https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-121-128
УДК 538.9

СИНТЕЗ НАНОПРОВОЛОК ОРТОРОМБИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ОЛОВА В ТРЕКОВЫХ ТЕМПЛЭЙТАХ

Д. А. Джунисбекова*, А. К. Даулетбекова*, З. К. Баймуханов, Г. М. Баубекова, А. Д. Акылбекова

НАО «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева», Астана, Казахстан

**E-mail для контактов: diana911115@gmail.com, alma_dauletbek@mail.ru*

В данной работе проведен синтез орторомбических нанопроволок (НП) SnO_2 методом электрохимического осаждения в подготовленный ионно-трековый темплэйт SiO_2/Si-p. Трекообразования в структуре SiO_2/Si создавались путем облучения на циклотроне ДЦ-60 быстрыми тяжелыми ионами Xe с энергией 200 МэВ ($Ф = 10^8$ см$^{-2}$). Для формирования нанопористых шаблонов использовали 4% водный раствор фтористоводородной кислоты (HF). Электрохимическое осаждение (ЭХО) SnO_2 в трековый темплэйт осуществляли при комнатной температуре, напряжение на электродах составляла 1,75 В. При процессе ЭХО, был использован электролит со следующим химическим составом: 6 г/л $SnCl_2$ (Sigma-Aldrich) – 25 мл H_2O – 2 мл HCl («хч»; 35%; ρ = 1,1740 г/см^3). Морфология поверхности образцов, после процесса ЭХО, исследовались на двухлучевом сканирующем микроскопе Zeiss Crossbeam 540. Фазовый состав, кристаллографическая структура наногетероструктур (SnO_2/SiO_2/Si) с заполнением нанопор диоксидом олова исследовали с помощью рентгеновской дифракции (XRD) на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab. Фотолюминесценция измерялась в оптическом диапазоне 320–600 нм с использованием спектрофлуориметра CM2203 (Solar). Исследование электрических характеристик синтезированных нанопроволок диоксида олова проводилось с использованием патенциостата VersaStat 3 фирмы Ametek.

В результате была получена наногетероструктура SnO_2-НП/SiO_2/Si с орторомбической кристаллической структурой нанопроволок SnO_2. Фотолюминесценция, возбуждаемая светом с длиной волны 240 нм, имеет низкую интенсивность, возникающую в основном за счет таких дефектов, как кислородные вакансии и междоузельное олово или олово поврежденными связями. Измерение ВАХ показало, что полученная таким образом наногетероструктура SnO_2-НП/SiO_2/Si содержит массивы p-n переходов.

Ключевые слова: *трековые технологии, трековый темплэйт SiO_2/Si, электрохимическое осаждение, оксидные полупроводники, нанопроволоки.*

Введение

Одним из трендов современного материаловедения является разработка новых материалов и технологий для оксидной фотоники, сенсорики и оптоэлектроники [1]. Также продолжается тренд миниатюризации размеров устройств. Действительно активно развиваются оптоэлектронные устройства, базирующиеся на одномерных нанопроволоках (1D НП), такие как эмиттеры [2, 3], детекторы [4, 5], и транзисторы [6, 7].

Ярким представителем оксидных полупроводников является оксид олова с шириной запрещенной зоны E_g = 3,6 эВ, при 300 К и проводимостью n-типа. Благодаря его уникальным электрическим и оптическим свойствам, таким как низкое электрическое сопротивление, высокая электропроводность и высокая оптическая прозрачность в видимой области спектра были рассмотрены для многих приложений. SnO_2 широко применяется в прозрачных проводниках [8], транзисторах [9], оптоэлектронных устройствах [10, 11], газовых сенсорах [12] и т. д.

Существуют различные наноформы оксида олова. Синтез и дизайн низкоразмерных наноструктур на основе полупроводниковых оксидов открывают доступ к системам материалов с новыми свойствами, которые иначе были бы невозможны. Например, нанопроволоки (НП) могут выступать в качестве опор для наночастиц, других нанопроволок, нанолистов, что приводит к созданию архитектур практически недоступных для традиционной тонкопленочной технологии. Химическое осаждение из паровой фазы (CD) или молекулярно-лучевая эпитаксия (MBE) используются как контролируемый способ получения высококачественных наноматериалов. Оксидные широкощелевые полупроводники (WBG) представляют собой отличную технологическую платформу, основанную на синергии между физическими свойствами оксидов и 1D морфологией НП.

Основной проблемой в области оксидных наноматериалов является воспроизводимость наноструктур с выбранной морфологией и физическими свойствами. К сожалению, изготовление таких структур не всегда простое и менее изучено по сравнению с технологией полупроводников III–V групп. Механизмы самосборки обычно обеспечивают необходимую воспроизводимость наноструктур и облегчают процесс изготовления по стратегии «снизу вверх» [13].

Одним из наиболее простых способов формирования нанопроволок является использование нанопористых шаблонов (темплэйтов) [14–16]. С помощью данного метода можно получить разные структуры

благодаря самоорганизации WBG внутри наноканалов. Шаблон создавался из структуры SiO_2/Si с помощью трековых технологии, которая включает в себя облучение быстрыми тяжелыми ионами и процесс химического травления [17, 18]. Далее осуществляется процесс заполнения нанопор различными материалами. В нашем случае мы рассматриваем возможность осаждения диоксида олова.

Привлекательной стороной темплэйтного синтеза [19] является возможность адаптирования физических, химических и электронных свойств наноматериала путем контролируемого манипулирования морфологией, плотностью пор, формой и размером.

Целью настоящего исследования является формирование наногетероструктур SnO_2-НП/SiO_2/Si с массивами p-n переходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе использовалась структура SiO_2/Si, (p-типа) которая формируется термическим оксидированием кремниевой подложки в атмосфере влажного кислорода T = 900 °C. По данным эллипсометрии толщина оксидного слоя составляет 700 нм. Облучение образцов SiO_2/Si размером 10×10 мм для создания латентных треков в слое SiO_2 проводили на ускорителе ДЦ-60 (Астана, Казахстан). Образцы бомбардировали при нормальном падении ионами 200 МэВ ^{132}Xe до флюенсов 10^8 см$^{-2}$.

Для формирования нанопористых слоев диоксида кремния, облученных БТИ, проводилось травление в 4% водном растворе HF. В состав травителя входил m(Pd) = 0,025 г. Травление проводили при комнатной температуре в течение определенного времени. Размеры нанопор регулировались в зависимости от времени травления. После обработки в HF образцы промывали в деионизованной воде (18,2 МОм).

Для заполнения наноканалов использовали электрохимическое осаждение (ЭХО) [20].

Для получения SnO_2-НП/SiO_2/Si, использовали электролит со следующим составом: 6 г/л $SnCl_2$ – 25 мл H_2O – 2 мл HCl. Раствор с данным составом перемешиваем магнитной мешалкой и добавляем по каплям соляной кислоты до достижения pH раствора в интервале от 2 до 4 при непрерывном перемешивании до получения прозрачного раствора. Для проведения ЭХО использовали специально подготовленную ячейку и потенциостат VersaStat 3. Процесс ЭХО проводился при комнатной температуре. Процесс заполнения нанопор контролировался двухлучевым сканирующим микроскопом Zeiss Crossbeam 540 (Germany).

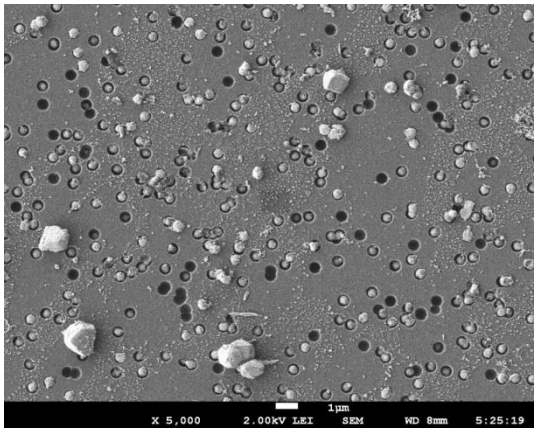
Полноценная информация о различных свойствах структуры, а также о фазовом составе образцов получены методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Дифрактограммы регистрировали с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab (Tokyo, Japan) с высокоэнергетическим разрешением 2D HPAD-детектора HyPix3000 в диапазоне 2θ от 5 до 70° при 40 кВ. На основе полученных дифрактограмм проводится стандартное определение фазового состава и определение параметров элементарной ячейки с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2 и международная база данных ICDD (PDF-2 Release 2020 RDB), которые позволяют определить структуры веществ более 200 тысяч различных соединений.

Спектры фотолюминесценции регистрировали при комнатной температуре с использованием спектрофлуориметра CM2203 (Solar) в спектральном диапазоне от 320 до 600 нм при возбуждении светом с длиной волны λ = 240 нм. Использование двух двойных монохроматоров обеспечивает минимальный уровень помех, что гарантирует высокую точность измерений.

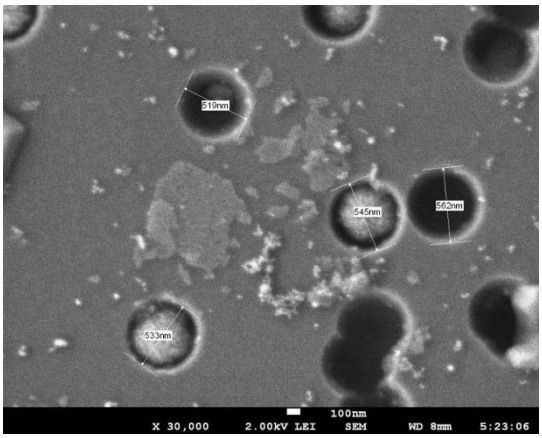
Для исследования электрических свойств массивов полученных нанопроволок использовали потенциостат/гальваностат VersaStat 3 (Ametek). Вольтамперные характеристики измерялись с массива заполненных наноканалов площадью 0,7 см^2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены СЭМ снимки поверхности после осаждения.



а) СЭМ изображения поверхности SiO_2/Si



б) размеры нанопор

Рисунок 1. СЭМ изображение поверхности темплэйта p-типа после ЭХО при напряжении 1,75 В в течение 10 минут

Как видно из рисунка 1а, отчетливо видны заполненные наноканалов при электрохимическом осаждении в течение 10 минут при напряжении на электродах U = 1,75 В. Из анализа СЭМ изображений (рисунок 1б)), мы видим, что диаметр нанопор варьируется в интервале от 519 нм до 562 нм. Степень заполнения наноканалов составляет 87%.

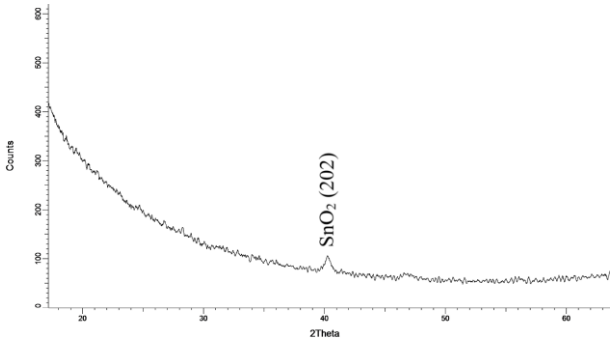


Рисунок 2. Рентгеновская дифрактограмма образцов SnO_2 полученных методом ЭХО в течении 10 минут, при напряжении 1,75 В

Согласно данным РСА (рисунок 2) электрохимическое осаждение в хлоридном растворе в трековый темплэйт SiO_2/Si привело к образованию нанопроволок SnO_2 с орторомбической структурой и пространственной группой симметрии Pbca(61). В таблице 1 представлены результаты рентгеноструктурного анализа для нашего образца.

Таблица 1. Кристаллографические параметры нанопроволок SnO_2 в трековом темплэйте SiO_2/Si (-p) по результатам РСА

Параметры	Фаза
	SnO_2
Тип структуры	orthorhombic
Пространственная группа	Pbca(61)
(hkl)	202
2θ, °	40,219
d, Å	2,24046
L, nm	19,39
FWHM	0,485

Параметр ячейки, Å	a = 9,97195;
	b = 5,11601;
	c = 5,03283

Объем, V(A^3)	256.76
Плотность, (g/cm^3)	7,819
Степень кристалличности, %	41,8
Содержание фазы, %	100

Известно, что SnO_2 кристаллизуется в виде монокристалла в фазе рутила (касситерита) (SnO_2-I), когда этот материал синтезировался в виде наноструктуры, то в качестве кристаллической фазы, как правило, использовался рутил. Однако, как и для многих других материалов, при особых условиях, например, таких как высокое давление, кристаллическая решетка изменялась, и кристаллографическая фаза становится другой. Так, по данным [21] от простой структуры Pbcn SnO_2-II и позднее в [22] кристаллическая фаза SnO_2-II, но с отличающимися параметрами. Для образования орторомбической фазы требуется давление свыше 15 МПа. Были необходимы исследования этой фазы и более детальный кристаллографический анализ, в частности, для уточнения различий, существующих между параметрами решетки [21, 22]. В [23] показали существование орторомбической фазы, и, по мнению авторов образующейся под давлением за счет локального напряжения при окислении малых капель жидкого олова полученных магнетронным распылением [24]. Кроме того, было отмечено, что в этом случае характеристики сенсора CO полученных на нанозернах орторомбического SnO_2 улучшаются по сравнению со структурой рутила. В данном случае сферическая ограниченность в сочетании с различными параметрами решетки SnO_2 относительно олова, SnO и другим оксидам олова, по-видимому, являются причиной формирования решетки SnO_2 при продвижении процесса окисления от внешней части капли олова к внутренней. К настоящему времени созданы такие успешные методы, как твердотельно-паровые для выращивания нанопроволок на соответствующих подложках. Монокристаллические наноленты/нанопроволоки SnO_2 последовательно синтезированы термическим испарением либо порошков SnO_2 (температура плавления:1630 °C) при температуре 1350 °C, либо порошков SnO (температура плавления: 1080 °C) при 1000 °C [25, 26]. В качестве носителя используется инертный газ Ar, и выращенные наноструктуры собираются на подложке из поликристаллического алюминия, помещенной ниже по потоку в печи при контролируемой температуре ниже 1000 °C. В качестве альтернативы предлагаются также смеси слоев Sn фольга/SnO в качестве источника, а для сборки образцов использовать холодную пластинку [25, 26]. Эта орторомбическая фаза была идентифицирована как идентичная той, о которой сообщали в [21] для получения монокристаллов при высоком давлении. Появление в синтезированных нанопроволоках нетрадиционных структур, которые возникают только при экстремальных условиях роста (высокое давление и температуры), были отмечены и для некоторых других материалов [27–29]. В работе [30] сообщается о синтезе чистых монокристаллических орторомбических нанопроволок SnO_2 и декорированных нанокластерами касситерита SnO_2. Кристаллическая фаза, наблюдаемая в этих нанопроволоках, содержит четыре октаэдра $[SnO_6]^{8-}$ на каждой прямой единице зигзагообразной цепи (SnO_2-II B), что отличает ее от простой структуры Pbcn состоящей всего из двух октаэдров (SnO_2-II A). Эта структура была смоделирована как неупорядоченная фаза касситерита, в которой беспорядок обусловлен наличием близко расположенных дефектов двойникования, приводящих к орторомбической сверхструктуре. Наличие такого периодического эф-

фекта двойникования было связано с экстремальными условиями деформации малых нанопроволок в процессе роста. Однако для более широких НП обнаружено, что они кристаллизуются на структуре SnO_2-I. Последний результат предполагает две возможности: более широкие НП релаксировали к стабильной структуре рутила в процессе роста, либо они уже начали рост как рутил и росли быстрее из-за разной скорости роста рутила. Было установлено, что эта орторомбическая фаза SnO_2-II B обладает более высокой чувствительностью к CO, чем обычная.

Согласно [30] рисунок 3 показывает, что орторомбическая фаза может быть описана как фаза касситерита с параллельными плоскостями двойникования, упорядоченно распределенными вдоль решетки и дающими зигзагообразные цепочки в направлении [001] с прямыми элементами, состоящими из двух или четырех октаэдров, рисунок 3б и 3в соответственно. Плоскости двойникования отмечены пунктирными линиями. Все орторомбические структуры, описываемые этой моделью, будут иметь совершенно одинаковые a и b параметры ячеек:

$a = a_{SnO2\text{-}I} = 4{,}737$ Å

$b = 5{,}702$ Å

$c = (2n-1)\cdot 2{,}644$ Å, поскольку c будет зависеть от числа октаэдров n в зигзагообразной цепочке.

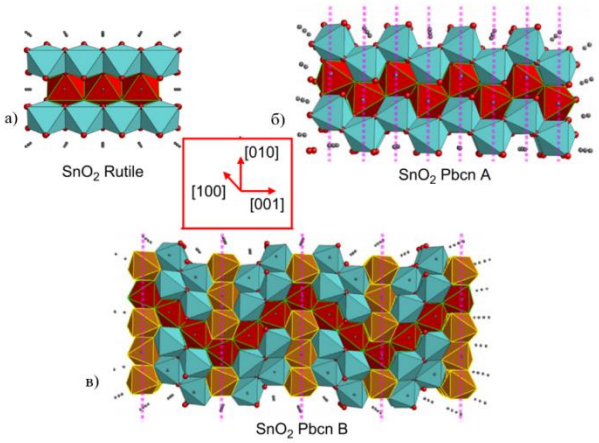


Рисунок 3.Модели структур SnO_2 [21, 22]: касситерит (а); Pbcn A (б); Pbcn B (в)

Оптические методы исследования, такие как фотолюминесценция (ФЛ), очень полезны для определения структуры, дефектов и примесей в нанокристаллах. Предыдущие исследования люминесценции нанокристаллов SnO_2 можно найти в следующих статьях и ссылках в них [31–35]. Люминесценция наблюдается в диапазоне 350–550 нм (УФ и видимая области), что может быть обусловлено наличием таких дефектов, как кислородные вакансии и интерстициалы олова или поврежденные связи [36–40].

Фотолюминесценция (ФЛ) наногетероструктуры SnO_2-НП/SiO_2/Si была исследована в спектральном диапазоне от 300 до 600 нм при возбуждении светом с длиной волны λ = 240 нм. На рисунке 4 приведено гауссовское разложение спектра фотолюминесценции структур SnO_2-НП/SiO_2/Si.

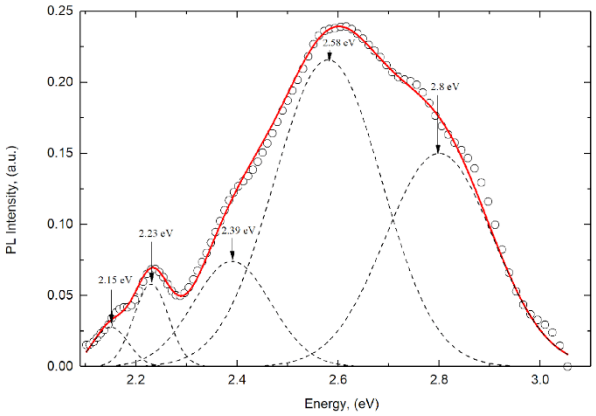


Рисунок 4. Разложение на гауссианы спектра фотолюминесценции структур SnO_2-НП/SiO_2/Si (в спектре ФЛ учтена люминесценция SiO_2)

Наблюдалась сильная зеленая полоса излучения в области ~481 нм. Эта ФЛ объясняется дефектами кристалла или электронными переходами, связанными с дефектными уровнями кислородных вакансий, междоузельного олова и т.д. возникающие в запрещенной зоне в процессе роста. Как правило, кислородные вакансии являются наиболее распространенными дефектами и обычно выступают в качестве излучающих центров в процессах люминесценции. Кислородные вакансии находятся в трех различных зарядовых состояниях V_O^0, V_O^+, V_O^{2+} в полупроводниковых оксидах [41]. V_O^0 является очень мелким донором ему соответствует пик 2,39 эВ (518,76 нм) [42], большинство кислородных вакансий будут находиться в парамагнитном состоянии V_O^+ пик 2,58 эВ (480 нм) [43, 44]. Излучение синего цвета с максимумом при 2,8 эВ (442,8 нм) может быть связано с переходом из триплетного состояния в основное для V_O^0 [45]. Аналогичное наблюдение ранее было сделано в спектре ФЛ наноструктурного SnO_2 в работе [46]. Максимум фиолетового излучения при 2,9 эВ (427,53 нм) можно отнести к центрам люминесценции, которые были образованы междоузельным оловом или с поврежденными связями. Пик при 2,15 эВ (575 нм) можно объяснить излучением ловушки. Предполагается, что данное излучение происходит в результате не прямого электронного перехода, а через уровни дефектов в запрещенной зоне, такими как кислородные вакансии. В данной наногетероструктуре, SnO_2-НП/SiO_2/Si внутренние дефекты, такие как кислородные вакансии, которые выступают в качестве люминесцентных центров, могут образовывать дефектные уровни, расположенные высоко в запрещенной зоне, захватывая электроны из валентной зоны, и вносит свой вклад в люминесценцию [47, 48]. Обнаруженный максимум 2,23 эВ (554 нм) вероятно, связан с кислородными вакансиями, которые возникают

во время осаждения [49, 50]. Похожие результаты были получены и для нанопоясов SnO_2 [51] и клювовидных наностержней [52]. В целом известно, что кислородные вакансии являются наиболее распространенными дефектами и обычно выступают в качестве излучательных в процессах люминесценции.

Исследование вольт-амперной характеристики (ВАХ) структуры SnO_2-НП/SiO_2/Si позволяет определить тип проводимости синтезированной структуры. ВАХ измерялась с массива заполненных наноканалов площадью 0,7 см^2. ВАХ были построены с использованием полиномиальной аппроксимации 2-го порядка [53].

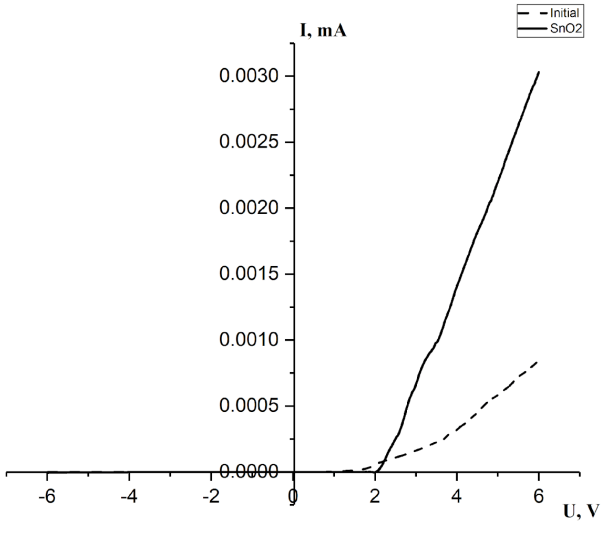


Рисунок 5. Вольт-амперная характеристика SnO_2-НП/SiO_2/Si

Как видно из рисунка 5 ВАХ имеет диодную природу, т.е. ток возрастает экспоненциально с ростом напряжения в прямом направлении. Постоянный ток обусловлен электронами, поскольку подложка Si p-типа.

Из ВАХ анализа можно сделать вывод, что структура SnO_2-НП/SiO_2/Si имеют электронный тип проводимости. Рассчитаем удельную проводимость массивов нанопроволок по следующей формуле:

$$\sigma = \frac{dI}{dU} \cdot \frac{l}{A},$$

где l – длина нанопроволоки (примерно соответствует толщине оксидного слоя подложки порядка 700 нм); A – площадь; dI/dU – тангенс угла наклона I–U. Значения для $A = 2\pi r^2 = 57173{,}525$ нм, $\sigma = 1{,}5 \cdot 10^8$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Таким образом, можно утверждать о создании массива p-n переходов.

Заключение

Впервые были получены нанопроволоки оксида олова (SnO_2) методом электрохимического осаждения в трековый темплэйт SiO_2/Si, которые имеют орторомбическую кристаллическую структуру с параметрами решетки: a = 9,97195; b = 5,11601; c = 5,03283. Исследования спектра ФЛ показало широкую полосу излучения в спектральном диапазоне 400–600 нм, в котором установлено что доминирующими дефектами являются кислородные вакансии, также обнаружены максимумы, которые образованы междоузельным оловом или оловом с поврежденными связями. Анализ ВАХ гетероструктуры SnO_2-НП/SiO_2/Si с орторомбической кристаллической структурой показал, что синтезированы наногетероструктуры SnO_2-НП/SiO_2/Si с массивами p-n переходов.

Благодарности

Исследования выполнены в рамках грантового проекта AP14871479 «Темплэйтный синтез и экспериментально-теоретическое исследование нового типа гетероструктур для нано и оптоэлектронных применений» Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Литература / References

1. Lorenz M., Ramachandra Rao M.S., Venkatesan T., Fortunato E., Barquinha P., Branquinho R. Topical Review: The oxide electronic materials and oxide interfaces roadmap // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2016. – V. 49. – P. 433001. https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/43/433001
2. Varghese B., Hoong T.C., Yanwu Z., Reddy M.V., Chowdari B.V.R., Wee A.T.S., Vincent T. B.C., Lim C.T., Sow C.H. Co_3O_4 nanostructures with different morphologies and their field-emission properties // Advanced Function Materials. – 2007. – V. 17. – P. 1932–1939. https://doi.org/10.1002/adfm.200700038
3. Fang X.S., Yan J., Hu L.F., Liu H., Lee P.S. Thin SnO_2 nanowires with uniform diameter as excellent field emitters: a stability of more than 2400 minutes // Advanced Function Materials. – 2012. – V. 22. – P. 1613–1622. https://doi.org/10.1002/adfm.201102196
4. Bie Y.Q., Liao Z.M., Zhang H.Z., Li G.R., Ye Y., Zhou Y.B., Xu J., Qin Z.X., Dai L., Yu D.P. Self-powered, ultrafast, visible-blind UV detection and optical logical operation based on ZnO/GaN nanoscale p-n junctions // Advanced Function Materials. – 2011. – V. 23. – P. 649–653. https://doi.org/10.1002/adma.201003156
5. Rigutti L., Tchernycheva M., Bugallo A.D., Jacopin G., Julien F.H., Zagonel L.F., March K., Stephan O., Kociak M., Songmuang R. Ultraviolet photodetector based on GaN/AlN quantum discs in a single nanowire // Nano Letters. – 2010. – V. 10. – P. 2939–2943. https://doi.org/10.1021/nl1010977

6. Tang J.S., Wang C.Y., Xiu F.X., Lang M.R., Chu L.W., Tsai C.J., Chueh Y.L., Chen L.J., Wang K.L. Oxide-confined formation of germanium nanowire heterostructures for high-performance transistors // American Chemical Society Nano. – 2011. – V. 5. – P. 6008–6015. https://doi.org/10.1021/nn2017777
7. Kulmala T.S., Colli A., Fasoli A., Lombardo A., Haque S., Ferrari A.C. Self-Aligned coupled nanowire // American Chemical Society Nano. – 2011. – V. 5 – P. 6910–6915. https://doi.org/10.1021/nn201203s
8. Vaseashta A., Dimova-Malinovska D. Nanostructured and nanoscale devices, sensors and detectors // Science and Technology of Advanced Materials. – 2005. – V. 6. – P. 312–318. https://doi.org/10.1016/j.stam.2005.02.018
9. Chou J.C., Wang Y.F. Preparation and study on the drift and hysteresis properties of the tin oxide gate ISFET by the sol-gel method // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2002. – V. 86. – P. 58–62. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(02)00147-8
10. Lee J.S., Sim S.K., Min B., Cho K., Kim S.W., Kim S. Structural and optoelectronic properties of SnO_2 nanowires synthesized from ball-milled SnO_2 powders // Journal of Crystal Growth. – 2004. – V. 267. – P. 145–149. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.03.030
11. Ying Z., Wan Q., Song Z.T., Feng S.L. Controlled synthesis of branched SnO_2 nanowhiskers // Materials Letters. – 2005. – V. 59. – P. 1670–1672. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.01.044
12. Fan Y., Liu J., Lu H. Hierarchical structure SnO_2 supported Pt nanoparticles as enhanced electrocatalyst for methanol oxidation // Electrochimica acta. – 2012. – V. 76. – P. 475–479. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.067
13. Heiss M., Fontana Y., Gustafsson A., Wust G., Magen C., O'Regan D., Luo J., Ketterer B., Conesa-Boj S., Kuhlmann A., et al. Self-assembled quantum dots in a nanowire system for quantum photonics // Nature materials. – 2013. – V. 12. – P. 439–444. https://doi.org/10.1038/nmat3557
14. Jones M.R., Osberg K.D., MacFarlane R.J., Langille M.R. and Mirkin C.A. Templated techniques for the synthesis and assembly of plasmonic nanostructures // Chemical reviews. – 2011. – V. 111. – P. 3736–3827. https://doi.org/10.1021/cr1004452
15. Routkevitch D., Bigioni T., Moskovits M. and Xu J.M. Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates //The Journal of Physical Chemistry. – 1996. – V. 100. – P. 14037–14047. https://doi.org/10.1021/jp952910m
16. Zhang F., Zhao D. Fabrication of ordered magnetite-doped rare earth fluoride nanotube arrays by nanocrystal self-assembly // Nano Research. – 2009. – V. 2. – P. 292–305. https://doi.org/10.1007/s12274-009-9027-6
17. Kaniukov E., Bundyukova V., Kutuzau M. and Yakimchuk A. Preculiarities of Formation and Characterization of SiO_2/Si Ion-Track Template // Fundamental and Applied Nano-Electromagnetics II: THz Circuits, Materials, Devices. – Springer Netherlands, 2019. – P. 41–57. https://doi.org/10.1007/978-94-024-1687-9_3
18. Dallanora A. et al. Nanoporous SiO_2/Si thin layers produced by ion track etching: Dependence on the ion energy and criterion for etchability // Journal of Applied Physics. – 2008. – V. 104. – P. 024307. https://doi.org/10.1063/1.2957052
19. Giniyatova S., Dauletbekova A., Baimukhanov Z., Vlasukova L., Akilbekov A., et al. Structure, electrical properties and lum. of ZnO NCs deposited in SiO_2/Si track templates // Radiation Measurements. – 2019. – V. 125. – P. 52–56. http://doi.org/10.1016/j.radmeas.2019.04.001
20. Dauletbekova A.K., Alzhanova A.Ye., Akilbekov A.T., et al. Synthesis of Si/SiO2/ZnO nanoporous materials using chemical and electrochemical deposition techniques // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2016. – V. 1767. – P. 020005. https://doi.org/10.1063/1.4962589
21. Suito K., Kawai N., Masuda Y. High pressure synthesis of orthorhombic SnO_2 // Materials Research Bulletin. – 1975. – V. 10. – P. 677–680. https://doi.org/10.1016/0025-5408(75)90050-1
22. Mueller E. RHEED-Untersuchungen einer grenzschichtstruktur von SnO2 auf quarz // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 1984. – V. 40. – P. 359–363. https://doi.org/10.1107/S0108768184002305
23. Sangaletti L., Depero L.E., Dieguez A., Marca G., Morante J.R., Romano-Rodriguez A., Sberveglieri G. Microstructure and morphology of tin dioxide multilayer thin film gas sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1997. – V. 44. – P. 268–274. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00218-9
24. Sberveglieri G., Faglia G., Groppelli S., Nelli P., Taroni A. A novel PVD technique for the preparation of SnO_2 thin films as C_2H_5OH sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1992. – V. 7. – P. 721–726. https://doi.org/10.1016/0925-4005(92)80392-B
25. Dai Z.R., Gole J.L., Stout J.D., Wang Z.L. Tin oxide nanowires, nanoribbons, and nanotubes // The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – V. 106. – P. 1274–1279. https://doi.org/10.1021/jp013214r
26. Dai Z. R., Pan Z. W., Wang Z. L. Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation // Advanced Functional Materials. – 2003. – V. 13. – P. 9–24. https://doi.org/10.1002/adfm.200390013
27. Ihn S.G., Song J.I., Kim T.W., Leem D.S., Lee T., Lee S.G., Koh E.K., Song K. Morphology-and orientation-controlled gallium arsenide nanowires on silicon substrates // Nano letters. – 2007. – V. 7. – P. 39–44. https://doi.org/10.1021/nl0618795
28. Arbiol J., Kalache B., Roca i Cabarrocas P., Morante J.R., Fontcuberta i Morral A. Influence of Cu as a catalyst on the properties of silicon nanowires synthesized by the vapour–solid–solid mechanism // Nanotechnology. – 2007. – V. 18. – P. 305606. http://doi.org/10.1088/0957-4484/18/30/305606
29. Dauletbekova A., Vlasukova L., Baimukhanov Z., Akilbekov A., Kozlovskiy A., Giniyatova S., Seitbayev A., Usseinov A., Akylbekova A. Synthesis of ZnO Nanocrystals in SiO_2/Si Track Template: Effect of Electrodeposition Parameters on Structure // Physica Status Solidi B. – 2019. – V. 256. – P. 1800408. https://doi.org/10.1002/pssb.201800408
30. Arbiol J., Comini E., Faglia G., Sberveglieri G., Morante J.R. Orthorhombic Pbcn SnO2 nanowires for gas sensing applications // Journal of Crystal Growth. – 2008. – V. 310. – P. 253–260. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.10.024
31. Gu F., Wang S.F., Lu M.K., Zhou G.J., Xu D., Yuan D.R. Photoluminescence properties of SnO2 nanoparticles synthesized by sol− gel method // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – V. 108. – P. 8119–8123. https://doi.org/10.1021/jp036741e

32. Chowdhury P.S., Saha S., Patra A. Influence of nanoenvironment on luminescence of Eu^{3+} activated SnO_2 nanocrystals // Solid State Communications. – 2004. – V. 131. – P. 785–788. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.06.040
33. Faglia G., Baratto C., Sberveglieri G., Zha M., Zappettini A. Adsorption effects of NO_2 at ppm level on visible photoluminescence response of SnO_2 nanobelts // Applied Physics Letters. – 2005. – V. 86. – P. 011923. https://doi.org/10.1063/1.1849832
34. Maestre D., Cremades A., Piqueras J. Growth and luminescence properties of micro-and nanotubes in sintered tin oxide // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 97. – P. 044316. https://doi.org/10.1063/1.1851602
35. Gu F., Wang S.F., Song C.F., Lu M.K., Qi Y.X., Zhou G.J., Xu D., Yuan D.R. Synthesis and luminescence properties of SnO2 nanoparticles // Chemical Physics Letters. – 2003. – V. 372. – P. 451–454. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00440-8
36. Munnix S., Schmeits M. Electronic structure of tin dioxide surfaces // Physical Review B. – 1983. – V. 27. – P. 7624. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.7624
37. Chiodini N., Paleari A., DiMartino D., Spinolo G. SnO_2 nanocrystals in SiO_2: A wide-band-gap quantum-dot system // Applied Physics Letters. – 2002. – V. 81. – P. 1702–1704. https://doi.org/10.1063/1.1503154
38. Vanheusden K., Warren W.L., Seager C.H., Tallant D.R., Voigt J.A., Gnade B.E. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders // Journal of Applied Physics. – 1996. – V. 79. – P. 7983–7990. https://doi.org/10.1063/1.362349
39. Liu Y., Yang Q., Xu C. Single-narrow-band red upconversion fluorescence of ZnO nanocrystals codoped with Er and Yb and its achieving mechanism // Journal of Applied Physics. – 2008. – V. 104. – P. 064701. https://doi.org/10.1063/1.2980326
40. Godinho K.G., Walsh A., Watson G.W. Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO_2 // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – V. 113. – P. 439–448. https://doi.org/10.1021/jp807753t
41. Zhang W.F. Zhang M.S., Yin Z., Chen Q. Photoluminescence in anatase titanium dioxide nanocrystals // Applied Physics B. – 2000. – V. 70. – P. 261–265. https://doi.org/10.1007/s003400050043
42. Bhatnagar M., Kaushik V., Kaushal A., Singh M., Mehta B. Structural and photoluminescence properties of tin oxide and tin oxide: C core–shell and alloy nanoparticles synthesised using gas phase technique // AIP Advances. – 2016. – V. 6. – №. 9. – P. 095321. https://doi.org/10.1063/1.4964313
43. Rani S., Roy S., Karar N., Bhatnagar M. Structure, microstructure and photoluminescence properties of Fe doped SnO_2 thin films // Solid state communications. – 2007. – V. 141. – P. 214–218. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.10.036
44. Vanheusden K., Warren W.L., Seager C.H., Tallant D.R., Voigt J.A., Gnade B.E. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders // Journal of Applied Physics. – 1996. – V. 79. – P. 7983–7990. https://doi.org/10.1063/1.362349
45. Her Y.C., Wu J.Y., Lin Y.R. Tsai S.Y. Low-temperature growth and blue luminescence of SnO_2 nanoblades // Applied physics letters. – 2006. – V. 89. – P. 043115. https://doi.org/10.1063/1.2235925
46. Hu J.Q., Bando Y., Golberg D. Self-catalyst growth and optical properties of novel SnO2 fishbone-like nanoribbons // Chemical Physics Letters. – 2003. – V. 372. – P. 758–762. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00503-7
47. Cai D., Su Y., Chen Y., Jiang J., He Z., Chen L. Synthesis and photoluminescence properties of novel SnO_2 asterisk-like nanostructures // Materials Letters. – 2005. – V. 59. – P. 1984-1988. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.01.045
48. Sinha S.K., Bhattacharya R., Ray S.K., Manna I. Influence of deposition temperature on structure and morphology of nanostructured SnO_2 films synthesized by pulsed laser deposition // Materials letters. – 2011. – V. 65. – P. 146–149. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.09.076
49. Duan J., Gong J., Huang H., Zhao X., Cheng G., Yu Z., Yang S. Multiform structures of SnO_2 nanobelts // Nanotechnology. – 2007. – V. 18. – P. 055607. https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/5/055607
50. Zhang L., Ge S., Zuo Y., Zhang B., Xi L. Influence of oxygen flow rate on the morphology and magnetism of SnO_2 nanostructures // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114. – P. 7541–7547. https://doi.org/10.1021/jp9065604
51. Hu J.Q., Bando Y., Liu Q.L., Golberg D. Laser-ablation growth and optical properties of wide and long single-crystal SnO_2 ribbons // Advanced Functional Materials. – 2003. – V. 13. – P. 493–496. https://doi.org/10.1002/adfm.200304327
52. He J.H., Wu T.H., Hsin C.L., Li K.M., Chen L.J., Chueh Y.L., Chou L.J., Wang Z.L. Beaklike SnO_2 nanorods with strong photoluminescent and field-emission properties // Small. – 2006. – V. 2. – P. 116–120. https://doi.org/10.1002/smll.200500210
53. Dauletbekova A., Akylbekova A., Sarsekhan G., Usseinov A., Baimukhanov Z., Kozlovskyi A., Vlasukova L., Komarov F., Popov A. and Akilbekov A. Ion-Track Template Synthesis and Characterization of $ZnSeO_3$ Nanocrystals // Crystals. – 2022. – V. 12. – P. 817. https://doi.org/10.3390/cryst12060817

ТРЕКТІ ТЕМПЛЭЙТТЕРДЕ ОРТОРОМБТЫ ҚАЛАЙЫ НАНОСЫМДАРЫН СИНТЕЗДЕУ

Д. А. Джунисбекова*, А. К. Даулетбекова*, З. К. Баймуханов, Г. М. Баубекова, А. Д. Акылбекова

«Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан

**Байланыс үшін E-mail: diana911115@gmail.com, alma_dauletbek@mail.ru*

Берілген жұмыста даярланған ионды-тректі темплэйттерге SiO_2/Si-p электрохимиялық тұндыру әдісімен орторомбты SnO_2 наносымдарын (НС) синтездеу жүргізілді. SiO_2/Si құрылымындағы тректердің түзілуі ДЦ-60 циклотронында энергиясы 200 МэВ ($\Phi = 10^8$ см$^{-2}$) Xe жылдам ауыр иондарымен сәулелену арқылы жүзеге асырылды. Нанокеуекті шаблондарды қалыптастыру үшін фтор қышқылының (HF) 4% сулы ерітіндісі пайдаланылды. Тректік темплэйтке SnO_2 электрохимиялық тұндыру (ЭХТ) процесі бөлме температурасында жүргізілді, электродтардағы кернеу 1,75 В болды. ЭХТ процесі кезінде келесі химиялық құрамы бар электролит пайдаланылды: 6 г/л $SnCl_2$ (Sigma-Aldrich) – 25 мл H_2O – 2 мл HCl («хт»; 35%; $\rho = 1{,}1740$ г/см^3). ЭХТ процесінен кейін, үлгілердің беттік морфологиясы Zeiss Crossbeam 540 қос сәулелі сканерлеуші микроскоп көмегімен зерттелді. Қалайы диоксидімен толтырылған нанокеуектері бар наноэтероқұрылымдардың (SnO_2/SiO_2/Si) фазалық құрамы мен кристаллографиялық құрылымы Rigaku SmartLab көп функционалды рентгендік дифрактометрде рентгендік дифракция (XRD) көмегімен зерттелді. CM2203 спектрофлуориметрін (Solar) қолдану арқылы 320-600 нм аралығындағы оптикалық диапазонда фотолюминесценция спектрлері өлшенді. Синтезделген қалайы диоксиді наносымдарының электрлік сипаттамалары Ametek фирмасының VersaStat 3 потенциостатының көмегімен зерттелді.

Нәтижесінде SnO_2 наносымдарының орторомбты кристалдық құрылымы бар SnO_2-НС/SiO_2/Si наногетероқұрылымы алынды. Толқын ұзындығы 240 нм болатын жарықпен қоздырылған фотолюминесценция төмен қарқындылыққа ие, ол негізінен оттегінің бос орындары мен интерстициалды қалайы немесе зақымдалған байланысы бар қалайы сияқты ақауларға байланысты пайда болады. Вольт-амперлік сипаттаманың зерттеуі бойынша, осындай жолмен алынған SnO_2-НС/SiO_2/Si наногетероқұрылымында p-n ауысымы бар массивтердің болатының көрсетті.

Түйін сөздер: *тректі технологиялар, SiO_2/S тректі темплэйті, электрохимиялық тұндыру, оксидті жартылай өткізшігіштер, наносымдар.*

SYNTHESIS OF ORTHORHOMBIC TIN DIOXIDE NANOWIRES IN TRACK TEMPLATES

D. A. Junisbekova*, A. K. Dauletbekova*, Z. K. Baimukhanov, G. M. Baubekova, A. D. Akylbekova

L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

**E-mail for contacts: diana911115@gmail.com, alma_dauletbek@mail.ru*

In this work, the synthesis of orthorhombic SnO2 nanowires (NWs) was carried out by electrochemical deposition into prepared SiO_2/Si-p ion-track template. Track formations in the SiO_2/Si structure were created by irradiation on a DC-60 cyclotron with swift heavy Xe ions with an energy of 200 MeV ($\Phi = 10^8$ cm^{-2}). A 4% aqueous solution of hydrofluoric acid (HF) was used to form nanoporous templates. Electrochemical deposition (ECD) of SnO_2 into the track template was carried out at room temperature, the voltage at the electrodes was 1.75 V. During the ECD process, an electrolyte with the following chemical composition was used: 6 g/l $SnCl_2$ (Sigma-Aldrich) – 25 ml H_2O – 2 ml HCl (“reagent grade”; 35%; $\rho = 1.1740$ g/cm^3). The surface morphology of the samples, after the ECD process, was studied on a Zeiss Crossbeam 540 two-beam scanning microscope. The phase composition and crystallographic structure of nanoheterostructures (SnO_2-NP/SiO_2/Si) with nanopores filled with tin dioxide were studied using X-ray diffraction (XRD) on a multifunctional X-ray diffractometer Rigaku SmartLab. Photoluminescence was measured in the optical range of 320–600 nm using a CM2203 spectrofluorimeter (Solar). The electrical characteristics of the synthesized tin dioxide nanowires were studied using a VersaStat 3 potentiostat from Ametek.

As a result, a SnO_2-NWs/SiO_2/Si nanoheterostructure with orthorhombic crystal structure of SnO_2 nanowires was obtained. Photoluminescence excited by light with a wavelength of 240 nm has a low intensity, arising mainly due to defects such as oxygen vacancies and interstitial tin or tin with damaged bonds. Measurement of the current-voltage characteristic showed that the SnO_2-NP/SiO_2/Si nanoheterostructure obtained in this way contains arrays of p-n junctions.

Keywords: *track technologies, SiO_2/Si track template, electrochemical deposition, oxide semiconductors, nanowires.*