

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет

Класичний фаховий коледж

(повна назва інституту/факультету)

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

(підпис)

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

20__ р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня бакалавр

(бакалавр / магістр)

зі спеціальності 171Електроніка

(код та назва)

освітньо-професійної програми Електронні інформаційні системи

(освітньо-професійної / освітньо-наукової)

(назва програми)

на тему: Морфологічні особливості формування одномірних напівпровідникових структур

Здобувача групи ЕІз-01б

(шифр групи)

Скрибки Олексія Анатолійовича

(прізвище, ім'я, по батькові)

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

Олексій СКРИБКА

(підпис)

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

Керівник Викладач к.ф.-м.н., Максим ІВАЩЕНКО

(посада, науковий ступінь, вчене звання, ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Консультант¹⁾

(посада, науковий ступінь, вчене звання ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

АНОТАЦІЯ

Об'єктом дослідження кваліфікаційної роботи бакалавра фізичні процеси фазоутворення, які відбуваються при формуванні одномірних напівпровідникових структур оксиду цинку .

Мета роботи полягає у систематизації знань про фізичні особливості формування морфології поверхні одномірних напівпровідникових наноструктур, отриманих гідрохімічним методом на орієнтовані монокристалічні підкладки оксиду цинку в залежності від таких фізико-технологічних параметрів, як температура підкладки, на яку наносилися наноструктури та концентрації як домішки вольфраму, та і компоненту цинку..

При виконанні роботи використовувалися методи аналізу літературних джерел стосовно фізичних властивостей, методик одержання та дослідження напівпровідникових структур.

У результаті проведених досліджень встановлено, що наноструктури оксиду цинку мають складний характер формування морфологічних структур, на що впливає як орієнтація росту даних структур, так і фізико-технологічні умови їх одержання.

Робота викладена на 28 сторінках, список цитованої літератури із 25 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ZnO, НАНОДРІТ, НАПІВПРОВІДНИК, КОНЦЕНТРАЦІЯ, ОРІЄНТАЦІЯ РОСТУ.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1 ОСНОВНІ ДАНІ ПРО ОДНОМІРНІ НАНО	
-СТРУКТУРИ	5
1.1 Отримання наноструктур.....	5
1.2 Фізичні особливості одномірних наноструктур	6
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ	8
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ	13
3.1 Морфологічні дослідження	13
3.2 Концентраційні дослідження.....	19
ВИСНОВКИ	25
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	27

ВСТУП

Гідротермальний синтез неорганічних наноматеріалів пропозиції широкий спектр застосувань завдяки масштабованості та сумісність з різними підкладками та матеріалами через низьку температуру процесу доступний за допомогою газофазного синтезу. Функції неорганічних наноматеріалів сильно залежать від їх геометрії. Тому більшість попередні дослідження були присвячені створенню передбачуваних моделей і стратегії контролю морфології наноматеріалів. Як для гідротермально синтезованих нанодротів з оксиду цинку (ZnO), стратегії, засновані на електростатичній взаємодії між іонами металів і кристали, покриття поверхні на основі органічних лігандів²⁰, ефект обміну лігандом і різниця в критичних концентраціях зародження на кристалічних площинах, так зване «концентраційне вікно» були продемонстровані та успішно маніпулювали нанодротом морфологія. З іншого боку, елементарне легування є типовим підходом для агресивне налаштування функцій неорганічних наноматеріалів. Елементарне легування нанодротів інтенсивно досліджується в газофазний синтез. Доцільність елементарного легування для гідротермальних нанодротів ZnO також було продемонстровано разом з успішними модифікаціями електричних, оптичних і поверхневих хімічних властивості. Однак залишається ще багато місця для дослідження елементарного легування в гідротермальних нанодротах синтез. Наприклад, допінг часто супроводжує варіації анізотропного росту кристалів нанодротів ZnO та ін

У цьому випадку металеві домішки служать лише як протиіони, а не як вбудовуючись у нанодроти. Ці результати правдоподібні походять від різноманітних хімічних і електростатичних реакцій ефекти в гідротермальній системі, які не спостерігаються в газофазний синтез. Крім того, розподіл легуючої домішки в ан окремих гідротермальний нанодрот досі не обговорювався, в той час як його важливість була підкреслена в пар-рідина-тверда речовина (VLS) нанопроволока. Як таке, елементарне легування в гідротерм Синтез далекий від всебічного розуміння та контролю над морфологією та розподілом домішок гідротерм нанодротів є складною проблемою.

РОЗДІЛ 1

ОСНОВНІ ДАНІ ПРО ОДНОМІРНІ НАНОСТРУКТУРИ

1.1 Отримання наноструктур

У цьому дослідженні ми повідомляємо про незвичайну вибірковість обличчя іона вольфрамату на напрямок росту та включення допantu гідротермальний нанодрот ZnO. Систематичні досліді і моделювання показує, що іони вольфрамату (WO_4^{2-}) вибірково стикаються діють як поверхнево-активна речовина та допant на різних кристалічних площинах відповідно до їх координаційної структури. Крім того, розподіл легуючої домішки в окремій гідротермальній нанонитці ZnO є виявлено за допомогою скануючої просвічуючої електронної мікроскопії (STEM) спостереження за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) і аналіз тривимірного атомного зонду (3DAP). На основі за наведеними вище результатами, передбачуваною моделлю та раціональною стратегією контроль за морфологією та розподілом допantів продемонстровано гідротермальні нанодроти ZnO

1.2 Фізичні особливості одновимірних наноструктур

Одновимірна наноструктура активно досліджується в останні кілька років. Найактивніше навчається одино-розмірні наноструктури на основі вуглецевих нанотрубок, кремнієвих нанониток та наноники оксиду цинку [1]. Кількість публікацій або перехресні посилання на нанодроти є великими та такими ж важливими, як публікації про вуглецеві нанотрубки, напівпровідникові тонкі плівки та квантові обчислення, як повідомляє ThomsonReuters [2]. Є широке застосування нанодроту, тому що момент електрона в нанодроті обмежений у двох напрямках, що дозволяє електрону рух в одному напрямку. Нанодрот зазвичай називають одновимірною наноструктурою, якщо діаметр менше 100 нм.

Квантові ефекти залежать не тільки від матеріалу, але й від орієнтації осі, довжини та діаметра наноструктури. Нанопроволока також показує драматичні квантові ефекти, що призводить до великої варіації в електричних, хімічних і механічних властивості нанодоту порівняно з його масивним аналогом. Малюнок 1 представляє короткий зміст Властивості та різні застосування ZnO, а також його споживання в усьому світі [3]. ZnO має широку заборонену зону (3,4 eV) напівпровідниковий матеріал, а також велику енергію зв'язку екситонів (60 meV) при кімнатній температурі [5]. Цинк оксид доступний у трьох типах кристалічних структур, а саме: вюрцит, цинкова обманка та кам'яна сіль (або сіль Рошель).

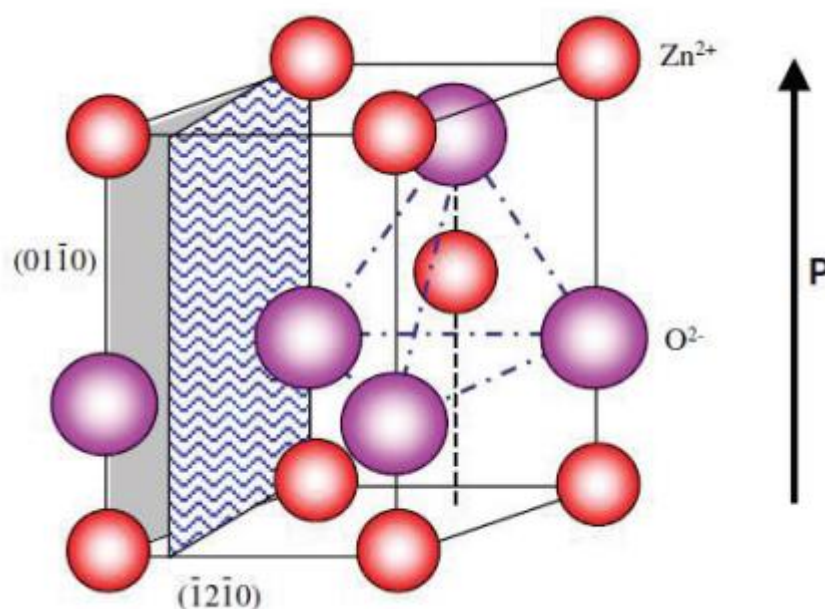


Рис. 1 – Структура напівпровідника оксиду цинку

Структура цинкової обманки стабільна лише при вирощуванні на кубічних підкладках. Дві інші структури кам'яна сіль або рошель структуру солі (NaCl) можна отримати при відносно високому тиску (приблизно 10 ГПа), як у випадку з галієм нітриду. Симетрія Вюрцита є термодинамічно стабільною фазою в умовах навколишнього середовища. Оксид цинку вюрцит має гексагональну структуру з параметрами ґратки $a = 0,3296$ і $c = 0,52065$ нм. Структуру ZnO можна пояснити як численні чергуються площини складаються з тетраедричних координуваних іонів O²⁻ і Zn²⁺, розташованих уздовж осі c, як показано на Рисунок 1. Наявність тетраедричної координації надає ZnO нецентральну

симетричну структуру. Наявність нецентрального симетричного стану відповідає за генерацію піроелектрики та п'єзоелектрики. Оксид цинку також має полярні поверхні, тоді як базисна площина є загальною полярною поверхнею. Протилежно заряджені іони дають позитивно заряджені $Zn^{+}(0001)$ та негативно заряджені поверхні $O^{-(0001)}$. Наявність протилежно заряджених поверхонь дає нормальний дипольний момент, спонтанна поляризація вздовж осі c , а також дивергенція поверхневої енергії. Цей документ представляє огляди останніх досліджень у галузі нанодротів (або нанострижнів) ZnO та їх застосування. У наступному представлені різні шляхи синтезу нанодротів після критичного аналізу їхніх переваг та недоліки. Нарешті, у цій роботі висвітлюється широкий спектр застосування нанодротів ZnO .

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Наноструктури/нанодропи ZnO, леговані W, були синтезовані за допомогою затравкового шару гідротермальним методом при атмосферному тиску. Перед вирощуванням затравковий шар ZnO товщиною 50 нм було нанесено на кремній з покриттям SiO₂ товщиною 100 нм (100) підкладка з адгезійним шаром Ti товщиною 1 нм за допомогою радіочастотного (РЧ) напилення (Тиск Ar 0,3 Па, РЧ потужність 50 Вт). Ріст розчин готували при кімнатній температурі шляхом змішування гексагідрату нітрату цинку (Zn(NO₃)₂·6H₂O, Wako 99,0 %), HMTA ((CH₂)₆N₄ Wako 99,0 %), PEI (середньочислова молекулярна маса 1800, ALDRICH 50 мас.% у H₂O) і дегідрат вольфрамату натрію (Na₂WO₄·2H₂O, ALDRICH ≥ 99%) у деіонізованій (DI) воді зі зміною їхніх концентрацій. Концентрації кожного реагенту змінювали в діапазоні 8–25 мМ для Zn(NO₃)₂, 0–3 мМ для PEI та 0–0,5 мМ для Na₂WO₄. Для всіх експериментів концентрація HMTA 25 мМ був постійним. Потім була проведена гідротермальна реакція при 95 і 75 °C протягом 5 годин шляхом занурення субстрату, покритого посівним шаром, у ріст рішення способом перевернутого. У двостадійному зростанні для вирощування без допування серцевина ZnO нанодропи і W-легована оболонка ZnO, 1-й етап процесу та 2-й етап процес проводили з Zn(NO₃)₂ 25 мМ і Na₂WO₄ 0 мМ протягом 5 год і з Zn(NO₃)₂ 25 мМ та Na₂WO₄ 0,25 мМ протягом 5 год відповідно. Після зростання, зразки промивали у дистильованій воді та сушили продувкою N₂ при кімнатній температурі. Рівноважні концентрації іонів у ріст розчині розраховували за допомогою Visual MINTEQ 3.1. при постійній температурі 95 °C. Обчислення DFT для координованих структур іонів WO₄²⁻ та іонів Zn на поверхні ZnO проводили методом VASP 5.4.4 з використанням неявної сольватації води модель. Час перебування іона WO₄²⁻ на кристалах ZnO оцінено за допомогою рівняння Френкеля. Морфологія, склад і кристалічна структура синтезовані наноструктури були охарактеризовані польовим скануванням електронів мікроскоп (FESEM, JEOL JSM-7610F) з ЕЦП

при прискорювальній напрузі 15–30 кВ, TEM (JEOL JEM-2100F) при прискорювальній напрузі 200 кВ, XPS (Kratos AXIS-ULTRA) з джерелом випромінювання Al K α (12 кВ, 5 мА, монохроматор) і XRD (Philips X'Pert MRD) з джерелом випромінювання Cu K α (45 кВ, 40 мА, монохроматор) відповідно. Енергії зв'язку були скориговані на C 1s пік. Аналіз HAADF-STEM і EDS на рис. 5 і на додатковому рис. 7 були виконується FEI Titan G2 80-200 при прискорювальній напрузі 200 кВ.

Аналіз 3DAP було проведено за допомогою CAMECA LEAP5000XS в лазерному режимі при температурі зразка 30 К, а енергія лазерного імпульсу та частота імпульсу становили 30 пДж і 250 кГц, відповідно. Для підготовки зразків HAADF-STEM і 3DAP, захист Ni шар товщиною 200 нм вперше був нанесений для підтримки нанодротів. Потім, нарізаний зразок і зразок у формі голки, що складається з одного нанодроту, були підготовлені для HAADF-STEM і 3DAP відповідно за допомогою сфокусованого іонного променя (FIB) техніці (FEI Helios G4UX) стандартним методом підйому при прискоренні напругою 30 кВ. Для остаточного очищення використовувалася низька прискорювальна напруга 2 кВ кроки для зменшення збитків, спричинених ПБ 30 кВ.

Техніка газозфазного синтезу широко використовується для синтезу наноструктур. Техніка парової фази може бути загалом класифікується як пароподібне тверде тіло (VLS) і пароподібне тверде тіло (VS). Техніка VLS використовується в основному для синтезу нанодротів. У цій техніці нанодроти синтезуються з використанням газоподібних реагентів-попередників. Оскільки

реагенти знаходяться в газовій фазі, легко організувати та маніпулювати наноструктурою, щоб отримати кристалічний і бездефектні нанодроти. Техніку VLS для вирощування нанодроту вперше пояснили Вагнер і Елліс у 1964 р. [6]. Вони пояснили роль каталізатора для росту кристалічних напівпровідникових вусів. У своїй роботі золото (Au) частинки використовувалися як каталізатори для росту кремнієвих вусів з різних джерел пари, таких як кремній тетрахлорид (SiCl $_4$) або силан (SiH $_4$). Основна концепція підходу до росту VLS для вирощування кремнієвих нанодротів схематично показано на малюнку 3(а).

Спочатку частинки золота осідають на кремнієвій підкладці, що призводить до еволюції крапель сплаву Au-Si при певній температурі. Показує, що температура плавлення сплаву Au-Si при еутектичній температурі дуже низька порівняно з кремнієм або золотом. Утворення краплі Si-Au на поверхні кремнію з частинки золота можливе лише при температурі реакції вище 3620C. Каталітичний ефект відповідає за відновлення кремнію в краплі Au-Si. Краплі Au-Si поглинають парову фазу кремнію, що призводить до перенасиченого стану. Атоми кремнію випадають з перенасичених крапель, тому що температура плавлення кремнію вища, ніж еутектичний сплав, що призводить до зростання кремнієвих одномірних наноструктур.

Сумісність із фізичним осадженням з парової фази (PVD) із технологією CMOS робить його одним із привабливих рішень для синтезу нанодроту ZnO. Нанонитка ZnO зазвичай синтезується термічним випаровуванням або радіочастотним способом розпилення. Процес термічного випаровування починається з випаровування та окислення порошку цинку при високій температурі. Випарений ZnO осідає безпосередньо на підкладку з утворенням нанодроту, тоді як тверда мішень ZnO або Zn використовується в реактивних методах. Техніка термічного випаровування - це, в основному, процес твердої пари. У цьому процесі Порошковий вихідний матеріал перетворюється на парову фазу при високій температурі, що призводить до конденсації парової фази бажаної підкладки за певної комбінації параметрів процесу для формування бажаної наноструктури. Горизонтальна трубчаста піч зазвичай використовується для процесу термічного випарювання. Піч складається з трубки з оксиду алюмінію, що містить порошок ZnO, насосної системи для підтримки тиску всередині печі, системи подачі газу для контролю потоку газів всередині камери та оглядове вікно, встановлене для спостереження за зростанням нанодротів.

Бажаний ріст наноструктури можна отримати, керуючи численними параметрами процесу, такими як джерело температура, тиск у камері, швидкість потоку газу, які в основному відповідають за ріст наноструктури. Джерело температура матеріалу вибирається відповідно до природи та точки плавлення

вихідного матеріалу. Термічне випаровування Система дуже чутлива до концентрації кисню, оскільки кисень не тільки впливає на летючість джерела

але це також впливає на стехіометрію парової фази [5]. Чжан та ін. [12] використали метод PVD для ZnO зростання нанодроту на кремнії при відносно низькій температурі 500°C. У їх експерименті керамічний човен, що містить високої чистоти Zn потужність розташована в центрі горизонтальної трубчастої печі. Зверху розміщена кремнієва підкладка човен. Система швидко нагрівається від кімнатної температури до 500°C в навколишньому середовищі N₂ зі швидкістю 50 см³/хв. і тиском близько 10–3 торр протягом 1 год. Синтезована нанопроволока ZnO показала також високу кристалічну якість відмінні оптичні властивості. SapanaRanwa та інші [13] осадили вертикально вирівняний і рівномірно розподілений ZnO нанострижні (NR) на кремнієвій підкладці з використанням радіочастотної частоти. техніка напилення. Для цього використовували ZnO мішень (99,999% чистоти).

Синтез нанострижнів у середовищі чистого аргону. Тиск всередині камери підтримували на рівні 2×10^{-2} мбар при цьому потік газу аргону підтримувався постійним. Радіочастотна потужність підтримувалася на рівні 150 Вт і від підкладки до цілі відстань була дотримана 14 см. Температуру підкладки та час осадження підтримували на рівні 500°C і 2 години 15 хвилин відповідно. Мікроструктуру та морфологію поверхні нанесених нанострижнів визначали за допомогою SEM та АСМ. Результати SEM показали, що осаджені нанострижні добре вирівняні та розподілені рівномірно по всій кремнієвій підкладці. Повідомлені значення висоти, середнього діаметра та розподілу нанострижнів щільність становила ~850 нм, ~76 нм і $1,5 \times 10^{10}$ см⁻² відповідно. Wen-Ting Chiou та інші [14] використовували радіочастотне розпилення техніка виготовлення нанодротів ZnO. Вони використовували кремнієву пластину р-типу як вихідні підкладки та покриті тонкого шару титану (Ti) з подальшим осадженням міді за допомогою техніки електролізного осадження. Мідь за часом осадження змінювалася від 1 хвилини до 4 хвилин, а ZnO осаджувався на пластину Cu/Ti/Si через радіочастотну частоту. Методика розпилення: Час осадження оксиду цинку змінювався від 5, 10, 20 і 30 хв під тиском 5×10^{-2} торр, а р.ф. потужність

залишається постійною на рівні 200 Вт, а робоча відстань становить 5 см. Синтез нанодроту виконується або в середовищі чистого аргону, або з сумішшю кисню та аргону, поки підкладка підтримується при температурі кімнатна температура. Результати SEM, показали, що спочатку з'являється тонкий шар ZnO на підкладці, а пізніше нанодріт ZnO, вирощений поверх плівки. За результатами SEM можна спостерігати, що на початковому етапі (час росту <30 секунд) отримують лише наночастинки ZnO, і зі збільшенням часу росту частинки ростуть у формі нанопроводів. Було також помічено, що додавання кисню в камеру не впливає на поверхню морфологія або діаметр нанодротів. Використання TaN замість Ti як прошарку дає суміш тонкої плівки ZnO і нанодроти.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Морфологічні дослідження

Вольфрам є відповідним різновидом допанту для ZnO з точки зору іонний радіус (Zn^{2+} 60 пм, W^{6+} 42 пм) та координацію число ($Zn^{2+(IV)}$ і $W^{6+(IV)}$). По суті, вдосконалення властивість молекулярного зондування тонкої плівки ZnO була раніше продемонстровано допущанням $W_{40,41}$. Вирощування нанодроту було проведено за допомогою гідротермального підходу з використанням насіння у воді розчину, що містить $Zn(NO_3)_2$ (преципітат Zn), гексаметилентетрамін (НМТА), поліетиленімін (PEI) і Na_2WO_4 (W-преципітат). Для вирощування використовували затравковий шар ZnO товщиною 50 нм, покритий підкладкою Si/SiO₂. Температура і час для росту становив 95 °C і 5 год відповідно. Для всіх експериментів концентрації НМТА 25 мМ і PEI 1,25 мМ зберігалися константа (роль PEI показана на рисунках. 1, 2 і . На малюнку 1а показано вид збоку та вид зверху зображення нанодротів ZnO за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) при зміні концентрації Na_2WO_4 (CW) 0–0,25 мМ під час постійної концентрації $Zn(NO_3)_2$ (CZn) 25 мМ. При збільшенні CW, нанодрот, як правило, має форму пластинок. Статистичний нанодрот довжина та діаметр на рис. 1б показують, що діаметр перевищує довжина вище CW 0,25 мМ. Це свідчить про те, що преференційний напрямок росту нанодротів ZnO змінюється від [0001] до $10 \frac{1}{2} 10$ при додаванні 1% домішки в ростовий розчин. Малюнок 1в

показує низьке та велике збільшення пропускання електронів зображення мікроскопії (ТЕМ) та картини електронної дифракції як для нанодроту (CZn 25 мМ, CW 0 мМ), так і для нанопластинки (CZn 25 мМ, CW 0,125 мМ) структур. Обидва зразки показують поодинокі кристалічність і гексагональна структура

вюрцита, що вказує на те, що кристалографічні особливості наноструктури ZnO не змінюються.

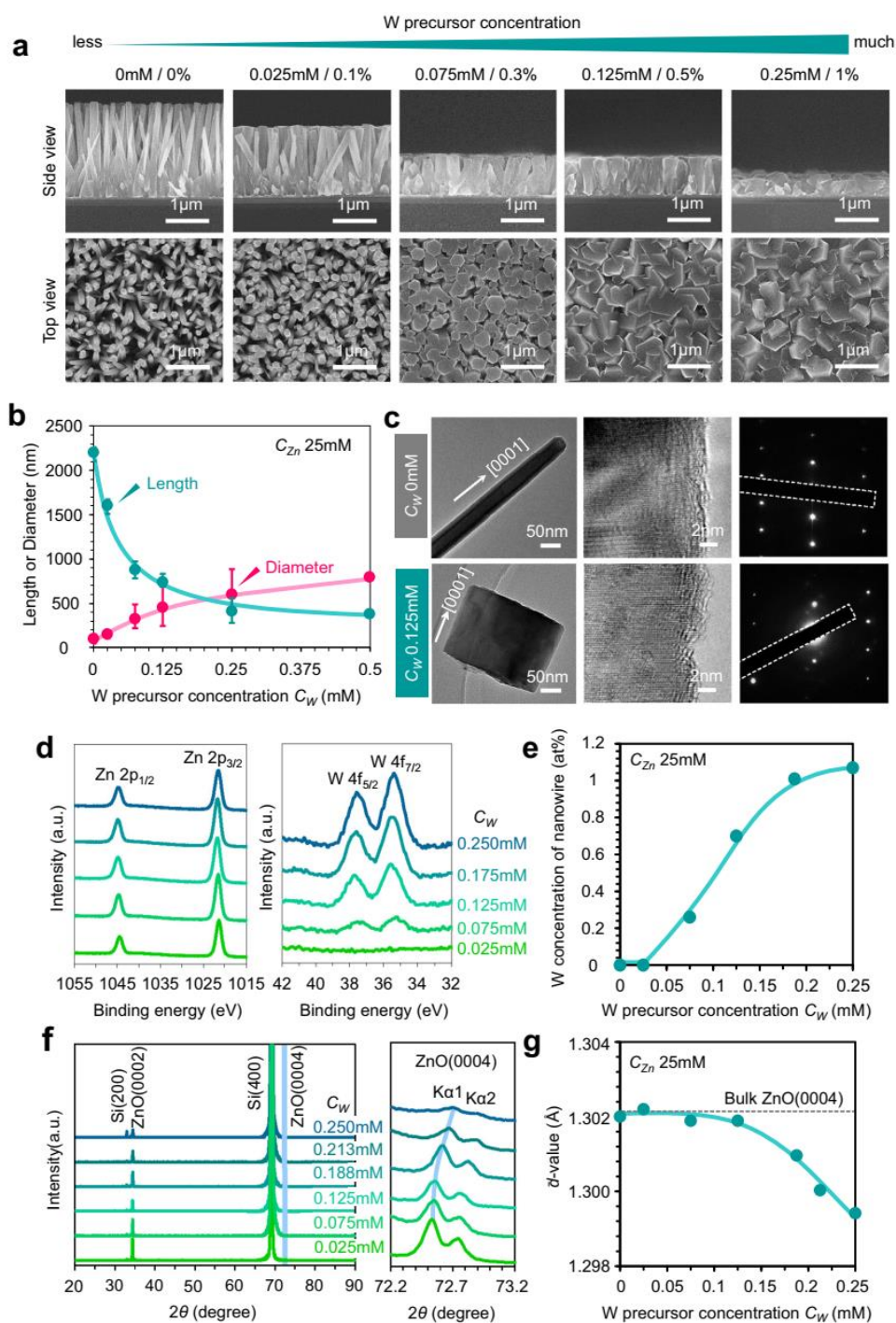


Рис. 1 – Морфологія, склад та кристалічна структура нанодотів з різними концентраціями: а – РЕМ-зображення та б – статистична довжина і діаметр нанодотів оксиду цинку з різними концентраціями цинку та вольфраму; в – ПЕМ-зображення та рентгенівська дифракція зразків; г – XPS-спектри нанодотів ZnO; д – залежність концентраційного росту від концентрації прекурсора цинку та вольфраму (ж)

На рисунку 1г показано спектри рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) (Zn 2p і W 4f) і оцінену концентрацію W (at%) наноструктур ZnO, синтезованих з CZn 25 mM і різні CW. При збільшенні CW піки W 4f мають тенденцію до збільшення, тоді як піки Zn 2p залишаються майже незмінними, що призводить до систематичного підвищення концентрації W. На рисунку 1е,ж показано рентгенівські дифракційні (XRD) картини та розраховані значення d ZnO наноструктури, синтезовані з CZn 25 mM та різними CW. Пік ZnO (0004) зміщується до більшого кута, а значення d зменшується зі збільшенням CW, що, ймовірно, пов'язано з заміною Zn²⁺ з W⁶⁺. Результати XPS і XRD показують, що W є включені в наноструктури ZnO. Як варіант, ці результати показують, що контролювати морфологію та легування W гідротермальних нанодротів ZnO досить важко. Для вивчення способу подолання дилеми між включення допantu та морфологічні варіації, ми перш за все необхідно зрозуміти, чому нанодроти мають перевагу в напрямку росту, що змінюється додаванням W. У попередніх дослідженнях формування структуру нанотромбоцитів інтерпретували в термінах (i) зростання інгібування шляхом електростатичної адсорбції протионів¹⁹ та/або хемосорбція неорганічних і органічних лігандів^{20,36} на ZnO (0001) площина, (ii) зменшення міжфазної енергії ZnO (0001) площині за допомогою хімічних покриттів, і (iii) керованого дислокацією зростання шляхом зниження ступеня перенасичення (Для детальний огляд див. Таблицю 1). Щоб уточнити можливі різновиди протионів металу, ми виконали термодинамічний розрахунок рівноважної концентрації іонних видів за заданих умов росту. Ми виявили, що іон WO₄²⁻ є найбільш вірогідний вид адсорбції для пригнічення росту (Додаткова рис. 3 і додаткова примітка 3). Щоб зрозуміти внесок іонів WO₄²⁻ у явище зародження, далі ми дослідимо концентрацію попередника Zn залежність від росту нанонитки ZnO з різними CW. Попередні дослідження показали, що існують дві порогові концентрації, які відповідають критичним концентраціям для зародження на площині (0001) і площині 10 10 22–24. Оцінюючи зрушення критичних концентрацій при зміні XB, вплив іонів WO₄²⁻ для подій нуклеації на площинах кристалів ZnO можна ідентифікувати. На рис. 2а, б наведено залежність концентрації прекурсора Zn від довжини та діаметра

нанодротів ZnO з KB 0–0,25 мМ. SEM зображення для серії CZn показані на додатковому рисунку 4. Трикутні позначки на графіку представляють критичну концентрацію для зародження. Ці Результати підсумовані на рис. 2в. Критична концентрація на площині [1010] (тобто бічна стінка) має тенденцію бути нижчою, тоді як на (0001) площині (тобто вершина нанодроту) майже не змінюється зі збільшенням CW. Це вказує на те, що іони WO₄²⁻ радше посилюють нуклеацію на площині [1010], ніж пригнічують нуклеацію на (0001) літак. Необхідно відмітити, що гальмування росту на площині (0001) здається бути незначним у нижчому діапазоні CW, але стає значним через збільшення CW до 0,25 мМ. Було виявлено, що зародкоутворення на (0001) площині буде покращено зі зменшенням CZ. критична концентрація на площині [1010], хоча співвідношення W/Zn в прекурсорі стає вищим. Таким чином, наведені вище результати вказують на те, що присутня зміна переважного напрямку росту нанодротів ZnO на W Крім того, не можна пояснити існуючими моделями і скоріше запропонувати селективне посилення нуклеації на площині [1010].

Загалом, ефект введення допantu супроводжується кристалом зростання. Тому ми припускаємо, що в основному відбувається включення W через [1010] площину. Насправді результати аналізу XPS на рис. 2 г,е підтримують цю модель, тобто концентрація W нанодротів ZnO зростає при збільшенні CZn вище критичної концентрації для зародження на площині [1010]. Однак подальші результати XRD показують більш складну ситуацію для включення W. Рисунок 2 е,ж показує рентгенограму піку ZnO (0002) і значення d для W-леговані нанодроти ZnO при зміні CZn з постійним CW 0,25 мМ. Було виявлено, що в піку (0002) є два компоненти і серед них один узгоджується з масовим ZnO, маючи на увазі співіснування нелегованої частини та W-легованої частини в індивідуумі

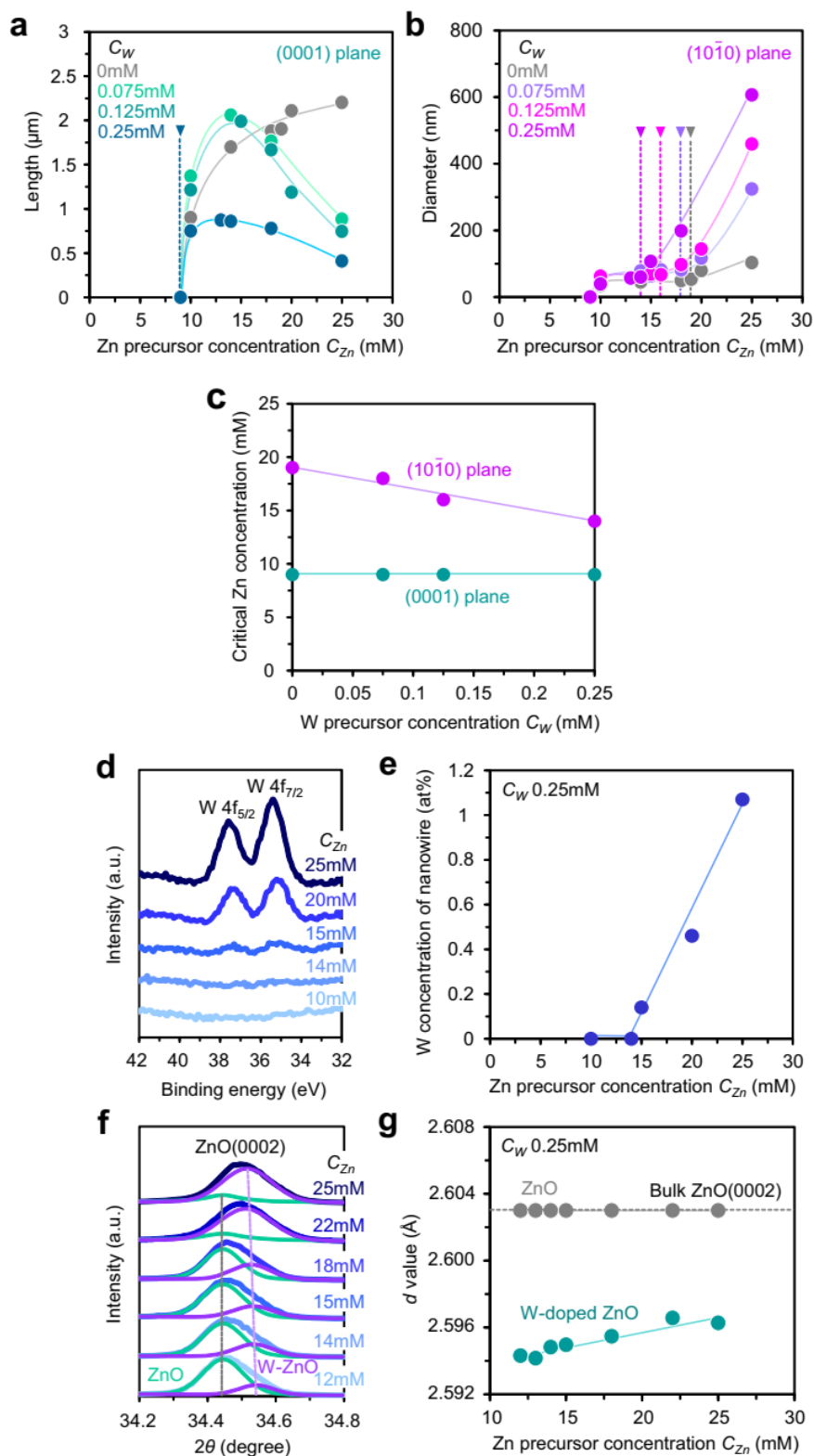


Рис. 2 - Морфологія, склад та кристалічна структура нанодротів з різними концентраціями Zn: а – РЕМ-зображення та б – статистична довжина і діаметр нанодротів оксиду цинку з різними концентраціями цинку та вольфраму; в – ПЕМ-зображення та рентгенівська дифракція зразків; г – XPS-спектри нанодротів ZnO; д – залежність концентраційного росту від концентрації прекурсора цинку та вольфраму (ж)

Крім того, між ними є дві невідповідності результати XPS і XRD. По-перше, пік XRD, пов'язаний з W-легованим ZnO, все ще залишається при повному придушенні нуклеації на площині [1010]. По-друге, в результатах XRD, здається, включення W сприяє зниженню CZn, як можна побачити в тенденції до зниження значення d для легovanого W ZnO на рис. 2ж. Ці дві особливості суперечать результатам XPS. Враховуючи різницю між поверхнево-чутливим методом XPS і об'ємно-чутливим методом XRD, такі суперечливі особливості можна інтерпретувати тим, з чого складаються нанодроти ZnO. Ядро, леговане W, і оболонка без легування. Це також свідчить про те, що W інкорпорація несподівано відбувається на площині (0001), навіть якщо W додавання посилює зародження на площині [1010].

Щоб прояснити шлях включення допанту, ми вивчили доцільність включення W через ріст кристалів орієнтовані на площину [1010] та (0001)-орієнтовані монокристалічні підкладки ZnO, як показано на рис. 3а, б. У цих експериментах CZn і CW є 25 і 0,25 мМ. Концентрація W структур ZnO, вирощених на (0001)-орієнтовані та [1010] -орієнтовані підкладки становлять 1,03 і 0,04 ат%, відповідно, підтверджуючи те, що W в основному включено через (0001) площину. Це додатково підтверджено за допомогою аналізу композиції з використанням нанодротів, вирощених у два етапи (див. Додатковий Рис. 5 і додаткова примітка 4). За поверхнево-вибірковим W об'єднанням на площині (0001), результат на рис. 2г може бути інтерпретований в термінах розширення розміру площини (0001). за ростом бічної грані нанодроту. Тому в подальшому виникає необхідність проведення спостереження за ПЕМ-методикою і проаналізувати кореляцію між розміром площини (0001) і W концентрацією нанодротів ZnO.

3.2 Концентраційні дослідження

На рисунку 3а показано ПЕМ зображення нанодротів ZnO, вирощених різними C_{Zn} (10–25 мМ) і C_W (0–0,125 мМ).

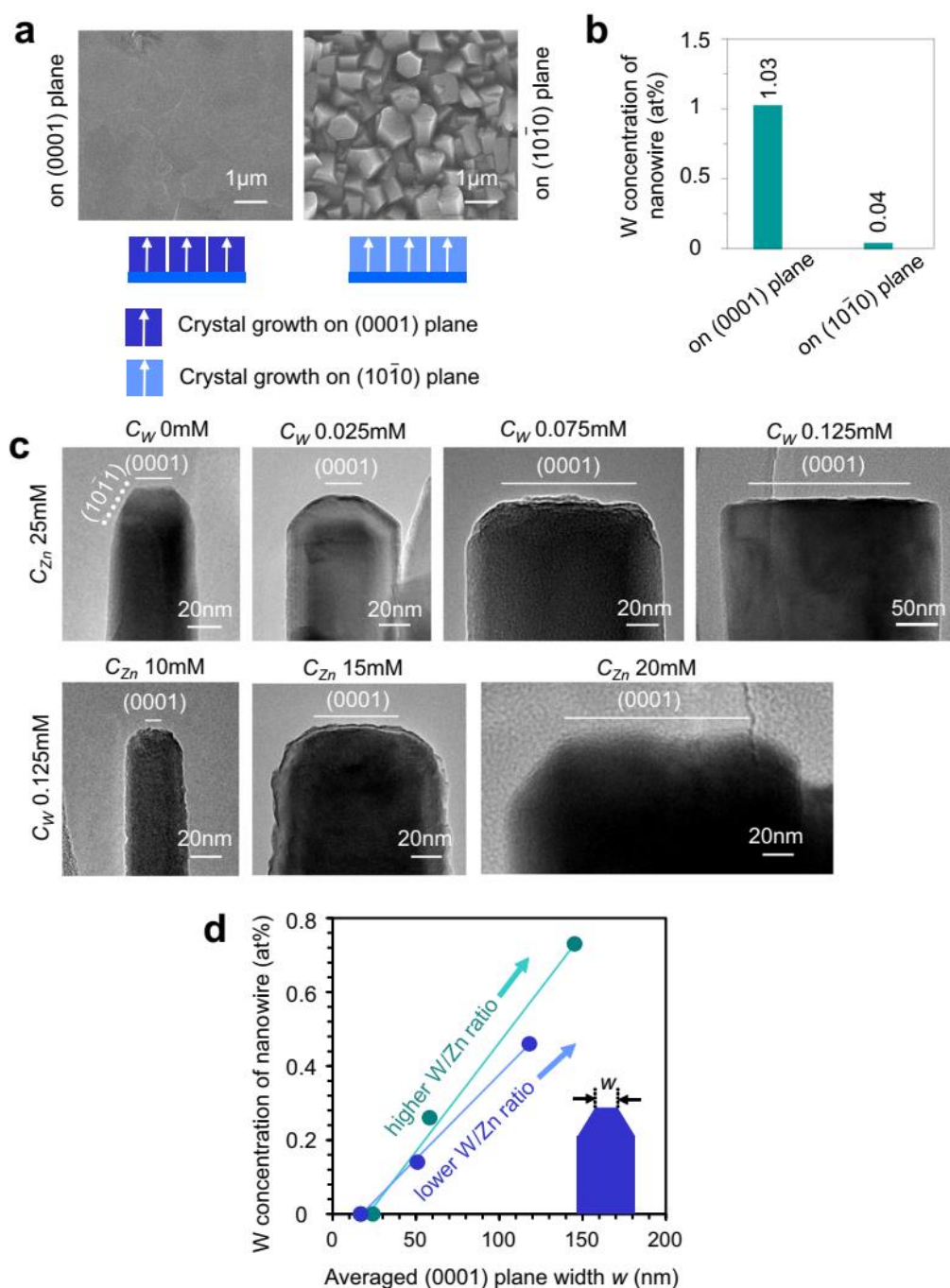


Рис. 3 – Визначення шляхів інкорпорації домішок в нанодроти: а – ПЕМ-зображення та б – концентрація W в нанодротах ZnO вирощених на (0001)-орієнтовані монокристалічні підкладки ZnO; в – ПЕМ-зображення нанодротів ZnO з різними концентраціями.

Площина (0001) має тенденцію бути більшою при збільшенні концентрації CZn та/або CW, що пов'язано з нуклеацією та збільшенням кристалічної якості на площині [1010], про що велася мова вище. Відношення між між (0001) шириною площини та концентрацією W узагальнено в Рис. 3г. Існує сильна кореляція між ними та W. Очевидно, що концентрація не має значення для співвідношення W/Zn у прекурсорах що свідчить про те, що включення W, що вибірково спостерігається на площині (0001).

Спостереження ПЕМ також показує наявність площини [1010] на вістрях нанодротів. Необхідно відмітити, що площина [1010] існує, навіть при пригніченні росту бічної стінки нанодроту. Концентрація W стає майже нульовою, коли площина [1010] домінує над вістрям нанодроту при зменшенні його діаметра. Це означає, що W не включено на площині [1010].

Для підтвердження гіпотези щодо гранеселективної легуючої домішки включення, безпосередньо визначався розподіл домішки в окремому нанодроті ZnO. Слід відмітити, що домішка розподілу у гідротермальних нанодротах ZnO не обговорювалася раніше на відміну від нанодроту VLS16–18,25. Це може бути через те, що швидкість потрапляння домішкових іонів металу на кожну площину кристала нанодроту дорівнює гідротермальному синтезу, але на межа поділу «рідина–тверде тіло» та «пара–тверде тіло» в синтезі VLS має бути іншою що підтверджується висококутовим кільцевим скануванням темного поля зображення трансмісійної електронної мікроскопії (HAADF-STEM).

На рис. 4а видно чіткий контраст із темнішим ядром і яскравішою оболонкою в нанодроті. Для цього експерименту були вирощені нанодроти з CZn 15 mM і CW 0,125 mM (концентрація W у попереднику: 0,83%), і ми вибрали нанодрот із зростанням бічної стінки. Ми виявили що більш темна область, яка пов'язана з W-легованою частиною, має тенденцію бути більшим вздовж напрямку росту нанодроту. Це добре узгоджується з моделлю гранеселективного включення W на (0001), розглянуту вище. Якісний аналіз допанту розподіл за EDS показує, що темніша область має вищу W концентрація і в цій області

допанти здається однорідним розподілені, як показано та обговорено на Додатковому рис. 6 і Додаткова примітка 5.

Крім того, розподіл легуючої домішки в окремий нанодрот ZnO кількісно аналізується за допомогою 3DAP вимірювання, деталі можна побачити на додатковому малюнку 7. На рисунку 4б показані тривимірні карти атомів Zn, O (ліворуч) і W (праворуч), зроблені навколо спроектованої області на рис. 4а. Атоми W більш щільно розподіляється на стороні ядра, ніж на стороні оболонки. Це також підтверджує 2D графік концентрації, показаний у нижній частині тривимірних атомних карт і лінії профіль на рис. 4в. Слід відмітити, що усереднені концентрації W в зоні ядра становлять 0,66 ат%, що вказує на те, що 80% іонів WO_4^{2-} зіткнулися з (0001) вбудовані в нанодроти. З іншого боку, Концентрація W в області оболонки обмежена 0,11 ат%, що відповідає 13% іонів WO_4^{2-} , що потрапляють на площину [1010]. Ці результати підкреслюють неоднорідний розподіл домішки в окремо розташованій гідротермально-нанесеній нанопроволці ZnO, отримані в результаті включення селективної легуючої домішки.

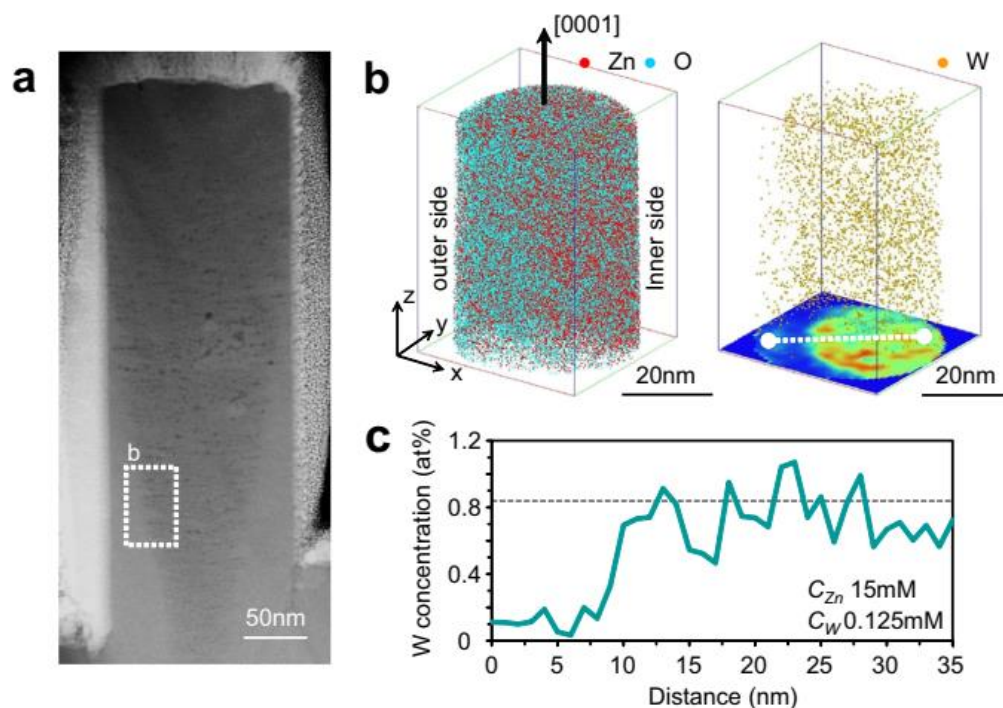


Рис. 4 – Аналіз просторового розподілу досліджених нанодротів оксиду цинку

Отримати теоретичне уявлення про конфліктне обличчя-селективне поведінки іонів WO_4^{2-} при нуклеації та введенні допантів, ми виконали розрахунки теорії функціоналу густини (DFT). Деталі розрахунку показано на Додатковому рис. 8.

На рисунку 5а показана найбільш стабільна координаційна структура WO_4^{2-} -іона ZnO на площині $[1010]$, площині (0001) і площині $[1010]$. WO_4^{2-} іон координується триподальними зв'язками на (0001) і $[1010]$ площинах, а також з уніподальними чи біподальними зв'язками на площині $[1010]$. Тут ми обговорюємо посилення нуклеації, спричинене іонами WO_4^{2-} - $[1010]$ 10 площину шляхом дослідження різних координацій WO_4^{2-} -іони та Zn (Zn^{2+} , $[ZnOH]^+$ та $Zn(OH)_2$) на $[1010]$ площину в присутності водного розчинника (рис. 5б). Розрахунки енергії взаємодії між іоном WO_4^{2-} і різними формами Zn зведені в таблицю 1. Результати демонструють, що отримано достатній приріст енергії для всіх досліджуваних координаційних структур. Система зростання додатково стабілізується шляхом включення частин Zn в кристал ZnO , який показаний як відносний енергії на рис. 5в, г. Оскільки трикінцевий кисневий сайт WO_4^{2-} -іонів на кроці 4 рис. 5в не є стабільним, враховуючи валентність кисню, іони WO_4^{2-} не входять до кристала ZnO і утворюють нову координаційну структуру з іншими видами Zn в розчині, підкреслюючи поверхнево-активну роль іонів WO_4^{2-} для посилення зародження. Така поверхнево-активна дія іона WO_4^{2-} має бути більш значущою на площині $[1010]$, ніж на площині (0001) у терміни кількості ненасичених зв'язків іона WO_4^{2-} для координації з іонами Zn (тобто два або три зв'язки на $[1010]$ площині та один зв'язок на площині (0001)). Таким чином іони WO_4^{2-} -вибірково посилюють зародження в площині $[1010]$, як експериментально показано вище. Далі розглянемо гранеселективний допант, інкорпорація на площині (0001) якого повинна бути співвіднесена зі стабільністю координованих іонів WO_4^{2-} . Була розрахована адсорбція енергії іонів WO_4^{2-} на площині ZnO $[1010]$, площині (0001) та $[1010]$ площині, як підсумовано в таблиці 2. Слід відмітити, що під час моделювання іони WO_4^{2-} не адсорбуються на O -кінці (0001) і $[1010]$ площин, тому нами були розраховані енергії адсорбції на Zn -вістрьових площинах. Енергії адсорбції WO_4^{2-} -іони на

площинах кристалів ZnO стають вищими в наступному порядку $[10\bar{1}0] < (0001)$. Це вказує на те, що іон WO_4^{2-} є переважно поглиненим на площині (0001) з подальшим включенням у нанодрот. Хоча стабільна адсорбція WO_4^{2-} іони з триподальними зв'язками також доступні на площині $[10\bar{1}0]$, це дестабілізується ефектом гідратації.

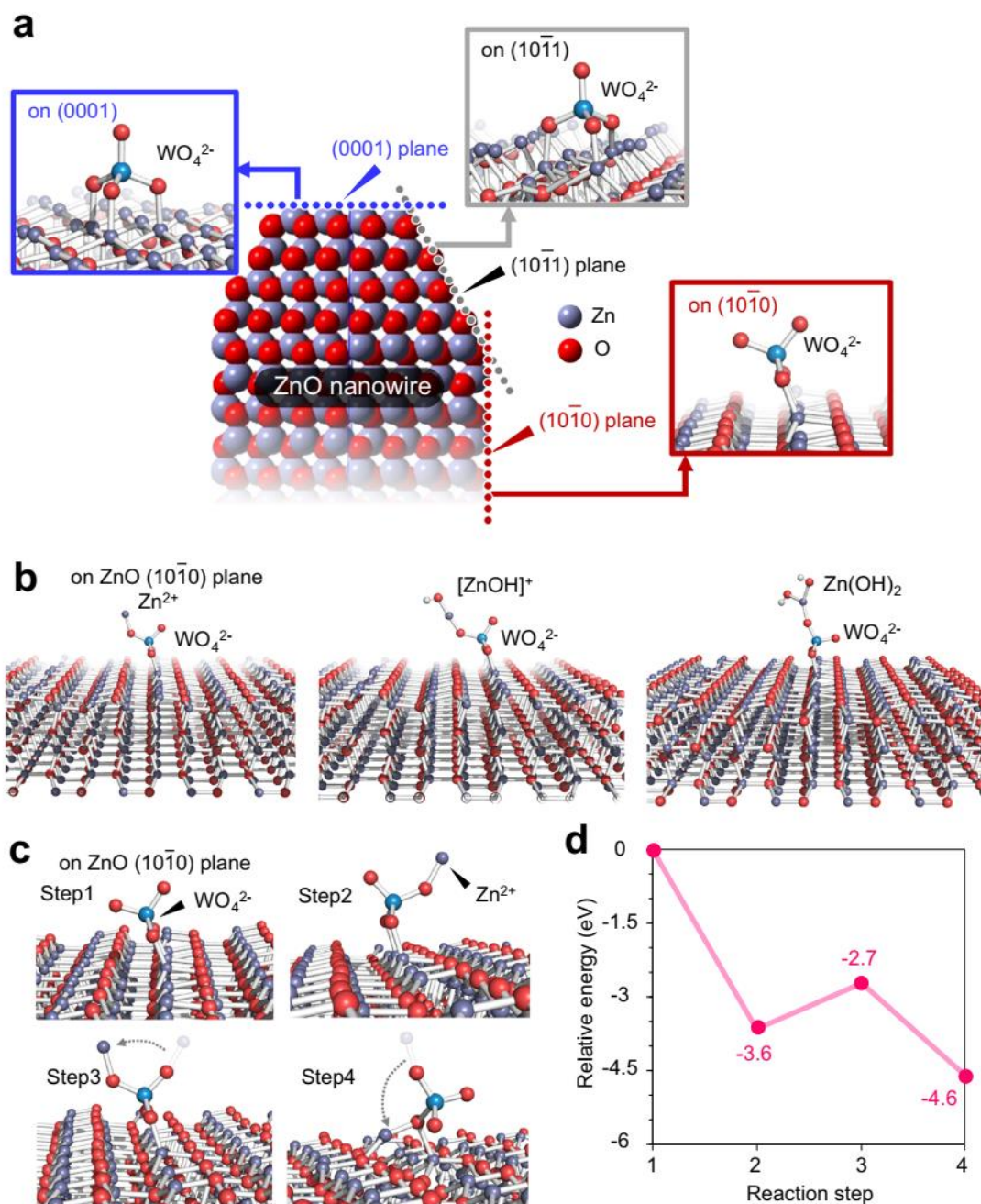


Рис. 5 – Числовий аналіз просторового розподілу іонів на площинах нанодротів

Хоча ефект гідратації на площині (0001) і площині $[10\bar{1}0]$ подібні, слабший адсорбції іонів WO_4^{2-} на площині $[10\bar{1}0]$, що походить від його спотворена координаційна структура призводить до негативної адсорбції енергії у воді.

Таким чином, наш розрахунок чітко пояснює, що координаційна структура іона WO_4^{2-} на поверхні кристала ZnO критично визначає морфологію та розподіл домішок гідротермального нанодроту ZnO .

ВИСНОВКИ

На основі запропонованої моделі ми остаточно контролюємо морфологію та елементне легування нанодротів ZnO. Наскільки відомо, чітко визначений синтез W-легованого гідротермального нанодроту ZnO поки що не досягнуто, оскільки додавання W серйозно впливає на морфологію нанодроту в B принципі, існує два можливі підходи для модуляції введення допantu, тобто контроль концентрації прекурсора W та контроль адсорбції допantu на поверхні нанодроту. З іншого боку, морфологією можна маніпулювати, керуючи CZn відповідно до критичної концентрації для зародження на ZnO кристалічних площин, що називається принципом «концентраційного вікна». Однак, як показано на рис. 2в, додавання W істотно звужує вікно концентрації для посилення анізотропний ріст нанодроту. Тому подальше збільшення CW є непрактичним для посилення включення W. Тут ми контролюємо адсорбції іонів WO₄²⁻ на поверхні нанодроту шляхом варіювання термодинамічного параметра. Розрахунок DFT показав, що час перебування іонів WO₄²⁻ на площині (0001) стає довшим шляхом зниження температури, як показано в таблиці 3. Додатково На рис. 5а, б показано TEM-зображення та рентгенограми W-легованого Нанонитки ZnO (CZn 12 мМ і CW 0,25 мМ), вирощені при 95 і 75 °C відповідно. У цьому експерименті зростання бічної стінки, тобто зародження на площині [1010] кожного зразка ідеально пригнічується контролюючи CZn нижче критичної концентрації нуклеації. Було виявлено, що пік (0002) легovanого W ZnO зміщується до більшого кута (тобто, менше значення d) за рахунок зниження температури росту, тобто що більше W включено в нанопроводи. Авторами робіт [1-5] було продемонстровано контрольовану морфологію та елементне легування нанодротів ZnO, легованих W, вперше передбачувана модель на основі координаційної структури домішкових іонів металів. Керована морфологія нанодроту та елементне легування гідротермального синтезу дозволяють конструювати властивості різних застосувань на основі наноструктур ZnO, такі як фотоелектричні пристрої, фотокаталіз та хімічне зондування^{47–50}.

На завершення було продемонстровано незвичайну вибіркковість поверхневих іонів WO₄²⁻ на напрямок росту та включення домішки при гідротермальному синтезі нанодроту ZnO. Введення WO₄²⁻іонів значно посилює зародження в площині бічної стінки [1010] і призвело до утворення нанопластинкових структур під час домішкування. Інкorporація відбулася лише в площині (0001), чого бути не може фізично і пояснюється існуючими моделями. Ці конфліктні поверхневі вибірккові поведінки іонів WO₄²⁻ призвели до неоднорідного розподілу легуючої домішки в індивідуальному гідротермальному нанодроті ZnO. За результатами спостереження STEM-EDS і аналіз 3DAP, очевидно, було продемонстровано неоднорідність розподілу домішки в гідротермально-нарощеному нанодроті ZnO. Розрахунки DFT показали, що конфліктні гране-селективні поведінки іонів WO₄²⁻ можна інтерпретувати з точки зору координаційної структури іонів WO₄²⁻ на кожен площину кристала ZnO. Іони WO₄²⁻ координовані на площині [1010] з уніподальними або біподальними зв'язками служать ПАР для залучення

Види іонів Zn, тоді як ті, що координуються на площині (0001) з триногі зв'язки легко вбудовуються в нанодроти як допант через різну стійкість їх координаційної структури. На основі на цій передбачуваній моделі ми успішно продемонстрували раціональну стратегію контролю над морфологією та елементне легування W-легованого нанодроту ZnO за допомогою модулювання

Ефекти зародження та адсорбція домішок з «концентрацією віконний принцип. Це дослідження чітко висвітлює суттєву важливість розуміння координаційної структури металуміонів для розробки гідротермального металооксидного нанодроту та синтез і результуючі функції пристроїв на основі нанодроту з оксиду металу.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Xiao Liu et. al., [Sensors](#) , 2012, 12(7), pp. 9635-9665
2. W. Liu, A. B. Greytak, J. Lee et al., [Journal of the American Chemical Society](#), 2010, vol. 132, no. 2, pp. 472–483
3. A. Hoshino, K. Fujioka, T. Oku et al., [Microbiology and Immunology](#), 2004, vol. 48, no. 12, pp. 985–994
4. Yu-Feng Sun, [Sensors](#) 2012, vol. 12, pp. 2610-2631
5. Zhong Lin Wang, [J. Phys.: Condens. Matter](#), 2004, vol. 16 pp. R829–R858
6. R.S.Wagner et al., [Appl. Phys. Letters](#), 1964,vol. 4, pp. 89
7. N. Wang et al, [Materials Science and Engineering](#), 2008, pp. 1–51
8. Chia Ying Lee et al, [Tamkang Journal of Science and Engineering](#), 2003, vol. 6, No. 2, pp. 127-132
9. F Fang et al, [Nanotechnology](#), 2007, vol. 18, pp 1-5
10. BiniVargese et al. [Handbook of Nanophysics, Nanotubes and Nanowires](#)
11. F.-H. Chu et al.,[Nanoscale](#), 2012, vol. 4, pp. 1471–1475
12. Yangyang Zhang et al. [Journal of Nanomaterials](#), 2012, Article ID 624520
13. Sapanarawa et al., [Journal of Applied Physics](#), 2015, 118, 034509
14. Wen-Ting Chiou et al.,[Diamond and Related Materials](#), 2003, vol 12, pp 1841-1844
15. O. Lupan et al.,[Materials Research Bulletin](#), 2010, vol. 45, pp. 1026–1032
16. Zeng et al, [Applied Surface Science](#) 2005, vol. 250, 280–283
17. Alfredo M. Morales et al., [Science](#), 1998, vol. 279, pp. 208
18. Yanfeng Zhang et al., [Appl. Phys. Lett.](#) 2005, vol. 87, 133115 ;
19. B. Bhushan, [Hand Book of Nanotechnology](#), Springer, 2002
20. Klaus D. Sattler, [Hand Book of Nanophysics: Nanotubes and Nanowires](#), CRC Press
21. AgnieszkaKolodziejczak-Radzimska et al., [Materials](#), 2014,7,2833-2881
22. A. Mandelis, [Physics, Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Device](#), New York: John Wiley & Sons, 1993

23. W.Gopel, Prog. Surf. Sci., 1985 vol 9, pp 20
24. M.J. Madou, and S.R. Morrison, Academic Press, Boston, 1989
25. K.D. Schierbaum,U.Weimar, W. Gopel,and R. Kowalkowski, [Sensors Actuator](#), 1991, vol., 3, pp. 205