

05;06;07

Исследование влияния толщины медного катализатора и пленочного подслоя на морфологию наностержней ZnO

© Н.В. Лянгузов, В.Е. Кайдашев, Е.М. Кайдашев,
К.Г. Абдулвахидов

Южный Федеральный университет, НИИ механики и прикладной математики, Ростов-на-Дону

Южный Федеральный университет, НИИ физики, Ростов-на-Дону
E-mail: n.lianguzov@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 сентября 2010 г.

Исследовано влияние толщины пленочного подслоя ZnO, а также толщины пленок катализатора роста (Cu) на морфологию наностержней ZnO, выращенных на подложках α -Al₂O₃(11-20) карботермическим методом. Увеличение толщины пленки Cu приводит к увеличению диаметров, высоты и поверхностной плотности наностержней. Увеличение толщины пленочного подслоя ZnO приводит к возрастанию среднего диаметра и уменьшению длины и поверхностной плотности наностержней. Проведены исследования по влиянию температуры на процесс термического развала сверхтонких пленок меди, нанесенных на подложки α -Al₂O₃. Исследованы фотолюминесцентные свойства массивов наностержней при высоких уровнях оптической накачки. Повышение плотности мощности накачки до 250–280 kW/cm² приводит к сверхлюминесценции наностержней.

Сочетание высоких оптических, механических и пьезоэлектрических свойств ZnO определяет перспективность данного материала при разработке новых устройств наноэлектроники, нанофотоники и наномеханики. В последние годы метод карботермического синтеза из-

за своей простоты и высоких результатов рассматривается как один из перспективных методов промышленного получения упорядоченных массивов наностержней [1–3]. В настоящее время продолжается поиск более низкотемпературных катализаторов роста наностержней для улучшения их оптических и структурных свойств [4]. Актуальной задачей является управление параметрами наностержней (диаметром, длиной, плотностью на подложке) посредством изменения условий синтеза (температуры и потока вещества).

Целью данной работы являлось изучение возможностей управления морфологией образцов при варьировании толщины сверхтонкой пленки катализатора и предварительном напылении тонкопленочных подслоев ZnO различной толщины, а также изучение структурных и оптических свойств полученных наноструктур при высоких уровнях оптической накачки.

Получение наностержней ZnO осуществлялось методом карботермического синтеза с использованием подложек *a*-сапфира (Al₂O₃(11-20)). В качестве катализатора роста применялась медь в виде сверхтонких пленок (эквивалентная толщина 0.5–1.5 nm). Синтез наностержней также осуществлялся на предварительно нанесенных пленочных подслоях ZnO толщиной 5–15 nm. Получение пленок Cu и ZnO осуществлялось методом импульсного лазерного напыления. Лазерное излучение KrF-лазера CL-7100 ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $\tau = 15 \text{ ns}$) с энергией 300 mJ фокусировалось на поверхность вращающейся мишени с плотностью энергии $\sim 5 \text{ J/cm}^2$. Расстояние мишень–подложка составляло 50 mm. Напыление тонких пленочных подслоев оксида цинка происходило в атмосфере кислорода при давлении $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$. Подложка нагревалась до температуры $\sim 720^\circ\text{C}$. Напыление происходило за 200–600 импульсов. Медь распылялась в вакууме при давлении остаточных газов $\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$ на подложки при комнатной температуре. Напыление происходило за 50–100 импульсов. Толщина покрытий ZnO и Cu контролировалась по числу импульсов.

При проведении карботермического синтеза в качестве ростовой камеры использовалась кварцевая труба с внешним резистивным нагревателем. Подложка располагалась в центре нагревателя на расстоянии $L = 10 \text{ mm}$ от источника испаряемого материала — таблетки ZnO:C в молярном соотношении 1:1. В качестве транспортного газа использовался Ar при давлении 750 Torr и скорости потока 20 cm³/min. Центральная часть печи нагревалась в течение 50 min до рабочей

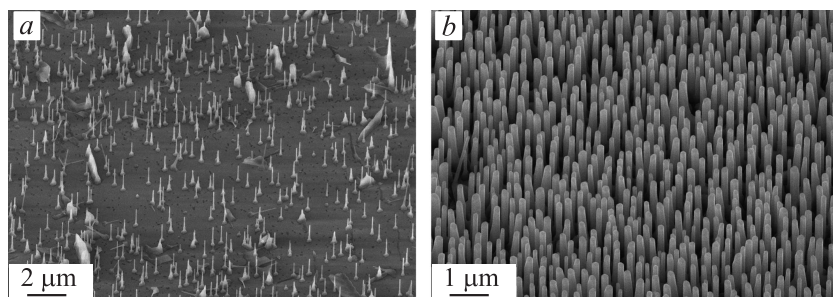


Рис. 1. SEM-изображение образцов, полученных карботермическим методом: ZnO-стержни/Cu(0.5 nm)/Al₂O₃ (a), ZnO-стержни/Cu(1 nm)/ZnO(5 nm)/Al₂O₃ (b). Изображения получены под углом 30° к поверхности.

температуры 820–830°C. Время выдержки рабочей температуры составляло 5 min.

Морфология полученных наностержней изучалась методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Zeiss SUPRA 25. При толщине пленки меди 0.5 nm средний диаметр наностержней составил ~ 50 nm, их длина — $1.2 \mu\text{m}$ (рис. 1, a). Все стержни имели основания диаметром ~ 250 nm и высотой ~ 200 nm и ярко выраженную шестиугольную огранку. Наностержни были однородно распределены по поверхности с поверхностной плотностью $\sim 2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. При увеличении толщины пленки меди до 1 nm средний диаметр наностержней возрос до ~ 75 nm, их длина — до $\sim 2.4 \mu\text{m}$. Все наностержни также имели основания диаметром ~ 300 nm и высотой 400 nm. Отмечено небольшое количество наклонных стержней и нанолент. Наностержни были однородно распределены по поверхности, а поверхностная плотность возросла до $\sim 5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. При дальнейшем увеличении толщины пленки катализатора до 1.5 nm резко возросло количество наклонных кристаллов, нанолент протяженностью $\sim 10 \mu\text{m}$ и „нанорасчесок“. Многие стержни соединены между собой у основания. Пространство подложки, свободное от массивов сросшихся у основания вертикальных стержней, занято нанолентами и наклонными кристаллами. Диаметр вертикально ориентированных наностержней составил ~ 75 nm, длина $\sim 3 \mu\text{m}$.

Предварительное напыление тонкого пленочного подслоя ZnO (5–15 nm) позволило существенно улучшить степень ориентации наностержней перпендикулярно подложке, а также повысить однородность образцов. После процесса получения подслоя и перед синтезом наностержней на образцы при комнатной температуре наносился слой катализатора (Cu) эквивалентной толщиной 1 nm. При толщине подслоя 5 nm средний диаметр наностержней составил ~ 120 nm, их длина $\sim 1.6 \mu\text{m}$, поверхностная плотность $\sim 8 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ (рис. 1, *b*). В плоскости подложки все стержни связаны между собой образованиями в виде стенок, высота которых составляет ~ 300 nm, ширина ~ 100 nm. Формирования массивных пьедесталов не отмечалось. Пьедесталы имели диаметр основания, в 1.5 раза превосходящий диаметр самих стержней, и высоту, не превышающую 200 nm. С увеличением толщины пленочного подслоя до 10 nm поверхностная плотность незначительно снизилась ($6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$), а средний диаметр возрос до ~ 180 nm. Большинство стержней имело длину $\sim 1.4 \mu\text{m}$, небольшая доля $\sim 4 \mu\text{m}$. В плоскости подложки все кристаллы также были связаны между собой стенками, высота которых составляла ~ 250 nm, а ширина ~ 100 nm. Диаметр возрос до ~ 250 nm. При дальнейшем увеличении толщины пленочного подслоя до 15 nm также прослеживалась тенденция увеличения среднего диаметра (~ 250 nm) и незначительного уменьшения длины ($\sim 1.2 \mu\text{m}$) и поверхностной плотности ($\sim 4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$) наностержней. Из всех трех образцов, полученных с использованием тонкого пленочного подслоя ZnO, здесь наблюдался наименее интенсивный рост стенок (высота не более 200 nm, ширина ~ 100 nm). Диаметр пьедесталов возрос до ~ 350 nm.

Рентгеновские исследования производились на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ излучение). Изучение образцов, полученных с использованием пленочных подслоев ZnO, показало высокую степень ориентации наностержней кристаллографической осью *c* вдоль направления нормали к поверхности подложки. Это выражается в присутствии на $\theta/2\theta$ -дифрактограммах только рефлексов *a*- Al_2O_3 и (00*l*) ZnO (рис. 2).

Процесс термического развала сверхтонких пленок катализатора при температурах, близких к температуре роста наностержней, был исследован отдельно от процесса карботермического синтеза. Морфология полученных наносторожков меди изучалась методом атомно-силовой микроскопии на приборе Ntegra Terma. Получение пленок катализатора производилось на подложках *a*- Al_2O_3 магнетронным напылением на

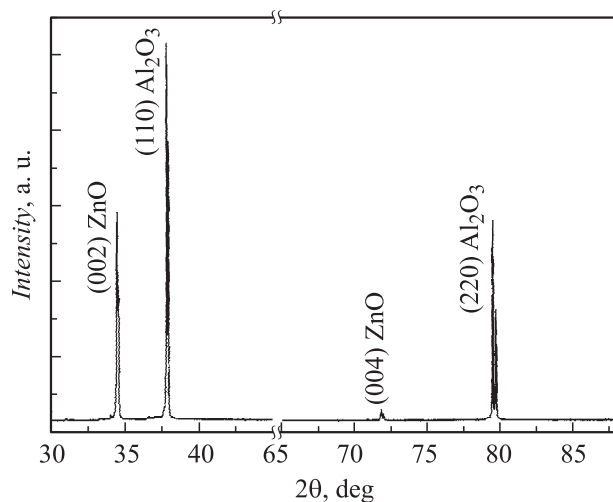


Рис. 2. $\theta/2\theta$ -дифрактограмма образца ZnO-стержни/Cu(1 nm)/ZnO(5 nm)/Al₂O₃, полученного карботермическим методом.

Средние диаметры и плотности поверхностного распределения наночапель меди, сформированных при термическом развале тонких пленок меди

Толщина исходной пленки меди, Å	Температура отжига, °C	Средний диаметр островков, nm	Плотность поверхностного распределения, 10^8 cm^{-2}
30	770	75	40
40	770	90	60
50	820	200	10

постоянном токе: $I = 100 \text{ mA}$, $U = 300 \text{ V}$. Давление рабочего газа (Ar) составляло $9 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$. Образцы с пленками меди отжигались в кварцевой трубе в потоке аргона при давлении 750 Torr и скорости потока $10 \text{ cm}^3/\text{min}$. Скорость нагрева составляла $\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$, длительность отжига — 10 min . Результаты исследования приведены в таблице.

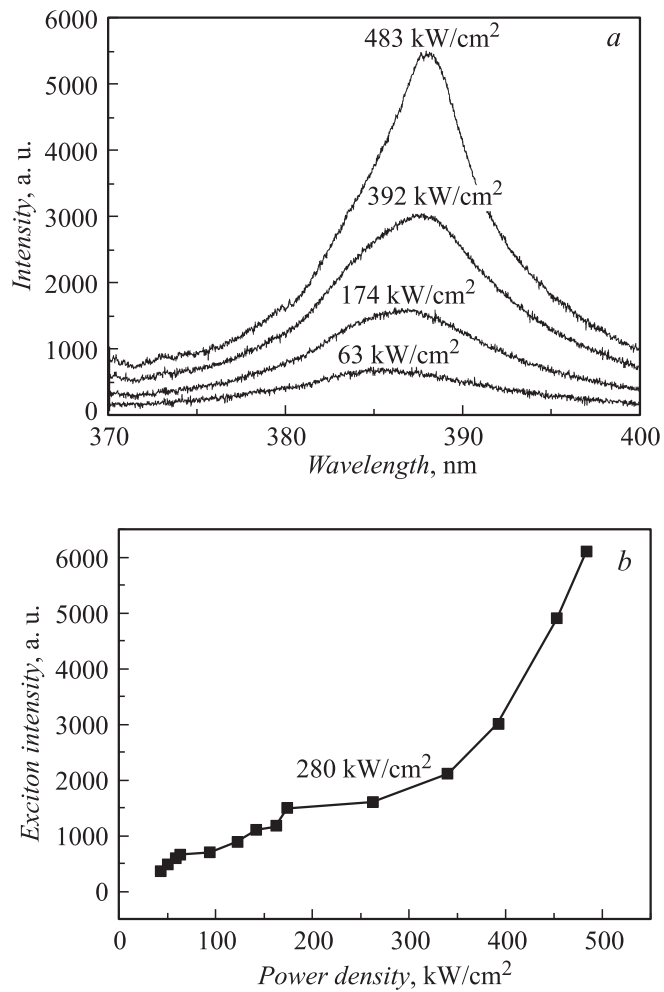


Рис. 3. Экси́тонная область фотолюминесценции наностержней ZnO при высоких уровнях оптической накачки (a), зависимость интенсивности экситонной люминесценции (b) и полуширины экситонного пика (c) от плотности мощности оптической накачки. Переход к сверхлюминесценции соответствует 280 kW/cm².

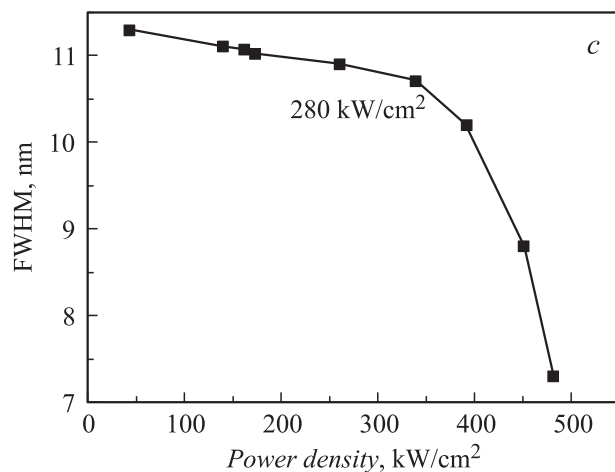


Рис. 3 (продолжение).

Исследованы спектры фотолюминесценции наностержней ZnO/Cu(3 nm)/*a*-Al₂O₃ при оптической накачке третьей гармоникой YAG : Nd⁺³-лазера (355 nm) (рис. 3). Ослабленное с помощью аттенюатора излучение направлялось на образец под углом 75° к направлению нормали. Диаметр пятна в плоскости поверхности составлял 1.5 см. Плотность мощности падающего на образец излучения изменялась в диапазоне 30–500 kW/cm². Люминесцентное излучение фокусировалось с помощью двух линз и регистрировалось спектрографом SOLAR-TII MSDD-1000 (спектральное разрешение не хуже 0.1 nm). Исследуемый образец был получен карботермическим методом при указанных ранее условиях. Так же как и в случае использования пленки катализатора толщиной 1.5 nm, здесь наблюдалось формирование вертикальных стержней (диаметром ~110 nm и длиной ~8 μm), нанолент (длиной до 20 μm) и „расчесок“. С ростом плотности мощности оптической накачки экситонный пик смещался на ~30 Å в длинноволновую область (рис. 3, *a*). При достижении значения плотности мощности накачки 250–280 kW/cm² интенсивность люминесценции начинала экспоненциально расти (рис. 3, *b*), из чего можно сделать вывод о начале сверхлюминесценции наностержней. В работе [5] на фоне экситонного

пика авторы наблюдали серию узких интенсивных линий, соответствующих генерации в естественных резонаторах Фабри–Перо, которыми являются наностержни. Наблюдаемый нами экситонный пик не имел внутренней структуры линий, однако при повышении уровня оптической накачки с началом экспоненциального роста интенсивности его ширина также резко уменьшалась (рис. 3, с). Мы связываем отсутствие отдельных линий мод Фабри–Перо с большим межмодовым расстоянием для данных длин резонаторов ($L \sim 8 \mu\text{m}$). Оцененное межмодовое расстояние мод Фабри–Перо для данных наностержней составило $\sim 9.4 \text{ nm}$, что близко к ширине экситона (7–11 nm) при данных уровнях мощности оптической накачки.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ-офи-ц № 09-02-13530 „Исследование возможности применения массивов углеродных нанотрубок и полупроводниковых наностержней с высокой проводимостью в качестве антенн СВЧ и миллиметрового диапазона“ и проекта № 2.1.1.6758 аналитической ведомственной целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)“, „Исследование процессов роста и свойств наноструктур на основе оксида цинка“.

Список литературы

- [1] *Fan H.J., Fleisher F., Lee W., Nielsch K., Scholz R., Zacharias M., Gösele U., Dadgar A., Krost A.* // Superlattices and Microstructures. 2004. V. 36. P. 95–105.
- [2] *Jinhui Song, Xudong Wang, Elisa Riedo, Xhong L. Wang* // J. Phys Chem. B. 2005. V. 109. N 20.
- [3] *Dalal S.H., Baptista D.L., Teo K.B.R., Lacerda R.G., Jefferson D.A., Milne W.I.* // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 4811–4818.
- [4] *Кайдашев В.Е., Кайдашев Е.М., Peres M., Monteiro T., Correia M.R. Sobolev N.A.* // ЖТФ. 2009. Т. 79. В. 11. С. 45–49.
- [5] *Johnson J.C., Yan H., Yang P., Saykally R.J.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 8816–8828.