

Нанопроволоки ZnO с *p*-типом проводимости — перспективный материал для создания вакуумметра

© В.Б. Капустянык, М.Р. Панасюк, Б.И. Турко, Ю.Г. Дубов, Р.Я. Сэркиз

Научно-технический и учебный центр низкотемпературных исследований
Львовского национального университета им. Ивана Франко,
79005 Львов, Украина

(Получена 16 января 2014 г. Принята к печати 26 марта 2014 г.)

Сообщается о создании вакуумметра на основе нанопроволок ZnO с *p*-типом проводимости. Нанопроволоки выращены электроосаждением из водного раствора в электрохимической ячейке с двумя электродами. Предполагается, что дырочная проводимость в нанопроволоках вызвана вакансией цинка V_{Zn} . В основе работы созданного вакуумметра заложен процесс хемосорбции-десорбции кислорода на поверхности наноструктур ZnO. Показано, что ток, протекающий через наноструктуры ZnO с *p*-типом проводимости в изготовленном вакуумметре, с повышением давления линейно возрастает в полулогарифмических координатах.

1. Введение

Оксид цинка — один из первых оксидов металлов, который был использован в качестве материала для газовых сенсоров благодаря существенному изменению его проводимости в среде водородо- и кислородсодержащих газов. Впервые явление изменения проводимости ZnO в газовой среде заметили еще в 1959 г, но не обратили на него должного внимания [1]. Поэтому первые газовые сенсоры на основе оксидных материалов появились только в 1961–1962 гг. Газовые сенсоры на основе ZnO привлекают к себе значительное внимание благодаря высокой чувствительности, химической стойкости, нетоксичности и небольшой себестоимости. В лабораторных условиях также созданы газовые сенсоры на основе наноструктур оксида цинка. Они могут работать начиная от комнатных температур, имея при этом более высокую чувствительность и меньшее время отклика в сравнении с пленочными датчиками. Улучшение характеристик сенсора на основе наноструктур объясняют, в частности, большей величиной его рабочей площади поверхности [2].

Эффективное использование в микроэлектронике современных промышленных вакуумметров для контроля уровня вакуума исключается вследствие их значительных размеров. Поэтому вакуумную технику можно рассматривать в качестве потенциальных потребителей газовых сенсоров на основе наноструктур оксида цинка [3–5]. В последнее время, рядом исследователей сообщалось о создании и изучении свойств вакуумметров на основе наноструктур ZnO с *n*-типом проводимости [3–5]. Эта работа впервые представляет результаты исследований созданного нами вакуумметра на основе нанопроволок ZnO с *p*-типом проводимости.

2. Методика эксперимента

Вакуумметр на основе нанопроволок ZnO с *p*-типом проводимости изготавливался следующим обра-

зом. На ситалловую подложку размером 5×5 мм методом термического испарения в вакууме наносились планарные серебряные контактные площадки с встречно-гребенчатой топологией толщиной примерно 0.4–0.7 мкм. Сверху серебряных контактных площадок выращивались нанопроволоки ZnO методом электроосаждения из водного раствора в электрохимической ячейке с двумя электродами [6]. Для получения наноструктур использовали 20 мМ раствор нитрата гексагидрата цинка $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ в дистиллированной воде и гексамин. Перед синтезом наноструктур на ситалловые подложки с серебряными электродами наносился слой зародышей ZnO методом SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) [7]. Для этого подложку при комнатной температуре погружали на 10–20 с в 0.5 М раствор $Zn(CH_3COO)_2$ и гексамина, промывали в дистиллированной воде и затем погружали на 15–20 с в дистиллированную воду, нагретую до температуры около 80°C. Этот цикл повторяли 20 раз. Подложка служила катодом, тогда как в качестве анода использовалась пластина графита. Между электродами прикладывали напряжение 0.85 В. Продолжительность процесса выращивания составляла 90 мин. После синтеза образец с нанопроволоками (рис. 1) промывали в дистиллированной воде и высушивали при комнатной температуре.

Изучение морфологии поверхности и локальный химический анализ полученных наноструктур проводили с помощью растрового электронного микроскопа PEMMA-102-02 производства ОАО „SELMI“ (Украина).

Измерение тока проводили мультиметром Keithley Model 2401 Low Voltage SourceMeter (Keithley Instruments Inc., Огайо, США).

Изготовленный вакуумметр на основе нанопроволок ZnO помещался в откачиваемый объем — криостат А 311 (Институт физики НАН Украины, г. Киев). К двум серебряным контактным площадкам присоединялись проводники, другие свободные концы которых были выведены из откачиваемого объема наружу. К выведенным из криостата наружу концам проводников подключалось измерительное устройство — мультиметр. Криостат

† E-mail: tyrko_borys@ukr.net

откачивался вакуумным пластинчато-роторным насосом 2НВР-5ДМ. С помощью подключенных к откачиваемому объему образцового вакуумметра ГОСТ 6521-60 и манометра ПМТ-6-3 фиксировали величину давления в объеме и одновременно с помощью мультиметра — величину тока, протекающего через слой нанопроволок ZnO в режиме постоянного напряжения 15 В. Напуск воздуха производили с помощью натекателя.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, на ситалловой подложке с серебряными электродами при электроосаждении формируются нанопроволоки ZnO. Их диаметр и длина составляют примерно 100 нм и 1.5 мкм соответственно. Полученные наноструктуры обладают развитой поверхностью, способной эффективно поглощать различные газы, что и предусматривает возможность применения такого рода материалов в химических сенсорах.

Методом термосонда установлено, что разработанный чувствительный материал для вакуумметра на основе наноструктур ZnO обладает *p*-типом проводимости. Наличие *p*-типа проводимости в нанопроволоках подтверждалось и характером отклика вакуумметра (рис. 2).

Как показывают теоретические расчеты из первых принципов [8], акцепторными примесями в ZnO могут быть элементы первой (H, Li, Na, Ag и K) и пятой групп (N, P, As). Также причиной *p*-типа проводимости в оксиде цинка могут быть отклонения от стехиометрии. Акцепторные уровни в запрещенной зоне ZnO формируют, в частности, такие собственные дефекты кристаллической решетки, как вакансии цинка V_{Zn} и атомы кислорода в междоузлиях O_i [9].

Путем исключения удалось установить, что примеси Ag не являются причиной *p*-типа проводимости в нанопроволоках оксида цинка. Так, при замене серебряных

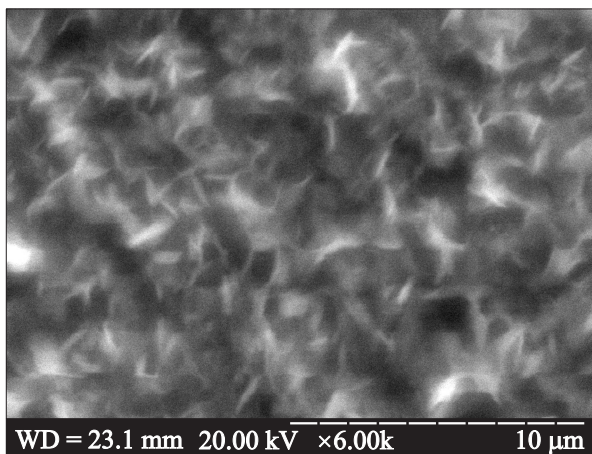


Рис. 1. Микрофотографии наноструктур ZnO, выращенных электроосаждением из водного раствора.

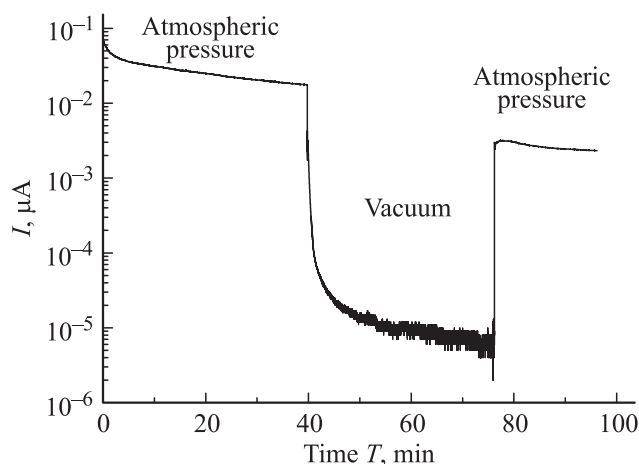


Рис. 2. Сигнал вакуумметра на основе нанопроволок ZnO с *p*-типом проводимости.

контактных площадок на алюминиевые не обнаружены изменения типа проводимости в выращенных наноструктурах ZnO с дырочной на электронную. Серебро в качестве материала для контактов вакуумметра использовалось во избежание окисления последних.

Проведенный анализ позволил сделать вывод о том, что ответственными за *p*-тип проводимости являются вакансии цинка V_{Zn} . Такое предположение подтверждается результатами исследований авторов работы [10], которыми также получены нанопроволоки ZnO с *p*-типом проводимости с использованием близкой к нашей технологии.

Рассмотрим сначала более подробно механизм чувствительности к величине давления окружающей кислородсодержащей газовой среды сенсоров, изготовленных из оксида металла с *n*-типом проводимости. Известно [11], что хемосорбция и десорбция кислорода существенно влияют на проводимость чувствительных наноразмерных материалов. В воздухе высокая концентрация молекул кислорода O_2 , которые адсорбируются на поверхности оксидного полупроводника с *n*-типом проводимости. Они захватывают электроны из зоны проводимости и становятся отрицательно заряженными ионами кислорода O_2^- . В результате возникает электрическое поле вблизи поверхности полупроводника. Индуцированное ионами O_2^- электрическое поле уменьшает количество свободных электронов, формируя приповерхностный обедненный слой. В случае откачки воздуха вблизи поверхности оксидного полупроводника с *n*-типом проводимости будет существовать градиент концентрации кислорода. Концентрация хемосорбированного кислорода на поверхности полупроводника с *n*-типом проводимости будет больше, чем в откачиваемой среде. Поэтому молекулы кислорода будут диффундировать в откачиваемую среду вследствие десорбции с поверхности полупроводника. В этом случае захваченные электроны могут высвобождаются из отрицательно заряженных ионов кислорода O_2^- и возвращаться в зону

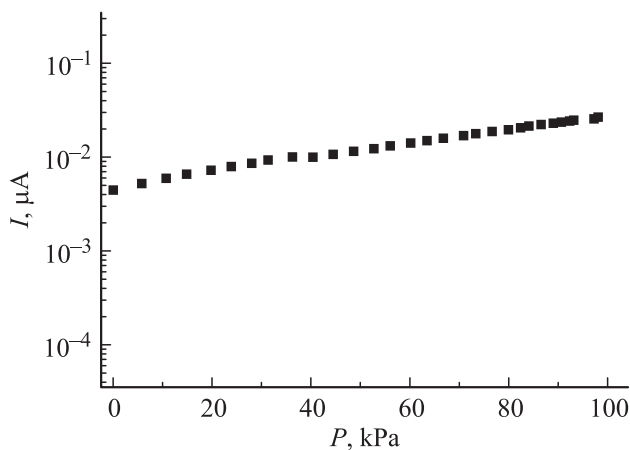


Рис. 3. Зависимость силы тока, протекающего через нанопроволоку ZnO с *p*-типом электропроводности в вакуумметре, от давления (калибровки осуществлялись по образцовому вакуумметру ГОСТ 6521-60 и манометру ПМТ-6-3). Точки — экспериментальные данные.

проводимости, увеличивая плотность свободных носителей заряда. С уменьшением давления в откачиваемой системе все больше и больше молекул кислорода O₂ будут покидать поверхность полупроводника с *n*-типом проводимости, уменьшая толщину обедненного приповерхностного слоя. Вследствие этого, сопротивление чувствительного элемента, изготовленного, например, на основе наноструктур оксида цинка с *n*-типом проводимости будет уменьшаться, а проводимость соответственно возрастет [5].

В случае использования полупроводникового материала с *p*-типом проводимости ситуация будет противоположной. При откачке воздуха высвобожденные в результате десорбции кислорода электроны будут рекомбинировать с дырками, уменьшая плотность свободных носителей заряда. Это и является объяснением механизма чувствительности вакуумметра на основе наноструктур ZnO с *p*-типом проводимости к величине давления окружающей кислородсодержащей газовой среды.

Как видно из рис. 3, ток, протекающий через нанопроволоку ZnO с *p*-типом электропроводности в изготовленном вакуумметре, с повышением давления линейно возрастает в полулогарифмических координатах.

По сравнению с известными вакуумметрами на основе наноструктур оксида цинка с *n*-типом проводимости [3-5], разработанный нами вакуумметр на основе нанопроволок ZnO с *p*-типом проводимости обладает лучшими характеристиками, в частности имеет высокую чувствительность. Этот факт можно объяснить тем, что в случае вакуумметров на основе ZnO с *n*-типом приповерхностная и объемная компонента электропроводности определяются одинаковыми носителями заряда — электронами. И вклад электронов приповерхностной области полупроводника на фоне электронов из объема материала в полную проводимость может быть не очень

значительным. В нашем случае приповерхностная и объемная компонента электропроводности определяются разным типом носителей заряда — электронами, которые высвобождаются в результате десорбции кислорода и дырками соответственно. Поэтому в результате рекомбинации носителей изменение величины полной проводимости будет более значительным в случае вакуумметра на основе нанопроволок оксида цинка с *p*-типом, так как концентрация дырок в отличие от концентрации электронов в ZnO обычно небольшая.

4. Заключение

Таким образом, продемонстрирована возможность выращивания нанопроволок ZnO с *p*-типом проводимости методом электроосаждения из водного раствора в электрохимической ячейке с двумя электродами. Дырочная проводимость в нанопроволоках, скорее всего, обусловлена присутствием собственных дефектов, в частности, вакансий цинка V_{Zn} . Впервые создан вакуумметр на основе наноструктур ZnO с *p*-типом проводимости. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при условии оптимизации технологии получения стабильного *p*-типа проводимости в наноструктурах оксида цинка, на их основе вполне реально создать высокочувствительный, миниатюрный и надежный промышленный образец вакуумметра для нужд микроэлектроники.

Список литературы

- [1] G. Heiland. *Sensors Actuators*, **2**, 343 (1982).
- [2] L. Schmidt-Mende, J. MacManus-Driscoll. *Materials Today*, **10**, 40 (2007).
- [3] S.J. Chang, T.J. Hsueh, C.L. Hsu, Yu.R. Lin, I.C. Chen, B.R. Huang. *Nanotechnology*, **19**, 095 505 (2008).
- [4] L. Wu, F.F. Song, X. Fang, Z.X. Guo, S. Liang. *Nanotechnology*, **21**, 475 502 (2010).
- [5] X.J. Zheng, X.C. Cao, J. Sun, B. Yuan, Q.H. Li, Z. Zhu, Y. Zhang. *Nanotechnology*, **22**, 435 501 (2011).
- [6] Патент UA № 78485. Оpubл. 25.03.2013.
- [7] O. Lupan, S. Shishiyanu, L. Chow, T. Shishiyanu. *Thin Sol. Films*, **516**, 3338 (2008).
- [8] G.Y. Huang, C.Y. Wang, J.T. Wang. *Physica B*, **405**, 158 (2010).
- [9] K.H. Tam, C.K. Cheung, Y.H. Leung, A.B. Djurišić, C.C. Ling, C.D. Beling, S. Fung, W.M. Kwok, W.K. Chan, D.L. Phillips, L. Ding, W.K. Ge. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 20 865 (2006).
- [10] Y.F. Hsu, Y.Y. Xi, K.H. Tam, A.B. Djurišić, J. Luo., C.C. Ling, C.K. Cheung, A.M.Ching, W.K. Chan, X. Deng, C.D. Beling, S. Fung, K.W. Cheah, P.W. Keung, C.C. Surya. *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1020 (2008).
- [11] *Sensors Based on Nanostructured Materials*, ed. by F.J. Arregui (N.Y., Springer, 2009) p. 94.

Редактор Л.В. Беляков

ZnO nanowires with *p*-type conductivity — perspective material for creation of a vacuum pressure sensor

V.B. Kapustianyk, M.R. Panasyuk, B.I. Turko, Yu.G. Dubov, R.Ya. Serkiz

Scientific-Technical and Educational Center of Low Temperature Studies, Ivan Franko National University of Lviv, 79005 Lviv, Ukraine.

Abstract A vacuum pressure sensor based on the ZnO nanowires with *p*-type conductivity is reported. The nanowires were grown by electrodeposition from an aqueous solution in the electrochemical cell with two electrodes. The observed *p*-type conductivity in nanowires was supposed to be caused by the zinc vacancy V_{Zn} . The created vacuum pressure sensor is based on the mechanism of chemisorption-desorption oxygen process on the ZnO nanostructure surface. It is shown that the current flowing through the ZnO nanostructures with *p*-type conductivity in the manufactured vacuum pressure sensor increases linearly with increase of pressure in the semilogarithmic coordinates.