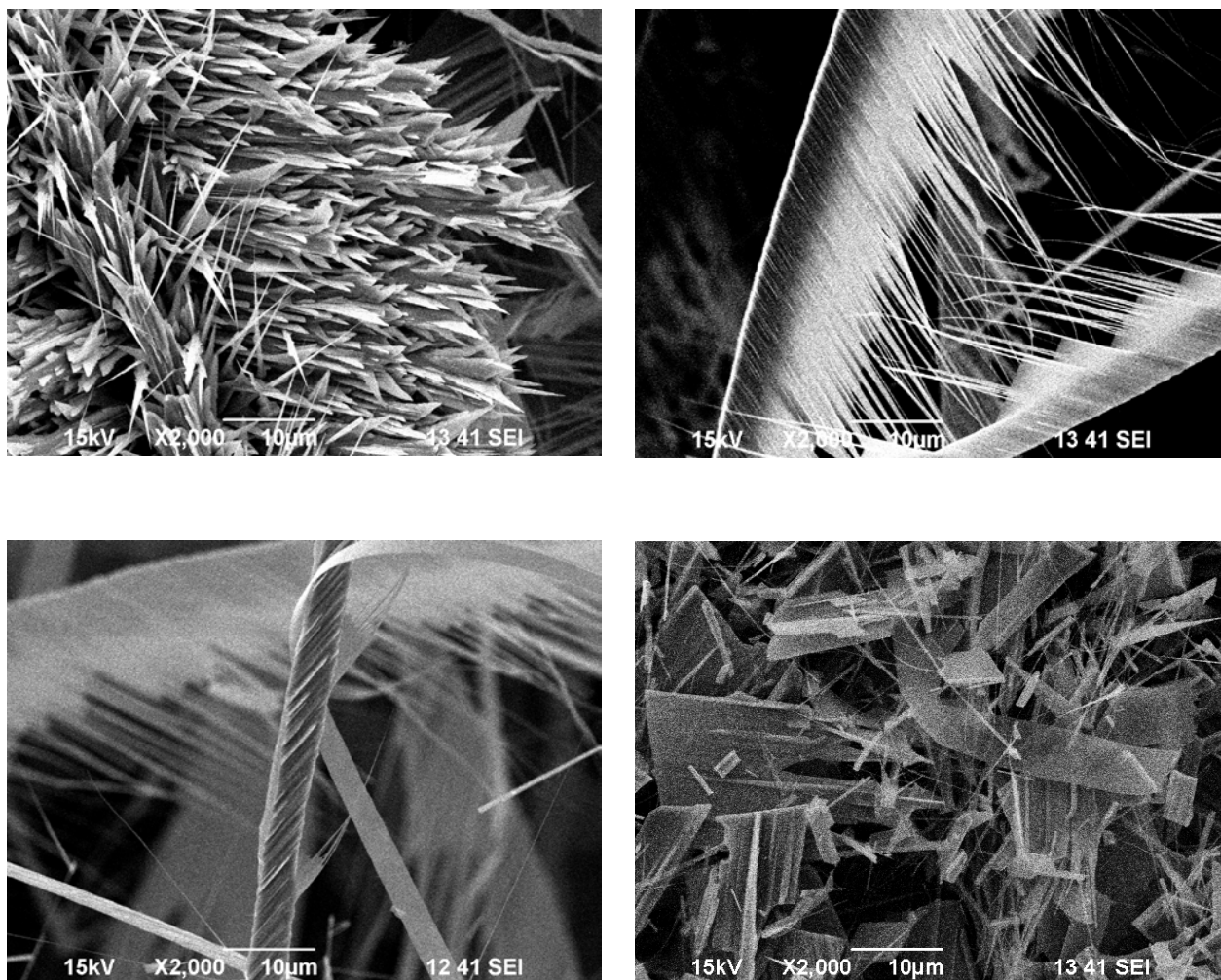


Рисунок 3.19 – Морфология различных частей образца №2-1, полученного в ходе синтеза при 600°C в течение 100 минут и давлении 180 торр

Общее количество синтезированного ZnO на подложке №1, расположенной ближе к источнику цинка, было значительно выше, чем на подложке №3, и толщина синтезированного слоя была значительной.

Как видно из рисунка 3.19, морфология осаждённых структур ZnO весьма разнообразна, имеются участки с лентами, переплетёнными жгутами,

«перьями» и «иглами». Разнообразие морфологии полученных структур обусловлено тем, что их рост начинается не на подложке, а в газовой фазе, пересыщенной молекулами ZnO, и происходит случайным образом.

На рисунке 3.20 показана морфология образца №2-3, расположенного дальше от источника цинка. Как видно, помимо структур со случайной формой, осаждённых из газовой фазы, имеются участки со стержнями в виде «газона», закреплёнными на подложке. На рисунках 3.21 и 3.22 показана морфология образцов №4-1 и №4-3, полученных при температуре 600°C в течение 20 минут и давлении 180 торр. Уменьшение времени синтеза привело к уменьшению толщины осаждённого слоя на образце №4-1, на поверхности которого все же присутствуют структуры со случайными формами. В то же время на поверхности образца №4-3 обнаружены участки, чистые от структур, осаждённых из газовой фазы, и состоящие только из структур, выращенных на поверхности. Они имеют вид шестигранных стержней примерно одинаковых размеров, один конец которых закреплён на подложке. Однако участки, состоящие из одинаковых стержней, не покрывали всю поверхность подложки, а располагались отдельными небольшими пятнами.

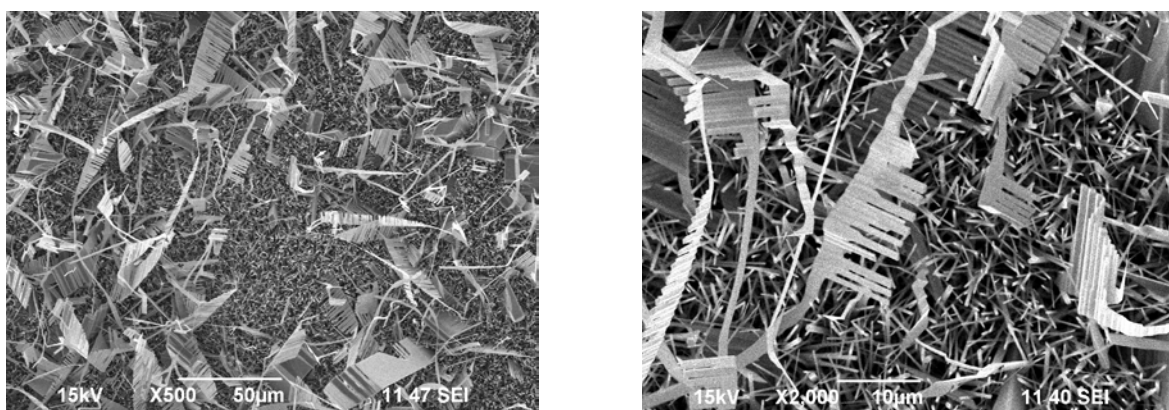


Рисунок 3.20 – Морфология образца №2-3, полученного в ходе синтеза при 600°C в течение 100 минут и давлении 180 торр

Из полученных результатов видно, что получить упорядоченные массивы наностержней на кремниевой подложке методом газовой фазы синтеза весьма сложно без применения специальных каталитических слоёв. Причиной является спонтанная кристаллизация в газовой фазе при высокой концентрации молекул ZnO. Подавить спонтанную кристаллизацию и увеличить скорость формирования ZnO на подложке можно, применяя затравочные слои. В качестве таких слоёв использованы тонкие углеродные плёнки, а также плёнки никеля и цинка.

Методика создания углеродного слоя описана в разделе 2.1.3. В экспериментах с использованием углеродного слоя была поставлена задача определения оптимальных условий проведения газовой фазы синтеза из металлического источника, позволяющих получать на образцах области большой площади, состоящие из массивов упорядоченных стержней, за

короткое время и при более низкой температуре. Также необходимо было разработать метод получения однородных образцов большой площади.

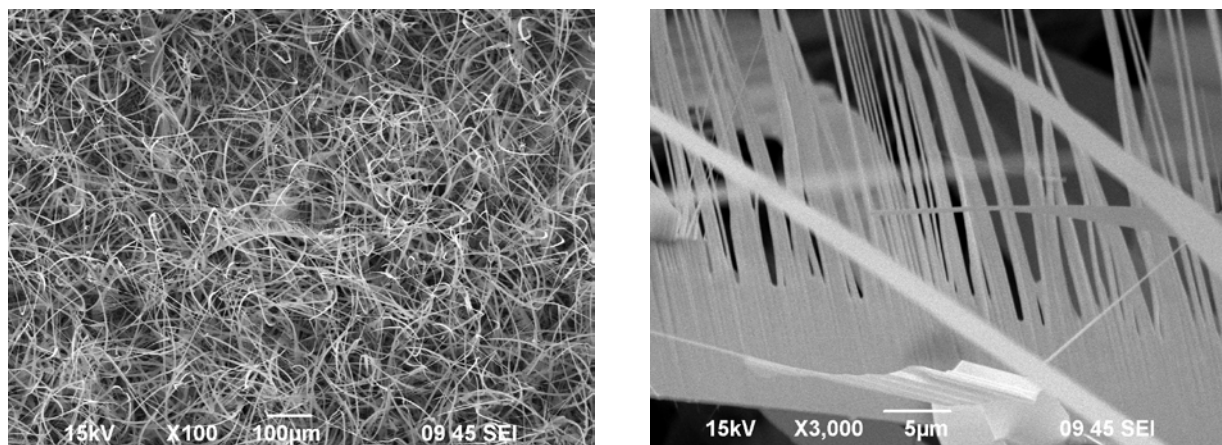


Рисунок 3.21 – Морфология образца №4-1, полученного в ходе синтеза при 600°C в течение 20 минут и давлении 180 торр.

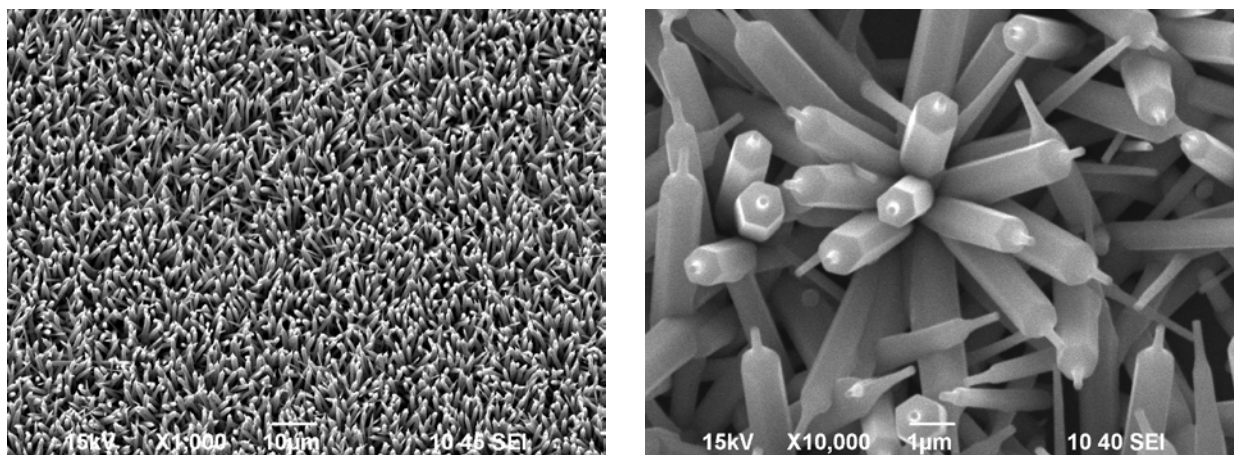


Рисунок 3.22 – Морфология образца №4-3, полученного в ходе синтеза при 600°C в течение 20 минут и давлении 180 торр

Для разработки метода получения массивов упорядоченных стержней ZnO и определения оптимальных режимов синтеза выбрана температура роста 550°C. Проводились эксперименты с варьированием давления в реакторе. Понижение давления до 30 торр приводит к преимущественному распылению цинка в сравнительно высоком вакууме. Процесс окисления паров цинка из-за недостатка кислорода происходит медленно, поэтому синтезированные структуры на подложке, ближайшей к источнику цинка, были малочисленны и обогащены цинком. На подложке №3, расположенной дальше от источника цинка, и на кварцевой трубке наблюдались слои металлического цинка.

Обнаружено также, что при данной температуре и при повышении давления до 200-300 торр цинк почти перестаёт испаряться, и роста структур ZnO не происходит. Это даёт способ фиксировать время синтеза структур, поэтому в дальнейшем нагрев подложек проводился при давлении 300 торр,

при достижении необходимой температуры давление быстро уменьшалось и проводился синтез в течение короткого (обычно менее 15 мин) времени, после чего давление снова поднималось до 300 торр и осуществлялось охлаждение печи.

На рисунках 3.23 и 3.24 показаны структуры, полученные при температуре 550°C, длительности синтеза в течение 10 минут и давлении 90 торр. При этом подложка №15.1 была с чистой поверхностью, №15.2 – со слоем полимера, а на подложку №15.3 предварительно методом термического напыления наносился тонкий (~10 нм) слой никеля. Подложки располагались в непосредственной близости друг от друга.

Электронно-микроскопические исследования показывают, что на образце №15.1 выросли стержни, не закреплённые на поверхности подложки. На подложке с углеродным слоем вырос массив ZnO наностержней с преимущественной вертикальной ориентацией. Так как подложки 1 и 2 располагались практически в одном месте, результаты свидетельствуют об эффективности углеродного слоя в качестве затравочного. Также были проведены эксперименты по росту наностержней на подложках со слоями никеля и цинка. Слои никеля напылялись электронно-лучевым распылением в вакууме. На рисунке 3.24 представлена морфология образца 15.3, полученного одновременно с образцами 15.1 и 15.2, которые обсуждались выше (рисунок 3.23). На подложке 15.2 (рисунок 3.24 а) с никелевым слоем выросли более короткие и толстые стержни, более упорядоченные, чем на подложке 15.2 с углеродным слоем.

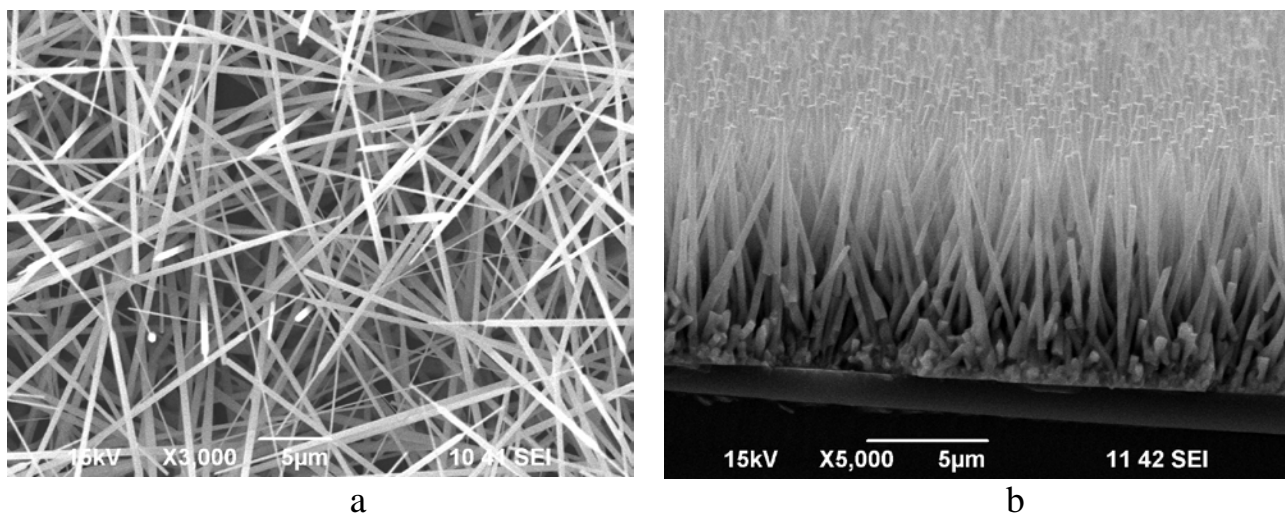


Рисунок 3.23 – Морфология образца №15-1 (а) и №15-2 (б), полученного в ходе синтеза при 550°C в течение 10 минут и давлении 90 торр

Рентгеноструктурные исследования полученных образцов показывают, что рентгенограммы образцов с разупорядоченными стержнями (рисунок 3.23, образец 15.1) достаточно близки к рентгенограмме эталонного поликристаллического образца ZnO, в то время как рентгенограммы образцов с

упорядоченным массивом стержней подобны рентгенограммам, получаемым на монокристаллических плёнках. На рисунке 3.24b показана рентгенограмма образца 15.3 с никелевым затравочным слоем. Из сравнения с эталоном видно, что основными рефлексами в образце №15-3 являются 002 и его повторение 004. Это соответствует преимущественному расположению оси [002] кристалла оксида цинка перпендикулярно поверхности подложки. Заметим, что цвет подложек №15.2 и 15.3 был очень однородный и почти чёрный. Это говорит об эффективном многократном рассеянии и поглощении света в системе наностержней.

Таким образом, каталитический слой никеля и углерода для роста стержней ZnO позволяет получать образцы большой площади с упорядоченными стержнями, однородно расположенными по всей площади образца. Каталитическое действие металлических слоёв легко понять на основе механизма роста газ-жидкое-твёрдое, когда газовая фракция, содержащая прекурсор (в нашем случае цинк) растворяется в металле и после пересыщения каталитического слоя выделяется в виде твёрдой фазы. Однако действие углеродного слоя как эффективного катализатора роста стержней ZnO не ясно.

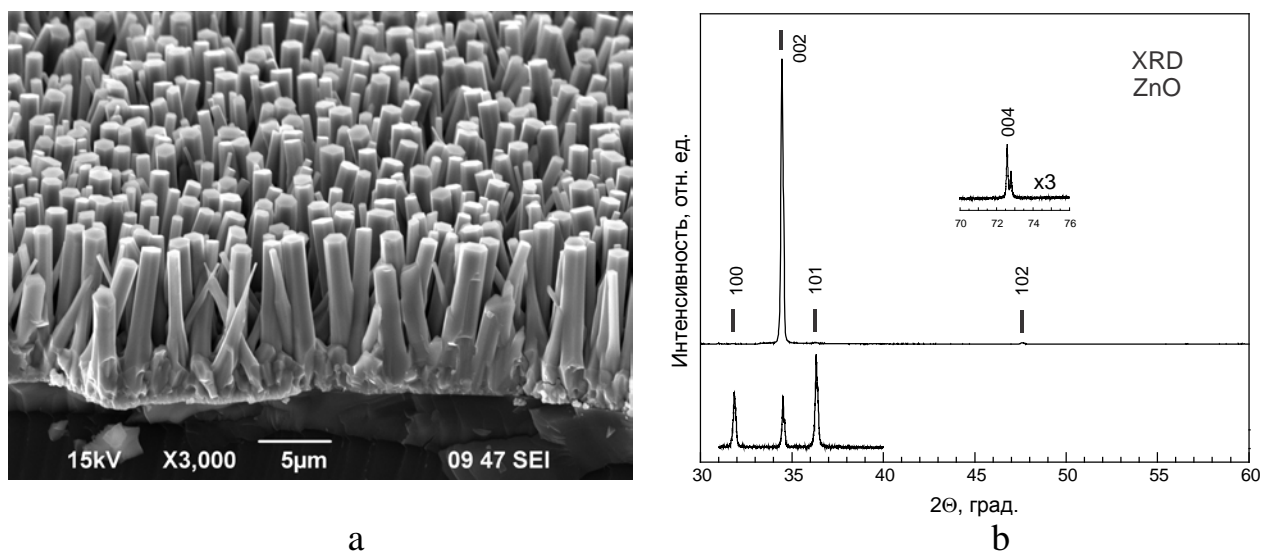


Рисунок 3.24– (а) Морфология образца №15-3, полученного в ходе синтеза при 550°С в течение 10 минут и давлении 90 торр; (б) рентгенограммы эталонного образца ZnO (нижняя кривая) и образца №15-3 (верхняя кривая) в области углов (2θ) 30-60°, а также в области рефлекса 004. Внизу приведён фрагмент рентгенограммы поликристаллического эталона ZnO

В качестве затравочного слоя был также использован слой цинка. Он был сформирован двумя путями. Во-первых, слой цинка толщиной около 1 микрона наносился на поверхность подложки до проведения синтеза, путём термического распыления в вакууме. Во-вторых, слой цинка наносился непосредственно в процессе синтеза. Для этого подложки нагревались в печи при давлении 300 торр, когда испарение цинка не происходит. При достижении температуры 550°С давление на короткое и фиксированное время (1 мин)

уменьшалось до минимального, что сопровождалось распылением цинка. Затем давление выставлялось на уровне 90 торр, и проводился синтез в течение 5 минут. На рисунке 3.25 показаны поперечные сечения полученных в этом эксперименте образцов.

Как видно из рисунка 3.25, наличие толстого, около микрона, слоя цинка не позволяет получить достаточно качественный массив упорядоченных стержней. В то же время тонкий слой цинка способствует получению одинаковых стержней длиной около микрона и поперечными размерами менее 100 нм на большой площади.

Таким образом, для получения упорядоченного массива стержней слой катализатора должен быть как можно тоньше. Такие слои легко получить путём нанесения углеродных плёнок.

Оценка для толщины слоя с учётом концентрации полимера даёт величину не более нанометра. Предложенный способ создания слоя катализатора значительно более продуктивен, чем напыление металлических слоёв.

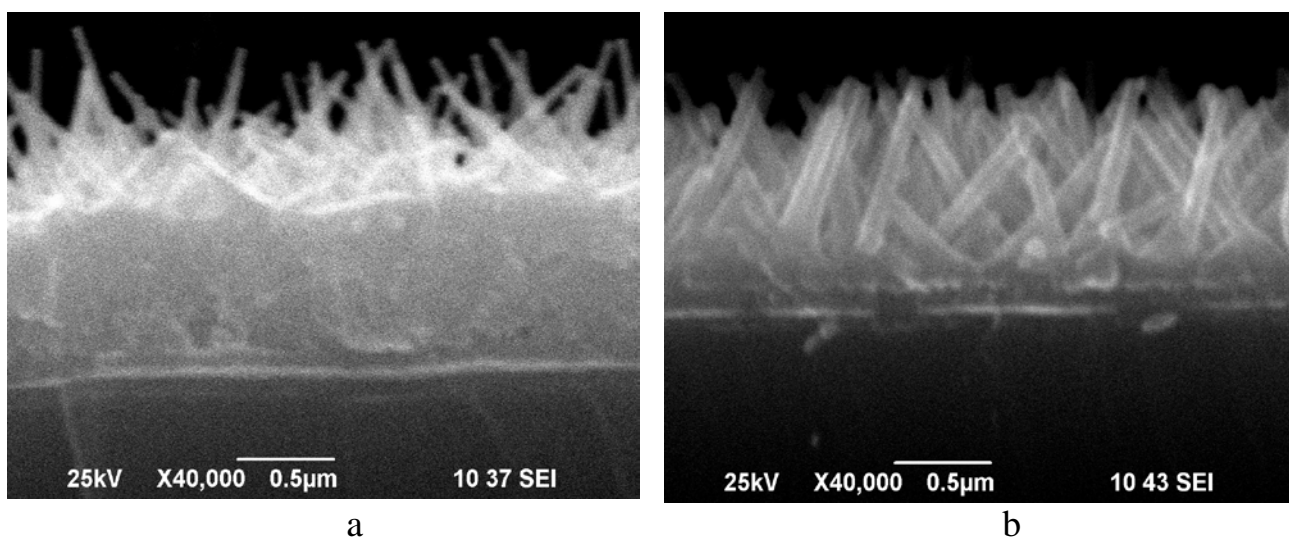


Рисунок 3.25 – Морфология образца №21–1 с предварительно нанесённым слоем цинка (а) и образца №21–2 (б) с исходно чистой поверхностью, после процесса синтеза при 550°С в течение 5 минут и давлении 90 торр

Выводы к разделу: синтезированы упорядоченные массивы наностержней ZnO газофазным методом, разработан газофазный метод синтеза упорядоченных массивов наностержней ZnO на затравочных и каталитических слоях цинка и никеля.

3.6 Влияние углеродного слоя на газотранспортный синтез вертикально упорядоченных наностержней ZnO

Успешные результаты по синтезу массивов оксида цинка с помощью углеродных затравочных слоёв стимулировали нас на более подробное исследование процессов роста на углеродных слоях. На рисунках 3.26 и 3.27 показана морфология полученных образцов, часть поверхности которых

покрывалась углеродной плёнкой, а другая часть оставалась чистой. Показан вид сверху участка образца на границе чистой области и поверхности с углеродной плёнкой. Видно, что на чистой поверхности зарождение и рост стержней почти не происходит, либо наблюдаются главным образом неупорядоченно расположенные стержни, рассыпанные по поверхности. Их зарождение происходит в газовой фазе над поверхностью образца. В то же время наличие углеродной плёнки обеспечивает наличие точек зарождения для газофазного синтеза, что резко увеличивает скорость роста на поверхности подложек, и наблюдается формирование вертикально ориентированных стержней ZnO.

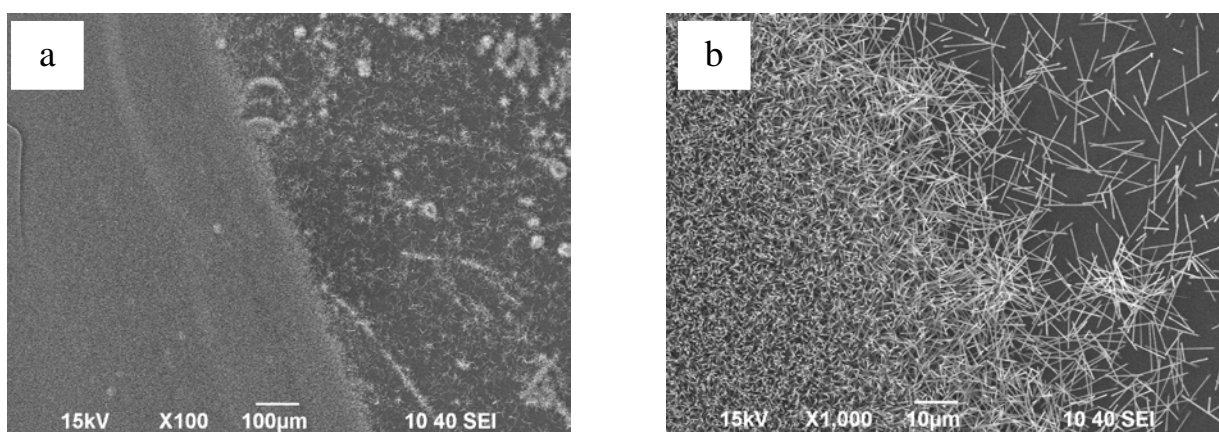


Рисунок 3.26 – Морфология образца №22-1 после процесса синтеза при 530°C в течение 15 минут и давления 90 торр. Вид границы образца участка с нанесённым углеродным слоем (слева) и чистого участка (справа): (a) – увеличение x100, (b) – тот же участок с увеличением x1000

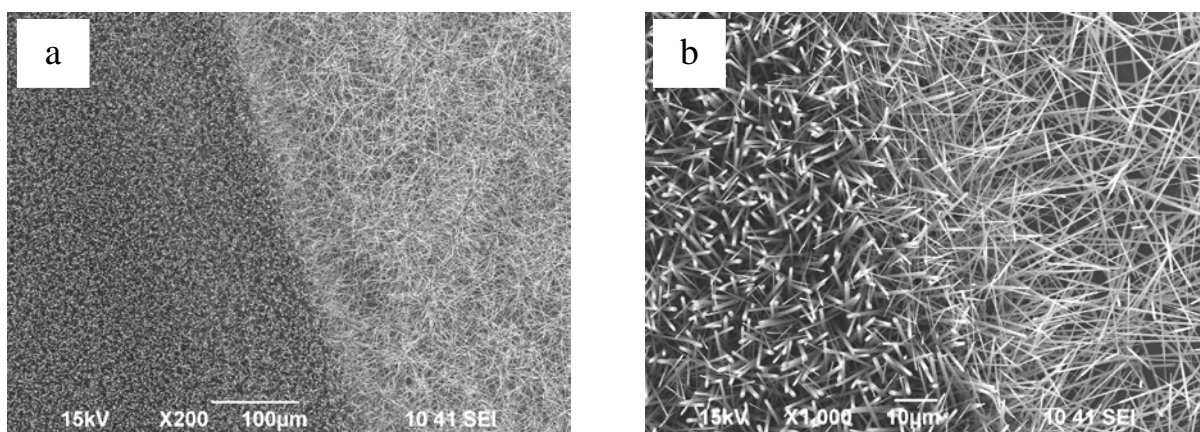


Рисунок 3.27 – Морфология образца №24-1. Процесс синтеза при 550°C в течение 15 минут и давления 68 торр. Показан с разным увеличением один и тот же участок образца на границе углеродного покрытия (a) и чистой поверхности (b)

Путём подбора метода нанесения полимерной плёнки на поверхность подложки и варьирования концентрации полимера удалось достичь

формирования однородных слоёв упорядоченно расположенных стержней одинаковой морфологии на всей поверхности подложек с размерами $5 \times 15 \text{ мм}^2$ (рисунок 3.28).

Поперечное сечение образца №22 с участками, покрытыми углеродной плёнкой, и чистыми, показывает (рисунок 3.28), что даже если образование затравок роста на чистой поверхности и происходит, по-видимому, вследствие неполного удаления поверхностных загрязнений, стержни растут значительно реже. Степень упорядочения стержней ниже, чем на поверхности, покрытой углеродным слоем оптимальной толщины.

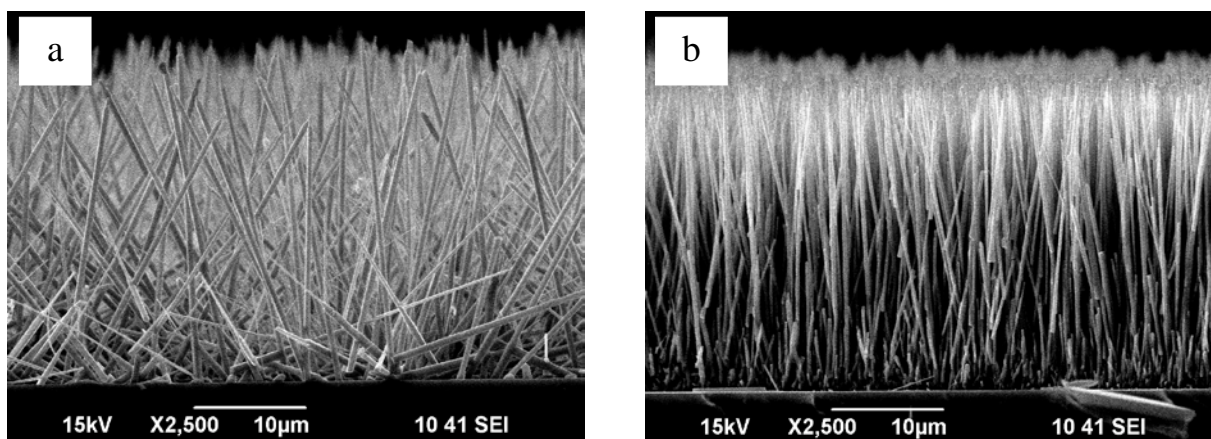


Рисунок 3.28 – Морфология образца №22-2, участки образца: (а) – с чистой поверхностью, (б) – с предварительно нанесённым углеродным слоем, после синтеза при 530°C в течение 15 минут и давлении 90 торр.

При фиксированных условиях синтеза (температура, давление, время и пр.) степень упорядочения массива стержней зависит также от расстояния от источника цинка до подложки. Это показано на рисунке 3.29 для трёх подложек размерами $5 \times 15 \text{ мм}^2$, которые располагались на расстоянии 5 мм, 25 мм и 45 мм от источника. Как видно из рисунка, доля стержней, расположенных перпендикулярно подложке, и дающих вклад в рефлекс 002, падает при удалении от источника цинка значительно более резко, чем общее количество осаждённого материала. Также падает длина стержней при одновременном увеличении поперечных размеров. Поэтому выбором расстояния от источника можно эффективно регулировать морфологию получаемых образцов.

Для контроля качества полученных образцов ZnO были проведены исследования спектров фотолюминесценции. На рисунке 3.30 приведён спектр PL синтезированных образцов ZnO, снятый при комнатной температуре. В то время как энергия полосы PL в ультрафиолетовой области (3.26 эВ, полуширина 150 мэВ) близка к энергии запрещённой зоны в ZnO (3.37 эВ при 300 К) и является результатом рекомбинации свободных экситонов, полоса PL в зелёном диапазоне спектра с энергией $\sim 2.5 \text{ эВ}$ в литературе относится к излучательным переходам с участием глубоких уровней дефектов, таких как однократно ионизованная кислородная вакансия [118]. Интенсивность PL была

весьма высокой, например, по сравнению с образцами ZnO, выращенными гидротермальным методом. Фотолюминесценция наблюдалась невооруженным глазом. Это свидетельствует о низком количестве центров безизлучательной рекомбинации, которыми выступают различные структурные нарушения. Интенсивная PL и данные XRD говорят о высоком структурном совершенстве полученных газофазным синтезом образцов.

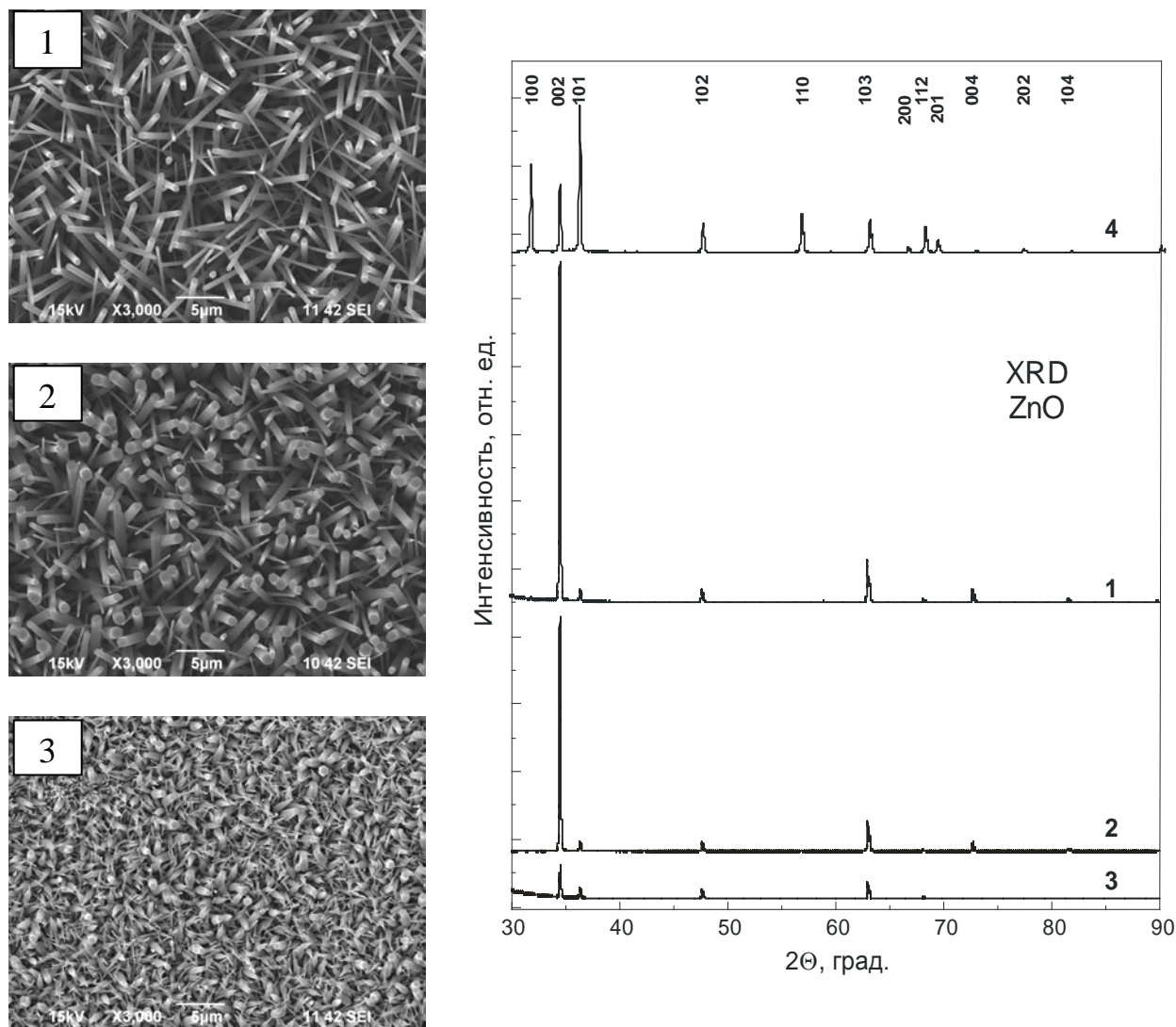


Рисунок 3.29 – Морфология образцов №24, подложки 1, 2 и 3. Снимки с одним и тем же увеличением участки подложек с углеродным покрытием. Справа показаны соответствующие рентгенограммы образца ZnO №24, подложки 1, 2 и 3. Рентгенограмма 4 – эталонный ZnO

Выводы к разделу: разработан газофазный метод синтеза упорядоченных массивов наностержней ZnO на углеродсодержащих слоях, показано, что использование углеродсодержащих каталитических слоёв весьма эффективно для синтеза массивов наностержней ZnO, разработан простой и эффективный способ создания углеродных слоёв из водорастворимых полимеров.

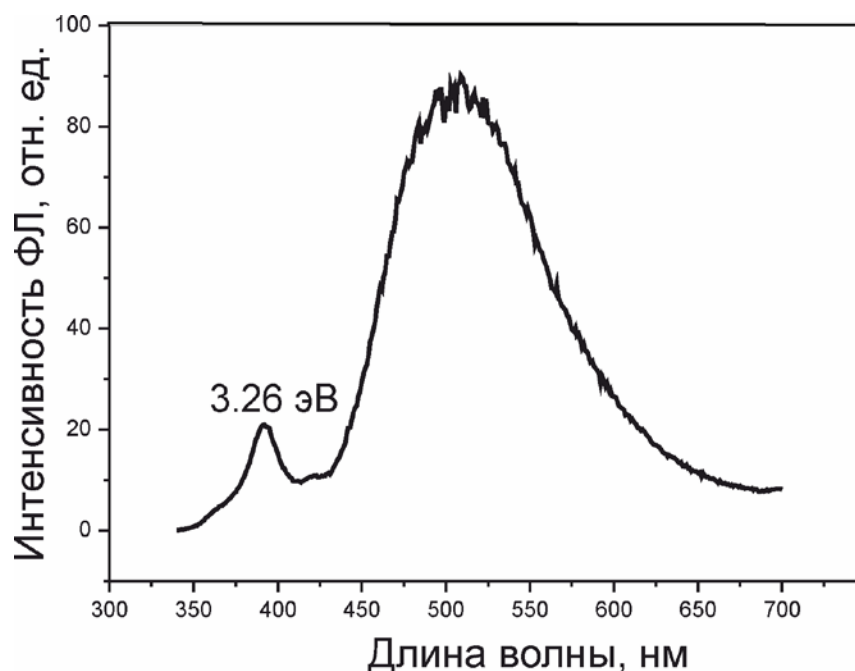


Рисунок 3.30 – Спектр фотолюминесценции образца №24-1 с рисунка 3.29

3.7 Газофазный синтез наностержней оксида цинка в инертной атмосфере

Описанные в предыдущем разделе эксперименты по газофазному синтезу проводились при пониженном давлении. В то же время для разработки более эффективных методов синтеза интересно исследовать синтез при атмосферном давлении. Синтез при атмосферном давлении проводился нами в инертной атмосфере аргона по методике, описанной в разделе 3.1. Синтез начинался с погрузки образцов в Al_2O_3 лодке в непосредственной близости к источнику цинка и прокачки аргона со скоростью 1500 ссст ($см^3/мин$) при одновременном нагреве печи до температуры синтеза ($650^{\circ}C$) за 1 час со скоростью $10^{\circ}C/мин$. После достижения необходимой температуры подавался поток кислорода со скоростью 75 ссст. Соотношение скоростей потоков $Ar:O_2$ было 20:1. Время синтеза составляло от 10 до 30 минут, после чего поток кислорода прекращался, а печь остывала до комнатной температуры в потоке аргона. Обычно использовался источник цинка либо в виде гранулированного чистого цинка (99.9%) или цинковая фольга (99.9%). Обычно в одном опыте использовались три подложки из пластин кремния размерами $\sim 5 \times 5$ $мм^2$, которые были расположены по ходу движения газа на расстоянии по 5 мм друг от друга.

Проведённые эксперименты показали, что отсутствие вакуума в печи привело к образованию значительной концентрации паров Zn рядом с источником цинка и быстром её уменьшении при удалении от него. Это ведёт к тому, что наностержни вырастали главным образом на первой подложке, ближайшей к источнику цинка. Длина и диаметр наностержней ZnO на подложке уменьшалась при удалении от источника цинка.

В таблице 3.4 представлены сравнительные характеристики морфологии наностержней ZnO а также оптическая ширина запрещенной зоны образцов, полученных двумя используемыми техниками роста - газофазным и гидротермальным синтезами. Видно, что при газофазном синтезе на кремниевых подложках были получены вертикально ориентированные наностержни ZnO с длиной $L \sim 0.8$ мкм и диаметром $D \sim 35$ нм в области, близкой к цинковой фольге (рисунок 3.31a) при продолжительности синтеза 10 мин. При увеличении продолжительности синтеза до 20 мин (рисунок 3.31c) получались наностержни ZnO с длиной $L \sim 3$ мкм и диаметром $D \sim 80$ нм в области, близкой к источнику цинка.

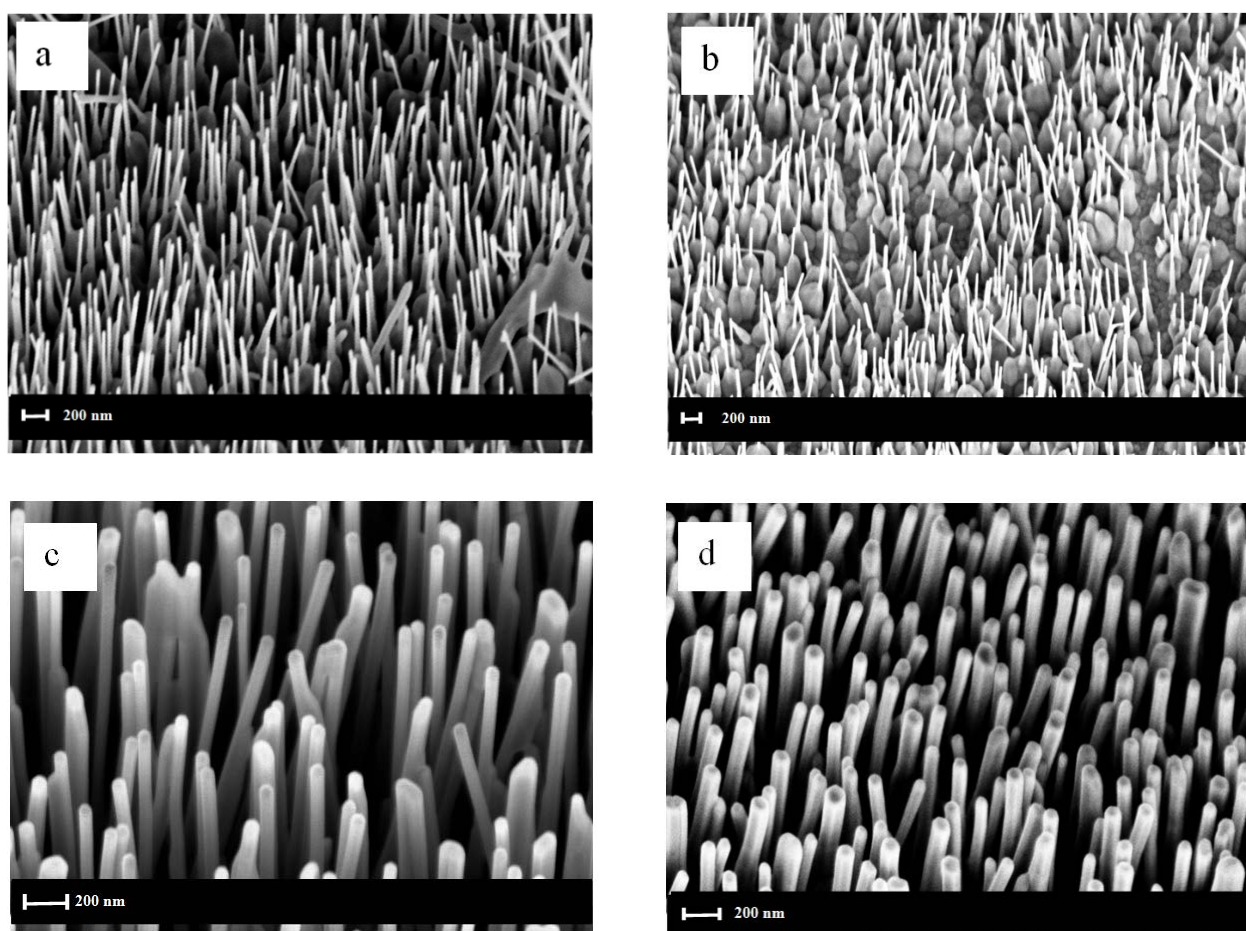


Рисунок 3.31 – Морфология наностержней оксида цинка, выращенных газофазным методом, на кремниевых подложках на расстоянии 1-5 мм от источника цинка (a), 10-15 мм от источника цинка (b) при продолжительности синтеза 10 мин; 1-5 мм от источника цинка (c), 10-15 мм от источника цинка (d) при продолжительности синтеза 20 мин

ZnO наностержни, выращенные на стеклянных подложках с FTO покрытием при химическом паровом осаждении, больше по линейным размерам, чем наностержни, полученные на кремниевых подложках. Средняя длина ZnO наностержней вблизи источника цинка на FTO подложках составила порядка $L \sim 1.8$ мкм с диаметром $D \sim 65$ нм (рисунок 3.32 а) при

продолжительности осаждения 10 мин и длиной порядка $L \sim 4$ мкм и диаметром $D \sim 100$ нм при продолжительности осаждения 20 мин (рисунок 3.32 с).

Таблица 3.4 – Сравнение образцов ZnO, полученных газофазным и гидротермальным синтезами

Метод синтеза	Продолжительность синтеза	Подложка	T, °C	L, мкм	D, нм	L/D	E_g , эВ
Газофазный	10 мин	Si	650	0.8	35	22.9	-
		FTO		1.8	65	27.7	3.1
	20 мин	Si		3	80	37.5	-
		FTO		4	100	40.0	3.1
Гидротермальный	2 часа	Si	88	2	45	44.4	-
		FTO		1.8	35	51.4	3.2
	4 часа	Si		2.5	52	48.1	-
		FTO		2	40	50.0	3.2

Как показали результаты электронной сканирующей микроскопии и дифракции рентгеновских лучей, на подложках, удалённых от источника цинка, ZnO наностержни, выращенные и на кремниевых, и на FTO подложках, короче и с меньшей степенью упорядоченности, чем на подложках, близких к источнику цинка (рисунки 3.31, 3.32).

Результаты рентгеновской спектроскопии образцов ZnO на кремниевых подложках, полученных газофазным синтезом представлены на рисунке 3.33. Дифрактограммы свидетельствуют, что наностержни имеют преобладающую ориентацию в направлении (002). Увеличение времени осаждения ведёт к увеличению интенсивности (002) рефлекса, что соответствует высокой упорядоченности наностержней, (100) рефлексы тоже присутствуют, что говорит о наличие некоторого количества стержней, не направленных перпендикулярно к плоскости подложки.

Рентгеноструктурный анализ ZnO наностержней, полученных газофазным синтезом на FTO подложках, представлен на рисунке 3.34. Кроме рефлекса (002) присутствуют рефлексы (100), (101), (102) и (103), что свидетельствует о вюрцитной структуре полученных образцов. Шероховатость FTO подложек влияет на ориентацию наностержней, которые более разупорядочены в смысле отклонения от направления перпендикуляра к плоскости подложки, чем структуры, выращенные на более гладких кремниевых подложках.

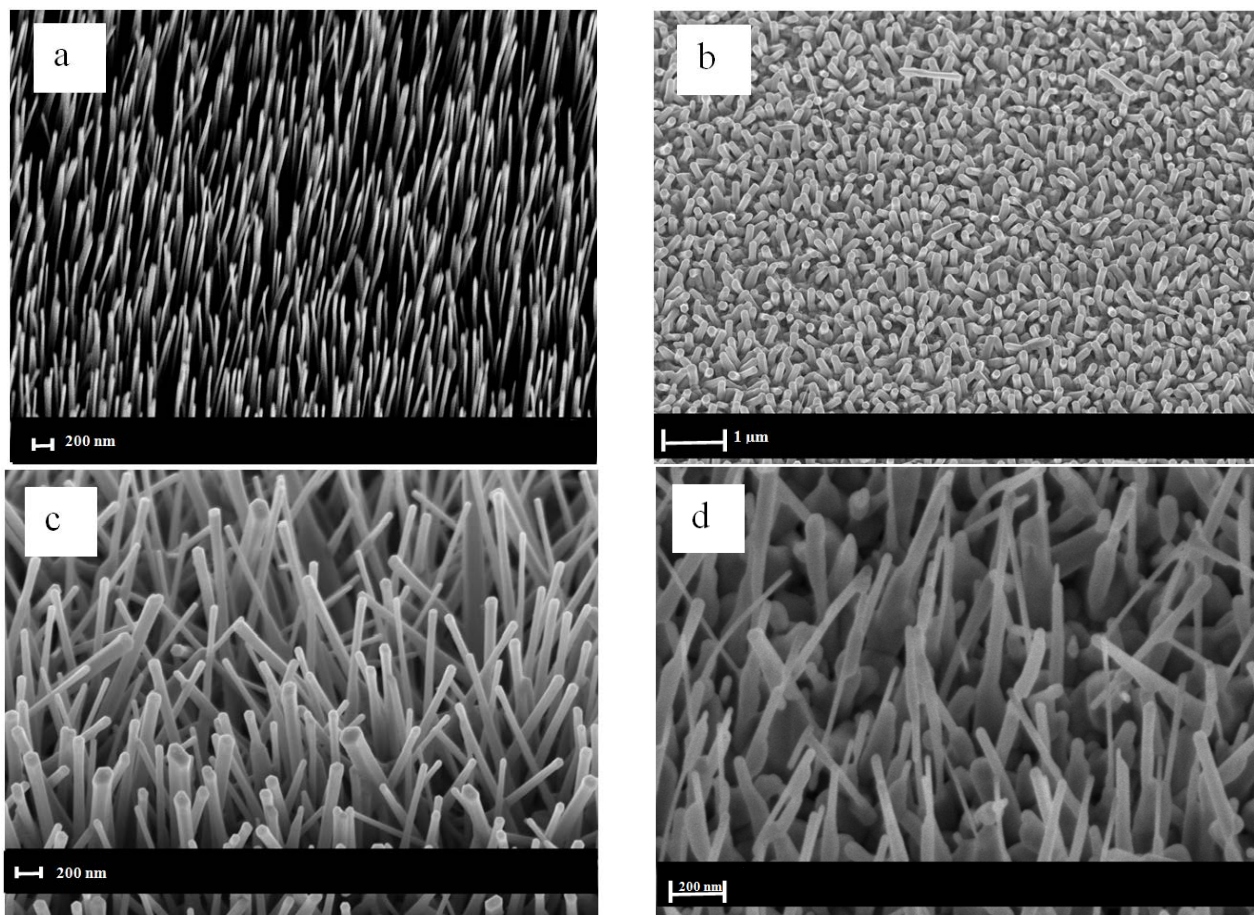


Рисунок 3.32 – Морфология наностержней оксида цинка, выращенных газофазным методом, на FTO подложках на расстоянии 1-5 мм от источника цинка(a), 10-15 мм от источника цинка (b) при продолжительности синтеза 10 мин; 1-5 мм от источника цинка(c), 10-15 мм от источника цинка (d) при продолжительности синтеза 20 мин

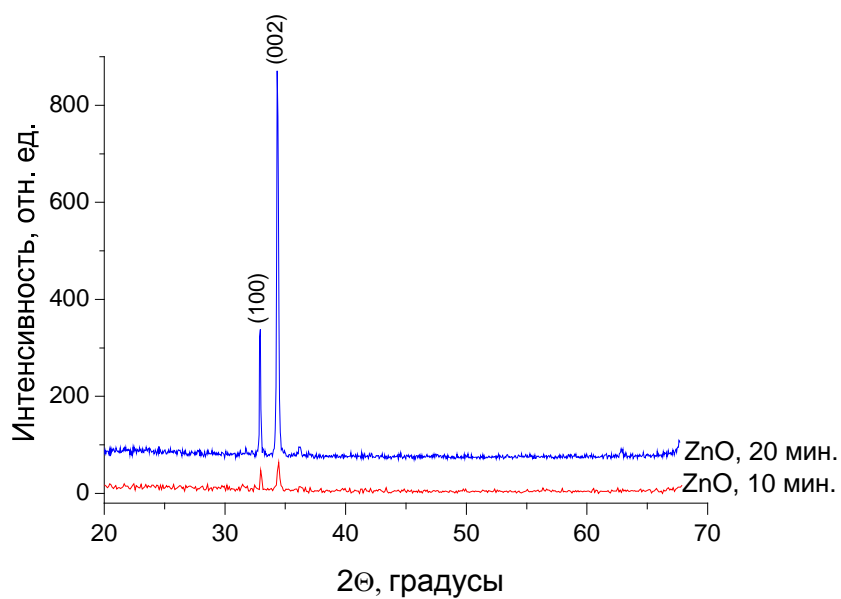


Рисунок 3.33 – XRD данные образцов ZnO наностержней, синтезированных на кремниевых подложках методом CVD

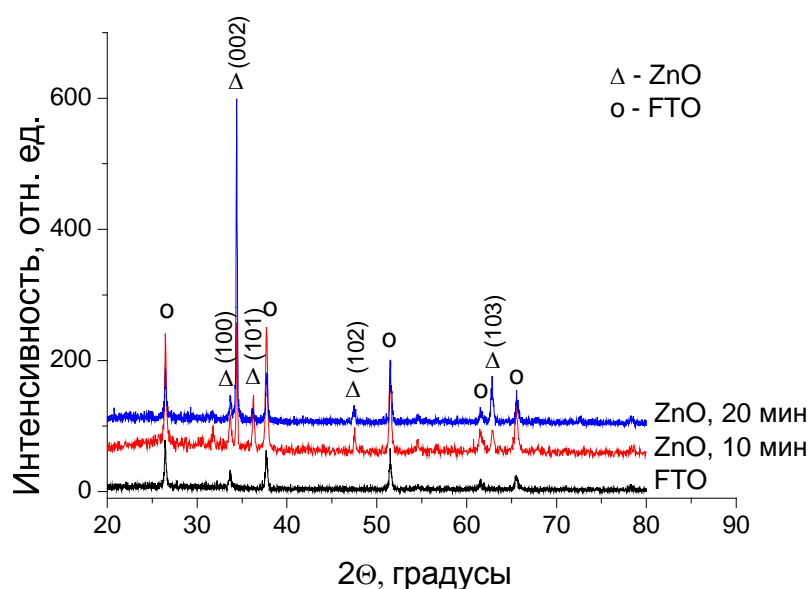


Рисунок 3.34 – XRD данные образцов ZnO наностержней, синтезированных на FTO подложках методом CVD

Проведены исследования спектров пропускания и поглощения полученных образцов. Результаты анализа оптических свойств полученных образцов (рисунок 3.35) позволили определить с помощью спектров поглощения ширину запрещённой зоны ZnO наноструктур. В случае парофазного осаждения ширина запрещённой зоны синтезированных ZnO наностержней составила приблизительно 3.2 эВ, а при гидротермальном – 3.3 эВ.

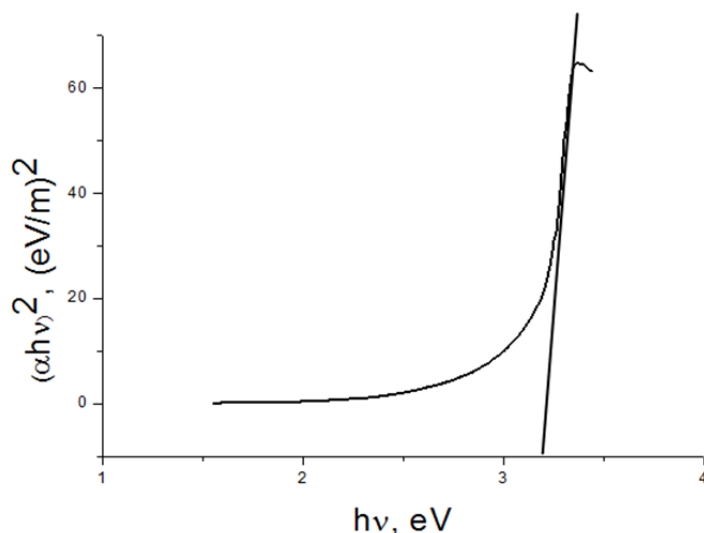


Рисунок 3.35 – Результаты UV-Vis спектроскопии ZnO наностержней на FTO подложках с ZnO затравочным слоем, полученных методом CVD

Проведём теперь сравнение двух методов роста наностержней ZnO: гидротермального синтеза и газофазного осаждения, с точки зрения их потенциальных применений. По сравнению с газофазным синтезом

гидротермальный синтез нанопроводов оксида цинка ZnO имеет преимущества в виде низкой температуры роста, более экономичен, нет необходимости в дорогостоящем оборудовании, и существует возможность контролировать параметры получаемых наноструктур. Однако одним из главных недостатков синтеза из водного раствора является то, что ZnO образуется на подложках с затравочным слоем и в объёме раствора одновременно. Образование оксида цинка в объёме приводит к быстрому обеднению раствора и, таким образом, понижает скорость роста наностержней на подложках. Более того, ZnO наноструктуры, выращенные на подложках, легко загрязняются ZnO осадками, полученными в объёме, понижая тем самым к.п.д. всего синтеза. Для того, чтобы получить длинные наностержни, необходимо неоднократно повторить синтез с погружением подложек в свежеприготовленный раствор. Но этот подход затратный по времени.

В ходе проводимых экспериментов использован недавно разработанный жидко-фазный химический процесс для быстрого роста массивов ZnO наностержней исключительно на подложках с затравочным слоем [119]. Это процедура наложения тонких плёнок кристаллического ZnO с диаметром 5-20 нм на подложках перед синтезом наностержней. Отмечено, что ZnO нанокристаллы обычно ориентированы относительно с – оси перпендикулярно поверхности подложки [120]. Направление вдоль с – оси это направление быстрого роста ZnO (001), забирающее большую часть энергии ZnO кристаллов. Также сообщается, что распределение затравочного слоя вдоль с – оси происходит на любых плоских поверхностях подложек, независимо от их кристалличности или химии поверхности, даже на аморфных подложках, таких как стекло.

Ключевая идея Ксу и др. [119] заключается в предотвращении однородного образования центров кристаллизации осадочных ZnO структур в объёме и допущении образования ZnO только из ядер затравочного слоя. Так как однородное образование центров кристаллизации является преобладающим ввиду высокой степени сверхнасыщения, снижение степени сверхнасыщения будет сдерживать образование центров кристаллизации в объёме раствора. Наоборот, рост кристаллической структуры ZnO может происходить на затравочных кристаллах ZnO. В литературе предложено добавлять в водный ростовой раствор гидроксид аммония и PEI. Использование гидроксида аммония существенно сдерживает однородное образование центров кристаллизации, поскольку гидроксид-ион объединяется с ионами цинка Zn^{2+} . PEI является полимером с низким катионовым молекулярным весом, способным сдерживать дальнейшее подавление однородного образования центров кристаллизации в процессе, так как при этом преимущественно поглощается (100) грань ZnO кластеров, препятствуя дальнейшему росту вдоль кристаллической этих граней. То есть PEI создаёт дополнительную анизотропию при росте ZnO наностержней вдоль продольного направления.

Присутствие одновременно PEI и гидроксида аммония эффективно предотвращает образование наностержней ZnO в растворе, и структуры ZnO с

высоким соотношением геометрических размеров (длина к диаметру) продолжают расти со сравнительно высокой скоростью на подложках с затравочным слоем.

Как показано выше, наностержни ZnO, полученные гидротермальным методом, более отклонены от вертикального направления, вершины стержней не плоские, а напоминают по форме заточенные карандаши. Таким образом, этот метод является более подходящим для фотоэлектрических применений, где более важно иметь большую поверхностную площадь для поглощения красителями, чем вертикальную ориентированность.

При гидротермальном синтезе (ГТС) получить строго упорядоченные вертикально упорядоченные массивы наностержней ZnO можно при создании монокристаллического затравочного слоя, согласованного с подложкой. При использовании поликристаллического затравочного слоя растут наклоненные стержни, поскольку в водном растворе, окружающем растущие стержни, достаточно прекурсоров для роста. Скорость роста при ГТС синтезе низкая, порядка 0.02 микрон в мин. Однако формой наностержней можно управлять в широких пределах. Поскольку вдоль направления самого быстрого роста [002] чередуются слои цинка (имеющие небольшой положительный заряд) и кислорода (отрицательный заряд), оптимальный рост наблюдается в нейтральной среде при $\text{pH} \sim 7$. Как известно, в кислой среде роста наностержней добиться невозможно из-за адсорбции отрицательных ионов на положительно заряженной плоскости (0001)-Zn [47].

Избыток OH^- ионов при добавлении NH_4OH стимулирует рост наностержней на подложке, одновременно увеличивается скорость спонтанного зарождения и роста нанокристаллов ZnO в растворе, что приводит к обеднению ростового раствора. Следствием обеднения раствора является сглаживание концов наностержней, отсутствие плоских вершин наностержней, а также постепенное сужение стержней. Таким образом, метод ГТС позволяет контролируемо получать ZnO различной формы, изменяя концентрацию раствора и способ проведения синтеза. Кроме того, поскольку ГТС проводится при низкой температуре, имеется возможность коррекции оптических и особенно электрических свойств полученных наностержней путём последующих термообработок.

Гидротермальным синтезом позволяет получать однородную поверхность, покрытую ZnO наностержнями. И на кремниевых, и на FTO подложках получены длинные наностержни оксида цинка средней длины $L \sim 2.5$ мкм с диаметром $D \sim 52$ нм (рисунки 3.11, 3.12). Как следствие шероховатости FTO покрытий наностержни, выращенные на них, немного отклонены от вертикали.

При CVD синтезе, как показано выше, получены наностержни с хорошей вертикальной ориентацией, стержни имеют плоские вершины. Такие структуры более подходящие для пьезоэлектрических применений, таких как электрические пьезогенераторы, т.е. там, где напряжение прикладывается вдоль длины наностержней. В отличие от гидротермального синтеза, CVD синтез позволяет достичь значительно более высокой скорости роста путём создания

направленного потока молекул ZnO от источника цинка к подложкам. Скорость роста достаточно легко регулировать температурой источника цинка и температурой подложки, газовым потоком несущего газа и реакционного газа кислорода. Скорости передвижения молекул ZnO в газовой среде даже при атмосферном давлении значительно более высокие, чем скорости прекурсоров в гидротермальном методе. Это позволяет при оптимальных условиях достичь высокой скорости роста наностержней ZnO, около 1 мкм в минуту.

Кроме того, для получения массивов вертикально упорядоченных наностержней ZnO не обязательно обеспечивать эпитаксиальный рост ZnO на затравочном слое, ориентированном осью [002] перпендикулярно подложке. Можно использовать и поликристаллический затравочный слой. В начальный момент будут расти наностержни ZnO с различной ориентацией. Однако, поскольку концентрация молекул ZnO весьма неоднородна в области подложки, и быстро падает на уровне растущих стержней, будут быстро расти только стержни в направлениях, близких в нормали к подложке. Рост стержней, расположенных под углом, будет медленным из-за истощения потока молекул ZnO, который перехватывают самые длинные наностержни. В результате получаются массивы вертикально упорядоченных наностержней с очень незначительным разбросом по длине и с плоскими вершинами – следствие высокой скорости роста. Возможности влияния на форму наностержней ограничены. Полученные результаты показывают, что применение затравочного слоя как катализатора удачно при получении ZnO наностержней с преобладающей (002) ориентацией для обоих используемых техник роста.

Говоря об особенностях и преимуществах описанного выше метода химического осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении, следует отметить, что ZnO наноструктуры, растущие вблизи источника цинка, имеют

- 1) плоские вершины гексагональной формы;
- 2) больше площадь поперечного сечения;
- 3) выше степень вертикальной ориентации.

Преимущества гидротермального синтеза:

- 1) возможность создания большой площади, покрытой однородным слоем ZnO наностержней;
- 2) длина и характеристическое отношение наностержней ZnO могут быть увеличены путём погружения в свежий раствор роста;
- 3) выше плотность получаемых наностержней;
- 4) экономичнее производство;
- 5) возможность управления величиной оптической ширины запрещённой зоны.

Выводы к разделу: Проведён синтез упорядоченных массивов стержней ZnO эффективным газофазным методом при атмосферном давлении, определены средства управления морфологией и свойствами синтезируемого материала. Полученные наноструктурированные образцы ZnO могут быть использованы при создании ряда устройств, применимых в фотовольтаике. В связи с высокой проводимостью наностержни могут быть использованы в

качестве альтернативного оксиду титана материала в солнечных элементах на красителях, потому что ZnO обладает схожей шириной запрещённой зоны с TiO₂, обычно используемом в гибридных солнечных элементах [121]. Кроме того, эффективность фотопреобразования может быть увеличена посредством наноструктурированного электрода и присутствием вертикально ориентированных структур, обеспечивающих быстрый перенос электронов. Свойства наноструктурированных транспортных металлических оксидов могут быть использованы при создании высоковольтных анодов для литий-ионных батарей. Применение высоко наноструктурированных материалов, таких, как наностержни ZnO, в комбинации с полимерными электролитными мембранами, может привести к конструированию полностью твёрдотельных и гибких устройств, позволяющих усовершенствование многих характеристик токопроводящих устройств.

3.8 Исследование свойств сульфида цинка и кадмия

Сульфид цинка, полученный гидротермальным методом. Сульфиды ZnS и CdS являются перспективными материалами для оптоэлектроники, солнечных элементов, газовых датчиков и др. Поэтому в нашей работе были отработаны методы синтеза этих материалов и исследованы их свойства. В данном разделе приведены результаты по получению ZnS гидротермальным методом. Методика синтеза описана в разделе 2.2.

При исследовании морфологии ZnS обнаружено, что синтез при стехиометрическом соотношении исходных компонентов цинка и серы приводит к формированию частиц ZnS в виде сфер, а также частиц весьма разнообразной формы, например, в виде перьев (рисунок 3.36).

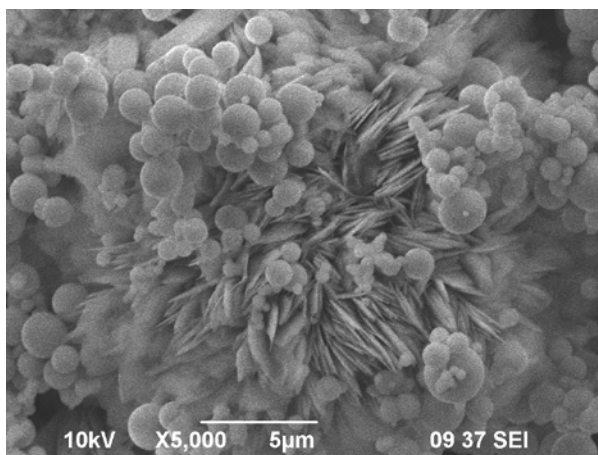


Рисунок 3.36 – Морфология образца, осаждённого при 80°C из раствора ацетата цинка ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) и тиомочевины $((NH_2)_2CS)$ с концентрацией 0.12 М

Микронзондовый элементный анализ состава показывает, что сферы содержат 50-54 атомных % цинка и 46-50 ат. % серы, что близко к стехиометрическому содержанию в сульфиде цинка. Содержание компонентов цинка и серы можно описать формулой $Zn_{1+x}S$ с x от 0 до 0.08.

Элементный состав структур в виде перьев состоит в среднем из 30-36 ат. % цинка, 5-7 ат. % серы и 58-62 ат. % кислорода. Поэтому можно предположить, что они состоят из аморфного $Zn(OH)_2$ и оксида цинка. О наличии небольшого количества ZnO свидетельствуют рентгеноструктурные данные, приведённые на рисунке 3.39.

На рисунке 3.37 показана морфология образцов ZnS , осаждённых на кремниевую подложку из раствора с избытком тиомочевины. Как видно из рисунка, ZnS растёт в виде сфер почти правильной формы. Ближе к подложке, как правило, располагаются более мелкие сферы ZnS , полученные в результате роста на затравках, расположенных на поверхности подложки. Более крупные образования размещены сверху и имеют вид отдельных сфер, только изредка частично слившихся друг с другом. Это свидетельствует о том, что они появились в результате формирования частиц ZnS в объёме рабочего раствора и их последующего осаждения на подложку. Размеры сфер варьируются от 300 нм до 3 микрон. На нижней стороне кремниевой подложки можно видеть сферы ZnS , зародившиеся на поверхности подложки. Их размеры имеют значительно меньший разброс значений вследствие одинаковых условий роста у поверхности подложки. Размерами сфер в пределах 300-800 нм можно эффективно управлять, меняя условия синтеза (концентрация раствора, соотношение компонентов, время и температура).

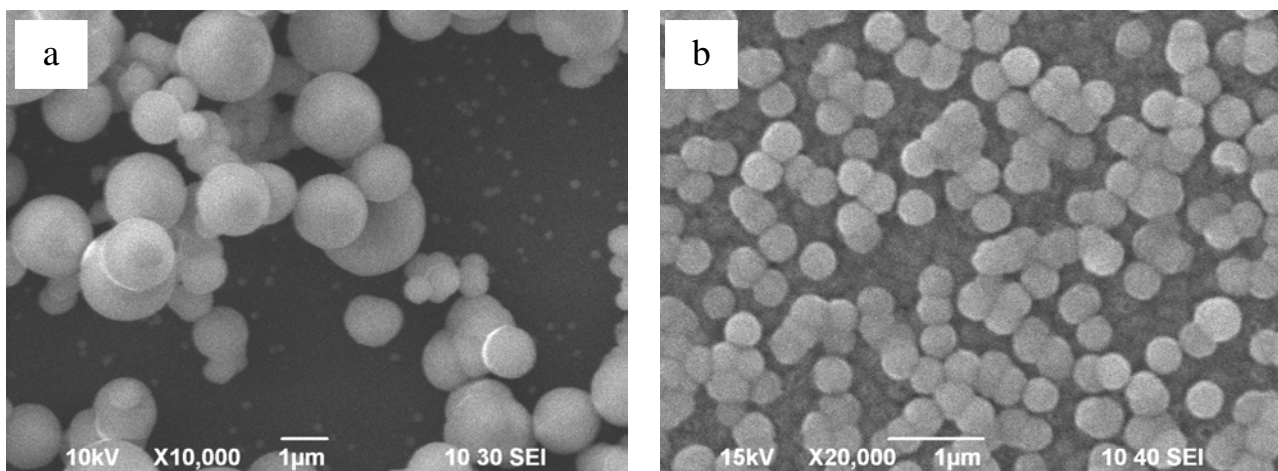


Рисунок 3.37 – Морфология образцов ZnS , осаждённых при $80^{\circ}C$ из раствора 0.06 М ацетата цинка и 0.35 М тиомочевины, осаждённых на кремниевую подложку: (a) – верхняя и (b) – нижняя сторона подложки

Термический отжиг ZnS приводит к изменению морфологии (рисунок 3.38), после отжига в атмосфере воздуха при температурах $400-500^{\circ}C$ происходит эрозия поверхности сфер, элементный состав обогащается кислородом. Проведены рентгеноструктурные исследования полученных образцов ZnS (рисунок 3.39). Как известно, основные рефлексы ZnS происходят от 111-отражения ($d=3.120\text{\AA}$) в случае сфалерита (JCPDS карточка №00-001-0792) и 100-отражения ($d=3.290\text{\AA}$) в случае вюрцита (JCPDS карточка №00-001-0677).

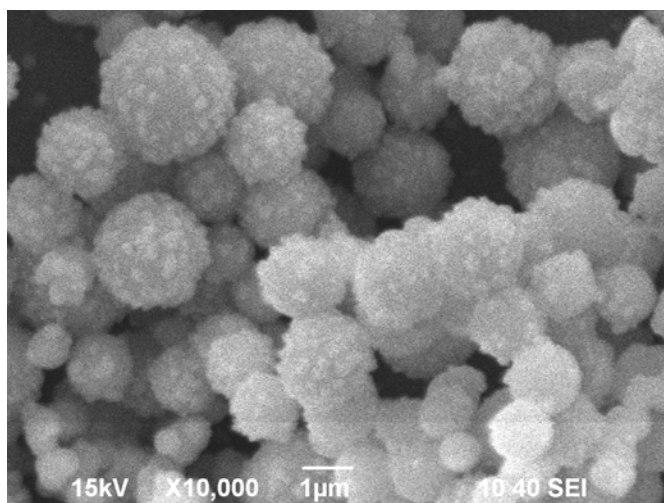


Рисунок 3.38 – Морфология образцов ZnS после отжига на воздухе при 500°C в течение 1 часа

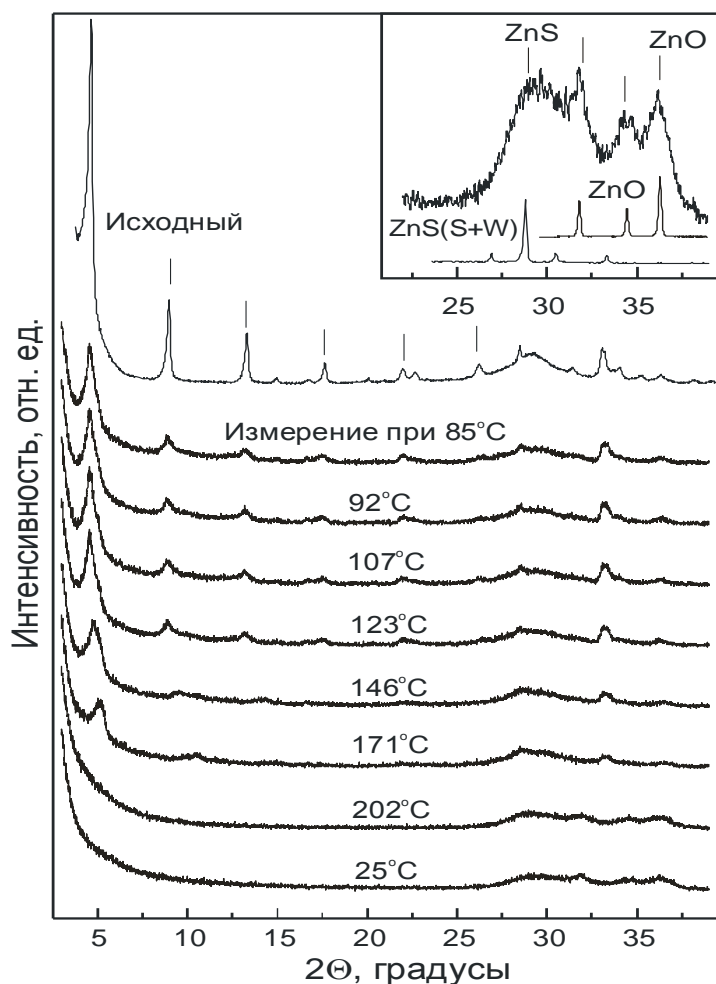


Рисунок 3.39 – Рентгенограммы образца ZnS, снятые при комнатной температуре (исходный) и при повышенной температуре, значения температуры при измерении указаны рядом с кривыми. Спектр снят после нагрева до 202°C и охлаждения до комнатной температуры. Увеличенная часть спектра показана вверху на вставке

Эти рефлексы при использовании медного катода расположены при угле $2\Theta \sim 28^\circ$. Поэтому наличие на рентгенограммах образцов ZnS слабого и широкого ($\sim 3^\circ$) рефлекса при угле $2\Theta \sim 29^\circ$ свидетельствует о наличии фазы ZnS сразу после получения образцов методом гидротермального осаждения при 80°C и сушки для удаления воды (рисунок 3.39).

Оценка размера кристаллитов D по формуле Шерера для этой линии некорректна, поскольку она состоит из рефлекса 111 решетки кубического ZnS и расположенных в непосредственной близости рефлексов 100, 002 и 101 гексагональной модификации ZnS.

Также на рентгенограмме наблюдаются рефлексы фазы ZnO со значительной полушириной $\sim 0.7^\circ$ при углах 31.8 , 34.4 и 36.3° . В этом случае оценка размера кристаллитов D по формуле Шерера даёт значение 120 \AA . Помимо этих широких и слабых пиков наблюдается появление значительного количества дополнительных рефлексов в области углов 2Θ от 4 до 30° .

Как видно из рисунка 3.39, часть из рефлексов расположена эквидистантно, начиная с угла 4.39° со средним шагом 4.52° . Можно проследить около 12 эквидистантных рефлексов, которые принадлежат отражениям от одних и тех же параллельных плоскостей с межплоскостным расстоянием $20,01170 \text{ \AA}$.

Идентификация рентгенограммы с использованием базы данных прибора выявила только одно совпадение - с карточкой JCPDS №00-057-1194 для октилсульфата гидрата цинка-алюминия (Zinc aluminum octylsulfonate hydrate) с эмпирической формулой $\text{C}_8\text{H}_{29.5}\text{AlO}_{12.25}\text{SZn}_2$. Однако неясно, каким образом произошёл синтез этого соединения. Возможно, это является следствием недостаточной чистоты использованных исходных реактивов и преимущественным прохождением реакции с формированием октилсульфата гидрата цинка-алюминия.

Эквидистантный спектр быстро уменьшает свою интенсивность при нагреве уже до 85°C и имеет границу температурной стабильности до 170°C (рисунок 3.39). После нагрева до 202°C и охлаждения он исчезает, на рентгенограмме остаётся широкий пик в области 28° от ZnS, а три рефлекса от ZnO увеличивают свою интенсивность, как показано на вставке к рисунку 3.39.

Как видно из рисунка 3.40, структура полученных образцов близка в структуре кубического ZnS, имеется небольшая примесь гексагональной модификации. Необходимо отметить, что угловые положения рефлексов значительно смещены относительно эталонных данных: рефлекс 220, который должен располагаться при угле $2\Theta = 47.57^\circ$, расположен при 49° , а рефлекс 311 – при 57.9° вместо $2\Theta = 57.91^\circ$. По-видимому, это является следствием больших внутренних сжимающих напряжений в нанокристаллитах, из которых составлены сферы.

Данные XRD свидетельствуют, что образцы имеют поликристаллическую структуру – отдельные частицы ZnS состоят из поликристаллов, которые в свою очередь сложены из отдельных монокристаллических зёрен – кристаллитов. Обнаружено, что для образцов ZnS, полученных при низких

(80°C) температурах, ширина линий XRD весьма значительна и падает с увеличением температуры синтеза (рисунок 3.40). То есть с ростом температуры синтеза размеры кристаллитов растут. Из ширины линий XRD можно оценить размеры областей когерентного рассеяния D , соответствующие кристаллитам, по формуле Шерера $D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta$, где λ – длина волны рентгеновского излучения, β – полуширина соответствующей линии рентгенограммы, θ – угол дифракции в шкале 2Θ . Из полуширины рефлексов 220 и 311 полученных при различных температурах синтеза образцов ZnS по формуле Шерера были оценены размеры областей когерентного рассеяния D . Полученные данные показаны на рисунке 3.41. Наблюдается зависимость размеров кристаллитов D , близкая к активационной, с энергией активации (0.27 ± 0.02) эВ. Поэтому выбором температуры синтеза легко управлять размерами нанокристаллитов в интервале от 2 до 100 нм.

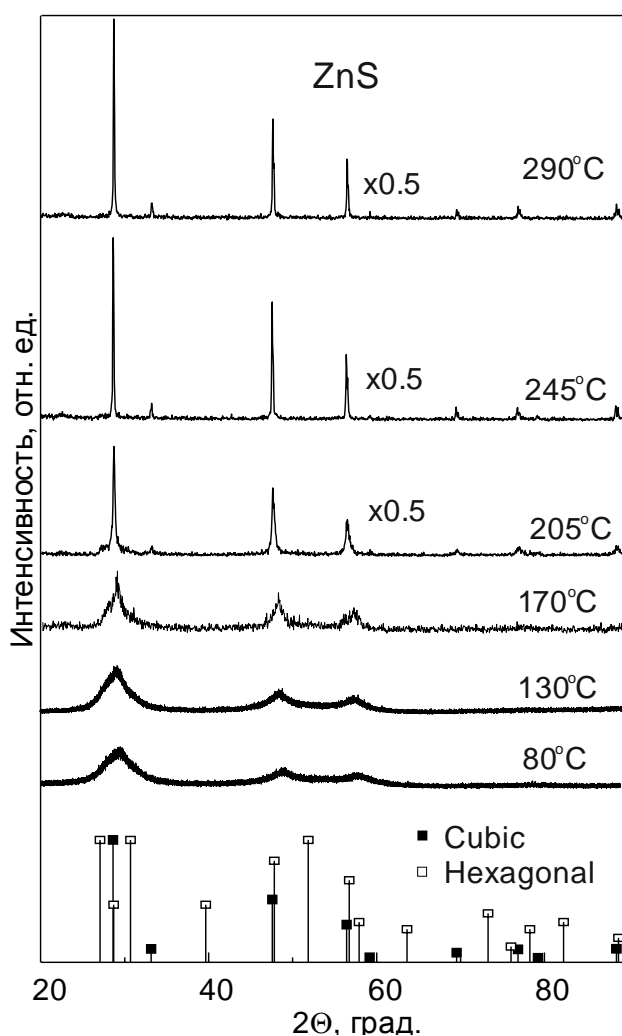
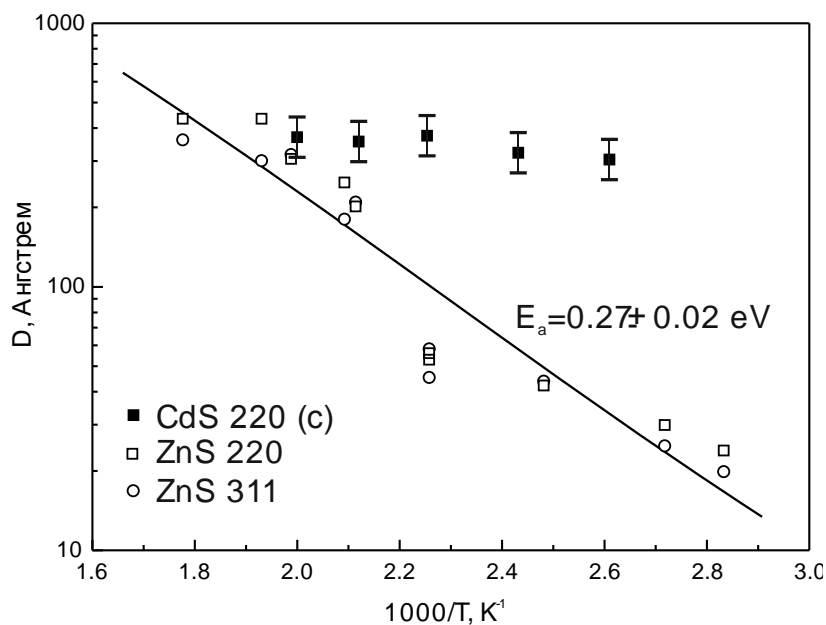


Рисунок 3.40 – Рентгенограмма образца ZnS, синтезированного в щелочной среде при температурах 80 °С – 290 °С. Снизу показаны положения и относительные интенсивности рефлексов в эталонной структуре кубического ZnS



□ – рефлекс 220 и ○ – рефлекс 311 кубического ZnS, ■ – рефлекс 220 кубического CdS

Рисунок 3.41 – Зависимость размера кристаллитов ZnS и CdS, оценённых из XRD данных, от обратной температуры гидротермального синтеза

Образцы ZnS исследованы методом атомно-силовой микроскопии. Так как свойства плёнок определяются их микроструктурой, был проведён анализ поверхности полученных образцов сульфида цинка на атомно-силовом микроскопе с целью обнаружения особенностей морфологии поверхности. Исследование топографии плёнок проводилось полуконтактным и контактным методом.

В качестве примера на рисунке 3.42 представлены полученные на атомно-силовом микроскопе «Integra Prima» и «NanoEducator» NTD-MT изображения микроструктуры поверхности сульфида цинка, приготовленного из растворов с разными концентрациями солей цинка.

Исследование показало, что поверхность наносфер ZnS гладкая, без тонкой структуры. Размер сфер варьируется в интервале от 0.3 до 3 мкм, что находится в прямой зависимости от времени синтеза и температурного режима. Ближе к подложке, как правило, располагаются более мелкие сферы ZnS, полученные в результате роста на активных участках поверхности подложки. Об этом свидетельствует наблюдение частично перекрывающихся сфер.

Сульфид цинка, полученный методом газофазного осаждения. Методом одновременного испарения металлического цинка и серы были синтезированы плёнки ZnS на кремниевых подложках. Источник элементарной серы располагался в низкотемпературной (~200°C) зоне, источник цинка – в высокотемпературной зоне (740°C) со стороны входного края печи. После источников серы и цинка по ходу потока аргона располагались предварительно очищенные подложки монокристаллического кремния. Синтез проводился при давлении ~5 кПа при температуре 750°C и в течение времени 10 мин.

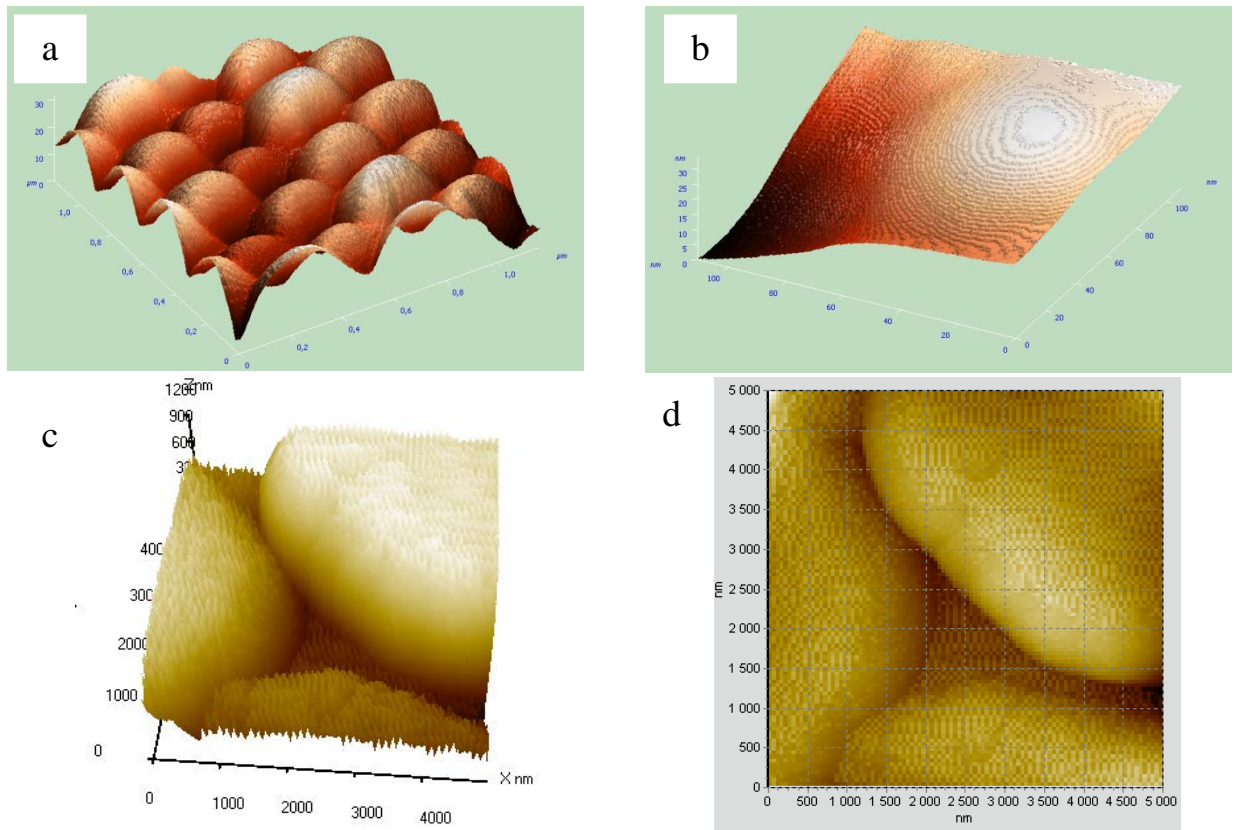


Рисунок 3.42 – Топография поверхности образцов ZnS с микросферами, полученные на атомно-силовом микроскопе «Integra Prima»: (a) – размер поля изображения 1 мкм×1 мкм, высота 30 нм 3D, (b) – размер поля изображения 100 нм×100 нм; снимки, полученные на атомно-силовом микроскопе «NanoEducator»: (c) и (d) – размер поля изображения 5 мкм×5 мкм, высота 1.2 мкм

Морфология полученных образцов приведена на рисунке 3.43. Как видно, образец состоит из тонкой плёнки, расположенной на поверхности подложки, и стержнеобразных образований, расположенных случайным образом.

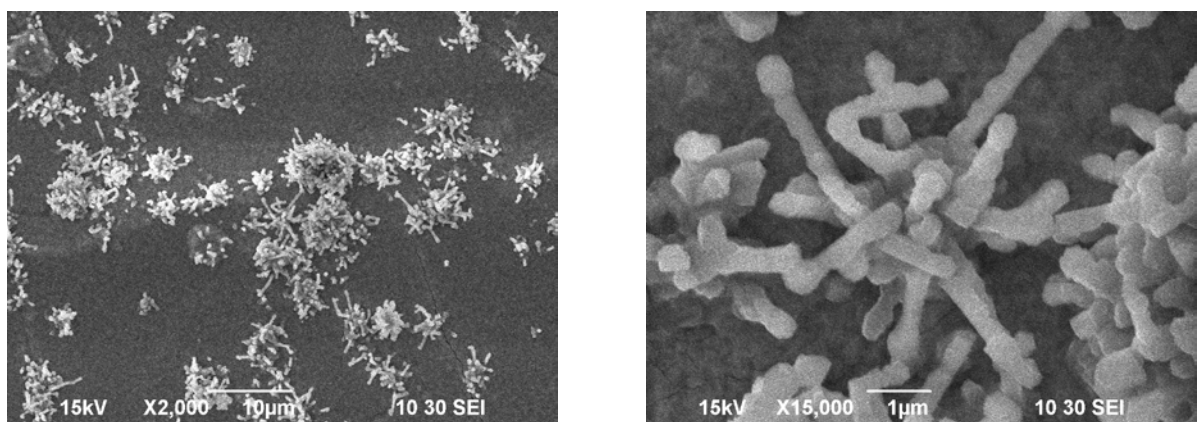
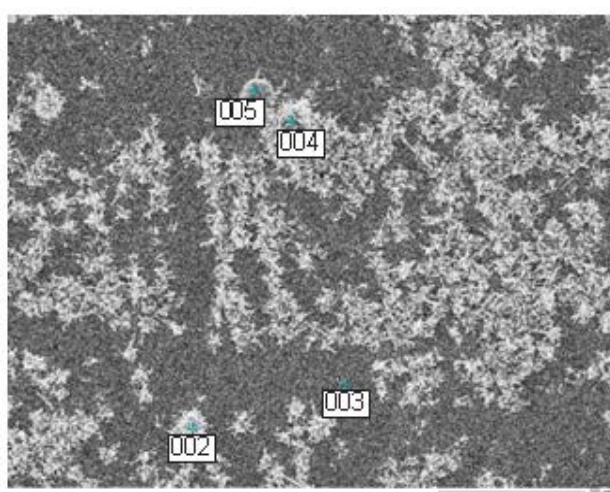


Рисунок 3.43 – Морфология поверхности образца ZnS/Si VD-N1, выращенного методом газозафазного осаждения

Исследование элементного состава методом рентгенофлуоресцентного микроанализа показало, что и стержни, и плёнка состоят из ZnS с составом, близким к стехиометрическому (рисунки 3.43 – 3.45).

Примеси кислорода в образцах, выращенных при давлении ~5 кПа, и, соответственно, фазы ZnO не обнаружено. В образцах, выращенных при тех же условиях, но при давлении ~12 кПа, кислород присутствует уже в заметных количествах, и на рентгенограммах таких образцов наблюдаются отчётливые рефлексы от фазы оксида цинка.

Оптимизация условий синтеза позволила получить сплошные плёнки с однородной поверхностью, состоящие из крупных кристаллитов с хорошей спайностью между зёрнами (рисунки 3.46 и 3.47). Кристаллиты имеют выраженную огранку, плёнка не содержит посторонних включений, однородная по толщине.



Элемент	Содержание, атом. %			
	002	003	004	005
Si	-	4.79	-	-
S	46.28	43.8	45.14	47.43
Zn	53.72	51.41	54.86	52.57
Всего	100	100	100	100

Рисунок 3.44 – Вид поверхности образца ZnS/Si VD-N1, выращенного методом газозафазного осаждения, и элементный состав в четырёх указанных точках

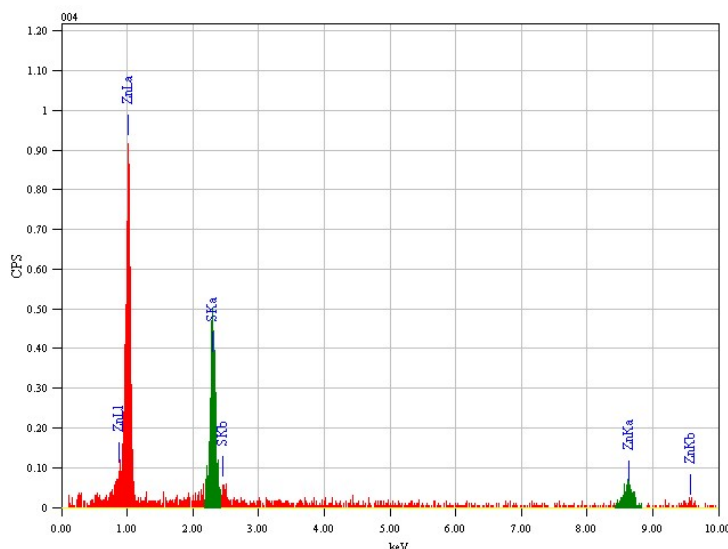


Рисунок 3.45 – Спектр рентгенофлуоресценции образца ZnS/Si VD-N1 в точке 004, показанной на предыдущем рисунке

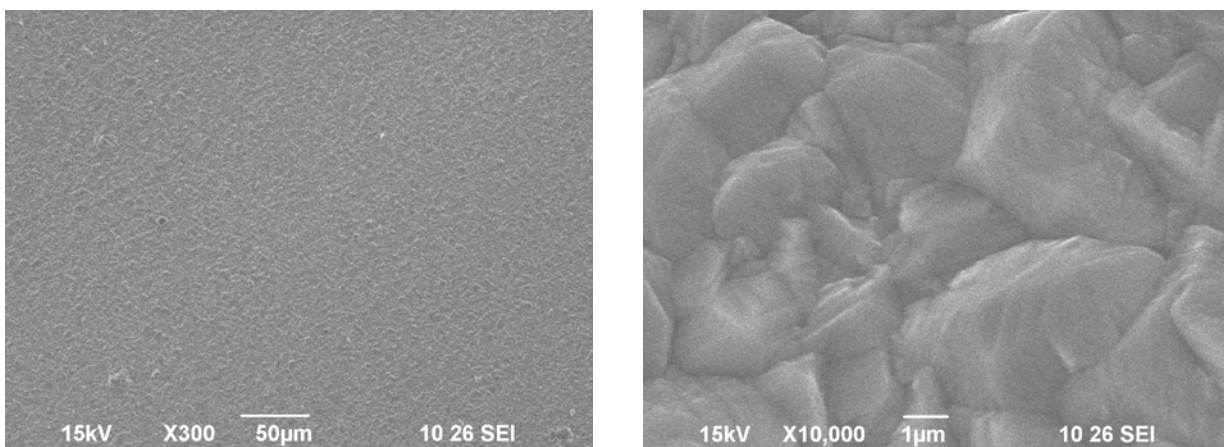


Рисунок 3.46 – Морфология поверхности поликристаллической плёнки образца ZnS/Si VD-N3-1, выращенного методом газофазного осаждения

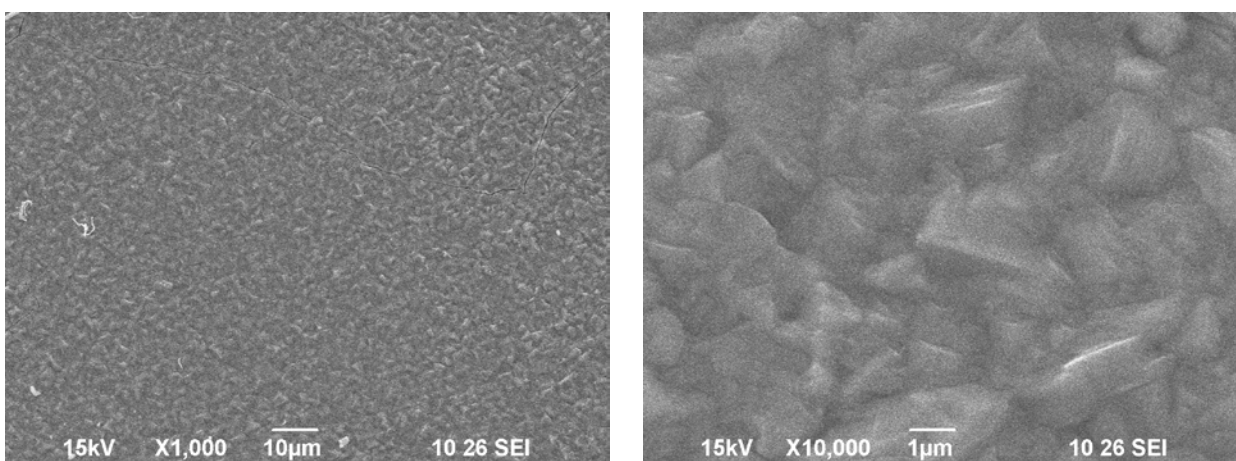


Рисунок 3.47 – Морфология поверхности монокристаллической плёнки образца ZnS/Si VD-N3-2, выращенного методом газофазного осаждения

Исследование структуры методом рентгеновской дифракции выявило преимущественную ориентацию кристаллитов ZnS с осью $\langle 111 \rangle$ перпендикулярно поверхности подложки. Это демонстрирует рисунок 3.48, на котором приведены рентгенограммы образцов ZnS N3-1 и N3-2.

Сульфид кадмия, полученный гидротермальным методом. На рисунке 3.49 показана морфология образцов CdS, полученных гидротермальным методом при температуре 230°C (a) и рентгенфлуоресцентный спектр образца CdS, состав образца: 49.02 ат. % серы и 50.98 ат. % кадмия (b).

Синтезированные частицы CdS имели неправильную форму, элементный состав образцов был близок к стехиометрическому.

Рентгеноструктурные данные (XRD) для образцов CdS показаны на рисунке 3.50. Как видно из рисунка, в образцах CdS присутствуют линии как кубической, так и гексагональной модификации. Обнаружено, для образцов CdS ширина линий XRD почти не зависит от температуры синтеза в интервале температур от 80 до 200°C (рисунок 3.41). Соответственно размеры кристаллитов CdS слабо изменялись с изменением температуры синтеза и

составляли около 40 нм для кубической фазы CdS. Однако обращает на себя внимание тот факт, что размеры кристаллитов гексагональной фазы CdS, синтезируемой одновременно с кубической фазой, существенно меньше, поскольку полуширина соответствующих линий больше (рисунок 3.50).

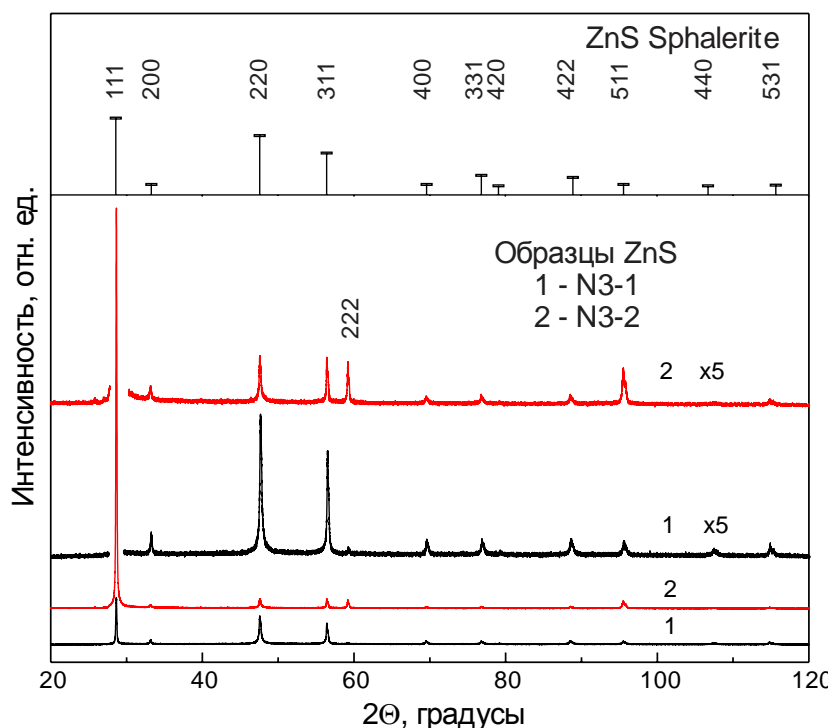


Рисунок 3.48 – Рентгенограммы образцов ZnS, выращенных газофазным методом на кремниевых подложках, и сравнение с эталоном кубической модификации сульфида цинка

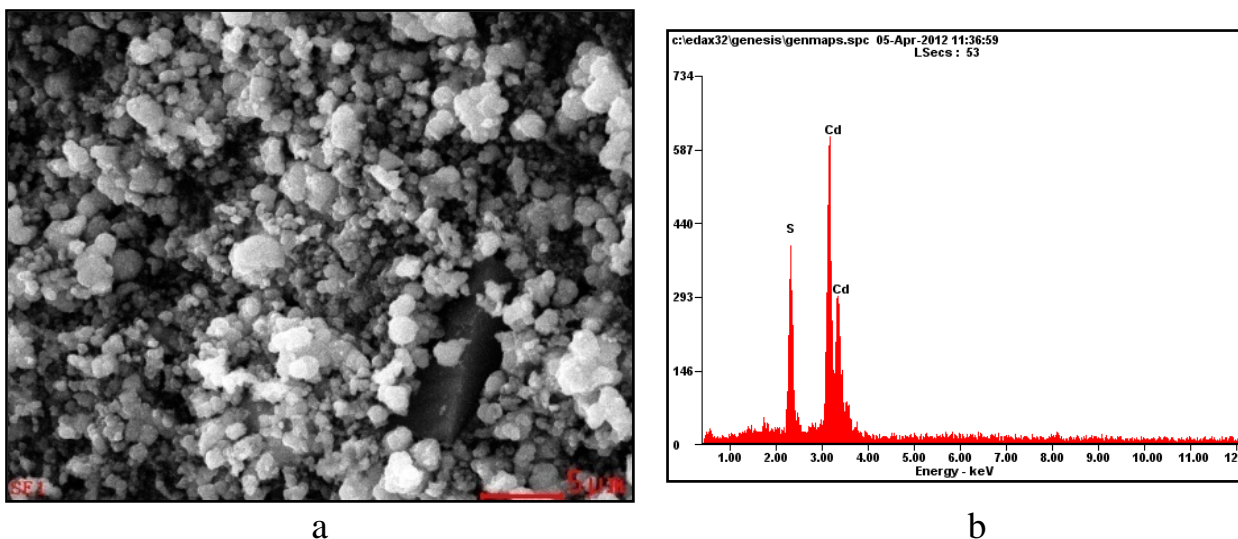


Рисунок 3.49 – Морфология образца CdS, полученного гидротермальным синтезом при 230°C (а) и рентгенфлуоресцентный спектр образца CdS, состав образца: 49.02 ат. % серы и 50.98 ат. % кадмия (б)

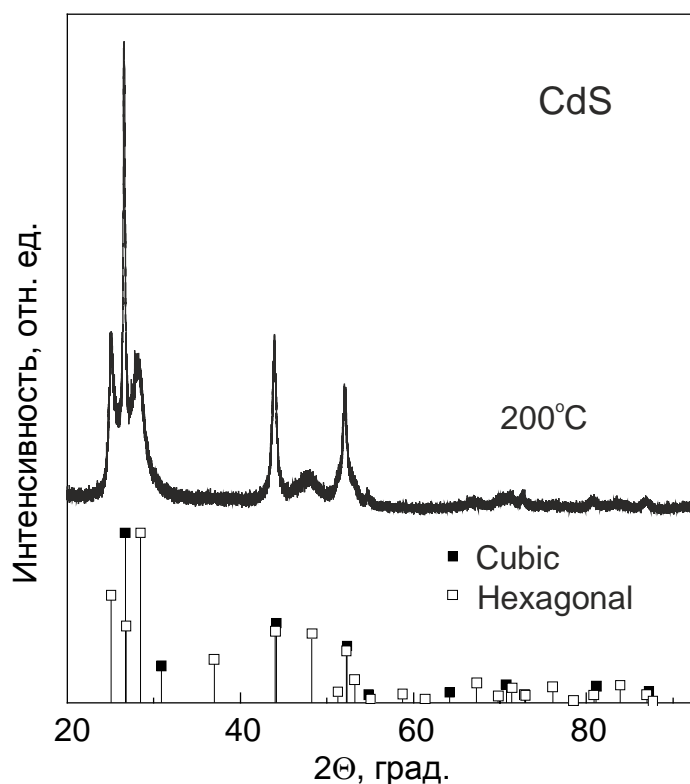


Рисунок 3.50 –Рентгенограмма образцов CdS, синтезированных гидротермальным методом, при указанных температурах. Снизу показаны положения и относительные интенсивности рефлексов в эталонных структурах кубического и гексагонального CdS

Выводы к разделу: Синтезированы наноструктурированные сульфид цинка и сульфид кадмия гидротермальным методом и тонкие плёнки сульфида цинка газофазным методом, показано, что на кремниевых подложках растёт кубическая модификация сульфида цинка с преимущественной ориентацией $\langle 111 \rangle$ перпендикулярно подложке. Показано, что выбором температуры гидротермального синтеза (в интервале от 80 до 300°C) можно получать наноструктурированный сульфид цинка с размером нанокристаллитов от 2 до 100 нм.

3.9 Исследование свойств нанокомпозитов ZnO/оксид меди и ZnO/Ag

Как показано в литературном обзоре, композитные материалы часто проявляют свойства, значительно отличающиеся от свойств материалов, составляющих эти композиты.

В литературе большой интерес наблюдается к разработке методов синтеза и исследования свойств разнообразных нанокомпозитов. Значительный интерес представляют металлические нанокластеры, осаждённые на массивы наностержней. Такая система имеет большую удельную поверхность за счёт наностержней. Кроме того, к наночастицам, расположенным на массиве наностержней, имеется хороший доступ как в жидкой, так и в газообразной фазе, в отличие от наночастиц, расположенных на плоскости. Поэтому такие

системы перспективны как катализаторы, газовые датчики, системы фильтрации воды и во многих других приложениях. В нашей работе были синтезированы и изучены свойства нанокompозитов двух типов на основе наностержней ZnO. Во-первых, это композиты «ZnO-наночастицы серебра», и во-вторых, «ZnO-наночастицы оксида меди». Методика синтеза описана в разделе 2.5. Первые композиты перспективны как материалы с антибактериальными и биологически активными свойствами [122]. Оба композитных материала перспективны в качестве каталитических агентов для различных областей химического и биологического синтеза, для деградации и деструкции органических загрязнений. Композит «ZnO-наночастицы оксида меди» перспективен для фотостимулированной реакции разложения воды на водород и кислород [123], что является ключевым моментом в водородной энергетике, для создания экономически эффективных солнечных элементов [124], для гетерогенного катализа и газовых сенсоров [125]. Поэтому эти композиты интенсивно изучаются.

Вначале обсудим свойства полученных композитов «ZnO-наночастицы серебра». На рисунке 3.51 показана морфология исходных образцов массива стержней ZnO, выращенных на кремниевой подложке (рисунок 3.51a), и после электроосаждения предварительно синтезированных наночастиц серебра (рисунок 3.51b). Как видно из рисунка а, наностержни ZnO имеют средний поперечный размер около 30-40 нм. Интересно, что наночастицы серебра, которые осаждаются на стержни ZnO, также имеют примерно такой же размер, как и стержни, хотя в растворе находится значительно более широкий набор по размерам наночастиц серебра. Это можно видеть из электронно-микроскопических снимков (здесь не приведённых) осадка, полученного при центрифугировании раствора с наночастицами серебра.

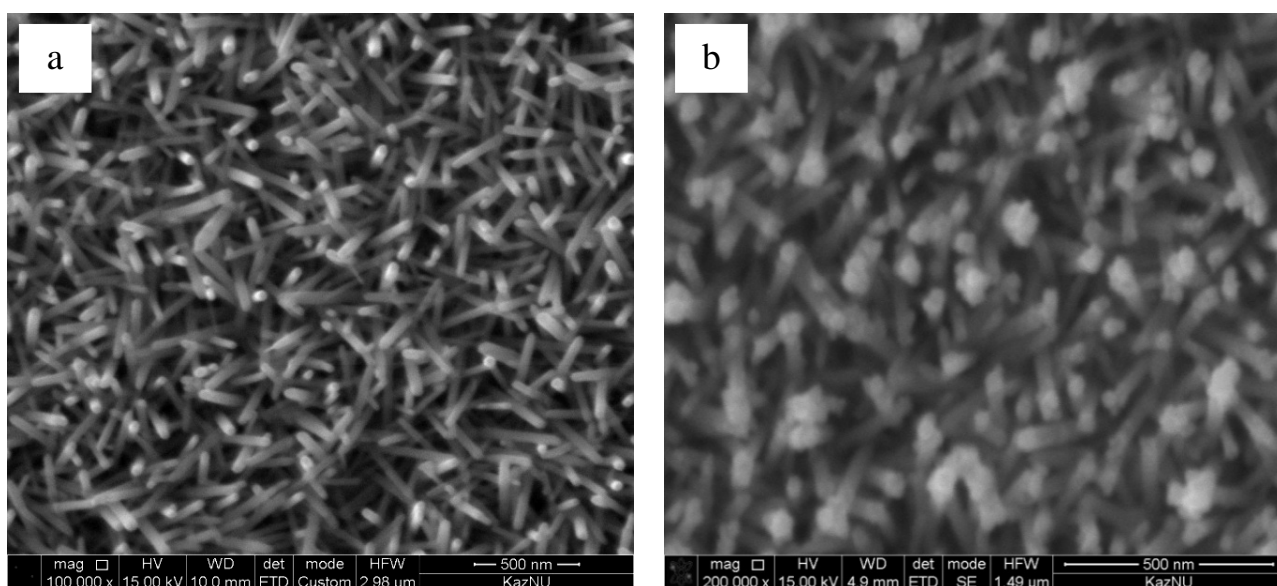


Рисунок 3.51 – Электронно-микроскопические снимки слоя наностержней ZnO на кремниевой подложке (a) и после электроосаждения наночастиц серебра (b), увеличение $\times 200\,000$

Каждый стержень ZnO имеет на конце от одной до нескольких наночастиц Ag. Проведение процесса электроосаждения приводит к появлению тянущего поля вблизи вершины отдельного стержня ZnO и индуцированных зарядов в наночастицах Ag. Вследствие возникающих сил притяжения более быстрыми оказываются небольшие наночастицы, имеющие малое сопротивление вязкого трения в растворе. Самые малые наночастицы также медленно двигаются в растворе под действием тянущего поля, но уже из-за малости индуцированного заряда. Частицы серебра имеют хорошую адгезию к оксиду цинка и достаточно хорошо закреплены, многократная промывка в воде не изменяет морфологию поверхности.

Из свойств полученных композитов были исследованы спектры усиленного поверхностью рамановского рассеяния (surface enhanced Raman scattering SERS). Если металлические частицы имеют размеры в нанометровой области, на них наблюдается плазмонный эффект в поглощении света в видимой области [126]. При плазмоне эффект возникают сильные электрические поля, которые могут усиливать рамановский сигнал различных молекул, нанесенных на металлические наночастицы [127]. SERS эффект с успехом используется в области анализа органических и неорганических молекул с чувствительностью вплоть до одной молекулы, в анализе биологических объектов. Предлагается применение SERS эффекта для on-line анализа наркотиков и взрывчатых веществ, например, в аэропортах и других публичных местах [128, 129].

Для практического применения SERS эффекта основным является получение подложек, обеспечивающих SERS эффект веществ, которые обычно в жидком виде наносятся в микроколичествах на SERS подложки. Поэтому мы проверили синтезированную систему наностержней ZnO с наночастицами серебра на способность к усилению рамановского сигнала от тестовых молекул. В качестве тестового вещества мы выбрали органический краситель родамин. SERS спектры родамина регистрировались путём нанесения на поверхность образца капли 10^{-5} М раствора родамина В, которая затем придавливалась покровным микроскопическим стеклом. На рисунке 3.52 показаны усиленные поверхностью рамановские спектры образцов без (кривая 1) и с наночастицами Ag (кривые 2 и 3).

Крестиками на рисунке 3.52 отмечены известные из литературы [130] положения линий родамина. Рост сигнала при высоких энергиях (выше 1750 см^{-1}) обусловлен фотолюминесценцией. Заметим, что рамановский сигнал от родамина полностью отсутствует при аналогичных измерениях как на поверхности стержней ZnO без наночастиц серебра, так и на подложках Si. Таким образом, композит «наностержни ZnO-наночастицы Ag» демонстрирует значительный SERS эффект.

Метод получения композитов «наностержни ZnO-наночастицы оксида меди» описан в разделе 2.5. Морфология полученных образцов исследована методом электронной сканирующей микроскопии. На рисунках 3.53 и 3.54 показана поверхность образцов с выращенными наностержнями ZnO на

кремниевых и FTO подложках соответственно, на которые термическим испарением наносился слой меди и затем отжигался в вакууме 0.05 торр. Видно, что стержни ZnO, выращенные на кремниевой подложке (рисунок 3.53), покрыты круглыми наночастицами с типичными размерами 30-40 нм.

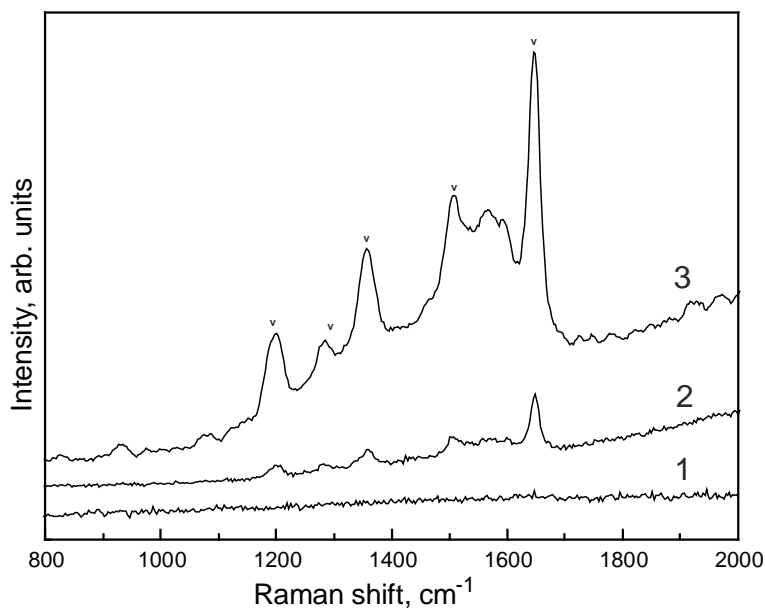


Рисунок 3.52 – Рамановский спектр водного раствора родамина В, нанесённого на чистую поверхность образца ZnO-NR (спектр 1) и на поверхность ZnO-NR с наночастицами серебра, осаждёнными в течение 2 (спектр 2) и 5 (спектр 3) минут

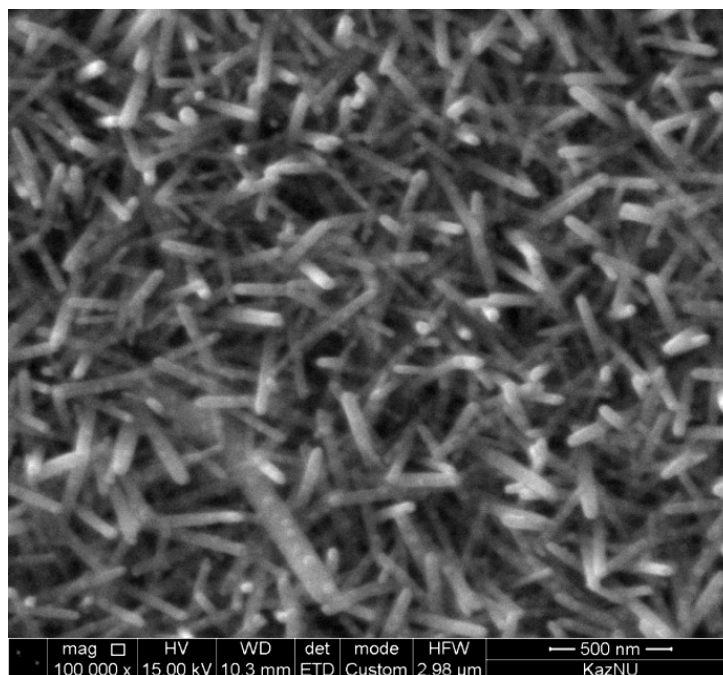


Рисунок 3.53 – SEM снимок слоя ZnO-NR, осаждённого на кремниевую подложку гидротермальным методом, после напыления слоя Cu ~5 нм и отжига в вакууме при 350°C 1 час, увеличение ×100 000

Интересно отметить, что на стержнях ZnO, выращенных на FTO подложках (рисунок 3.54), также наблюдаются наночастицы оксида меди, из которых в свою очередь вырастают вис커еры с сечением ~5 нм и менее. Поскольку отжиг на воздухе при 500°C не изменяет морфологии наночастиц, можно сделать вывод, что наночастицы являются фазой оксида меди.

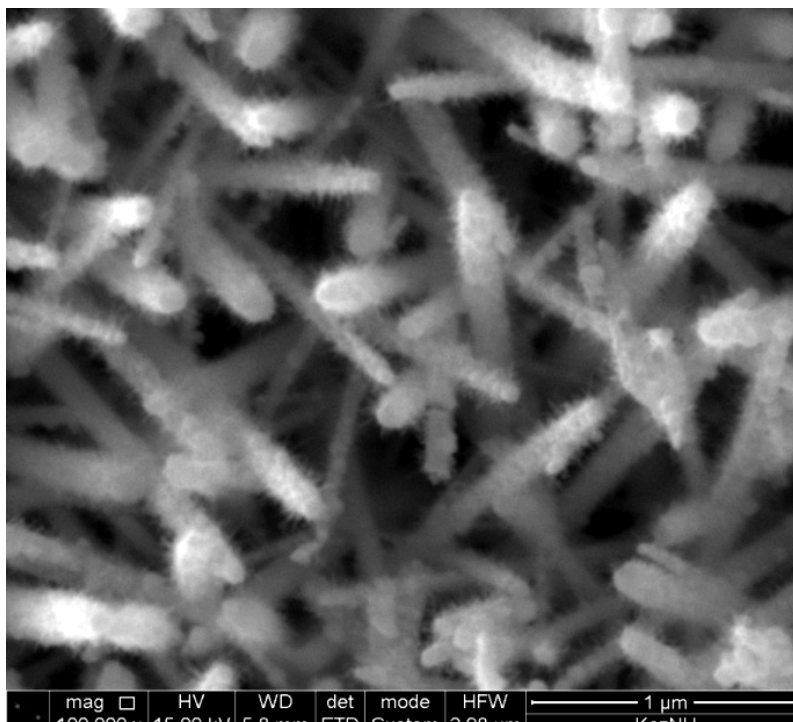


Рисунок 3.54 – SEM снимок слоя ZnO NR, осаждённого на FTO подложку гидротермальным методом, после напыления слоя Cu ~5 нм и отжига в вакууме при 350°C 1 час, увеличение $\times 100\,000$

Спектры оптического поглощения образцов ZnO и ZnO/оксид меди на подложке FTO, приведённые на рисунке 3.55, показывают, что наночастицам оксида меди соответствует полоса с максимумом при 2.5 эВ, лежащая выше по энергии фундаментального края поглощения Cu₂O (2 эВ) и CuO (1.45 эВ) [131].

Спектры поглощения в виде полос с максимумом типичны для наночастиц, а коротковолновый сдвиг спектров может быть следствием внутренних напряжений в наночастицах [131].

Исследованы вольтамперные характеристики как исходных образцов ZnO на подложках FTO, так и после синтеза наночастиц оксида меди путём вакуумного напыления слоя меди толщиной ~10-15 нм, отжига при 350°C. Лицевой контакт в виде круга диаметром 1 мм создавался путём напыления алюминия через маску. Исходные ВАХи (рисунок 3.56) слоя ZnO на FTO подложке были симметричные, после создания структуры ВАХи становились ассиметричными и соответствовали р-п-переходам с верхним слоем р-типа проводимости (оксид меди) на исходном слое n-типа (ZnO).

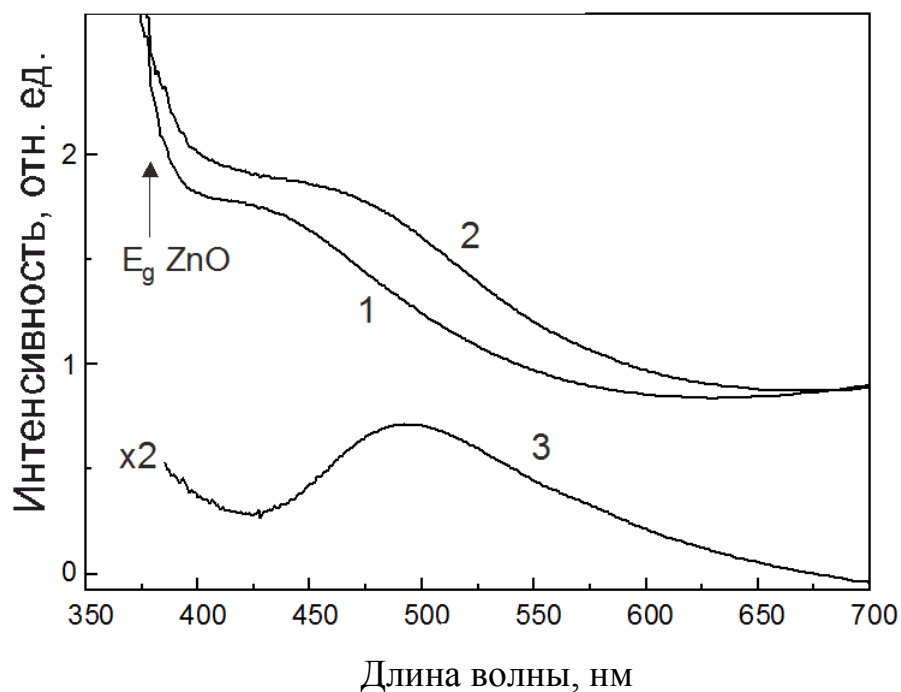


Рисунок 3.55 – Оптические спектры поглощения слоёв ZnO на подложке FTO, показаны исходный спектр ZnO (кривая 1), после создания наночастиц CuO (кривая 2) и разностный спектр (кривая 3)

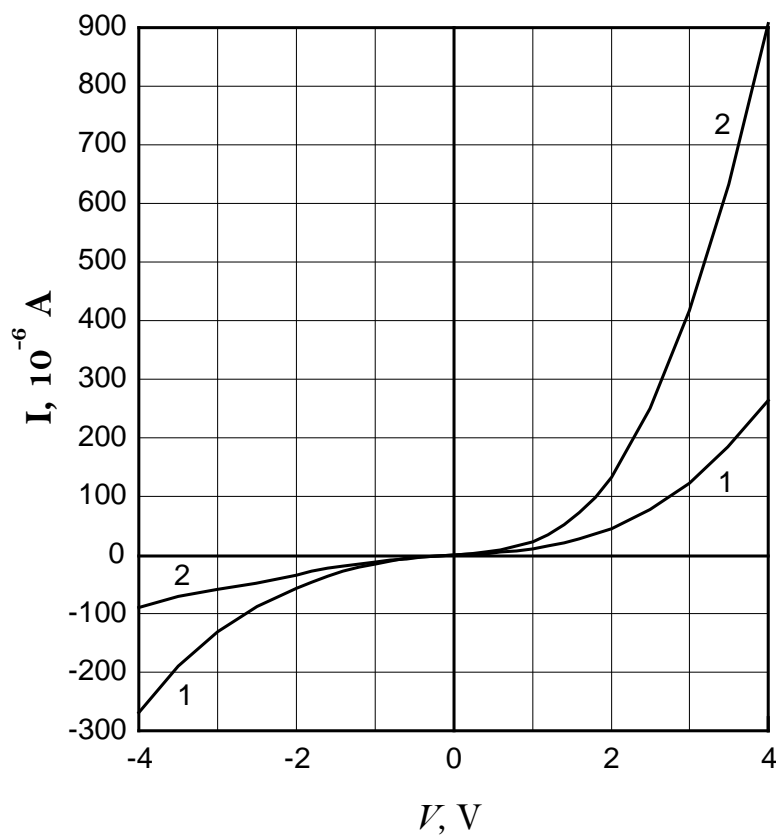


Рисунок 3.56 – Вольтамперные характеристики исходных образцов ZnO (кривая 1) и после синтеза наночастиц оксида меди путём вакуумного напыления и отжига при 350°C (кривая 2)

Выводы к разделу. Синтезированы и исследованы свойства нанокompозитов «наностержни ZnO/наночастицы Ag» и «наностержни ZnO/наночастицы оксида меди», определены технологические условия синтеза. Показано, что в зависимости от типа подложки оксид меди может формироваться в виде наночастиц и вискероv. Обнаружен значительный SERS эффект в системе ZnO/Ag благодаря плазмонному резонансу на наночастицах серебра.

3.10 Свойства наноструктур Cu₂O/ZnO, полученных электроосаждением

Метод электроосаждения является экономически эффективным способом. Поэтому разработка метода электроосаждения для осаждения на поверхность наноструктурированного материала, например, на поверхность наностержней, является актуальной задачей для создания различных приборных структур. Поэтому в нашей работе был отработан метод электроосаждения Cu₂O на массив наностержней ZnO. В разделе 2.6 было дано описание применённой методики электроосаждения.

Сначала техника электроосаждения Cu₂O была применена к осаждению на стеклянные подложки, покрытые слоем никеля толщиной 15 нм с целью изучения влияния технологических параметров (уровень pH электролитического раствора, плотность тока и время осаждения) на размер, морфологию и ориентацию синтезируемых кристаллитов Cu₂O.

На рисунке 3.57 показана морфология образцов Cu₂O при различном времени осаждения. Как видно из рисунка, полученные кристаллы Cu₂O имели форму, близкую к кубической, и увеличение времени осаждения приводило к увеличению размеров кристаллов Cu₂O. Так, при времени осаждения 3 мин грань кристаллитов Cu₂O составляла порядка 60-70 нм (рисунок 3.57 а), а при 20 мин - 230–400 нм (рисунок 3.57 б).

Было исследовано влияние уровня pH в рабочем растворе в процессе электроосаждения на размер получившихся кристаллитов Cu₂O. На рисунке 3.58 показано изменение морфологии при варьировании уровня pH. Обнаружено, что низкий уровень pH (менее 7.7) ведёт к полному растворению наностержней ZnO, так как в ходе электроосаждения оксида меди уровень pH непрерывно убывал ввиду истощения раствора, что приводило к кислотным значениям фактора pH. Поэтому была выбрана методика использования раствора для электроосаждения оксида меди с высоким начальным значением уровня pH (более 9).

Результаты электронной микроскопии показывают (рисунок 3.58), что увеличение уровня pH, например, с 9 до 10.5, способствовало увеличению размеров кристаллитов осаждаемых структур Cu₂O. При электроосаждении в течение 3 мин на стеклянных подложках, покрытых слоем никеля, при pH=9 выросли кристаллиты размером ~30 нм, тогда как при pH=10.5 размер их составлял порядка 50 нм при одинаковом значении плотности тока. Полученная по результатам электронной микроскопии зависимость размера частиц от

уровня рН представлена в таблице 3.5.

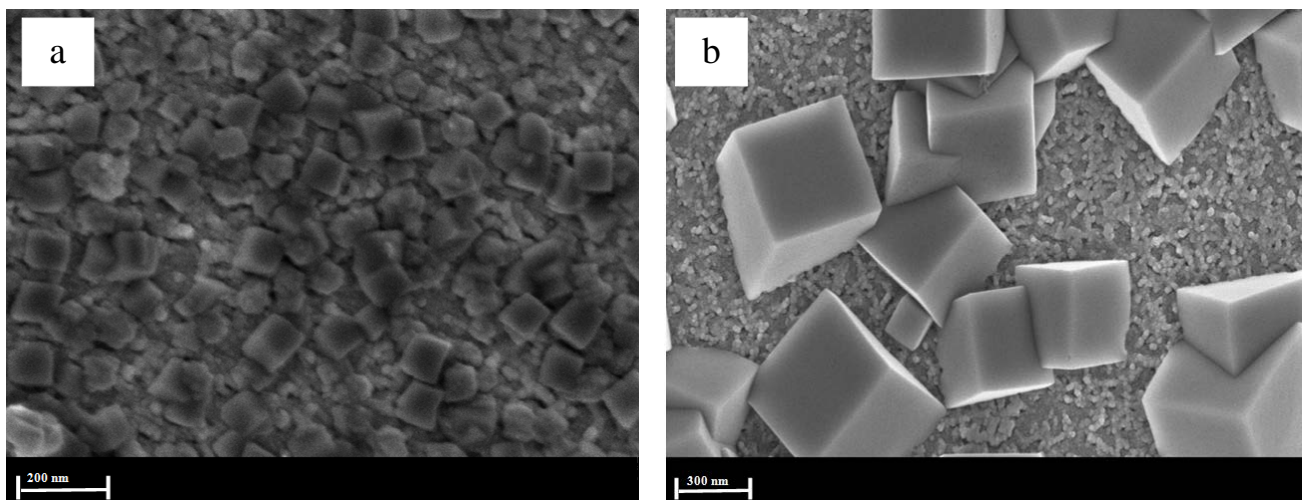


Рисунок 3.57 – Морфология наноструктур Cu_2O , полученных на стекле, с нанесённым слоем никеля Ni; в течение (a) 3 мин, (b) 20 мин электроосаждения при $\text{pH} = 11.5$. Масштабный отрезок соответствует 200 нм (a) и 300 нм (b)

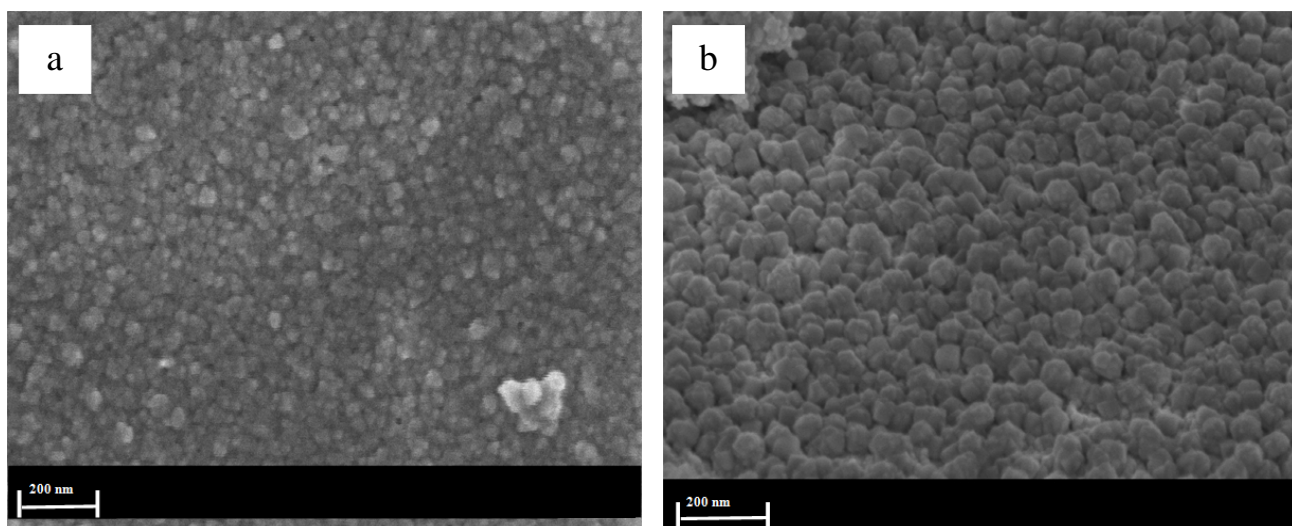


Рисунок 3.58 – Морфология наночастиц Cu_2O , полученных на стекле, с напылённым слоем никеля Ni; (a) $\text{pH} = 9$, (b) $\text{pH} = 10.5$, $t=3$ мин. Масштабный отрезок соответствует 200 нм

Также было изучено влияние величины плотности тока при электроосаждении на размер кристаллов Cu_2O . Обнаружено, что при увеличении плотности тока размер граней кристаллитов оксида меди растёт. Например, при величине тока в 1 mA/cm^2 образуются кубические кристаллиты Cu_2O с размерами граней ~ 100 нм и больше.

Таким образом, наблюдается прямая зависимость между размерами кристаллитов Cu_2O , с одной стороны, и плотностью тока, уровнем рН и временем осаждения, с другой стороны. Поэтому варьирование технологических условий позволяет получать кристаллы Cu_2O с необходимой

морфологией.

Таблица 3.5 – Зависимость размера частиц Cu_2O от уровня pH

Уровень pH	Размер частиц Cu_2O , нм
12.5	100-150
11.5	60-70
10.5	40-50
9	20-30

С использованием в качестве подложек стеклянных пластин, покрытых слоем FTO, были выполнены три серии ростовых экспериментов при различных плотностях тока: 0.15, 0.06-0.08 и 0.03 mA/cm^2 , при этом уровень pH также уменьшался, а время синтеза оставалось примерно одинаковым. Перед осаждением Cu_2O на FTO подложках выращивались наностержни оксида цинка гидротермальным методом, описанном в разделе 2.1.2.

В процессе электроосаждения плёнок Cu_2O при плотности тока 0.15 mA/cm^2 наностержни ZnO полностью покрывались слоем оксида меди уже после осаждения в течение 2 минут. Морфология образцов представлена на рисунке 3.59. Из рисунка видно, что в результате такого осаждения вырастают сплошные плёнки Cu_2O .

Полученные образцы были исследованы методами оптической спектроскопии (рисунок 3.60) и рентгеноструктурного анализа (рисунок 3.61).

Спектры оптического поглощения исходных слоёв ZnO на FTO подложках демонстрируют высокую прозрачность образцов во всем видимом диапазоне (рисунок 3.60 а). Последующее нанесение слоёв Cu_2O приводит к появлению значительного оптического поглощения в области 500 нм (рисунок 3.60 б). Большая величина поглощения для тонких плёнок свидетельствует о принадлежности этого поглощения электронным переходам из валентной зоны в глубину зоны проводимости, в максимум плотности состояний. При этом слабый рост поглощения начинается в области края поглощения слоя Cu_2O . Как известно, край собственного поглощения кристаллического Cu_2O находится в области 2.1 эВ, то есть около 590 нм. Данные рентгеновской дифракции показаны на рисунке 3.61. Основными рефлексами образцов FTO-ZnO- Cu_2O , как видно из рисунка, являются рефлексы FTO-подложки, а также слабая линия от ZnO (рефлекс 002) и от слоя Cu_2O (основной рефлекс 111 и более слабые рефлексы 200, 220 и 311). Соотношение интенсивностей рефлексов ZnO показывает, что стержни ориентированы преимущественно перпендикулярно поверхности подложки. Соотношение интенсивностей рефлексов Cu_2O близко к поликристаллическому эталону. Полуширина линий Cu_2O несколько больше, чем у ZnO. Стоит отметить отсутствие рефлексов, соответствующих фазе CuO, которая появляется в случае избыточного количества кислорода и является основной фазой для процессов термического окисления меди.

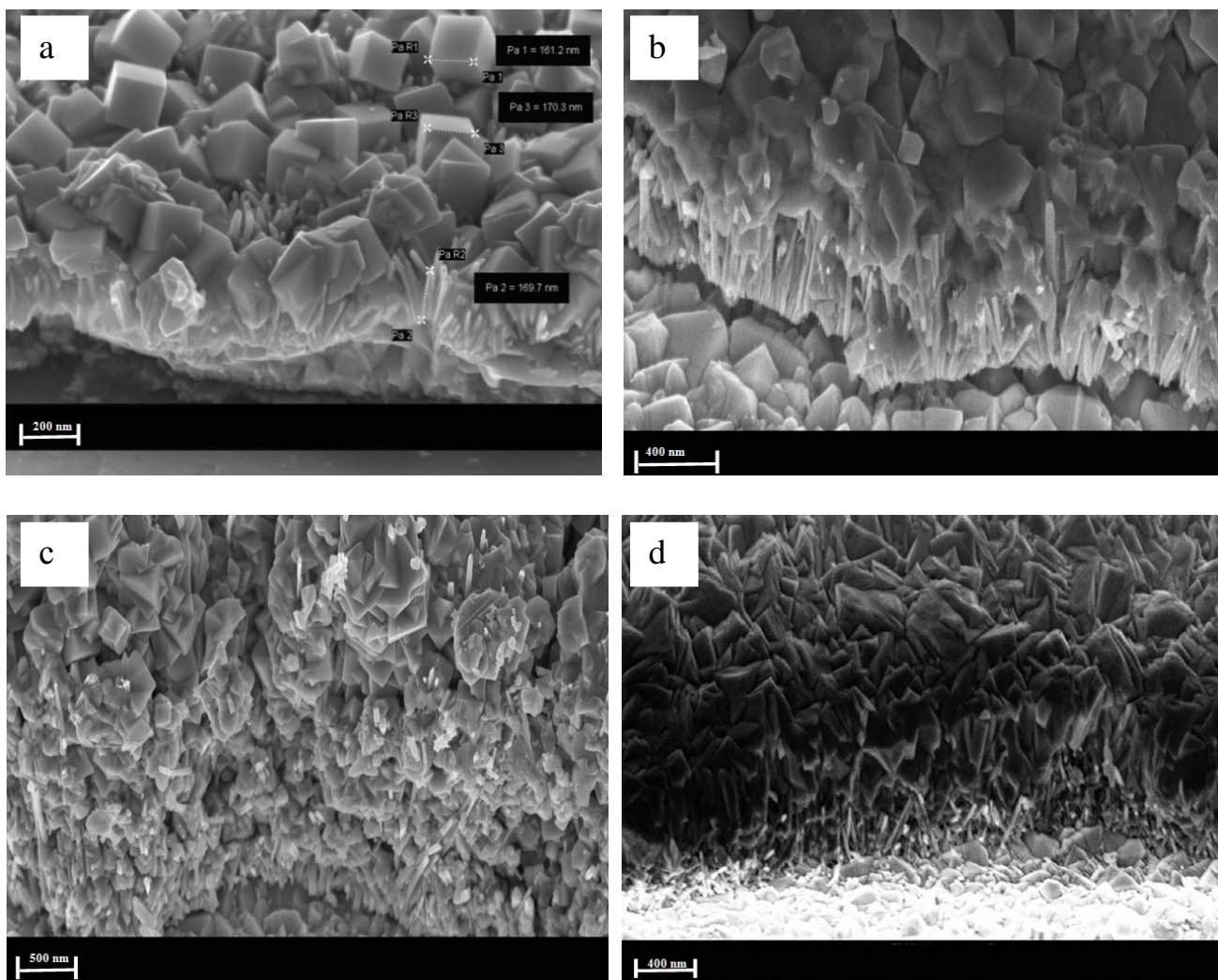


Рисунок 3.59 – Морфология слоя Cu_2O на наностержнях ZnO NWs с начальным уровнем $\text{pH} = 10.5$ электролитического раствора при токе $0.15\text{mA}/\text{cm}^2$ и различным временем осаждения: (a) 2 мин, (b) 4 мин, (c) 6 мин, (d) 8 мин. Масштабный отрезок соответствует 200 нм (a), 400 нм (b и d) и 500 нм (c)

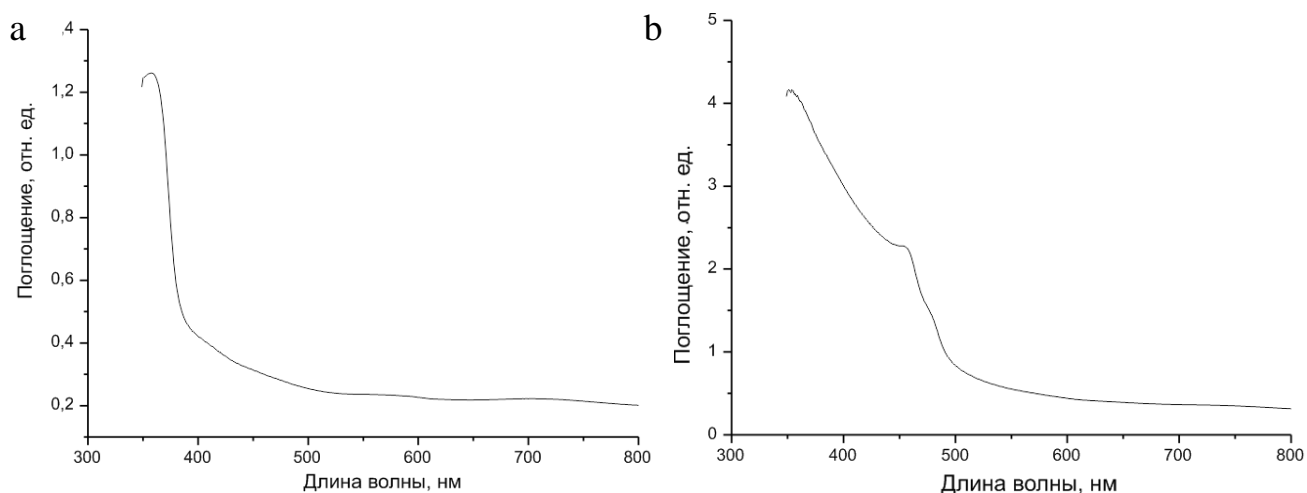


Рисунок 3.60 – Спектры поглощения (a) наностержней ZnO , (b) плёнки оксида меди на наностержнях ZnO , $\text{pH}=10.5$, $I=0.15\text{mA}$, $t=5\text{min}$

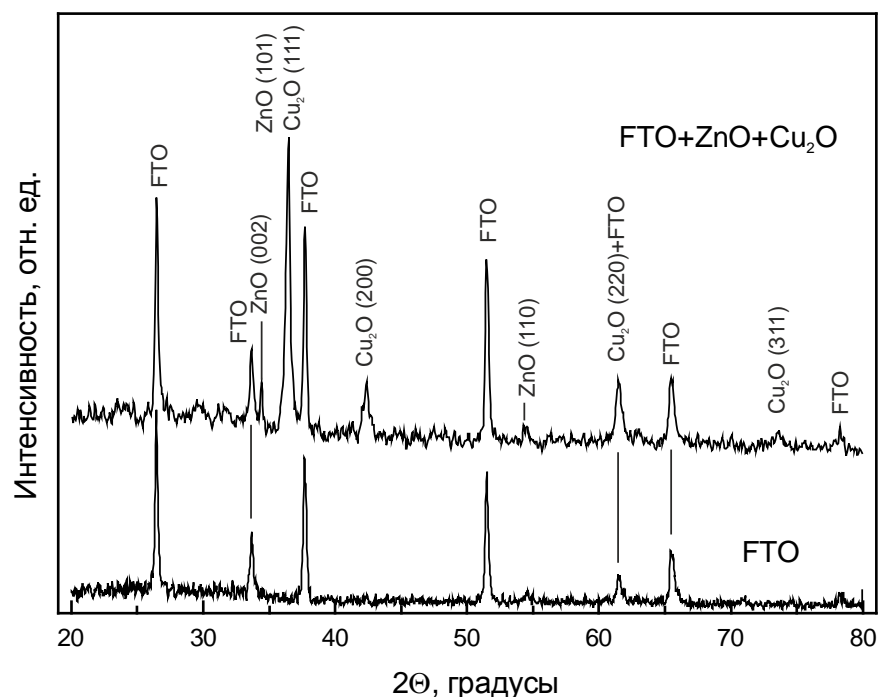


Рисунок 3.61 – Результаты рентгеноструктурного анализа для образца с плёнкой Cu_2O на наностержнях ZnO , выращенных на проводящих FTO подложках, $\text{pH}=10.5$, $I=0.15\text{mA}$, $t=5\text{мин}$

Чтобы получить структуры вида «ядро-оболочка» на основе Cu_2O и наностержней ZnO и слои Cu_2O с меньшими размерами кристаллитов, проведены ростовые эксперименты при меньших значениях плотности тока и pH . На рисунке 3.62 показана морфология слоёв при $\text{pH}=9.5$ и токе $0.06\text{--}0.08\text{ mA/cm}^2$. Как видно из рисунка, в таких условиях вырастают значительно более мелкие кристаллиты Cu_2O с характерными размерами $\sim 100\text{ нм}$ (рисунок 3.62 а) и $\sim 500\text{ нм}$ (b), создающие слой на поверхности стержней ZnO .

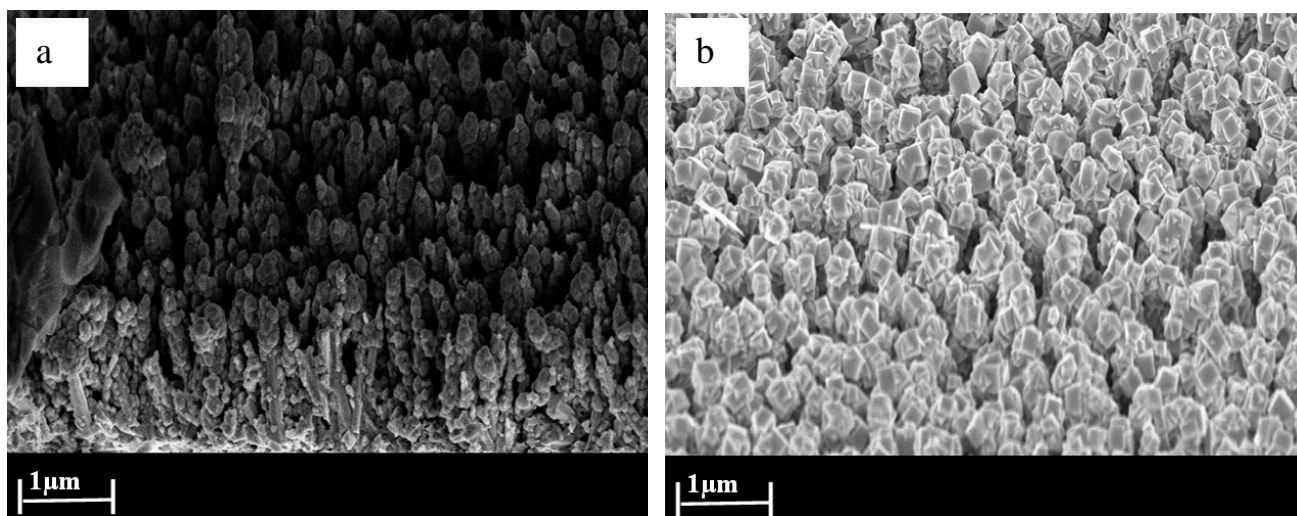


Рисунок 3.62 – Морфология структур $\text{ZnO} - \text{Cu}_2\text{O}$, $\text{pH}=9.5$, (a) 0.06mA/cm^2 , (b) 0.08mA/cm^2 , 5 мин. Масштабный отрезок соответствует 1 мкм

Данные рентгеновской дифракции, полученные на этих образцах, близки к данным на рисунке 3.61 для образцов, выращенных при более высокой плотности тока. Интенсивность рефлексов, соответствующих фазе Cu_2O , понижается, а рефлексов от ZnO – увеличивается, отражая тот факт, что слой Cu_2O стал тоньше. Спектр оптического поглощения образца приведён на рисунке 3.63. Видно, что наряду с поглощением при длинах волн короче 500 нм появилось значительное неселективное поглощение в области от 500 до 800 нм. По-видимому, это вызвано рассеянием света на поверхностных неровностях.

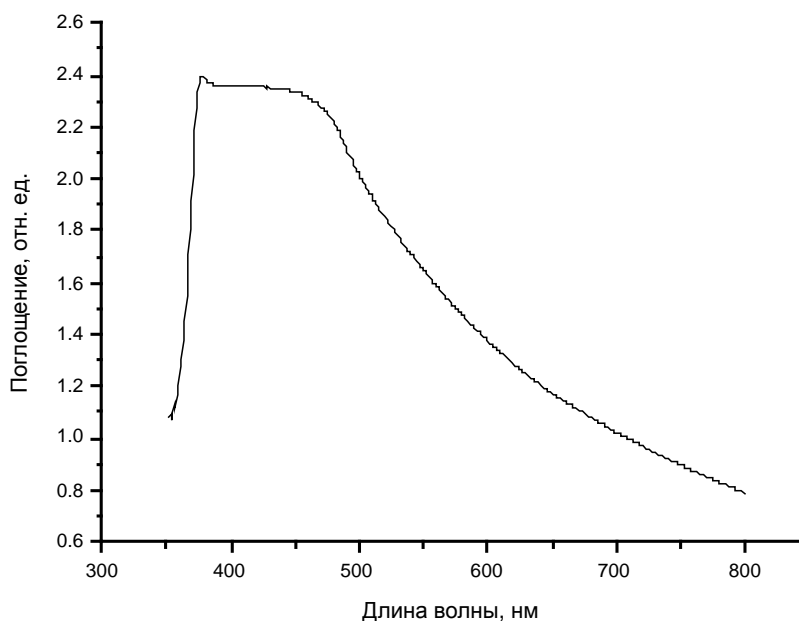


Рисунок 3.63 – Спектр поглощения для структур вида ядро-оболочка на основе Cu_2O и наностержней ZnO , $\text{pH}=9.5$, $a=0.06\text{mA}/\text{cm}^2$, $t=5\text{мин}$

Дальнейшее уменьшение плотности тока при электроосаждении до $0.03\text{mA}/\text{cm}^2$ приводит к формированию на наностержнях ZnO частиц Cu_2O с характерными размерами от 10 нм (рисунок 3.64 а) до 100 нм (рисунок 3.64 с) в зависимости от времени роста.

Спектры оптического поглощения наностержней ZnO с частицами Cu_2O на FTO подложках демонстрируют высокую прозрачность образцов. Нанесение частиц Cu_2O приводит примерно к такому же по величине поглощению, как и от исходного слоя наностержней ZnO , однако область поглощения Cu_2O расположена в области 400-500 нм (рисунок 3.65 б). Рентгеновские дифрактограммы показаны на рисунке 3.66. Как видно из рисунка, рефлексы от ZnO увеличивают свою интенсивность по сравнению с рефлексами от слоя Cu_2O из-за более тонкого слоя оксида меди. Снова отсутствуют рефлексы от фазы CuO , что свидетельствует об устойчивости процесса электроосаждения по отношению к синтезу Cu_2O .

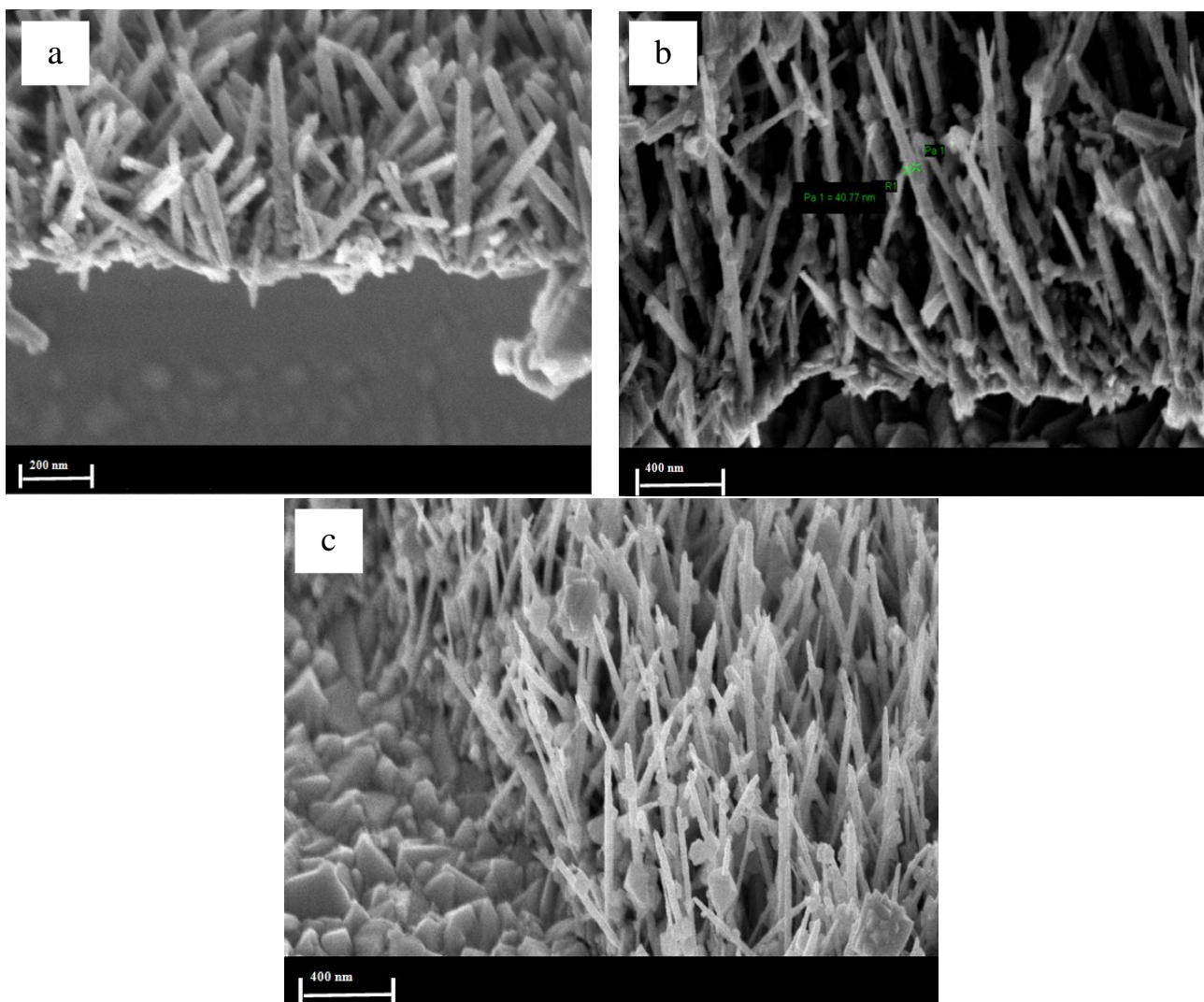


Рисунок 3.64 – Морфология образца с наночастицами оксида меди, осаждёнными на наностержнях ZnO, pH=9, 0.03мА/см², (а) – 3 мин, (b) – 5 мин and (с) – 8мин. Масштабный отрезок соответствует 200 нм (а) и 400 нм (b), (с)

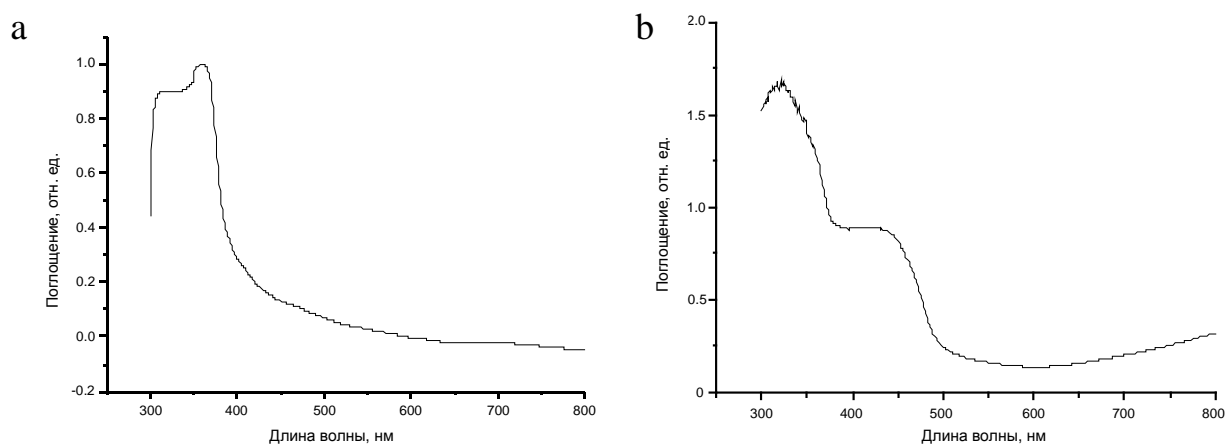


Рисунок 3.65 – Спектр поглощения для (а) наностержней ZnO, (b) образца с наночастицами Cu₂O на наностержнях ZnO, pH=9, I=0.03мА/см², t=8мин

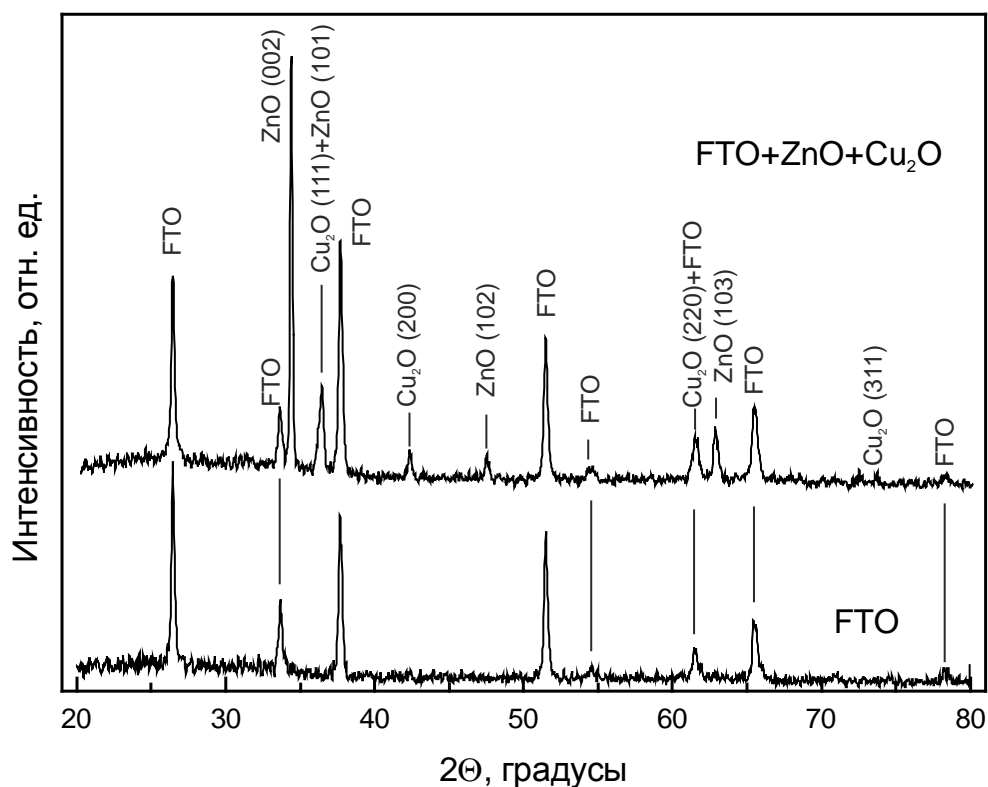


Рисунок 3.66 – XRD данные для образца с наночастицами Cu₂O на наностержнях ZnO, pH=9, I=0.03мА/ см², t=8 мин

Поскольку образцы FTO-ZnO-Cu₂O имеют очень развитую поверхность, при измерении спектров пропускания наблюдаются многократные отражения и рассеяние света. В таких условиях измеряемые спектры пропускания могут быть некорректными, и для измерения пропускания может быть использована методика измерения спектров диффузного отражения с использованием так называемой методики функции Кубелка-Мунка.

На рисунке 3.67 представлены диффузные спектры отражения, пропорциональные коэффициенту поглощения. Первые две кривые на графиках 1 и 2 характерны для образцов со слоями Cu₂O на наностержнях ZnO. Кривая 3 соответствует образцу типа ZnO ядро – Cu₂O оболочка. Самая нижняя линия представляет образец с наночастицами оксида меди на наностержнях ZnO. Как видно, спектры 3 и 4 достаточно хорошо согласуются с измеренными спектрами пропускания, соответствующие образцы имеют хорошо развитую поверхность, обеспечивающую эффективное диффузное рассеяние. Согласие спектров 1 и 2 со спектрами пропускания хуже, поскольку поверхность соответствующих образцов более гладкая, и диффузное отражение слабее. Изгиб кривой в области 480–500 нм соответствует оксиду меди. Почти все спектры демонстрируют увеличение коэффициента оптического поглощения, начиная с длины волны около 600 нм, что соответствует фундаментальному краю поглощения Cu₂O.

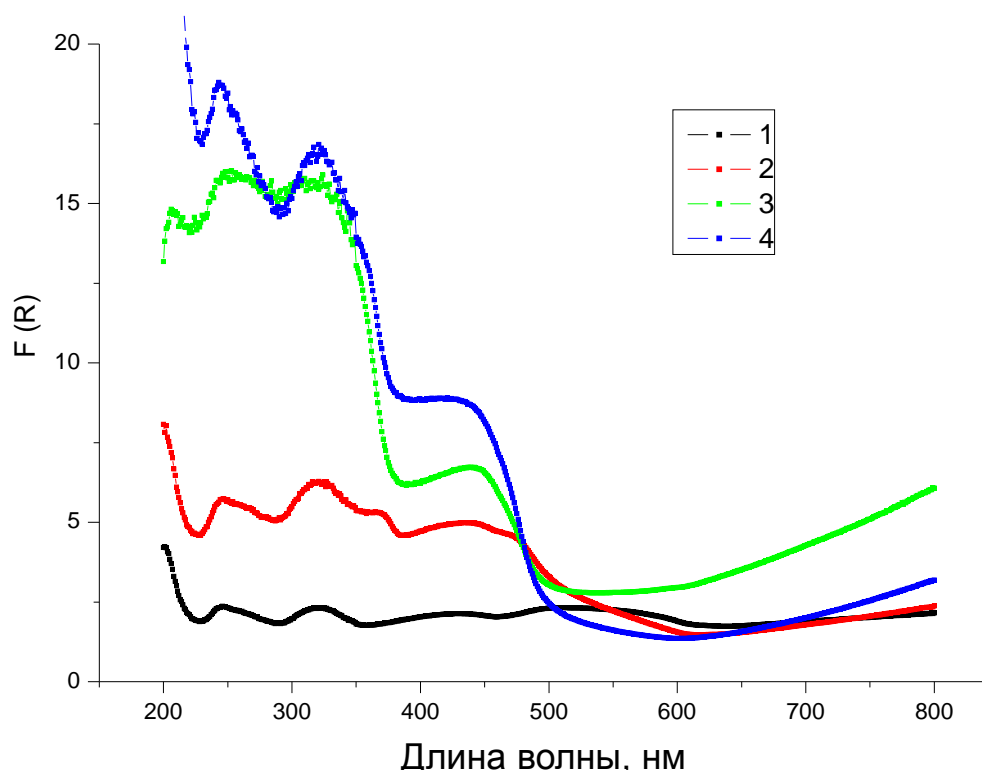


Рисунок 3.67 – Диффузионные спектры поглощения функции Кубелка-Мунка для образцов ZnO – Cu₂O

Выводы к разделу. Таким образом, проведён успешный синтез структур «оксид меди-оксид цинка» на стеклянных подложках с нанесённым проводящим слоем FTO методом электроосаждения. Были получены структуры трёх видов: плёнки Cu₂O на наностержнях ZnO, структуры ядро ZnO – оболочка Cu₂O и наночастицы Cu₂O - наностержни ZnO. Определены технологические условия направленного формирования слоёв с необходимой морфологией. Продемонстрировано, что происходит формирование только фазы Cu₂O, фаза CuO не образуется. Такие структуры ZnO-Cu₂O перспективны для создания фотоэлектрических преобразователей энергии и фотокаталитических систем [89, 132].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы тонкие плёнки и наноструктурированные слои оксида цинка золь-гель и гидротермальными методами, определено влияние технологических параметров на морфологию и свойства синтезируемых слоёв, оптимизированы режимы роста. Определена зависимость получаемой толщины плёнки оксида цинка от концентрации соли цинка в рабочем растворе золь-гель метода. Синтезированы многослойные плёнки ZnO толщиной до 0.5 мкм и высоким коэффициентом пропускания (более 90%). Показано, что применение рабочего раствора, содержащего в определённых пропорциях нитрат цинка, гексаметиленetetрамин и полиэтиленамин, позволяет получать массивы вертикально ориентированных стержней ZnO со значительной средней длиной наностержней (до 1.7-2 мкм).

2. Синтезированы слои наноструктурированного оксида цинка путём осаждения из газовой фазы, определены оптимальные параметры процесса газофазного осаждения на кремниевые подложки. Разработан простой и эффективный метод создания углерод-содержащих каталитических слоёв. Показано, что использование каталитических и затравочных слоёв обеспечивает получение массивов упорядоченных микро- и наностержней ZnO с монокристаллической структурой и с контролируемой морфологией.

3. Проведён синтез массивов вертикально ориентированных наностержней ZnO на подложках с различными каталитическими слоями (Ni, Cu, Au, Ag, Pt, FTO), нанесёнными на подложку, исследованы различия в морфологии полученных слоёв в зависимости от метода синтеза и технологических условий роста, от вида материала. Обнаружено, что слои Au, Ni и Cu обеспечивают рост наиболее упорядоченных наностержней ZnO с преимущественной ориентацией (002). Наименьшая плотность наностержней соответствует подложкам, покрытым слоем Ag. Спектры фотолюминесценции показывают, что на подложках, покрытых слоями Au и Pt, вырастают слои ZnO с низкой концентрацией дефектов.

4. Методом гидротермального синтеза в интервале температур роста от 80 до 290°C получены образцы ZnS и CdS, исследована морфология и фазовый состав полученных образцов. Обнаружена фаза с низкой температурной стабильностью, принадлежащая гидратам металлов. Обнаружено, что при изменении температуры синтеза от 80 до 290°C размеры нанокристаллитов ZnS увеличиваются с ~2 нм до ~100 нм, и температурная зависимость близка к активационной, в то время как размеры кристаллитов CdS и ZnO почти не зависят от температуры синтеза. Газофазным методом синтезированы тонкие плёнки ZnS на кремниевых подложках и показано, что полученные плёнки ZnS состоят из фазы сфалерита. Определены технологические режимы для получения требуемой морфологии слоёв оксида меди на наностержнях ZnO при электрохимическом осаждении.

5. Синтезированы композиты из наночастиц CuO на массивах наностержней ZnO, обнаружено, что в зависимости от подложки наночастицы

CuO имеют различную морфологию – на кремниевой подложке они имеют сферическую форму, на подложках FTO формируются нановискеры. Проведён синтез композитных материалов из наночастиц Ag на наностержнях ZnO путём электроосаждения предварительно синтезированных наночастиц Ag на массивы наностержней ZnO. Обнаружено, что на структурах ZnO/нано-Ag наблюдается значительный эффект поверхностно-усиленного рамановского рассеяния, обусловленный плазмонным резонансом.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Kim S.-W., Fujita Sh., Fujita Sh. ZnO nanowires with high aspect ratios grown by metalorganic chemical vapor deposition using gold nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86, issue 15. – P. 153119
- 2 Park W. I. and Yi G. C. Electroluminescence in n-ZnO Nanorod Arrays Vertically Grown on p-GaN// *Adv. Mater.* –2004. – Vol. 16, issue 1. – P. 87–90.
- 3 Pan Z.W., Dai Z.R. and Wang Z.L. Nanobelts of semiconducting oxides// *Science.* – 2001. – Vol. 291. – P. 1947–1949.
- 4 Xia Y., Yang P., Sun Y., Wu Y., Mayers B., Gates B., Yin Y., Kim F., and Yan Y. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications// *Adv. Mater.* – 2003. – Vol. 15, issue 5. – P. 353– 389.
- 5 Емельченко Г.А., Грузинцев А.Н., Кулаков А.Б., Самаров Э.Н., Карпов И.А., Редькин А.Н., Якимов Е.Е., Barthou С. Люминесценция наностержней оксида цинка// *Физика и техника полупроводников.* – 2007. – Т. 41, вып. 2. – С.182 –185.
- 6 Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H. A comprehensive review of ZnO materials and devices // *Journal of Applied Physics.* –2005. – Vol. 98, issue 4. – P.41301.
- 7 Sufeng Wei, Jianshe Lian, Hua Wu. Annealing effect on the photoluminescence properties of ZnO nanorod array prepared by a PLD-assistant wet chemical method// *Materials characterization.* –2010. – Vol. 61. – P. 1239 – 1244.
- 8 Goldberger J., Sirbuly D.J., Law M., Yang P. ZnO nanowire transistors // *J. Phys. Chem. B.* –2005. – Vol.109, issue 1. – P. 9–14.
- 9 Gaurov A. and Speyer R.F. Current change method of reducing gas sensing using ZnO varistors// *J. Electrochem. Soc.* – 1998. – Vol. 145, issue 8. – P.2920–2925.
- 10 Wang Z.L. The new field of nanopiezotronics// *Materials Today.* –2007. – Vol. 10, issue 5. – P. 20–28.
- 11 Kandavelu V., Kastien H., Ravindranathan Thampi K. Photocatalytic degradation of isothiazolin-3-ones in water and emulsion paints containing nanocrystalline TiO₂ and ZnO catalysts// *Applied catalysis B:Environmental.* –2004– Vol. 48. – P. 101–111.
- 12 Sheng Chu, Dongdong Li, Pai-Chun Chang, Jia G Lu. Flexible dye-sensitized solar cell based on vertical ZnO nanowire arrays// *Nanoscale Res. Lett.* –2011. – Vol.6–4 p.
- 13 Hsin-Ming Cheng, Wei-Hao Chiu, Chia-Hua Lee, Song-Yeu Tsai, and Wen-Feng Hsieh. Formation of branched ZnO nanowires from solvothermal method and dye-sensitized solar cells applications// *J. Phys. Chem.* –2008. – Vol. 112, issue 42. – P. 16359–16364.
- 14 Wu Xiaopeng, Chen Xiaoqing, Sun Lijie, Mao Shun and Fu Zhuxi. Photoelectric conversion characteristics of ZnO/SiC/Si heterojunctions// *Journal of Semiconductors.* –2010. – Vol. 31, issue 10. – P. 103002-1 – 103002-4.
- 15 Calnan J., Hüpkes J., Rech B., Siekmann H. and Tiwari A.N. High deposition

rate aluminium-doped zinc oxide films with highly efficient light trapping for silicon thin film solar cells// *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol.516, issue 6. – P. 1242 – 1248.

16 Can Li, Shunping Zhang, Mulin Hu, Changsheng Xie. Nanostructural ZnO based coplanar gas sensor arrays from the injection of metal chloride solutions: device processing, gas-sensing properties and selectivity in liquors applications// *Sensors and Actuators*. –2011. – Vol. 153. – P. 415–420.

17 Lupan O., Emelchenko G.A., Ursaki V.V., Chai G., Redkin A.N., Gruzintsev A.N., Tiginyanu I.M., Chow L., Ono L.K., Roldan Cuenya B., Heinrich H., Yakimov E.E. Synthesis and characterization of ZnO nanowires for nanosensor applications// *Materials Research Bulletin*. –2010. – Vol. 45. – P.1026–1032.

18 Wang Z.L. Nanostructures of zinc oxide// *Mater. Today*. –2004. – Vol. 7, issue 6. – P. 26–33.

19 Taccola L., Raffa V., Riggio C., Vittorio O., Iorio M.C., Vanacore R., Pietrabissa A., Cuschieri A. Zinc oxide nanoparticles as selective killers of proliferating cells// *International Journal of Nanomedicine*. –2011. – Vol. 6. – P. 1129–1140.

20 Chen Y., Bagnall D., Yao T. ZnO as a novel phonic material for the UV region// *Mater. Sci. Eng.* –2000. – Vol. 75. – P. 190–198

21 Ko H.-J., Hong S.-K., Chen Y., Yao T. A challenge in molecular beam epitaxy of zno: control of material properties by interface engineering// *Thin Solid Films*. – 2002. – Vol. 409. – P. 153–160.

22 Yao B.D., Chan V.F., Wang N. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation// *Appl. Phys. Lett.* –2002. – Vol. 81, issue 4. – P.757–759.

23 Жерихин А.Н., Худобенко А.И., Вилльямс Р.Т., Вилкинсон Д., Усер К.Б., Хионг Г., Воронов В.В. Лазерное напыление пленок ZnO на кремниевые и сапфировые подложки// *Квант. Электроника*. –2003. – Т. 33, вып. 11. –С. 975–980.

24 Jeong Sang-Hun, Kim, Bong-Soo, Lee, Byung-Teak. Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient// *Appl. Phys. Lett.* –2003. – Vol.82, issue 16. – P. 2625 – 2627.

25 Бураков В.С., Невар Е.А., Неделько М.И., Тарасенко Н.В. Образование наночастиц оксида цинка при электрических разрядах в воде// *Письма в ЖТФ*. –2008. –Т. 34, вып. 16. – 8с.

26 Cui J.B. and Gibson U.J. Electrodeposition and room temperature ferromagnetic anisotropy of Co and Ni-doped ZnO nanowire arrays// *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 87, issue 13.–P. 133108 – 133108-3.

27 Chik H., Cloutier S.G., Kouklin N., Xu J.M. Periodic array of uniform ZnO nanorods by second-order self-assembly// *Appl. Phys. Lett.* –2004. – Vol. 84, issue 17. – P. 3376 – 3378.

28 Dalal S.H., Baptista D.L., Teo K.B., Lacerda R.G., Jefferson D.A. and Milne W.I. Controllable growth of vertically aligned zinc oxide nanowires using vapour deposition// *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17. – P. 4811–4818.

- 29 Jianye Li, Qi Zhang, Hongying Peng, Henry O. Everitt, Luchang Qin, and Jie Liu. Diameter-controlled vapor-solid epitaxial growth and properties of aligned ZnO nanowire arrays// *Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 773. – P. 3950–3954.
- 30 Wagner R.S., Ellis W.C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth// *Appl. Phys. Lett.* – 1964. – Vol. 4. –P. 89.
- 31 Chen C.C., Yeh C.C. Large-Scale Catalytic Synthesis of Crystalline Gallium Nitride Nanowires// *Adv. Mater.* – 2000. – Vol. 12. – P. 738.
- 32 Seu Yi Li, Chia Ying Lee, Tseung Yuen Tseng. Copper-catalyzed ZnO nanowires on silicon (100) grown by vapor–liquid–solid process // *Journal of Crystal Growth.* –2003. –Vol. 247. – P. 357–362.
- 33 Qiang Peng and Yuancheng Qin. ZnO Nanowires and Their Application for Solar Cells// In "Nanowires - implementations and applications", edited by Abbass Hashim, InTech. – 2011. – P. 157–178.
- 34 Umang V Desai, Chengkun Xu, Jiamin Wu and Di Gao. Solid-state dye-sensitized solar cells based on ordered ZnO nanowire arrays// *Nanotechnology.* –2012. –Vol. 23, № 20. – P. 205401
- 35 Wei Ang, Xiong Li, Sun Li, Liu Yan-Jun, Li Wei-Wei. CuO nanoparticle modified ZnO nanorods with improved photocatalytic activity// *Chin. Phys. Lett.* –2013. – Vol. 30, issue 4. – P. 046202.
- 36 Zafar Hussain Ibupoto, Kimleang Khun, Xianjie Liu and Magnus Willander. Hydrothermal Synthesis of Nanoclusters of ZnS Comprised on Nanowires// *Nanomaterials.* – 2013. –Vol. 3. – P. 564–571.
- 37 Feng Huang, Hengzhong Zhang, and Jillian F. Banfield. Two-Stage Crystal-Growth Kinetics Observed during Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS// *Nano Letters.* – 2003. – Vol. 3. – P. 373–378.
- 38 Huijuan Zhang and Limin Qi. Low-temperature, template-free synthesis of wurtzite ZnS nanostructures with hierarchical architectures// *Nanotechnology.* –2006. – Vol. 17. – P. 3984–3988.
- 39 Schärfl W. Current directions in core-shell nanoparticle design// *Nanoscale.* –2010. – Vol.2. – P. 829–843.
- 40 M. Azad Malik, Paul O'Brien and N. Revaprasadu. Synthesis of TOPO-capped Mn-doped ZnS and CdS quantum dots// *J. Mater. Chem.* – 2001. – Vol. 11. – P. 2382–2386.
- 41 Murcia M.J., Shaw D.L., Long E.C., Naumann C.A. Fluorescence correlation spectroscopy of CdSe/ZnS quantum dot optical bioimaging probes with ultra-thin biocompatible coatings// *Opt Commun.* – 2008. – Vol. 281, issue 7. – P.1771–1780.
- 42 Li Pei, Xiao-Zhen Liao, Yu-Shi He, and Zi-Feng Ma. Electrochemical Properties of ZnS/C Composite as an Anode Material for Lithium Ion Batteries// 214th Electrochemical Society Meeting. Abstract 572. – Honolulu; HI (USA) – 2008, October.
- 43 Juan Xie, Yanting Li, Wei Zhao, Li Bian, Yu Wei. Simple fabrication and photocatalytic activity of ZnO particles with different morphologies// *Powder Technology.* –2011. – Vol. 207. – P. 140–144.
- 44 Yanxia Yan, Lanyang Ji, Jun Wang, Qi Liu, Xiaoyan Jing, Rumin Li, Lianhe

Liu. Synthesis of ZnO Hollow Microspheres via an In-situ Gas Growth. Method// Powder Technology. –2012.//doi: 10.1016/j.powtec.2012.08.010

45 Khorsand Zak, W.H.abd. Majid, H.Z. Wang, Ramin Yousefi, A. Moradi Golsheikh, Z.F. Ren. Sonochemical synthesis of hierarchical ZnO nanostructures// Ultrason. Sonochem. –2012.//http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.07.001

46 Nora Abraham, Imre Dekany. Size-dependent photoluminescence properties of bare ZnO and polyethylene imine stabilized ZnO nanoparticles and their Langmuir–Blodgett films// Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. –2010. – Vol. 364. – P. 26–33.

47 Pawar R.C., Shaikh J.S., Babar A.A., Dhare P.M., Patil P.S. Aqueous chemical growth of ZnO disks, rods, spindles and flowers: pH dependency and photoelectrochemical properties// Solar Energy. – 2011. – Vol. 85. – P. 1119–1127.

48 Tianxiang Nan, Huizhong Zeng, Weizheng Liang, Shenghua Liu, Zegao Wang, Wen Huang, Weiqing Yang, Chonglin Chen, Yuan Lin. Growth behavior and photoluminescence properties of ZnO nanowires on gold nano-particle coated Si surfaces// Journal of Crystal Growth. – 2012. – Vol. 340. – P. 83–86.

49 Lanqin Tang, Shaofeng Yang, Yupeng Guo, Bing Zhou. Building block-tunable synthesis of self-assembled ZnO quasi-microspheres via a facile liquid process// Chemical Engineering Journal. –2010. – Vol. 165. –P. 370–377.

50 Szabó Z., Volk J., Fülöp E., Deák A., Bársony I. Regular ZnO nanopillar arrays by nanosphere photolithography// Photon Nanostruct: Fundam Appl. –2012. – http://dx.doi.org/10.1016/j.photonics.2012.06.009

51 Анисимкин В.И., Котелянский И.М., Верона Э. Анализ газов и индуцируемых ими поверхностных процессов с помощью поверхностных акустических волн // Журнал технической физики. –1998. – Т. 68, вып. 2. – С.73–81.

52 Calnan, J. Hüpkes, B. Rech, H. Siekmann and A.N. Tiwari. High deposition rate aluminium-doped zinc oxide films with highly efficient light trapping for silicon thin film solar cells//Thin Solid Films. –2008. –Vol. 516, issue 6. – P. 1242–1248.

53 Ma Y., Wang W.L., Liao K.J., Kong C.Y. Study on sensitivity of nanograin ZnO gas sensors// Journal of Wide Bandgap Materials. –2002. – Vol. 10, issue 2. –P.113–120.

54 Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. Полупроводниковые фотоэлектрические преобразователи для ультрафиолетовой области спектра// Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т.37, вып.9. – С.1025–1055.

55 V. C. de Sousa, Morelli M. R., Kiminami R. H. G. A., Castro M. S. Electrical properties of ZnO-based varistors prepared by combustion synthesis// Journal of materials science: Materials in electronics. – 2002. – Vol. 13, issue 6. – P. 319–325.

56 Ichino K., Ueyama K., Yamamoto M., Kariya H., Miyata H., Misasa H., Kitagawa M., Kobayashi H. High temperature growth of ZnS and ZnMgS by molecular beam epitaxy under high sulfur beam pressure// J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 87. – P.4249.

57 Durrani S.M.A., Al-Shukri A.M., Iob A., Khawaja E.E. Optical constants of zinc sulfide films determined from transmittance measurements// Thin Solid Films. –

2000. – Vol. 379. – P.199–202.

58 Dimitrova V., Tate J. Synthesis and characterization of some ZnS-based thin film phosphors for electroluminescent device applications// *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 365. – P. 134–138.

59 Cheng J., Fan D.B., Wang H., Liu B.W., Zhang Y.C., Yan H. Chemical bath deposition of crystalline ZnS thin films// *Semicond.Sci.Tech.* – 2003. – Vol. 18. – P.676–679.

60 Roy P., Ota J.R., Srivastava S.K. A new route for preparing crystalline ZnS thin films by chemical bath deposition method and its characterization// *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 515. – P.1912–1917.

61 Afifi H.H., Mahmoud S.A., Ashour A. Structural study of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis// *Thin Solid Films*. – 1995. – Vol. 263, issue 2. – P.248–251.

62 Elidrissi B., Addou M., Regragui M., Bougrine A., Kachouane A., Bernede J.C. Prepared by Spray Pyrolysis// *Mater.Chem.Phys.* – 2001. – Vol.68. – P.175–179.

63 Bhattacharjee B., Ganguli D., Iakoubovskii K., Stesmans A., Chaudhuri S. Synthesis and characterization of sol-gel derived ZnS:Mn²⁺ nanocrystallites embedded in a silica matrix// *Bull.Mater.Sci.* – 2002. – Vol. 25, issue 3. – P.175–180.

64 Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты // *Успехи химии*. – 2000. – Т.69, вып. 1. – С.60–89.

65 Pol S.V., Pol V.G., Calderon-Moreno J.M., Cheylan S., Gedanken A. Facile Synthesis of Photoluminescent ZnS and ZnSe Nanopowders// *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24. – P. 10462–10466.

66 Jin Ho Bang, Richard J. Helmich, and Kenneth S. Suslick. Nanostructured ZnS:Ni²⁺ Photocatalysts Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis// *Adv. Mater.* – 2008. – Vol. 20. – P. 2599–2603.

67 Jeong-mi Hwang, Mi-Ok Oh, Il Kim, Jin-Kook Lee, Chang-Sik Ha. Preparation and characterization of ZnS based nano-crystalline particles for polymer light-emitting diodes// *Current Applied Physics*. – 2005. – Vol. 5. – P. 31–34.

68 Prabhakar Rai, Yeon-Tae Yu. Synthesis of floral assembly with single crystalline ZnO nanorods and its CO sensing property// *Sensors and Actuators B*. – 2012. – Vol. 161. – P. 748–754.

69 Китаев Г.А., Больщикова Т.П., Фофано Г.М., Ятлова Л.Е., Горюхина Н.М. Термодинамические обоснование условий осаждения сульфидов металлов тиомочевинной из водных растворов// *Сб. Кинетика и механизм образования твердой фазы*. – Свердловск: УПИ, 1968. – С. 113.

70 Юсупов Р.А., Михайлов О.В. Синтез металлосульфидных имплантатов в водных растворах// *Химия и компьютерное моделирование// Бутлеровские сообщения*. – 2004. – Т.5, №1. – С. 22–43.

71 Юсупов Р.А. Исследование кинетики и механизма реакций образования сульфидов свинца и таллия в щелочных растворах тиомочевины и тиосемикарбазида: дис... канд. хим. наук. – Казань: КГУ, 1981. – С.165.

72 Singh Jai, Hudson M.S.L., Pandey S.K., Tiwari R.S., Srivastava O.N.

Structural and hydrogenation studies of ZnO and Mg doped ZnO nanowires// International journal of hydrogen energy. –2012. – Vol. 37. – P. 3748–3754.

73 Jun Huang, Liang Hu, Honghai Zhang, Jie Zhang, Xiaopeng Yang, Dehui Li, Liping Zhu, ZhizhenYe. A facile method for the synthesis of tapered ZnO:Cu nanorod arrays and its secondary growth// Journal of Crystal Growth . –2012. – Vol. 351. – P. 93–100.

74 Chunye Li, Hongwei Liang, Jianze Zhao, Qiuju Feng, Jiming Bian, Yang liu, Rensheng Shen, Wangcheng Li, Guoguang Wu, G.T. Du. Influence of high-pressure hydrogen treatment on structural and electrical properties of ZnO thin films// Applied Surface Science. –2010. – Vol. 256. –P. 6770–6774.

75 Stanic V., Etsell T. H.; Pierre A. C., Mikula R. J. Sol-gel processing of ZnS// Mater. Lett. – 1997. – Vol. 31. – P.35–38.

76 Haranath D., Bhalla N., Chander H., Kar M., Kishore R. Controlled growth of ZnS:Mn nanophosphor in porous silica matrix // J Appl. Phy. – 2004. – Vol. 96. – P.6700.

77 Иониты и ионный обмен// Сб.ст. под редакцией проф. Г.В.Самсонова. – Л.: Наука, 1975. – С.67.

78 Юсупов Р. А., Умарова Н. Н., Абзалов Р. Ф., Гафаров М. Р. Обмен ионов металлов при контакте тонких поликристаллических пленок и нанокристаллов сульфидов металлов с водными растворами ионов металлов и лигандов // Бутлеровские сообщения.– 2007. – Т.12, №4. – С.40-52.

79 Atta A.K., Biswas P.K., Ganguli D. In Polymer and Other Advanced Materials // Emerging Technologies and Business Opportunities. – New York: Plenum, 1995. – P.645.

80 Калинин С.В., Лукашин А.В., Томашевич К.М., Кнотько А.В., Никифоров М.П., Стефанович С.Ю., Вертегел А.А., Третьяков Ю.Д. Синтез нанокомпозитов MS/SiO₂ (Pb, Cd, Zn) с использованием метода криохимической иммобилизации// Доклады АН. – 1999. –Вып.364. – С.207–209.

81 Волков А., Москвина М., Волынский А., Бакеев Н. Механизм формирования наночастиц *cus* при реакциях *in situ* в матрице полиакриловая кислота-поливиниловый спирт// Высокомолекулярные соединения, серия А. – 1998. – Т. 40, вып. 9. – С. 1441–1450.

82 Ko M.J., Plawsky J., Birnboim M. Fabrication of CdS/Ag Hybrid Nanoparticle Composite and Their Optical Properties// J.Mater. Sci. – 1998. – Vol.17. – P.917.

83 Yang Y., Huang J., Liu S., Shen J. Preparation of ZnxCd1-xS Nanocomposites in Polymer Matrices// Synth.Met. – 1997. – Vol.91. – P.347.

84 Cheng B., Jiang W.Q., Zhu Y.R. Preparation of ZnS-PSA Nanocomposites by *in situ* Simultaneous Polymerization-precipitation of ZnS Nanoparticles Using gamma-Radiation// Chem.Lett. – 1999. – P.935–936.

85 Bender M.L., Komiyama M. Cyclodextrin Chemistry. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1978. – 96 p.

86 Noguét, C. Tapiero, M. Schwab, C. Zielinger, J.P. Trivich, D. Komp, R.J. Wang, E.Y. and Wang, K. Cuprous Oxide as a Photovoltaic Converter// 1st European community Photovoltaic conference proc. – 1977. – P. 1170.

87 Abdu Y. and Musa A.O, COPPER (I) OXIDE (Cu₂O) BASED SOLAR CELLS - A REVIEW// Bayero Journal of Pure and Applied Sciences. – 2009.– Vol. 2, issue 2. – P.8 – 12.

88 Musa A. O., Akomolafe T., and Carter M. J. Production of Cu₂O Solar Cell Material, by Thermal Oxidation and Study of its Physical and Electrical Properties. Solar energy materials and solar cells, Pergamon. –1998. –Vol. 51. – P. 3–4.

89 Jingbiao Cui, Ursula J. Gibson, A Simple Two-Step Electrodeposition of Cu₂O/ZnO Nanopillar Solar Cells// J. Phys. Chem. C . – 2010. – Vol. 114. – P. 6408–6412.

90 Masanobu Izaki, Tsutomu Shinagawa, Ko-Taro Mizuno, Yuya Ida, Minoru Inaba and Akimasa Tasaka Electrochemically constructed p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction diode for photovoltaic device// J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – Vol. 40 – P. 3326–3329.

91 Wang L.C., N.R. de Tacconi, Chenthamarakshan C.R., Rajeshwar K., Tao M. Electrodeposited copper oxide films: Effect of bath pH on grain orientation and orientation-dependent interfacial behavior// Thin Solid Films. – 2007. – Vol. 515, P.3090–3095.

92 Georgieva V., Ristov M. Electrodeposited cuprous oxide on indium tin oxide for solar applications// Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2002. – Vol 73. – P.67–73.

93 Jeong S.S., Mittiga A., Salza E., Masci A., Passerini S. Electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells// Electrochimica Acta. – 2008. – Vol. 53. – P.2226–2231.

94 Yiwen Tang, Zhigang Chen, Zhijie Jia, Lisha Zhang, Jialin Li Electrodeposition and characterization of nanocrystalline cuprous oxide thin films on TiO₂ films// Materials Letters. – 2005. – Vol. 59. – P. 434– 438.

95 Benxian Li, Xiaofeng Wang, Dandan Xia, Qingxin Chu, Xiaoyang Liu, Fengguo Lu, Xudong Zhao. One-step green synthesis of cuprous oxide crystals with truncated octahedra shapes via a high pressure flux approach// Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – Vol.184. – P. 2097–2102.

96 Fernando C.A.N., Wetthasinghe S.K. Investigation of photoelectrochemical characteristics of n-type Cu₂O films// Solar Energy Materials & Solar Cells. –2000. – Vol. 63. – P. 299–308.

97 Sajad Hussain, Chuanbao Cao, Ghulam Nabi, Waheed S. Khan, Zahid Usman, Tariq Mahmood Effect of electrodeposition and annealing of ZnO on optical and photovoltaic properties of the p-Cu₂O/n-ZnO solar cells, Electrochimica Acta. – 2011. – Vol. 56. – P. 8342 – 8346.

98 Lim Y.T., Son J.Y., Rhee J.S. Vertical ZnO nanorod array as an effective hydrogen gas sensor//Ceramics International. –2013. – Vol. 39, issue 1. – P.887–890.

99 Bhattacharyya P., Mishra G.P., Sarkar S.K. The effect of surface modification and catalytic metal contact on methane sensing performance of nano-

ZnO–Si heterojunction sensor// *Microelectronics Reliability*. –2011. – Vol. 51. – P. 2185–2194.

100 Pelatt B.D., Huang C.C., Conley J.F. ZnO nanobridge devices fabricated using carbonized photoresist// *Solid-State Electronics*. –2010. –Vol. 54, issue 10. – P. 1143–1149.

101 Fan D.L., Zhu F.Q., Cammarata R.C. and Chien C.L. Efficiency of assembling of nanowires in suspension by AC electric fields// *Appl Phys Lett*. –2006. –Vol. 89, issue 22. –P.223115.

102 Sunil K. Arya, Shibu Saha, Jaime E. Ramirez-Vick, Vinay Gupta, Shekhar Bhansali, Surinder P. Singh. Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: Review// *Analytica Chimica Acta*. – 2012. – Vol. 737. – P. 1– 21.

103 Ahmad M., Pan C., Luo Z., Zhu J. A Single ZnO Nanofiber-Based Highly Sensitive Amperometric Glucose Biosensor//*J. Phys. Chem. C*. – 2010. – Vol.114, issue 20. – P. 9308–9313.

104 Gu B., Xu C., Yang C., Liu S., Wang M. ZnO quantum dot labeled immunosensor for carbohydrate antigen 19-9// *Biosens. Bioelectron*. – 2011. –Vol. 26, issue 5. – P. 2720–2723.

105 Fulati A., Ali S. M. U., Asif M. H., Alvi N., Willander M., Brännmark C., Strålfors P., Börjesson S. I., Elinder F., Danielsson B. An intracellular glucose biosensor based on nano-flake ZnO// *Sens. Actuat. B: Chem*. –2010. –Vol. 150. – P.673–680.

106 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// *Sensors and Actuators B*. – 2010. – Vol. 144. – P. 56–66.

107 Lukas Schmidt-Mende and Judith L. MacManus-Drisc. ZnO – nanostructures, defects, and devices// *Materials today*. – 2007. – Vol. 10, issue 5. – P.40–48.

108 Dong Wang, Jingwen Zhang, Ya'nan Hu, Gaoming Li, Zhen Bi, Xin'an Zhang, Xuming Bian, Xun Hou. Fabrication, characterization and growth mechanism of heterostructured zinc oxide nanostructures via solution method// *Materials Letters*. –2009. – Vol. 63, issues 24–25. – P. 2157–2159.

109 Xiulan Hu, Yoshitake Masuda, Tatsuki Ohji, Kazumi Kato. Effects of polyethylenimine on morphology and property of ZnO films grown in aqueous solutions// *Applied Surface Science*. –2009. –Vol. 255. – P. 6823–6826.

110 Jijun Qiu, Xiaomin Li, Fuwei Zhuge, Xiaoyan Gan, Xiangdong Gao, Weizhen He, Se-Jeong Park, Hyung-Kook Kim and Yoon-Hwae Hwang. Solution-derived 40 μm vertically aligned ZnO nanowire arrays as photoelectrodes in dye-sensitized solar cells// *Nanotechnology*. –2010. – Vol. 21, issue 19. – P. 195602.

111 Law M., Greene L.E., Johnson J.C., Saykelly R., Yang P.D. Nanowire dye-sensitized solar cells// *Nat. Mater*. –2005. –Vol. 4. – P. 455–459.

112 Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon

Films // Science. – 2004. – Vol. 306. – P. 666–669.

113 Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.Ю. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, вып. 3. – С.242–269.

114. J.C. Bian, F. Yang, Z. Li, J.L. Zeng, X.W. Zhang, Z.D. Chen, J. Z.Y. Tan, R.Q. Peng, H.Y. He, J. Wang. Mechanisms in photoluminescence enhancement of ZnO nanorod arrays by the localized surface plasmons of Ag nanoparticles// Applied Surface Science. – 2012. –Vol.258, issue 22. – P. 8548–8551.

115 Ayib Rosdi Zainun, Sakamoto Tomoya, Uzer Mohd Noor, Mohamad Rusop, Ichimura Masaya. New approach for generating Cu₂O/TiO₂ composite films for solar cell applications// Materials Letters. – 2012. – Vol. 66. – P. 254–256.

116 Xiang Liu, Xiaohua Wu, Hui Cao, and R. P. H. Chang. Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition// Journal of Applied Physics. – 2004. – Vol. 95, issue 6. – P. 3141–3147.

117 Jinghai Yang, Jihui Lang, Changsheng Li, Lili Yang, Qiang Han, Yongjun Zhang, Dandan Wang, Ming Gao, Xiaoyan Liu. Effects of substrate on morphologies and photoluminescence properties of ZnO nanorods// Applied Surface Science. – 2008. – Vol. 255. – P. 2500–2503.

118 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// Appl. Phys. – 1996. – Vol. 79. – P. 7983 – 7990.

119 Xu C., Shin P., Cao L., Gao D. Preferential Growth of Long ZnO Nanowire Array and Its Application in Dye-Sensitized Solar Cells// The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 114. – P. 125–129.

120 Greene L. E., Law M., Tan D. H., Montano M., Goldberger J., Somorjai G., Yang P. General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds// Nano Lett. – 2005. – Vol. 5, issue 7. – P. 1231–1236.

121 Kroon J.M., Bakker N.J., Smit H.J.P., Liska P., Thampi K.R., Wang P., Zakeeruddin S.M., Graetzel M., Hinsch A., Hore S. Nanocrystalline dye-sensitized solar cells having maximum performance// Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2007. – Vol. 15. – P. 1–18.

122 Shah A.H., Manikandan E., Basheer Ahmed M., Ganesan V. Enhanced Bioactivity of Ag/ZnO Nanorods—A Comparative Antibacterial Study// J Nanomed Nanotechol. – 2013. – Vol. 4, issue 3. – P. 1–6.

123 Kuen-Song Lin, Cheng-Yu Pan, Sujan Chowdhury, Mu-Ting Tu, Wan-Ting Hong and Chuin-Tih Yeh. Hydrogen Generation Using a CuO/ZnO-ZrO₂ Nanocatalyst for Autothermal Reforming of Methanol in a Microchannel Reactor// Molecules. – 2011. – Vol. 16. – P. 348–366.

124 Dante DeMeo, Samuel MacNaughton, Sameer Sonkusale and Thomas Vandervelde. Electrodeposited Copper Oxide and Zinc Oxide Core-Shell Nanowire Photovoltaic Cells// Nanowires – Implementations and Applications, Dr. Abbass Hashim (Ed.). – InTech, 2011. – 17p.

125 Le Chen, Sudhakar Shet, Houwen Tang, Heli Wang, Todd Deutsch, Yanfa Yan, John Turner and Mowafak Al-Jassim. Electrochemical deposition of copper

oxide nanowires for photoelectrochemical applications// *J. Mater. Chem.* – 2010. – Vol. 20. – P. 6962–6967.

126 Yong Chen and Hai Ming. Review of Surface Plasmon Resonance and Localized Surface Plasmon Resonance Sensor// *Photonic Sensors.* – 2012. – Vol. 2, issue 1. – P.37–49.

127 Yun Suk Huh, Aram J. Chung, David Erickson. Surface enhanced Raman spectroscopy and its application to molecular and cellular analysis// *Microfluid Nanofluid.* – 2009. – Vol. 6. – P.285–297.

128 McNay G., Eustace D., Smith W.E., Faulds K., Graham D. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) and surface-enhanced resonance Raman scattering (SERRS): a review of applications// *Applied Spectroscopy.* – 2011. – Vol. 65, issue 8. – P.825–837.

129 Paul L. Stiles, Jon A. Dieringer, Nilam C. Shah, Richard P. Van Duyne. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy// *Annu. Rev. Anal. Chem.* – 2008. – Vol.1. – P.601–626.

130 Le Ru E. C., Blackie E., Meyer M., and Etchegoin P. G.// *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111. – P.13794–13803.

131 Овчинников С.Г., Гижевский Б.А., Сухоруков Ю.П., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Козлов Е.А., Котов Ю.А., Багазеев А.В.// *ФТТ.* –2007. –Т. 49, вып.6. – С. 1061–1065.

132 Tengfei Jiang, Tengfeng Xie, Liping Chen, Zewen Fu and Dejun Wang Carrier concentration–dependent electron transfer in Cu₂O/ZnO nanorod arrays and their photocatalytic performance// *Nanoscale.* – 2013. –Vol. 5. – P. 2938–944.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Список опубликованных и сданных в печать статей и тезисов докладов

1 Подрезова Л.В., Абдуллин Х.А., Бакранов Н.Б., Кудайбергенов С.Е., Кумекоев С.Е., Ермолаев В.Н. Синтез нанокристаллического оксида цинка гидротермальным методом// Вестник КазНТУ. – 2011. – №2, вып. 84. – С.162–167.

2 Абдуллин Х.А., Подрезова Л.В., Бакранов Н.Б., Ермолаев В.Н., Кудайбергенов С.Е., Кумекоев С.Е., Сеитов А.С. Изучение нанокристаллического сульфида цинка, полученного гидротермальным методом// Вестник КазНУ, серия физическая. – 2011. – №2, вып. 37. – С. 69–75.

3 Abdullin Kh. A., Bakranov N. B., Kudaibergenov S. E., Kumekov S.E., Ermolaev V. N., and Podrezova L. V. Facile Synthesis of Vertically Aligned ZnO Nanowires on Carbon Layer by Vapour Deposition// World Academy of Science, Engineering and Technology. –2011. – Vol.59.–P. 1506–1509. SCOPUS Database.

4 Podrezova L.V., Porro S., Cauda V., Fontana M., Cicero G. Comparison between ZnO nanowires grown by chemical vapour deposition and hydrothermal synthesis// Applied Physics A. – 2013. – Vol. 113, № 3. – P. 623–632 (IF 1.545). Thomson Reuters.

5 Абдуллин Х.А., Габдуллин М.Т., Мигунова А.Н., Подрезова Л.В. Зависимость размеров кристаллитов ZnS и CdS, полученных гидротермальным методом, от температуры синтеза// Вестник КазНУ, серия физическая. – 2013. – №1, вып.44. – С. 5–10.

6 Подрезова Л.В. Рост наностержней оксида цинка, полученных методом гидротермального синтеза и химического парового осаждения// Вестник КазНТУ. – 2013. – №2, вып. 96. – С. 247–256.

7 Абдуллин Х.А., Бакранов Н.Б., Кудайбергенов С.Е., Кумекоев С.Е., Ермолаев В.Н., Подрезова Л. В. Исследование оксида цинка, полученного гидротермальным методом// Труды Международной научной конференции “Высокие технологии - залог устойчивого развития” Алматы, КазНТУ. – 25-27 мая 2011 г. – С. 255 – 259.

8 Абдуллин Х.А., Бакранов Н.Б., Кудайбергенов С.Е., Кумекоев С.Е., Ермолаев В.Н., Подрезова Л. В., Сеитов А.С. Исследование свойств сульфида цинка, полученного гидротермальным методом// Труды Международной научной конференции “Высокие технологии – залог устойчивого развития” Алматы, КазНТУ.– 25-27 мая 2011 г. – С. 259 – 262.

9 Абдуллин Х.А., Бакранов Н.Б., Кудайбергенов С.Е., Кумекоев С.Е., Ермолаев В.Н., Подрезова Л. В. Синтез упорядоченного массива наностержней оксида цинка газотранспортным методом// Труды Международной научной конференции “Высокие технологии – залог устойчивого развития”, Алматы, КазНТУ. – 25-27 мая 2011 г. – С. 222 – 226.

10 Абдуллин Х.А., Бакранов Н.Б., Кудайбергенов С.Е., Кумекоев С.Е., Ермолаев В.Н., Подрезова Л. В., Сеитов А.С. Газотранспортный синтез нанокристаллического оксида цинка// Материалы VIII Международной

конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Алматы, КазНУ. – 9-10 июня 2011 г. – С. 318–324.

11 Абдуллин Х.А., Бакранов Н.Б., Кудайбергенов С.Е., Кумеков С.Е., Ермолаев В.Н., Подрезова Л. В. Исследование оксида цинка и сульфида цинка, синтезированных гидротермальным методом// Материалы VIII Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Алматы, КазНУ. – 9-10 июня 2011 г. – С. 269–275.

12 Абдуллин Х.А., Бакранов Н.Б., Исмаилов Д.В., Калкозова Ж.К., Кумеков С.Е., Подрезова Л.В., Cicero G. Свойства тонких плёнок и структур на основе ZnO// II Международная научная конференция “Высокие технологии – залог устойчивого развития”, Алматы, КазНТУ. –23-25 мая 2013 г. – С. 182–186.

13 Абдуллин Х.А., Бакранов Н.Б., Исмаилов Д.В., Калкозова Ж.К., Кумеков С.Е., Подрезова Л.В., Cicero G. Нанокompозитные материалы на основе оксида цинка, полученного гидротермальным методом// II Международная научная конференция “Высокие технологии – залог устойчивого развития”, Алматы, КазНТУ. – 23-25 мая 2013 г. – С. 225–229.

14 Абдуллин Х.А., Бакранов Н.Б., Исмаилов Д.В., Калкозова Ж.К., Кумеков С.Е., Подрезова Л.В., Cicero G. Наноструктурированный оксид цинка с кластерами оксида меди и серебра// X Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Алматы, КазНУ им. Аль-Фараби, ННЛОТ. – 5-7 июня 2013 г. – С. 21–26.

15 Абдуллин Х.А., Бакранов Н.Б., Исмаилов Д.В., Калкозова Ж.К., Кумеков С.Е., Подрезова Л.В., Cicero G. Композитные материалы на основе наноструктурированного оксида цинка// Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т.48, вып. 4. – С.487 –491 (IF 0.600), SCOPUS Database.

16 Podrezova L.V., Cauda V., Cicero G., Abdullin Kh.A. Influence of aqueous solutions on morphology and propertied of zinc oxide nanowires// Вестник КазНТУ. – 2013. – №5, вып.99. – С. 249–254.

17 Podrezova L.V., Cauda V., Stassi S., Cicero G., Abdullin Kh.A., Alpysbayeva B.E., Fabrication of zinc oxide nanorods via solution method on conductive substrates// Материалы Международной конференции 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy ICCGE-17, Warsaw, Poland. – August 11–16 2013. – P.508.

18 Podrezova L.V., Cauda V., Cicero G., Abdullin Kh.A. Morphology and properties of ZnO nanowires grown in the different water solutions// Материалы Международной конференции “Colloids and nanotechnologies in industry”, Алматы, КазНТУ. – 30-31 октября 2012г. – С.20.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Список докладов, сделанных на международных конференциях

1 «Исследование оксида цинка, полученного гидротермальным методом», Международная научная конференция “Высокие технологии - залог устойчивого развития”, Алматы, КазНТУ. – 25-27 мая 2011 г. – С. 255 –259.

2 «Исследование свойств сульфида цинка, полученного гидротермальным методом», Международная научная конференция “Высокие технологии - залог устойчивого развития”, Алматы, КазНТУ, – 25-27 мая 2011 г. – С. 259 – 262.

3 «Синтез упорядоченного массива наностержней оксида цинка газотранспортным методом», Международная научная конференция “Высокие технологии - залог устойчивого развития”, Алматы, КазНТУ. – 25-27 мая 2011г. – С. 222 – 226.

4 «Газотранспортный синтез нанокристаллического оксида цинка», VIII Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Алматы, КазНУ. – 9-10 июня 2011 г. – С. 318–324.

5 «Исследование оксида цинка и сульфида цинка, синтезированных гидротермальным методом», VIII Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Алматы, КазНУ. – 9-10 июня 2011 г. – С. 269–275.

6 «Facile Synthesis of Vertically Aligned ZnO Nanowires on Carbon Layer by Vapour Deposition», Международная конференция WASET ICMON, Венеция, Италия. – 28–30 ноября 2011г.

7 «Morphology and properties of ZnO nanowires grown in the different water solutions», Материалы Международной конференции “Colloids and nanotechnologies in industry”, Алматы, КазНТУ. – 30–31 октября 2012.

8 «Effects of aqueous solutions on morphology and property of ZnO nanowire arrays», Международная конференция WORKSHOP ON ENERGY MATERIALS, London, UK. – 6–8 June 2012.

9 «Hydrothermal synthesis of ZnO nanowires on substrates with different surface», 7th International Workshop on Zinc Oxide and related Materials, Nice, France. – 11th - 14th September 2012.

10 "Influence of catalytic layer on the growth of chemical vapour deposited ZnO nanostructures", 7th International Workshop on Zinc Oxide and related Materials, Nice, France, 11th - 14th September 2012.

11 "Comparison between ZnO nanowires grown by chemical vapour deposition and hydrothermal synthesis“, Международная конференция E-MRS 2012 FALL MEETING, Warsaw University of Technology, Poland. – September 17-21 2012.

12 «Свойства тонких плёнок и структур на основе ZnO», II Международная научная конференция “Высокие технологии - залог устойчивого развития”, Алматы, КазНТУ. – 23-25 мая 2013 г. – С. 182–186.

13 «Нанокompозитные материалы на основе оксида цинка, полученного

гидротермальным методом», II Международная научная конференция «Высокие технологии - залог устойчивого развития», Алматы, КазНТУ. – 23-25 мая 2013 г. – С. 225–229.

14 «Наноструктурированный оксид цинка с кластерами оксида меди и серебра», X Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Алматы, КазНУ им. Аль-Фараби, ННЛОТ. –5-7 июня 2013 г. – С. 21–26.

15 «Composite materials based on nanostructured zinc oxide», Международная конференция ICANS 25, 25th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, Toronto, Ontario Canada. – August 18–23 2013.

16 «Fabrication of zinc oxide nanorods via solution method on conductive substrates», Международная конференция ICCGE–17, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Warsaw, Poland. – August 11–16 2013.

17 «Properties of ZnO nanorods grown by hydrothermal synthesis on conductive layers», Международная конференция ICG 2013, Italian Crystal Growth, New Frontiers of Functional Materials, Parma. – 14–15 November 2013.