

На правах рукописи



Рябко Андрей Андреевич

ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ФОРМИРОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ НАНОСИСТЕМ
«НАНОСТЕРЖНИ ОКСИДА ЦИНКА – КОЛЛОИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ
ТОЧКИ»

Специальность: 05.27.06– Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» на кафедре микро- и нанoeлектроники.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор, Мошников Вячеслав Алексеевич, профессор кафедры микро- и нанoeлектроники Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», г. Санкт-Петербург.

Оппоненты:

доктор технических наук, профессор Петров Виктор Владимирович, директор НОЦ «Микросистемной техники и мультисенсорных мониторинговых систем», профессор кафедры «Техносферной безопасности и химии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный Федеральный университет», институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, г. Таганрог, Ростовская область;

кандидат физико-математических наук Лебедев Сергей Павлович, научный сотрудник Лаборатории физики полупроводниковых приборов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), г. Санкт-Петербург.

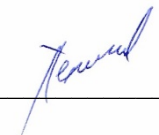
Защита состоится «15» сентября 2022 года в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.238.04 на базе Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ») по адресу: 197022, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, д. 5, литера Ф.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» и на сайте университета www.etu.ru в разделе «Подготовка кадров высшей квалификации» - «Объявление о защитах».

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 197022, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, д. 5, литера Ф.

Автореферат разослан «28» июня 2022 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.238.04
кандидат технических наук


Н.В. Пермяков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В современном материаловедении актуальными направлениями являются вопросы разработки атомно-молекулярного дизайна и архитектуры новых функциональных приборов. В качестве перспективных конструкций рассматриваются иерархические структуры пористых гибридных материалов, сочетающие элементы 0D, 1D, 2D и 3D размерности. Особый интерес представляют структуры на основе ограниченных наностержней в сочетании с коллоидными квантовыми точками, а также структуры, состоящие из сборки элементов 2D размерности (Ван-дер-Ваальсовы гетероструктуры). Такие объекты недостаточно изучены в теоретическом плане, но существуют большая востребованность в реализации различных практических применений (целевая доставка лекарств, катализ, сенсоры).

Среди наноструктурированных материалов для создания гибридных структур с коллоидными квантовыми точками для практических применений чрезвычайно перспективны наноструктуры оксида цинка, сформированные низкотемпературным гидротермальным методом.

Оксид цинка - прямозонный полупроводник n-типа проводимости с шириной запрещенной зоны около 3.3 эВ, обладающий пьезо- и пирозлектрическими свойствами. Оксид цинка в наноструктурированном виде широко исследуется для применения в светодиодах и фотоприемниках ультрафиолетового диапазона, полевых эмиттерах электронов, пьезоэлектрических наногенераторах и в фотовольтаических структурах, газовых сенсорах и фотокатализаторах.

Низкотемпературный гидротермальным синтез позволяет формировать оксид цинка в виде 1D, 2D объектов, а также 3D иерархических структур, состоящих из объектов 1D и 2D размерности типа «ежи» и «наноцветы», для различных применений. При этом простота оборудования и низкие температуры синтеза позволяют масштабировать лабораторные технологии в массовое производство. Таким образом, создание материаловедческой базы наноструктурированных объектов на основе оксида цинка с атомно-молекулярной архитектурой представляет большой научный и практический интерес.

Гибридные системы на основе наностержней оксида цинка и коллоидных квантовых точек исследуются для создания фотовольтаических элементов, таких как солнечные элементы и ячейки Гретцеля, а также для использования в качестве адсорбционных газовых сенсорах и фотокатализаторов с оптической активацией в видимой области спектра. В солнечных элементах на основе коллоидных квантовых точек (ККТ) использование наностержней оксида цинка обеспечивает увеличение эффективной площади гетерограницы между ZnO и слоем из ККТ и, соответственно, увеличение КПД устройства. Оптическая активация газочувствительности адсорбционных газовых сенсоров позволяет понизить рабочие температуры, что делает возможным их применение в портативных устройствах. Активация фотокаталитических реакций на поверхности наноструктурированного оксида цинка в видимой области спектра предопределяет возможность более эффективного использования солнечного излучения для устройств очистки окружающей среды (питьевой воды и воздушной атмосферы в помещениях) от стойких органических соединений, бактерий и вирусов.

Актуальной задачей, особенно для солнечной энергетики и гибкой электроники, является изучение закономерностей снижения сопротивления наноструктурированных покрытий оксида цинка для прозрачных электродов.

Целью работы являлось создание гибридных систем на основе наностержней оксида цинка и коллоидных нанокристаллов для исследования возможности фотоактивации процессов газочувствительности и фотокатализа в видимой области спектра.

Для достижения данной цели поставлены следующие **задачи**:

- Изучение закономерностей атомно-молекулярного дизайна структур на основе наноразмерных элементов из оксида цинка и формирование иерархических систем для различных функциональных применений;
- Разработка масштабируемой методики формирования покрытий из наностержней оксида цинка с использованием низкотемпературного гидротермального синтеза;
- Интеграция наностержней оксида цинка с коллоидными квантовыми точками AgInS_2 для сенсбилизации к видимому облучению;
- Изучение закономерностей изменения электропроводности наностержней оксида цинка при модификации наностержней атомно-слоевым осаждением оксида алюминия;
- Создание фотокатализатора на основе наностержней оксида цинка и исследование его фотокаталитической активности при облучении в ультрафиолетовом и видимом диапазонах;
- Создание измерительного стенда газочувствительности с термической и оптической активацией;
- Формирование газочувствительных структур на основе наностержней оксида цинка и исследование их газочувствительности при термическом и оптическом воздействии;
- Исследование фотокаталитической активности и газочувствительности гибридных наносистем на основе наностержней оксида цинка и коллоидных квантовых точек при облучении в видимой области спектра.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в следующем:

Разработана двухэтапная методика формирования покрытий из наностержней оксида цинка с использованием ультразвукового спрей-пиролиза и низкотемпературного гидротермального метода с подавлением зародышеобразования в объеме раствора, пригодных для применения в фотовольтаических структурах на основе коллоидных квантовых точек.

Продемонстрирована возможность использования метода индикатрис светорассеяния для экспресс-контроля геометрических параметров синтезируемых покрытий из наностержней оксида цинка. (Устройство для исследования материалов методом индикатрис светорассеяния защищено патентом на полезную модель РФ № 167044)

Разработана методика формирования наноструктур из 2D нанообъектов, между которыми существуют пространственные зазоры (наноархитектоника и дизайн перспективных наноструктур для нанореакторов и пористых электродов.)

Предложен и реализован макет устройства для фотокатализа на основе наностержней оксида цинка с использованием носителя из стеклянных шариков (с диаметром ~ 1 мм), позволяющий проводить экологическую очистку состава воды от органических загрязнений без этапа фильтрации воды от порошка-фотокатализатора.

Модернизирован измерительный стенд для исследования газочувствительности материалов с термическим и оптическим воздействиями при изменении амплитуд постоянного, переменного и смешанного режимов прикладываемой разности потенциалов.

Усовершенствована методика формирования сенсорных слоев на основе наностержней оксида цинка с использованием ультразвукового спрей-пиролиза и низкотемпературного гидротермального метода, обладающих высокой газочувствительностью к парам изопропилового спирта.

Продемонстрирована возможность комбинированного воздействия нагрева и ультрафиолетового излучения для реализации адсорбционных газовых сенсоров на основе наностержней оксида цинка, работающих при пониженных температурах с повышенной стабильностью и энергоэффективностью.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Разработанная технология, состоящая из формирования затравочного слоя оксида цинка с управляемым количеством зародышевых центров методом спрей-пиролиза и низкотемпературного гидротермального разрачивания нанобъектов, обеспечивает масштабируемую технологию с управляемыми параметрами: по однородности распределения нанобъектов с заданными формой и размерами.

2. Предложенный комбинированный способ, состоящий из низкотемпературного гидротермального синтеза ограниченных стержней оксида цинка с последующей операцией покрытия их тонким (5-6 нм) слоем оксида алюминия методом атомно-слоевого осаждения, обеспечивает снижение сопротивления покрытия из оксида цинка в $10^4 - 10^5$ раз. При этом несмотря на сложную форму наностержней покрытие из оксида алюминия является сплошным.

3. Способ формирования наноструктурированных покрытий на основе атомно-молекулярной архитектуры из элементов нанокристаллических стержней оксида цинка, состоящий из этапа ультразвукового спрей-пиролиза и последующего низкотемпературного гидротермального синтеза, обеспечивает повышение аналитического отклика газочувствительности (отношение сопротивления в воздушной атмосфере к сопротивлению в атмосфере паров изопропилового спирта) до значений 28 при стандартных температурах ($t = 250$ °С, 1000 ppm паров изопропилового спирта) при принципиальной масштабируемости технологии.

4. Наноструктурированные газочувствительные сенсоры на основе встречно-пштыревых электродов с чувствительным слоем из кристаллических наностержней оксида цинка, полученных по разработанной методике, обладают способностью анализировать восстанавливающие газы при рабочих комнатных температурах с использованием ультрафиолетового светодиода 365 нм с существенным уменьшением коэффициента заполнения импульсов напряжения питания (мощности) облучения вплоть до 0.1 (при периоде $T = 2$ мс).

5. Показана принципиальная возможность использования комбинированного воздействия температуры и ультрафиолетового излучения для реализации адсорбционных газовых сенсоров нового поколения, работающих при пониженных температурах с повышенной стабильностью.

Научной новизне отвечают все сформулированные научные положения.

Достоверность полученных научных результатов подтверждается:

- согласием с результатами измерений независимыми методами и сравнением с литературными данными, в случаях, когда сопоставление таких данных возможно.
- апробацией основных научных результатов на научно-технических конференциях, школах и семинарах различного, в том числе международного уровня.

– экспертизой опубликованных статей, содержащих результаты работы, в научных реферируемых журналах.

Результаты работы использованы при выполнении проекта, поддержанного Российским научным фондом № 17-79-20239, 07.2017 – 06.2020. А также при выполнении проекта, поддержанного Российским фондом фундаментальных исследований № 19-38-90088, 01.10.2019-30.09.2021.

Результаты работы внедрены в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» при проведении лабораторных работ в R@D магистерской программе, используются при чтении лекций и отражены в изданных учебных пособиях и монографиях.

Результаты диссертационной работы, посвященные развитию физико-технологических представлений по получению новых гибридных наноматериалов на основе оксида цинка, внедрены в практику Пензенского государственного университета и используется при выполнении грантов, направленных на создание сенсоров нового поколения, в том числе использующих синергетические эффекты, возникающие при контакте коллоидных квантовых точек и полупроводниковых наностержней оксида цинка.

Объекты и методы исследования. Объектом исследования являются гибридные наносистемы на основе наностержней оксида цинка и коллоидных квантовых точек. Предмет исследования: атомно-молекулярная архитектура наноструктур на основе оксида цинка и создание фотокаталитических и газочувствительных сенсорных слоев. Методами анализа морфологии наноструктур оксида цинка, оптической ширины запрещенной зоны, кристаллической структуры и особенностей электронных состояний поверхности являлись: растровая электронная микроскопия, спектрофотометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния, а также рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия. Для исследования тонких затравочных слоев оксида цинка использовалась атомно-силовая микроскопия. Чувствительность сенсорных покрытий исследовалась на специально созданном измерительном стенде для исследования газочувствительности при нагреве и оптическом облучении. Эффективность фотокатализа исследовалась на созданной лабораторной экспериментальной установке.

Апробация работы. Результаты, полученные в настоящей работе, докладывались и обсуждались на следующих конференциях, семинарах и школах:

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 11-22 апреля, 2022. Работа отмечена грамотой); Школа-конференция с международным участием по Оптоэлектронике, Фотонике и Нанобиоструктурам «Saint Petersburg OPEN 2021» (Санкт-Петербург, 25-28 мая 2021), IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus) (Санкт-Петербург, 26-29 января 2021); Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика» (Москва, 29-30 апреля 2021), Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 27 ноября – 01 декабря 2017, 23-27 ноября 2020); Научно-практическая конференция с международным участием «Наука настоящего и будущего» для студентов, аспирантов и молодых ученых (Санкт-Петербург, 12-13 марта 2015, 24-25 марта 2016, 17-18 марта 2017, 16-18 мая 2019, 14-16 мая 2020, 13-15 мая 2021); Российская конференция «Физико-химические проблемы

возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, 16-19 мая 2017, 18-20 ноября 2019); Всероссийская научная конференция и школа для молодых ученых (с международным участием) «Системы обеспечения техносферной безопасности» (Таганрог, 4-5 октября 2019); Всероссийская научная конференция «Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики» (Чебоксары, 27-28 октября); Международная научно-техническая конференция «INTERMATIC-2017» (Москва, 20-24 ноября 2017); Всероссийская научно-техническая конференция, посвященная Дню радио. (Санкт-Петербург, 20-28 апреля 2016); Международная научная конференция "Химическая термодинамика и кинетика" (Великий Новгород, 25-29 мая 2015).

Личный вклад автора. Автором выполнены все эксперименты по синтезу наноструктур оксида цинка низкотемпературным гидротермальным методом, получению тонких затравочных слоев и модификации покрытий из наностержней коллоидными квантовыми точками.

Создан автоматизированный измерительный стенд газочувствительности с возможностью оптического и термического воздействия для активации газочувствительности, возможностью управления концентрацией паров анализируемых жидкостей, температурой нагрева и интенсивностью облучения сенсорных слоев.

Проведены измерения спектрофотометрии, фотопроводимости, газочувствительности и фотокаталитической активности, проведен анализ данных атомно-силовой и растровой электронной микроскопии, рамановской и фотоэлектронной спектроскопии.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 22 работы, среди которых 7 — публикации в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных в перечне ВАК, 17 — публикации в изданиях, входящих в базы Web of Science и Scopus, 1 патент РФ на полезную модель и 2 главы в 2 монографиях.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 160 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав с выводами, заключения и списка литературы, включающего 210 наименований. Работа содержит 100 рисунков и 2 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, поставлены цели и задачи исследования, показана практическая значимость полученных результатов, сформулированы научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет обзор литературных данных по применению и формированию гибридных систем на основе наностержней оксида цинка и коллоидных квантовых точек. Рассматривается применение гибридных систем в адсорбционных газовых сенсорах с оптической активацией, фотовольтаических элементах, в качестве фотокатализаторов. Приведен анализ особенностей формирования покрытий из наностержней оксида цинка низкотемпературным гидротермальным методом. Рассматривается вопрос легирования оксида цинка для создания прозрачных электродов. В рамках обобщения обзора литературных данных сделаны выводы. В конце главы сформулированы задачи для достижения цели диссертационной работы.

Во второй главе приведены результаты экспериментов по атомно-молекулярному дизайну наноструктур оксида цинка с помощью низкотемпературного гидротермального метода.

При выбранной концентрации полиэтиленimina (ПЭИ, поверхностно-активное вещество) была подобрана оптимальная концентрация гидрата аммиака, обеспечивающая подавление зародышеобразования и увеличение скорости роста наностержней оксида цинка в ~ 4 раза на поверхности подложки относительно базовой методики синтеза. Управление концентрацией гидрата аммиака при добавлении ПЭИ позволило проводить селективный рост либо на затравочном слое на подложке, либо в растворе.

Методика синтеза с использованием ПЭИ и гидрата аммиака при уменьшении концентрации гидрата аммиака от оптимальной (при которой наблюдается подавление зародышеобразования в объеме раствора) на 4% позволяет формировать 3D объекты типа «ежи», состоящие из остроконечных наностержней. Такие остроконечные наностержни, объединенные в сфероподобные агломераты, представляют интерес для практического развития газочувствительных сенсоров слабополярных молекул (вблизи острий можно создавать высокие значения напряженности поля и сильную поляризацию молекул), например, для детектирования таких газов, как CO_2 , которые в отличие от CO каталитически не реагируют с заряженной формой кислорода.

Разработана двухэтапная методика, состоящая из ультразвукового спрей-пиролиза и низкотемпературного гидротермального метода с подавлением нуклеации в объеме раствора, которая обеспечивает однородность распределения наностержней на подложке и возможность управления размерами нанообъектов. При этом формирование покрытий возможно на подложках с развитой поверхностью (рисунок 1).

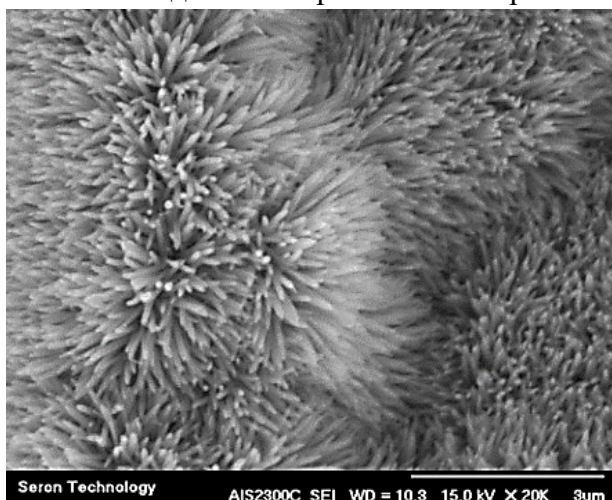


Рисунок 1. – РЭМ-микрофотографии покрытия из наностержней оксида цинка, сформированного по двухэтапной технологии, состоящей из ультразвукового спрей-пиролиза и низкотемпературного гидротермального синтеза с подавлением зародышеобразования в объеме раствора на неоднородностях скола кремниевой подложки.

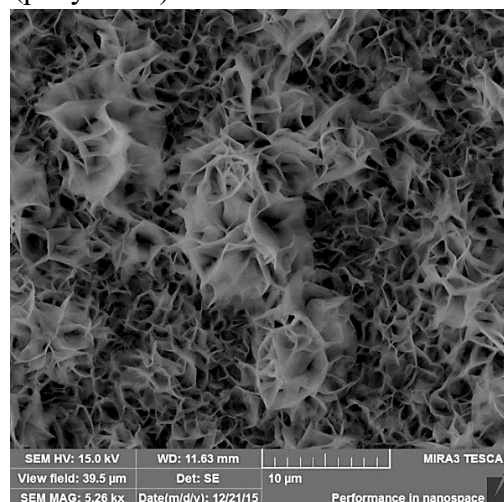


Рисунок 2. – РЭМ-микрофотографии наноструктурированных покрытий, сформированных с использованием алюминиевой фольги в качестве подложки (прекурсоры: нитрата цинка и ГМТА с концентрацией 25 ммоль/литр) в водной среде.

Показано, что при выращивании нанообъектов на алюминиевой фольге образуются наноструктуры, состоящие из 2D нанообъектов, между которыми существует пространственные зазоры, перспективные для применения в качестве нанополостей или пористых электродов (рисунок 2). Формирование пластинчатой структуры обусловлено

блокированием центров роста нанокристалла оксида цинка в направлении (0001) ионами $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

В третьей главе представлены результаты исследования и модификации покрытий из наностержней оксида цинка. Представлены результаты измерений покрытий из наностержней ZnO методом индикатрис светорассеяния, а также анализ исследований кристаллической структуры наностержней ZnO. Представлены результаты экспериментов по модификации наностержней ZnO тонкими диэлектрическими слоями оксида алюминия и декорированию наностержней коллоидными квантовыми точками AgInS_2 .

Показано, что метод индикатрис светорассеяния может быть использован для экспресс контроля покрытий из наностержней оксида цинка, что безусловно важно при использовании покрытий из наностержней в массовом производстве.

Синтезированные наностержни ZnO со структурой вюрцита обладают хорошей кристаллическостью, а поверхность наностержней покрыта OH-группами. Оптическая ширина запрещенной зоны наностержней, полученная из спектра поглощения в координатах Тауца составила $E_g \approx 3.27$ эВ. Кристаллическая решетка наностержней ZnO содержит дефекты, проявляющиеся в фотопроводимости наностержней при облучении в видимой области спектра.

Методика, состоящая из низкотемпературного гидротермального синтеза ограниченных стержней оксида цинка и покрытия их тонким (5-6 нм) слоем оксида алюминия методом атомно-слоевого осаждения, обеспечивает снижение сопротивления покрытия из оксида цинка в $10^4 - 10^5$ раз. При этом несмотря на сложную форму наностержней покрытие из оксида алюминия является сплошным.

Чтобы исследовать перераспределение электронной плотности (рисунок 3) при атомно-слоевом осаждении (ALD) оксида алюминия на оксид цинка, методом спрей-пиролиза была изготовлена серия образцов с тонким поликристаллическим слоем ZnO, на который оксид алюминия наносился при вариации циклов от 0 до 50. До осаждения на поверхность оксида алюминия доля атомов цинка превышает долю атомов кислорода в кристаллической решетке, как 1,2:1. При 50 циклах ALD пики основных уровней Zn2p практически не наблюдается, а соотношение атомов алюминия к кислороду близко к стехиометрическому (2/3) и составляет 2:2,85. Положение максимума пика O1s (рисунок 3,б) в процессе нанесения слоя оксида алюминия смещается от 530.11 эВ для оксида цинка до 532.45 эВ для оксида алюминия. Сдвиг основных уровней цинка Zn2p и кислорода Al2p вблизи интерфейса (при 2 и 10 циклах ALD-процесса) относительно исходного ZnO слоя и слоя при 50 циклах ALD-процесса указывает на их электронное взаимодействие и встраивание атомов алюминия в решетку оксида цинка

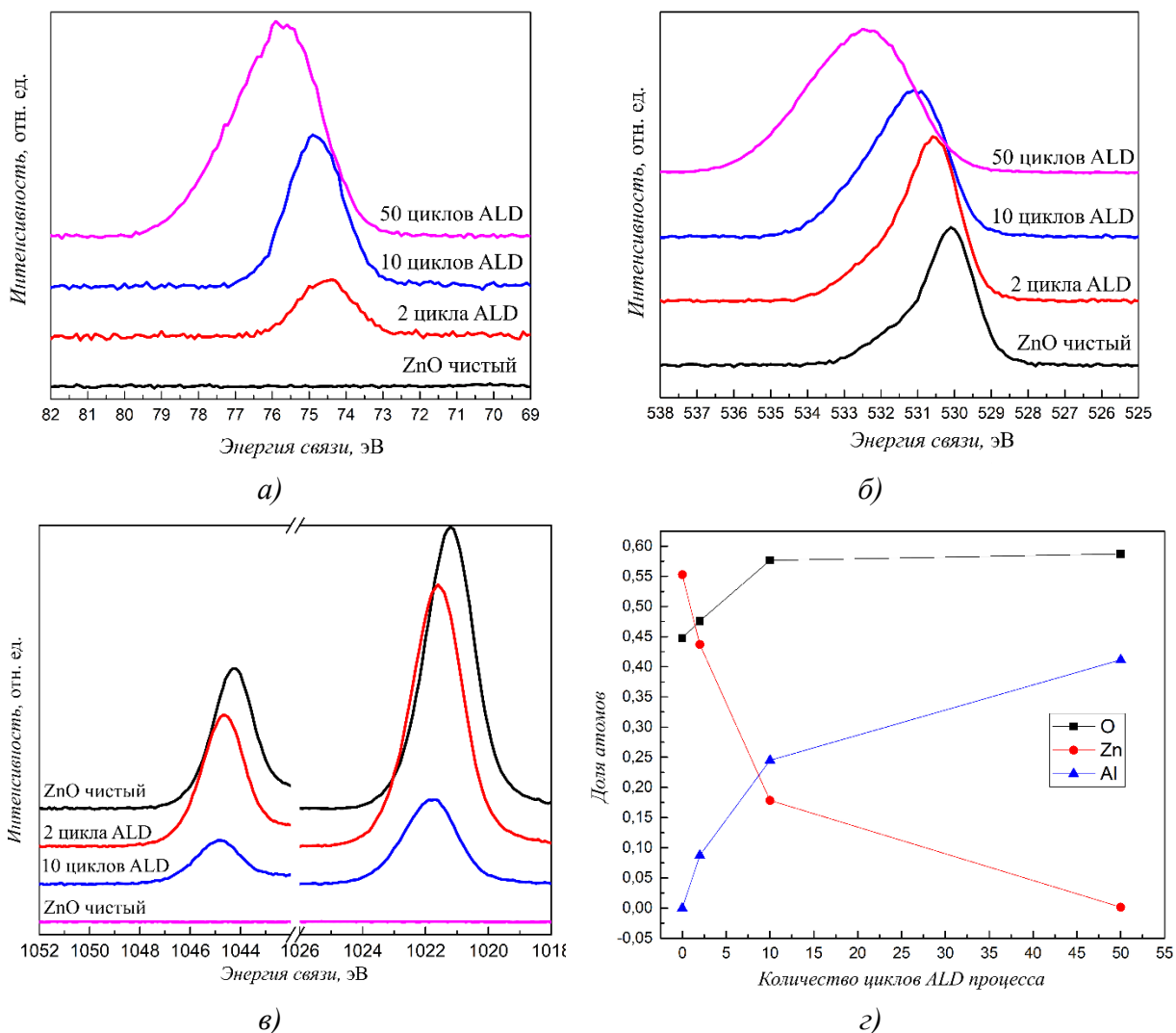


Рисунок 3. – Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии слоя ZnO и слоя ZnO с атомно-слоевым осаждением оксида алюминия при 2, 10 и 50 циклах нанесения: а) остоный уровень Al2p, б) остоный уровень O1s, в) остоный уровень Zn2p и г) доля атомов в приповерхностном слое.

Поскольку алюминий является легирующей примесью для оксида цинка, то есть замена Zn^{2+} на Al^{3+} в кристаллической решетке приводит к тому, что атом Al действует как донор одного электрона, возможно, легирование приповерхностной области ZnO на интерфейсе с оксидом алюминия дает основной вклад в увеличение электропроводности.

Для сенсibilизации наностержней оксида цинка к видимому облучению были использованы коллоидные квантовые точки AgInS_2 , которые не содержат в составе тяжелых металлов. Было показано, что метод погружения наностержней оксида цинка в водный раствор коллоидных квантовых точек AgInS_2 , стабилизированных меркаптопропионовой кислотой, обеспечивает несплошное покрытие наностержней ZnO коллоидными квантовыми точками AgInS_2 . А регистрация тока короткого замыкания в условиях освещения структуры FTO/ZnO -наностержни/ AgInS_2 -коллоидные квантовые точки (рисунок 4), полученной с помощью центрифугирования, указывает на формирование гетероперехода ZnO -наностержни/ AgInS_2 -коллоидные квантовые точки.

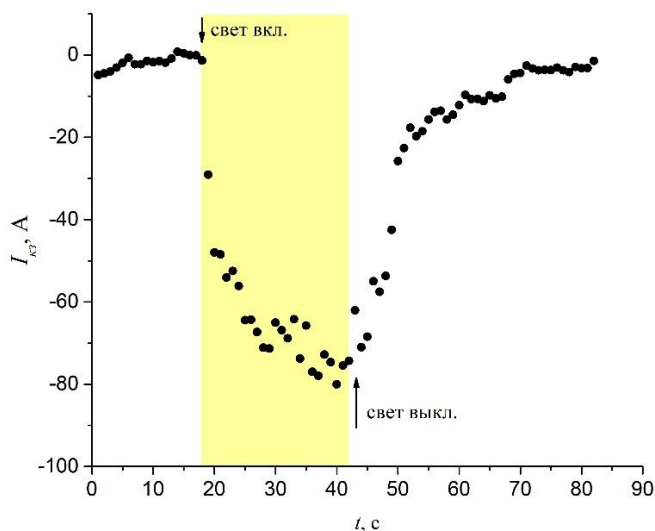


Рисунок 4. – Ток короткого замыкания FTO/ZnO -наностержни/ KKT-AgInS_2 при облучении люминесцентной лампой.

Также было показано, что гибридная наносистема на основе наностержней оксида цинка и коллоидных квантовых точек AgInS_2 , обеспечивает увеличение фотопроводимости наностержней оксида цинка при облучении в видимой области спектра.

Четвертая глава посвящена созданию и исследованию газовых сенсоров и фотокатализаторов на основе наностержней оксида цинка.

Использование наностержней, сформированных на носителе из спеченных стеклянных шариков, обеспечило создание фотокатализатора, который может быть изъят из среды после фотокаталитического процесса, что упрощает практическое применение наностержней оксида цинка, как фотокатализатора. Облучение фотокатализатора ультрафиолетовым светодиодом обеспечило фотокаталитическое разложение красителя радомина Ж, которое регистрировалось измерением оптической плотности раствора красителя каждые 2 цикла пропускания раствора через фотокатализатор (рисунок 5).

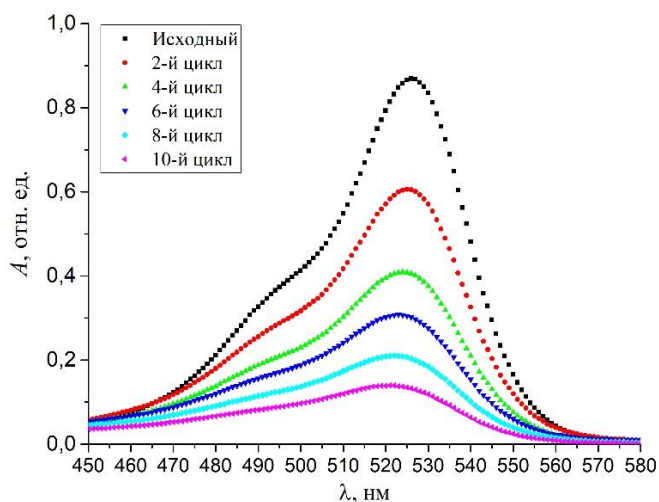


Рисунок 5. – Оптическая плотность раствора красителя радомина Ж в процессе фотокаталитического разложения.

Для исследования газочувствительности покрытий из наностержней был создан измерительный стенд, обеспечивающий термическую и оптическую активацию газочувствительности.

Способ формирования наноструктурированных покрытий на основе атомно-молекулярной архитектуры из элементов нанокристаллических стержней оксида цинка, включающий этапы ультразвукового спрей-пиролиза и последующего низкотемпературного гидротермального синтеза, обеспечивает повышение аналитического отклика газочувствительности до значений 28 (рисунок 6) при стандартных температурах ($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, концентрация паров изопропилового спирта 1000 ppm) при принципиальной масштабируемости технологии.

Наноструктурированные газочувствительные сенсоры со встречно-штыревыми электродами и чувствительным слоем из кристаллических наностержней оксида цинка, полученных по разработанной методике, обладают способностью анализировать восстанавливающие газы при рабочих комнатных температурах с использованием ультрафиолетового светодиода 365 нм с существенным уменьшением коэффициента заполнения импульсов напряжения питания светодиода (мощности облучения) вплоть до 0.1 (при периоде $T = 2\text{ мс}$).

Показана принципиальная возможность использования комбинированного воздействия температуры и ультрафиолетового излучения для реализации газочувствительных сенсоров нового поколения, работающих при пониженных температурах с повышенной стабильностью (рисунок 7).

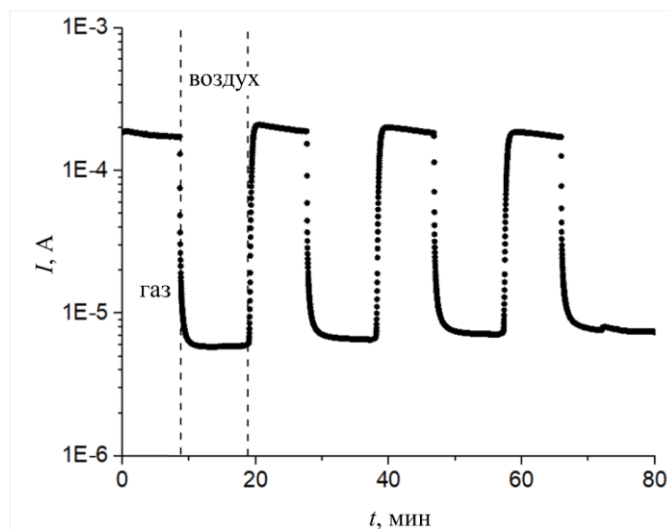


Рисунок 6. – Отклик покрытия из наностержней ZnO, сформированных без подавления нуклеации в объеме раствора (в слабощелочной среде) с использованием тонких затравочных слоев, полученных методом ультразвукового спрей-пиролиза.

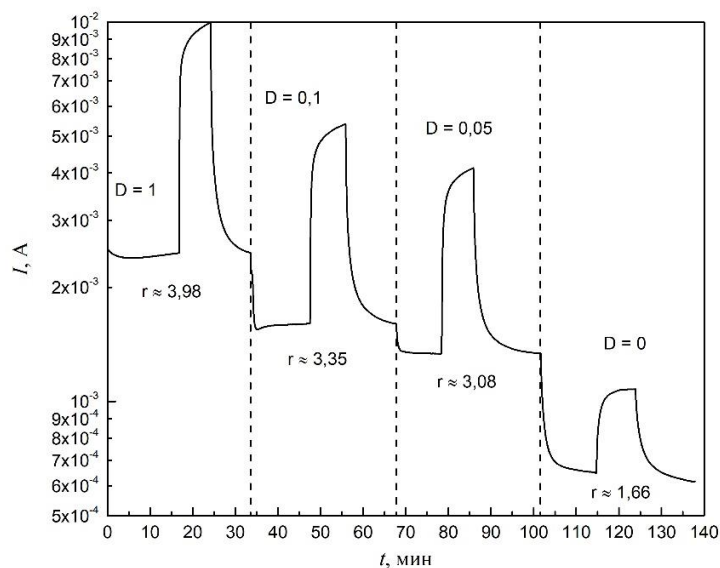


Рисунок 7. – Исследование газочувствительности при комбинированном воздействии нагрева и УФ облучении при уменьшении коэффициента заполнения импульсов напряжения питания светодиода от 1 до 0.

Модификация покрытия из наностержней оксида цинка коллоидными нанокристаллами AgInS_2 обеспечила газоаналитический отклик на пары изопропилового спирта с концентрацией 1000 ppm при комнатной температуре в условиях освещения синим светодиодом (рисунок 8, 9)



Рисунок 8. – Фотография образца при исследовании газочувствительности в условиях облучения.

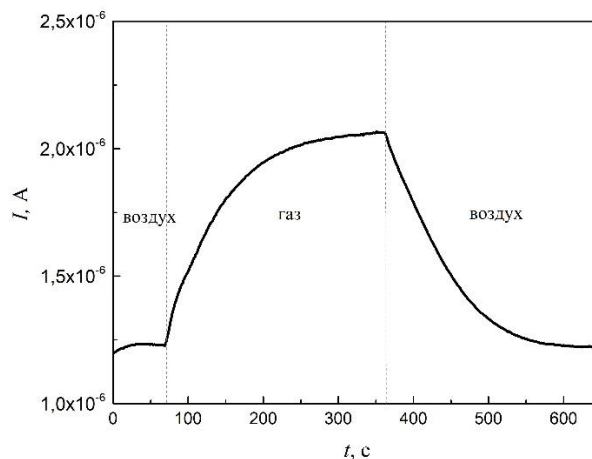


Рисунок 9. – Отклик гибридной системы на основе наностержней оксида цинка и коллоидных квантовых точек AgInS_2 на пары изопропилового спирта при облучении синим светодиодом. Концентрация паров изопропилового спирта 1000 ppm, температура $T=300$ К.

В заключении приведены основные научные и практические результаты работы:

1. Разработаны методики формирования наноструктурированных покрытий из нанообъектов оксида цинка 1D и 2D размерности.
2. Определены концентрации дополнительных прекурсоров (полиэтиленimina и гидрата аммиака), добавление которых в раствор приводит к подавлению зародышеобразования в объеме раствора при синтезе наностержней оксида цинка. Показано, что изменение концентрации гидрата аммиака позволяет осуществлять селективный синтез наностержней в объеме раствора или на поверхности подложки.
3. Разработана двухэтапная методика синтеза покрытий из наностержней с однородной плотностью распределения наностержней, состоящая из ультразвукового спрей-пиролиза и низкотемпературного гидротермального синтеза.
4. Показана принципиальная возможность использования метода индикатрис светорассеяния для экспресс-контроля синтеза наностержней на подложках
5. Установлено, что нанесение тонкого диэлектрического слоя оксида алюминия на поверхность наностержней оксида цинка приводит к резкому увеличению проводимости наностержней.
6. Создан лабораторный стенд для исследования газочувствительности оксидных полупроводниковых слоев в условиях нагрева и оптического облучения.
7. Двухэтапная методика формирования наноструктурированных покрытий из наностержней оксида цинка с использованием тонких затравочных слоев обеспечивает высокий газоаналитический отклик.
8. Ультрафиолетовое облучение (365 нм) наноструктурированных покрытий из наностержней оксида цинка с уменьшенным коэффициентом заполнения импульсов

напряжения питания (10 и 5 %) обеспечивает газочувствительность наноструктур к восстанавливающим газам.

9. Комбинированное воздействие нагревом и УФ облучением приводит к увеличению газоаналитического отклика покрытий.

10. Модификация наностержней оксида цинка коллоидными нанокристаллами AgInS_2 обеспечивает газочувствительность покрытия при облучении в видимой области спектра (синим светодиодом).

Благодарности: Автор благодарит научного руководителя профессора Мошников В.А. за терпение, конструктивные замечания и эффективные советы при постановке и выполнении диссертационной работы. Автор искренне благодарен заведующему кафедрой микро- и нанoeлектроники проф. Лучинину В.В. за постоянную поддержку.

Автор выражает глубокую признательность сотрудникам УНЛ «Наноматериалы»: доценту Максиму А.И. и доценту Налимовой С.С. за консультативную помощь при выполнении экспериментальных исследований в рамках проекта РФФИ, направленного на создание газочувствительных слоев, работающих при комнатной температуре, а также ассистенту Мазингу Д.С. и аспиранту Корепанову О.А. за предоставленные коллоидные квантовые точки.

Автор благодарит коллег из «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике» (проф. Терукова Е.И. и к.т.н. Левицкого В.С.), коллег из фирмы «Tescan» (Сомова П.А.), коллег из Кабардино-Балкарского Государственного университета им. Х.М. Бербекова (доц. Шомахов З.В.) и Санкт-Петербургского государственного университета (проф. Комолова А.С.) за проведение анализа полученных образцов методами электронной растровой микроскопии, рамановской спектроскопии, рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии.

Список публикаций по теме диссертации

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. **Рябко А.А.**, Бобков А.А., Налимова С.С., Максимов А.И., Левицкий В.С., Мошников В.А., Теруков Е.И. Газочувствительность наноструктурированных покрытий на основе наностержней оксида цинка при комбинированной активации // ЖТФ. – 2022. – Т. 92. – Вып. 5. – С. 758-764.

Личный вклад: получение и обработка экспериментальных данных. Участие в обсуждении результатов, анализ результатов. Подготовка текста статьи.

2. **Рябко А.А.**, Налимова С.С., Мазинг Д.С., Корепанов О.А., Гукетлов А.М., Александрова О.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Шомахов З.В., Алешин А.Н. Сенсibilизация наностержней ZnO коллоидными квантовыми точками AgInS_2 для адсорбционных газовых сенсоров с фотоактивацией // ЖТФ. – 2022. – Т. – 92. – Вып. 6. – С. 845-851.

Личный вклад: получение и обработка экспериментальных данных. Участие в обсуждении результатов, анализ результатов. Подготовка текста статьи.

3. Налимова С.С., Шомахов З.В., Мошников В.А., Бобков А.А., **Рябко А.А.**, Калажиков З.Х. Исследование формирования слоев стannата цинка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // ЖТФ. – 2020. – Т. 90. Вып. 7. – С. 1132-1135.

Личный вклад: получение и обработка экспериментальных данных. Участие в обсуждении результатов, анализ результатов.

4. **Рябко А.А.**, Максимов А.И., Вербицкий В.Н., Левицкий В.С., Мошников В.А., Теруков Е.И. Двухэтапный синтез структурированных микросистем из наностержней оксида цинка с использованием ультразвукового спрей-пиролиза и низкотемпературного гидротермального метода // ФТП. – Т.54. – Вып. 11. – С. 1251- 1257.

Личный вклад: получение и обработка экспериментальных данных. Участие в обсуждении результатов, анализ результатов. Подготовка текста статьи

5. Лашкова Н.А., Максимов А.И., **Рябко А.А.**, Бобков А.А., Мошников В.А., Теруков Е.И. Синтез наноструктур на основе оксида цинка для создания гетероструктурных фотовольтаических элементов // ФТП. – 2016. – Т. 50. – №. 9. – С. 1276-1282.

Личный вклад: получение и обработка экспериментальных данных. Участие в обсуждении результатов, анализ результатов.

6. **Рябко А.А.** Система «наностержни оксида цинка и коллоидные квантовые точки» для солнечной энергетики // Вестник НовГУ. – 2019. – №4(116). – С. 40-43.

Личный вклад: получение и обработка экспериментальных данных. Участие в обсуждении результатов, анализ результатов. Подготовка текста статьи

7. **Рябко А.А.**, Максимов А.И., Мошников В.А. Гидротермальный синтез для управляемой самосборки иерархических покрытий на основе оксида цинка с воспроизводимой формой наностержней // Вестник НовГУ. – 2017. – №6(104). – С. 32-37

Личный вклад: получение и обработка экспериментальных данных. Участие в обсуждении результатов, анализ результатов. Подготовка текста статьи

Публикации в изданиях, индексируемых международными базами данных, входящие в труды конференций (Переводные версии статей 1-5 также входят в базы данных Web of Science и Scopus):

8. Aubekero K., Guketlov A.M., Gagarina A. Y., R. **Ryabko A.A.**, Shomakhov Z. V., Nalimova S. S. Enhanced Gas Sensing Performances of ZnO-based Composite Nanostructures // 2022 Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus). – 2022 – С. 934-937.

9. **Ryabko A.A.**, Korepanov O.A., Bobkov A.A., Aleksandrova O.A., Moshnikov V.A. ZnO nanorods coating modified with AgInS₂ quantum dots // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Т. 2086. – С. 012034.

10. Anikina M.A., **Ryabko A.A.**, Nalimova S.S., Maximov A.I. Synthesis and study of zinc oxide nanorods for semiconductor adsorption gas sensors // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Т. 1851(1). – С. 012010.

11. **Ryabko A.A.**, Nalimova S.S., Maximov A.I., Moshnikov V.A. Investigation of the Gas Sensitivity of Nanostructured Layers Based on Zinc Oxide Nanorods under Ultraviolet Irradiation // Proceedings of the 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus. – 2021. – Т. 9396166. – С. 1180–1183.

12. **Ryabko A.A.**, Mazing D.S., Bobkov A.A., Maximov A.I., Moshnikov V.A. Formation of Surface Conductivity of Zinc Oxide Nanorods // Proceedings of the 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus 2021. – 2021. – Т. 9396356. – С. 1176–1179.

13. Nalimova S.S., **Ryabko A.A.**, Maximov A.I., Moshnikov V.A. Light-activation of gas sensitive layers based on zinc oxide nanowires // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Т. 1697(1). С. 012128

14. Nalimova S.S., Kondratev V.M., **Ryabko A.A.**, Maksimov A.I., Moshnikov V.A. Study of sensor properties of zinc oxide based nanostructures // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. –Т. 1658(1). – С. 012033.

15. Nalimova, S.S., Shomakhov, Z.V., Bobkov, A.A., **Ryabko A.A.**, Kalazhokov Z Kh, Maximov, A.I., Moshnikov, V.A. Study of surface chemical composition of oxide nanostructures by X-ray photoelectron spectroscopy // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. –Т. 1658(1). – С. 012034.

16. Nalimova, S.S., Bobkov, A.A., Kondrat'ev, V.M., **Ryabko A.A.**, Moshnikov, V.A., Shomakhov, Z.V. Study of Doped Zinc Oxide Nanowires by X-Ray Photoelectron Spectroscopy // Engineering, EIConRus 2020. – 2020. – Т. 9039344. – С. 991–993.

17. Nalimova S.S., Maximov A.I., Moshnikov V.A., Bobkov A.A., Mazing D.S., **Ryabko A.A.**, Levkevich E.A., Semenova A.A. Synthesis and Study of Zinc Oxide Layers Sensitized by Colloidal Nanocrystals //2019 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech). – 2019. – С. 223-225.

18. Bobkov A.A., Mazing D.S., **Ryabko A.A.** et al. Study of gas-sensitive properties of zinc oxide nanorod array at room temperature // EExPolytech 2018. – 2018. Т. 8564407. – С. 219–221.

19. **Ryabko A.A.**, Maximov A.I., Moshnikov V.A., Nalimova S. S. Synthesis of optosensitive structures based on zinc oxide // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2018. – Т. 993. – С. 012024.

Прочие публикации:

20. Наночастицы, наносистемы и их применение. Формирование наносистем для сенсорики и медицины. - Монография /Под ред. В.А. Мошникова и А. И. Максимова // Авт.: О.А. Александрова, Ю.В. Балакшин, А.Д. Большаков, А.В. Заикина, В.М. Кондратьев, О.А. Корепанов, Д.С. Мазинг, А.И. Максимов, Е.В. Мараева, В.А. Мошников, Е.Н. Муратова, А.В. Назаров, С.С. Налимова, В.А Никонова, Н.В. Пермяков, Ю.С. Реутов, **А.А. Рябко**, А.А. Шемухин. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2021. 194 с.

21. Наноструктурные оксидные материалы в современной микро-, нано- и оптоэлектронике - Монография / Под ред. В.А. Мошникова и О. А. Александровой // Авт.: О. А. Александрова, А. А. Бобков, А. И. Максимов, Е. В. Мараева, Л. Б. Матюшкин, В. А. Мошников, Е. Н. Муратова, С. С. Налимова, **А. А. Рябко**, Ю. М. Спивак. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. 266 с.

Патент:

22. Патент 167044 Российская Федерация. Устройство для исследования материалов методом индикатрис светорассеяния / Мошников В.А., Максимов А.И., Александрова О.А., Матюшкин Л.Б., **Рябко А.А.**; заявл. 21.04.15; опубл. 14.10.15.