

Синтез нанонитей оксида индия-цинка и исследование их чувствительности к ультрафиолетовому излучению

© Н.П. Маркова, О.Я. Березина, А.Л. Пергамент, Е.Н. Колобова, В.П. Малиненко, А.Ю. Алексеев

Петрозаводский государственный университет,
185910 Петрозаводск, Россия

e-mail: berezina@petsu.ru

Поступила в редакцию 02.04.2019 г.

В окончательной редакции 02.04.2019 г.

Принята к публикации 23.04.2019 г.

Нанонити оксида индия-цинка (IZO) синтезированы методом электроспиннинга на подложках Si–SiO₂. Размеры, морфология, кристаллическая структура и состав нанонитей исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского анализа и рентгеновской дифракции. Представлены результаты изучения электрических свойств нановолокон, а также их чувствительности к ультрафиолетовому излучению (УФ) в зависимости от соотношения концентраций In и Zn. Показано, что наибольшая чувствительность к УФ наблюдается при содержании индия около 50 ат.%. Приращение фототока относительно темного тока составляет в этом случае более 4 порядков величины. Время отклика и восстановления составляет 6 и 50 с соответственно. Полученные результаты показывают, что нановолокна IZO могут найти применение в качестве УФ датчиков с улучшенными характеристиками.

Ключевые слова: оксид индия-цинка, нанонити, чувствительность к УФ излучению, электроспиннинг.

DOI: 10.21883/OS.2019.09.48207.130-19

Введение

Оксид цинка — широкозонный полупроводник, относящийся к группе прозрачных проводящих оксидов, обладающий уникальными электрическими и оптическими свойствами [1,2].

Оксид цинка характеризуется высокой чувствительностью электрофизических свойств к изменению состояния окружающей среды и является одним из наиболее распространенных материалов для газовых сенсоров [3,4], однако низкая проводимость недопированного оксида цинка затрудняет его применение и приводит к необходимости понижения сопротивления функционального материала. Одним из способов увеличения проводимости ZnO является легирование элементами III группы. Катионы M³⁺ являются донорными примесями, их встраивание в структуру оксида цинка в катионные позиции приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда. Выбор допирующей примеси проводится на основе сравнения ионных радиусов цинка и трехвалентного катиона. Из всех элементов III группы наиболее близкими значениями эффективных ионных радиусов к радиусу Zn²⁺ обладают Ga³⁺ и In³⁺, которые наиболее часто используются на практике [4]. В настоящей работе был использован катион In³⁺.

Смешанные оксиды на основе ZnO (с добавками In, Ga и Al) находят применение в качестве прозрачных проводящих покрытий [2,4,5], материалов тонкопленочных транзисторов для прозрачной электроники [6–9] и сенсоров [4,10–14].

Чувствительность IZO к ультрафиолетовому излучению (УФ) изучалась ранее в работах [13,14]. Так,

в [14] разработан простой метод изготовления УФ фотоприемника на основе легированного индием ZnO на стеклянной подложке. Наноструктуры IZO были выращены жидкофазным методом, их средняя длина и диаметр составляли 3.06 μm и 38 nm соответственно. При смещении 1 V отношение фототока к темновому току составляло 740 при облучении УФ светом на длине волны 365 nm. Образец показал быструю реакцию и время восстановления: времена нарастания и спада фототока составили соответственно 3.02 и 1.53 s [14].

Таким образом, как видно из представленных литературных данных, области практического применения легированного оксида цинка, включая IZO, весьма обширны. Перспективы его широкого использования, в первую очередь, связаны с разработкой надежных, простых и дешевых методов получения материалов с контролируемыми свойствами и в широком диапазоне вариации соотношения концентраций индия и цинка. Причем чувствительность сенсоров, изготовленных в виде наноструктур, существенно выше, чем пленочных из-за большей площади свободной поверхности.

В настоящей работе описано получение нанонитей IZO методом электроспиннинга и представлены результаты исследования их свойств и чувствительности к УФ излучению в зависимости от состава (соотношения концентраций индия и цинка).

Эксперимент: получение образцов, их морфология, состав и структура

Синтез нанонитей оксида индия-цинка проводился методом электроспиннинга. Электроспиннинг является

Таблица 1. Обозначения и состав полученных образцов

	IZO1	IZO2	IZO3	IZO4	IZO5	IZO6	IZO7	IZO8	IZO9
%In	100	95	80	60	50	40	20	10	0
%Zn	0	5	20	40	50	60	80	90	100

одной из разновидностей золь-гель метода. Полимерный раствор выдавливается через капилляр, затем капля в высоковольтном электростатическом поле расщепляется на нити, которые осаждаются на заземленный коллектор [15].

Для получения нанонитей оксида индия-цинка к раствору ацетата цинка двухводного $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ в этаноле добавляли нитрат индия $In(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$. В качестве полимера применялся высокомолекулярный поливинилпирролидон PVP ($M_r = 1.3 \cdot 10^6$ g/mol). Общая масса солей в растворе составляла 0.6 g. Объем этанола 8 ml, масса PVP — 0.6 g. Смесь перемешивалась на магнитной мешалке в течение двух часов. Состав приготовленных растворов с различным атомным содержанием In и Zn и обозначения соответствующих образцов представлены в табл. 1.

Готовый прекурсор помещался в шприц, который закреплялся в шприцевом насосе NE-300. Между иглой шприца и коллектором из алюминиевой фольги создавалась разность потенциалов 15–18 kV при помощи источника высокого напряжения ИНБР-30/5. Расстояние от сопла иглы до коллектора составляло 15 см. Скорость подачи жидкости менялась в диапазоне 0.3–0.5 ml/h. Нанонити наносились на подложки Si–SiO₂ площадью 2–5 cm², которые располагались на коллекторе.

После нанесения нанонити отжигались в программируемой печи OTF-1200X. Целью отжига являлось удаление из них органических соединений и формирование устойчивых соединений оксида индия-цинка. Отжиг нитей производился на воздухе при 600°C в течение 5 h. Скорость нагрева и охлаждения составляла 5°C/min. В работе [16] было показано, что данный способ отжига способствует наилучшей кристаллизации нитей.

Диаметр нитей до и после отжига оценивался с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi SU 1510. Диаметр нанонитей до отжига колеблется в пределах 250–320 nm (рис. 1, a), а после отжига диаметр уменьшается до 50–100 nm (рис. 1, b).

Морфология поверхности полученных нитей исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа СММ-2000 в контактном режиме (рис. 2). В ходе изучения поверхности было установлено, что вертикальный размер нити меньше горизонтального. Причиной деформации, скорее всего, являлся термический отжиг. При горизонтальном размере нити в 100 nm ее вертикальный размер не превосходит 60 nm.

До и после отжига проводился количественный элементный анализ нанонитей (табл. 2) с помощью приставки энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX)

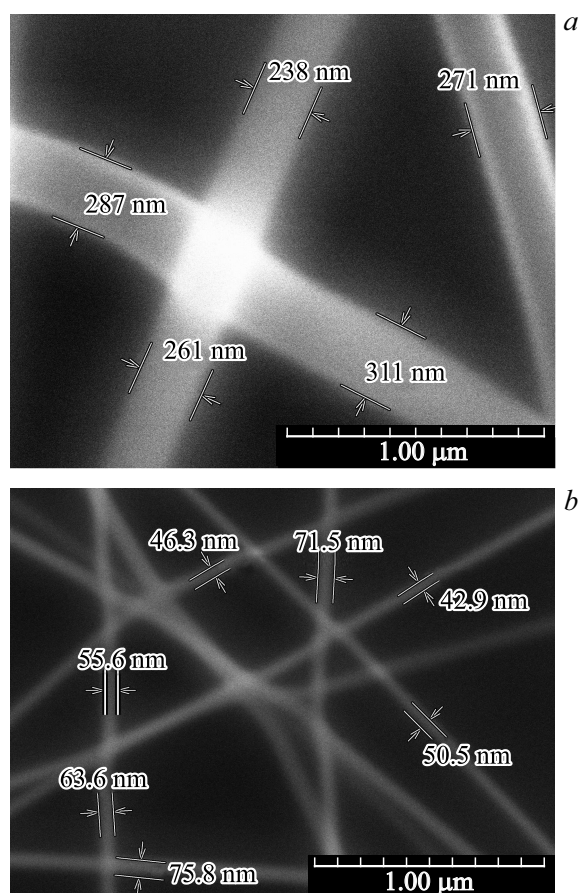
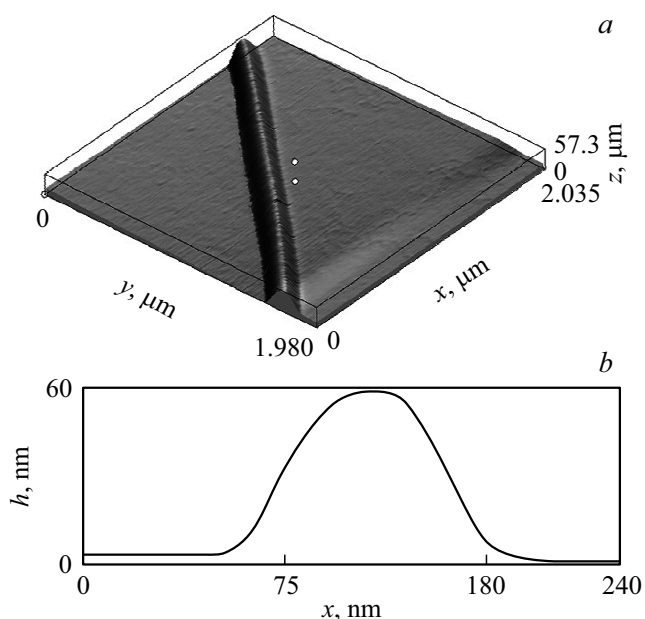
**Рис. 1.** Изображение нанонитей (увеличение 30000X): (a) до отжига, (b) после отжига**Рис. 2.** Трехмерное изображение (вверху) и профиль (внизу) нанонити оксида индия-цинка, полученные с помощью АСМ.

Таблица 2. Элементный состав нанонитей IZO до и после термообработки

Элемент	IZO1		IZO2		IZO3		IZO5		IZO6		IZO7		IZO9	
	До отжига at.%	После отжига at.%	До отжига at.%	После отжига at.%	До отжига at.%	После отжига at.%	До отжига at.%	После отжига at.%	До отжига at.%	После отжига at.%	До отжига at.%	После отжига at.%	До отжига at.%	После отжига at.%
Атомное отношение In/(In+Zn)	100	100	94.9	93.6	79.8	82.1	49.7	50.7	39.9	38.7	19.4	20.0	0	0
C	32.1	5.3	33.3	4.8	31	7.4	33.0	7.8	36.3	8.0	42.3	7.2	44.0	9.9
N	12.0	0	11.3	0	11.4	0	11.6	0	9.9	0	7.0	0	14.7	0
O	51.2	62.6	50.9	49.6	52.9	60.0	50.4	62.6	46.3	66.0	42.0	53.1	34.0	45.9
In	4.8	32.1	4.3	42.7	3.5	26.8	2.5	15.0	3.0	10.8	1.7	7.9	0	0
Zn	0	0	0.2	2.9	0.9	5.8	2.5	14.6	4.6	15.9	7.0	31.7	7.3	44.2

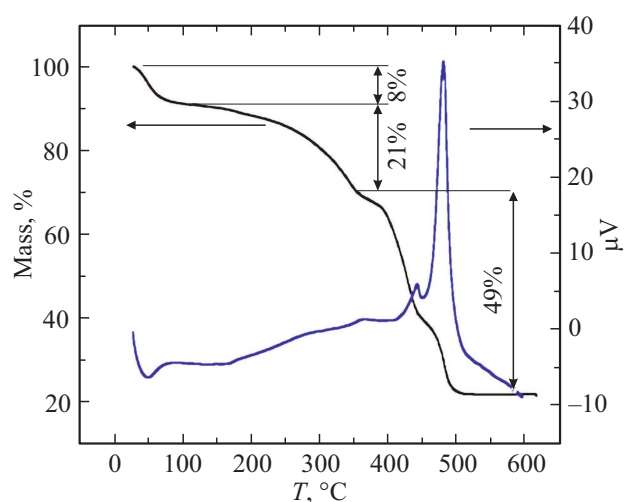


Рис. 3. Результаты ТГА и ДТА.

ThermoScientificUltraDry для сканирующего электронного микроскопа Hitachi SU 1510. Как видно из табл. 2, состав полученных нитей соответствует условиям закладки. После отжига заметно уменьшается количество углерода и исчезает азот, что свидетельствует об уходе органических соединений из нанонитей.

Также были проведены исследования методами дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА). Использовалась установка Hitachi STA 7300. Результаты исследований методами ДТА и ТГА приведены на рис. 3.

Нагревание проводили в токе воздуха (30 ml/min) в интервале температур 40–600°C со скоростью нагрева 5°C/min. По результатам ТГА можно выделить несколько стадий изменения массы. Первое изменение массы в интервале температур 20–100°C связано с процессом испарения воды с поверхности образца, при этом масса образца уменьшается на 8–9%.

В интервале температур 100–350°C происходит деградация PVP, что приводит к потере массы еще на 21%. Быстрое изменение массы при температурах 350–470°C

связано с пиролизом PVP. Общая потеря массы при этом составляет 78%.

В интервале температур 350–470°C ярко выражены два пика, которые соответствуют выделению тепла при горении органики. Данные ТГА согласуются с результатами ДТА и демонстрируют, что выбранный режим отжига нитей является оптимальным для полного удаления из нитей PVP и формирования устойчивых соединений оксида индия-цинка.

На рис. 4, а представлена кривая распределения интенсивности рассеяния рентгеновского излучения для

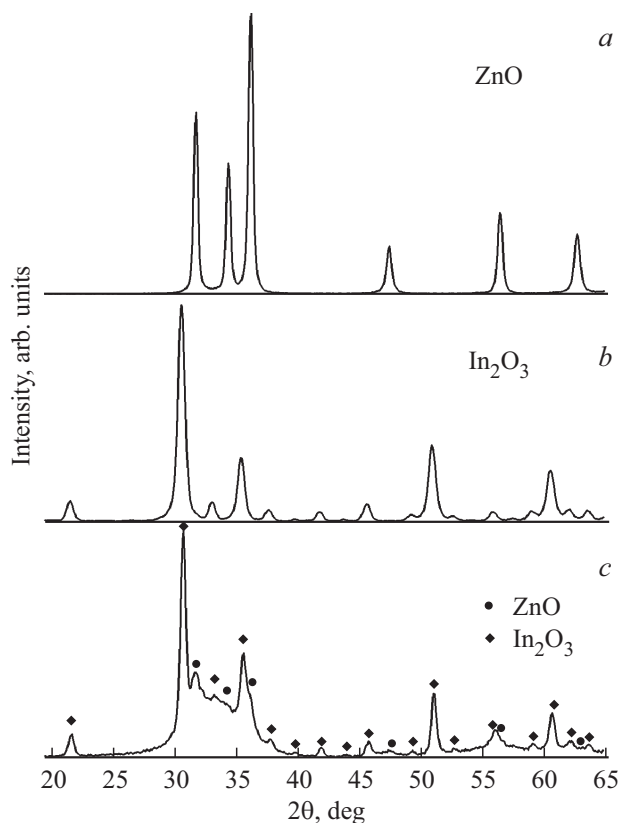


Рис. 4. Рентгенограммы нанонитей после отжига: IZO9 (а), IZO1 (b) и IZO5 (с).

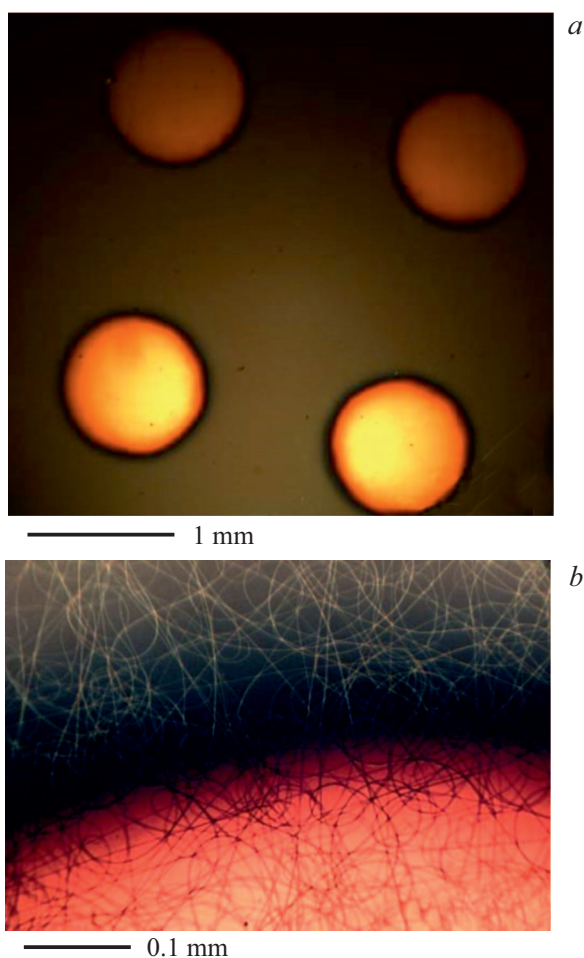


Рис. 5. Фотографии золотых контактов на нанонитях, сделанные с помощью оптического микроскопа с регистрацией изображения „ЛабoМет-2“: (а) увеличение 4×, (b) увеличение 40×.

нанонитей ZnO (образец IZO9). Качественный фазовый анализ показывает, что после отжига образуется поликристаллическая фаза гексагонального оксида цинка со структурой вюрцита. Рентгенограмма нанонитей оксида индия соответствует кубической фазе In_2O_3 (рис. 4, b), а образец IZO5 ($\text{In}/\text{Zn} = 50/50$) представляет собой смесь фаз ZnO и In_2O_3 (рис. 4, c). Однако фаза In_2O_3 демонстрирует довольно четкие поликристаллические максимумы, в то время как рентгенограмма фазы ZnO на рис. 4, c скорее соответствует рентгеноаморфному материалу, что может быть связано с меньшим средним размером частиц (кристаллитов) ZnO по сравнению с зернами In_2O_3 в нитях IZO.

Для оценки чувствительности к УФ нанонитей оксида индия–цинка с различным атомным содержанием In/Zn был использован источник слабого УФ излучения в области длин волн 230–290 nm „Фотон“, содержащий безэлектродную кварцевую ртутную лампу, смонтированную в отражателе, который помещался непосредственно над образцом на расстоянии 5 см. Энергетическая освещенность поверхности образца измерялась радиометром

ТКА-ПКМ 12 и составляла примерно $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ в диапазоне UVC ($\lambda = 200\text{--}280 \text{ nm}$), $0.055 \text{ mW}/\text{cm}^2$ в диапазоне UVA (320–400 nm) и $0.026 \text{ mW}/\text{cm}^2$ в диапазоне UVB (280–320 nm). Здесь UVA, UVB и UVC — это спектральные диапазоны в соответствии со стандартом ISO [17].

Электрические свойства IZO нановолокон были исследованы с помощью источника-измерителя Keithley 2410. Для измерения ВАХ нанонити наносились на подложку Si–SiO₂, отжигались, а сверху через маску напылялись золотые контакты. Полученная конструкция изображена на рис. 5. Напыление золотых контактов производилось на установке Cressington 108 AUTO в автоматическом режиме. Диаметр нанесенных контактов составляет порядка 1 mm, а расстояние между ними варьирует в пределах 1–1.5 mm.

Результаты и обсуждение

На рис. 6, a представлены ВАХ полученных образцов с различными атомными соотношениями In и Zn при их

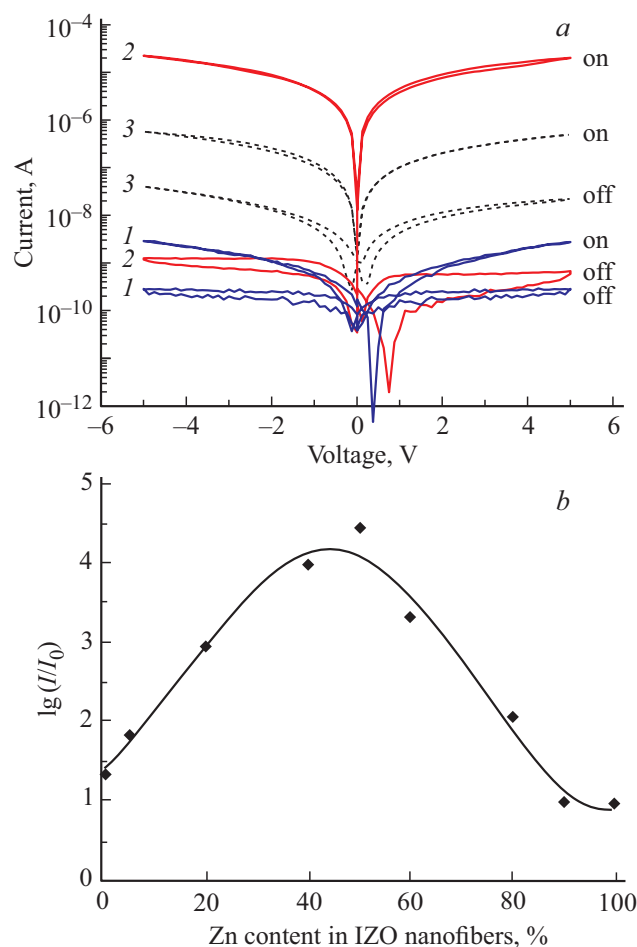


Рис. 6. (а) ВАХ образцов с различными атомными соотношениями In и Zn (1 — ZnO, 2 — In : Zn = 1 : 1, 3 — In_2O_3) при естественной освещенности (off) и при их облучении УФ (on); (b) чувствительность к УФ излучению нанонитей IZO при различных соотношениях компонент.

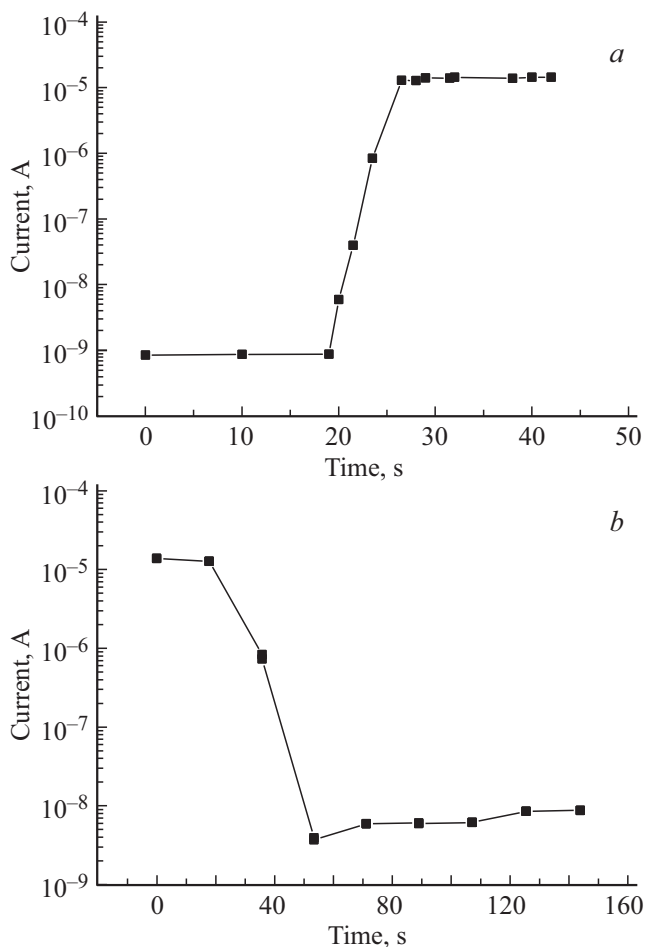


Рис. 7. (a) Нарастание тока в образце IZO с содержанием индия 50% после включения источника УФ излучения; (b) спад тока в том же образце после выключения УФ излучения.

облучении УФ и при естественной освещенности. Видно, что ток через образцы при УФ облучении увеличивается (рост фототока по сравнению с темновым составляет от 1 до 4 порядков для образцов разного состава), что означает соответственное падение сопротивления нанонитей.

На рис. 6, b показана зависимость относительной чувствительности образцов к УФ излучению от атомных соотношений In и Zn. За чувствительность в данном случае принимается отношение тока при освещении образца к темновому току. Установлено, что максимальный рост проводимости достигается при соотношении In : Zn = 1 : 1. У таких нитей проводимость возрастает на 4.5 порядка.

Проводимость нанонитей при включении и выключении источника УФ излучения возрастает и спадает относительно медленно (рис. 7). Времена нарастания и спада тока составляли около 6 s и 50 s соответственно.

Медленные повышение и спад проводимости могут быть связаны с фотохимическими процессами десорбции-адсорбции кислорода с поверхностями нитей. Молекулы кислорода из окружающей среды легко аб-

сорбируются на поверхности нанонитей путем захвата свободных электронов из зоны проводимости, при этом молекулы становятся отрицательно заряженными ионами. Под воздействием УФ излучения в нанонитях IZO генерируются электронно-дырочные пары. Далее фотогенерируемые дырки рекомбинируют с адсорбированными ионами кислорода с образованием молекул кислорода, которые затем десорбируются с поверхности нанонитей [18]. Одновременно происходит увеличение числа электронов в зоне проводимости. Под действием приложенного напряжения смещения свободные электроны движутся к аноду, и возникает фототок. Чем больше площадь поверхности нанонитей IZO, тем больше скорости адсорбции и десорбции молекул кислорода с их поверхности при УФ облучении и соответственно больше фототок. При отключении источника УФ кислород из воздуха адсорбируется на поверхность нитей, захватывает избыточные электроны из зоны проводимости, и сопротивление нитей постепенно возрастает до начального значения.

Для проверки влияния кислорода на проводимость один из образцов (IZO3) был помещен в вакуумную камеру ($p = 5$ Pa). Откачка воздуха не привела к существенному изменению начального сопротивления, но при воздействии УФ конечное сопротивление образца в вакууме значительно меньше, чем при облучении на воздухе (рис. 8). Это объясняется большей скоростью десорбции молекул кислорода с поверхности в вакууме. При отключении УФ облучения сопротивление оставалось низким до тех пор, пока не напускали в камеру воздух. Таким образом, эксперименты в вакууме подтверждают, что уменьшение сопротивления нитей связано с процессами десорбции-адсорбции кислорода с их поверхности. Полученные результаты согласуются с [19], где нити ZnO были синтезированы сонохимическим методом. Отклик на УФ составлял около трех порядков, время отклика 33 s, а время восстановления 244 s. В вакууме 0.4 Pa время восстановления увеличивалось до нескольких десятков минут.

В заключение отметим, что в целом ряде работ показано усиление чувствительности ZnO к УФ излу-

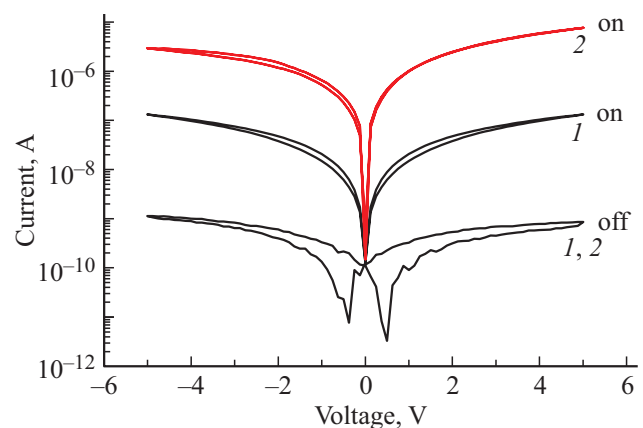


Рис. 8. BAX образца IZO3 на воздухе (1) и в вакуумной камере (2); off — без облучения, on — при облучении УФ.

чению за счет легирования различными элементами, такими как индий [13,14], ванадий [20], магний [21], алюминий [18,22,23], галлий [23], олово [24], марганец [25], никель [26] и др. Для объяснения этих эффектов были предложены различные механизмы. В частности, повышение чувствительности к УФ излучению в ZnO:V объясняется захватом и удалением электронов в дефектных состояниях, связанных с V^{4+} и V^{5+} [20]. Усиленный отклик наночастиц ZnO, легированных Mg, связан с неспаренными электронами, дающими вклад в фототок [21]. В работе [23] высокая чувствительность фотоприемников на основе ZnO, легированных Al и Ga, объясняется его высокой фотопроводимостью, а авторы [22] полагают, что в ZnO, легированном Al, увеличение фототока обусловлено увеличением количества дефектов (за счет введения алюминия), которые влияют на подвижность электронов. В работе [24] максимальный фотоотклик наблюдался при концентрации олова 7 wt.% в ZnO. Было высказано предположение, что ненасыщенные связи через кристаллографическую плоскость (101) ZnO в таких легированных образцах могут служить предпочтительными местами для адсорбции молекул O_2 , что и приводит к высокому УФ фотоотклику [24]. Вопрос о том, какие из этих механизмов участвуют в повышении чувствительности к УФ излучению в нашем случае (рис. 6, b), по-видимому, требует дополнительного изучения. Кроме того, следует учитывать эффекты фазового расслоения для образцов с высоким содержанием индия, поскольку сегрегация индия, вероятно, происходит в образцах IZO4 и IZO5 в виде оксида индия на границах зерен [16,27], а материал нановолокон может, таким образом, представлять собой смесь фаз, включающую как In_2O_3 , так и IZO с высоким содержанием In. Этот вывод подтверждается также данными PCA на рис. 4, с.

Заключение

В работе описана технология получения нанонитей оксида индия-цинка с различным соотношением компонентов (In/Zn) методом электроспиннинга. Показано, что наибольшей чувствительностью к УФ излучению обладают образцы с содержанием индия порядка 50 at.%. Приращение фототока относительно темного тока составляет в этом случае более 4 порядков величины, что находится на уровне или выше тех значений, которые известны из литературы как для нанонитей ZnO, так и для пленок оксида цинка, легированного различными элементами. Время нарастания и спада фототока при включении и соответственно выключении источника УФ излучения составляет 60 и 500 s, однако достигнутые в [14] характерные времена срабатывания на уровне единиц секунд в аналогичных структурах позволяют надеяться, что при соответствующей оптимизации технологии параметры быстродействия могут быть улучшены. Полученные результаты указывают на то, что нанонити IZO могут найти применение в качестве чувствительных элементов датчиков УФ излучения, демонстрирующих

такие параметры как, в частности, чувствительность, на уровне или лучше мировых аналогов датчиков УФ на основе оксидов металлов. Достоинством таких сенсоров являлась бы экономичность, учитывая низкую стоимость материала, простоту конструкции и очевидную дешевизну производства (жидкофазный золь-гель метод получения прекурсоров, электроспиннинг, не требующий дорогостоящего технологического оборудования).

Благодарности

Авторы выражают благодарность Л.А. Луговской за помощь в проведении рентгенофазового анализа образцов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации государственного задания № 16.5857.2017/8.9.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Ополченцев А.М., Задорожная Л.А., Брискина Ч.М. и др. // Опт. и спектр. 2018. Т. 125. № 4. С. 501–506. Opolchentsev A.M., Zadorozhnaya L.A., Briskina Ch.M. et. al. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125. N 4. P. 522–527.*
- [2] *Özgür Ü, Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 041301.*
- [3] *Leonardi S.G. // Chemosensors. 2017. V. 5. N 2. P. 17–45. DOI:10.3390/chemosensors5020017*
- [4] *Воробьева Н.А. Автореф. канд. дисс. М., 2015. 180 с.*
- [5] *Shyju G.J., Roy S.D.D., Chinnappanadar S. // Materials Science Forum. 2011. V. 671. P. 21–45.*
- [6] *Saji K.J., Jayaraj M.K. Oxide Thin Film Transistors. N.Y.: Nova Science Publishers, 2017.*
- [7] *Cheremisin A.B., Kuznetsov S.N., Stefanovich G.B. // AIP Advances. 2015. V. 5. P. 117124.*
- [8] *Belyaev M., Putrolaynen V., Velichko A., Markova N. // ECS J. Solid State Science and Technology. 2016. V. 5. N 3. P. Q92–Q97.*
- [9] *Wang J., Chen Y., Kong L.-A., Fu Y., Gao Y., Sun J. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. P. 151101.*
- [10] *Chen K.-L., Jiang G.-J., Chang K.-W., Chen J.-H., Wu C.-H. // Analytical Chemistry Research. 2015. V. 4. P. 8–12.*
- [11] *Гайдук Ю.С., Охманюк М.С., Савицкий А.А., Таратын И.А. // Вестник БГУ. Сер. 2. 2015. № 3. С. 8–12.*
- [12] *Yang D.J., Whitfield G.C., Cho N.G., Choa P.-S., Kim I.-D., Saltsburg H.M., Tuller H.L. // Sens. Actuators B. 2012. V. 171–172. P. 1166–1171.*
- [13] *Wu Y., Girgis E., Ström V., Voit W., Belova L., Rao K.V. // Phys. Status Solidi A. 2011. V. 208. N 1. P. 206–209.*
- [14] *Young S.-J., Liu Y.H. // IEEE Transactions on Electron Devices. 2016. V. 63. N 8. P. 3160–3164.*

- [15] Березина О.Я., Кириенко Д.А., Маркова Н.П., Пергамент А.Л. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 9. С. 105. Berezina O.Ya., Kirienko D.A., Markova N.P., Pergament A.L. // Tech. Phys. 2015. V. 60. N 9. P. 1361–1366.
- [16] Lotus A.F. Dissertation Doctor of Philosophy. The Graduate Faculty of The University of Akron, 2009.
- [17] „ISO 21348 Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories“. http://www.spacewx.com/pdf/SET_21348_2004.pdf
- [18] Mamat M.H., Khusaimi Z., Zahidi M.M., Mahmood M.R. // Jpn. J. Appl. Phys. 2011. V. 50. N 6S. P. 06GF05.
- [19] Nayak A.P., Lin T.-C., Lam D., Kaya S., Islam M.S. // Nanoscience and Nanotechnology Letters. 2012. V. 4. N 10. P. 977–982.
- [20] Srivastava T., Bajpai G., Rathore G., Liu S.W., Biring S., Sen S. // J. Appl. Phys. 2018. V. 123. P. 161407.
- [21] Alam M.S., Manzoor U., Mujahid M., Bhatti A.S. // J. Sensors. 2016. V. 2016. P. 8296936.
- [22] Chongsri K., Pecharapa W. // Energy Procedia. 2014. V. 56. P. 554–559.
- [23] Tsay C.-Y., Hsu W.-T. // Materials. 2017. V. 10. P. 1379.
- [24] Kumar M., Bhatt V., Abhyankar A.C., Kim J., Kumar A., Yun J.-H. // Sensors and Actuators A. 2018. V. 270. P. 118–126.
- [25] Sugumar R., Angappane S. // Superlattices and Microstructures. 2017. V. 110. P. 57–67.
- [26] Elkamel I.B., Hamdaoui N., Mezni A., Ajjel R., Beji L. // RSC Advances. 2018. V. 8. P. 32333–32343.
- [27] Lotus A.F., Kang Y.C., Ramsier R.D., Chase G.G. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2009. V. 27. N 6. P. 2331–2336.