

06:08

Газофазный синтез наностержней оксида цинка

© А.М. Багамадова, А.К. Омаев

Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра
РАН, Махачкала
E-mail: m_asyabag@mail.ru

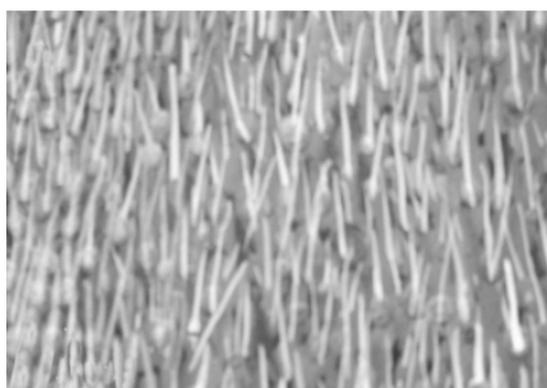
Поступило в Редакцию 1 апреля 2015 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований по газофазному выращиванию наностержней оксида цинка на подложках из кремния и стекла. Описанный метод позволяет осаждать ансамбль наностержней оксида цинка без предварительного нанесения тонкого зародышевого подслоя из оксида цинка или из металла-катализатора. Рассмотрено влияние температурных режимов, расположения подложек и времени роста. Методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследованы форма, размеры и взаимная ориентация полученных синтезированных образцов. Изучены спектры люминесценции и проведены рентгеноструктурные исследования ориентированных ансамблей наностержней.

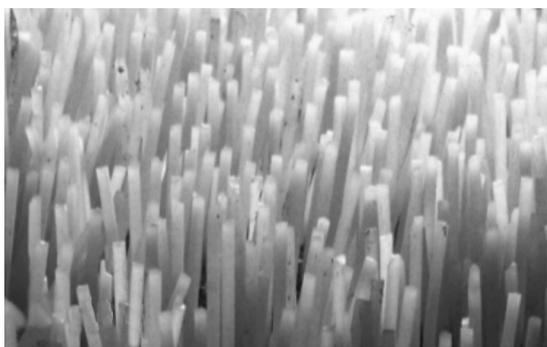
Одномерные материалы в настоящее время рассматриваются как наиболее перспективные материалы для новых поколений приборов. Оксид цинка имеет, вероятно, самый широкий спектр наноструктур. Это нанопроволоки, наностержни, наностолбики, нанопружины, нанокольца, наногребенки и т.д. Как известно, оксид цинка является уникальным широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 3.37 eV и перспективным материалом для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов в УФ-области спектра [1–3]. Кроме того, он имеет большую энергию связи экситонов (60 MeV), что позволяет получать интенсивное УФ-свечение в диапазоне температур 373–550 К. Оксид цинка обладает максимальной прозрачностью в видимой и ближней ИК-областях спектра. Надо отметить, что электрические и оптические свойства оксида цинка меняются в широких пределах в зависимости от методов получения и технологических параметров роста. В зарубежных публикациях появилось много сообщений, связанных с применением наноструктур из оксида цинка не только в микроэлектронике, но и в таких областях, как газо- и фотосенсорная техника. Большая

чувствительность электрических свойств к состоянию поверхности, т. е. к окружающему газовому составу атмосферы, делает наноструктуры из оксида цинка перспективными для конструирования чувствительных газовых датчиков. Наноструктуры оксида цинка в виде нанопроволочек и наностержней также находят применение в солнечных батареях, дисплеях и пьезоэлектрических устройствах [4–7]. Широкое использование оксида цинка для разнообразных миниатюрных практических приложений требует от современного материаловедения исследования и разработки надежных и воспроизводимых методов синтеза наноструктур оксида цинка с высокой степенью упорядочения.

Для получения ансамбля ориентированных наноструктур из оксида цинка нами использовалась описанная ранее установка для получения эпитаксиальных пленок оксида цинка методом химического газового транспорта [8]. Она состояла из проточного кварцевого реактора пониженного давления с двухзонным обогревом. Температурный профиль между зонами испарения и зоной осаждения создавался двумя внешними резистивными нагревателями, которые управлялись высокоточными регуляторами температуры РИФ-101. Расход газов контролировался с помощью регуляторов расхода газов РРГ-1. В качестве подложек использовались подложки из стекла (марки Corning 1736) и кремниевые подложки (100) *n*-типа проводимости. Перед синтезом подложки подвергались ультразвуковой чистке в ацетоне и этаноле в течение 15–20 min. Кварцевая лодочка с навесками гранулированного цинка (чистота 99.99%) помещалась в зону испарения реактора. В зоне осаждения устанавливались подложки на расстоянии 3–5 mm от источника с шагом 1.5 mm. Далее реактор откачивался в течение получаса и, не прекращая откачки, в реактор напускали аргон (марки ОСЧ) в качестве газа-носителя. После достижения рабочего давления в реакторе последовательно включались нагрев зоны осаждения и зоны испарения. По достижении заданного рабочего градиента температур в реактор напускался кислород марки ОСЧ. Соотношение давления кислорода к давлению аргона в кислородно-аргоновой смеси варьировалось с помощью двух расходомеров РРГ-1. Температура в зоне испарения цинка менялась от 550 до 670°С; этой температуры при пониженном давлении в реакторе вполне достаточно для испарения атомов из зоны источника и достижения необходимой концентрации паров Zn. Пары цинка из зоны испарения с потоком аргоново-кислородной газовой смеси достигали поверхности подложки, которая имела сравнительно более низкую температуру. Далее атомы цинка адсорбировались и мигрировали по



— 200 nm



— 500 nm

Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение ансамбля наностержней оксида цинка: *a* — вблизи источника за 30 min, *b* — вдали от источника за 120 min.

поверхности подложки, частично конденсируясь с образованием нанокпель, которые и служили зародышами при формировании в дальнейшем наностержней. Размеры зародышей и их плотность на подложке зависели от степени пересыщения паров Zn, величины межфазных энергий на границах подложка–зародыш и зародыш–пар. Таким образом, массив адсорбированных нанокпель Zn служил в качестве зародышевого слоя, на котором впоследствии формировался ансамбль ориентированных

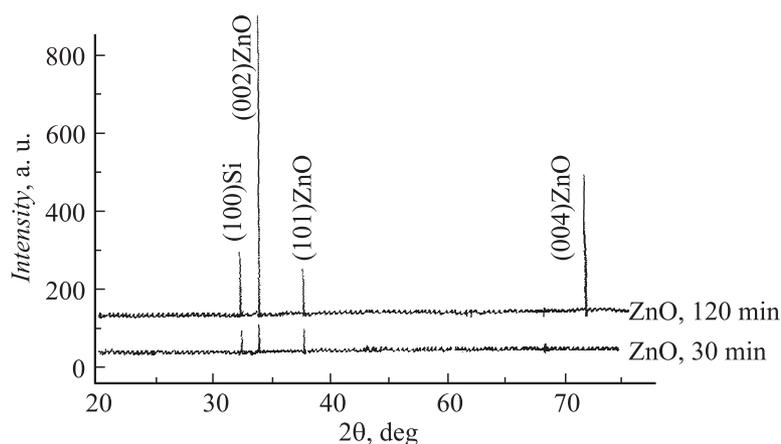


Рис. 2. Дифрактограмма ансамбля наностержней ZnO на (100)Si.

наностержней оксида цинка. Ранее нами проводились эксперименты по получению эпитаксиальных пленок оксида цинка вне зависимости от материала подложки и его кристаллической природы [8]. Для этого сначала методом магнетронного распыления осаждался промежуточный магнетронный подслоя ZnO, который и служил затравочным слоем при последующем осаждении ориентированных пленок оксида цинка CVD-методом. В настоящих экспериментах в качестве затравочного подслоя служит массив нанокпель цинка. Логично предположить, что размер диаметра наностержней оксида цинка зависел от размера нанокпель цинка, который, в свою очередь, регулировался температурным режимом в зоне осаждения и степенью пересыщения паров цинка над подложками. Степень пересыщения паров цинка должна быть таковой, чтобы из газовой фазы восполнять дефицит цинка, образовавшийся из-за окисления адсорбированных на поверхности подложек атомов цинка атомами кислорода из газовой смеси.

Исследование морфологии ансамблей оксида цинка проводилось с помощью растрового электронного микроскопа LEO-1450 (рис. 1). Результаты электронной микроскопии показали, что рост наностержней происходил вдоль направления оси c , перпендикулярно подложке (100) Si или стекла (марки Corning 1736). В зависимости от времени осаждения на подложках кремния были получены длинные и верти-

кально ориентированные наностержни оксида цинка длиной до 2–3 μm и диаметром от 50 до 220 nm. Наностержни оксида цинка имели плоские вершины гексагональной формы. Время синтеза наностержней составляло от 30 до 120 min. Ансамбль наностержней на подложках из стекла имел примерно такой же вид, хотя размер блоков был несколько больше. На подложках, удаленных от источника цинка, наностержни ZnO были короче и с меньшей степенью ориентированности.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-2 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, монохроматизированного с помощью кристалла пирографита. Дифрактограмма показала, что ансамбль наностержней имеет преимущественную ориентацию перпендикулярно подложке в направлении оси *C* (рис. 2). На исследуемых образцах наблюдались сильный дифракционный пик (002) и более слабые пики (001) и (004). Образцы, выращенные на кремниевых подложках, и образцы, полученные на стеклянных подложках, имели примерно одинаковое качество и выраженную структуру вюрцита с преимущественной ориентацией вдоль оси *c*, т.е. не наблюдалось влияния кристаллической природы подложки на ориентированность полученных наностержней оксида цинка. На дифрактограмме можно также наблюдать, что в ансамблях оксида цинка, полученных при более продолжительном времени роста (100–120 min), интенсивность пика (002) выше, чем в образцах, полученных в течение 20–30 min.

Спектр фотолюминесценции (ФЛ) ансамбля наностержней оксида цинка представлен на рис. 3. Спектр ФЛ снимали с использованием He–Cd-лазера мощностью 20 MW при температуре образца 300 K. Подобное спектральное распределение интенсивности люминесценции характерно для качественных кристаллов оксида цинка. На спектре наблюдаются характерные для оксида цинка полосы излучения: 369.3, 374.3 и 382.6 nm. Отношение интенсивностей фоновых повторений $1\text{LO}/2\text{LO}$ и их полуширины свидетельствуют о наличии структурных дефектов и, как следствие, образовании механических дефектов в структуре ансамбля наностержней.

Как показали результаты экспериментов, на аморфной или кристаллической подложке кремния были выращены наностержни одинакового качества и одной кристаллической направленности перпендикулярно подложке. Наноструктуры оксида цинка были получены без нанесения каталитического или иного затравочного подслоя. Выбор условий для формирования ориентированных ансамблей роста требует учета многих

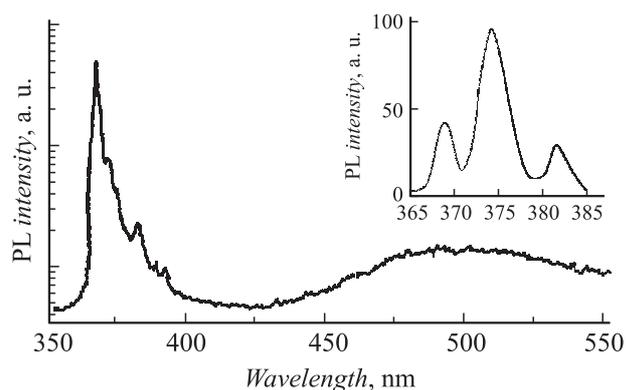


Рис. 3. Люминесценция ансамбля наностержней оксида на (100)Si.

факторов ростового процесса: скорости набора и определенного градиента температур в зоне источника и в зоне роста, определенного состава газовой смеси, рабочего давления в реакторе и т.д. Выбор ростовых параметров должен быть таким, чтобы во время роста имелось наличие жидкого цинка на подложке и его постоянное пополнение из газовой фазы. При соблюдении оптимальных параметров роста независимо от кристалличности подложки и ее природы происходит рост наноструктур по механизму пар–жидкость–кристалл. Основным фактором получения ансамбля наноструктур является хорошее зародышеобразование. Оптимизация зародышеобразования из нанокпель цинка позволит совершенствовать структуру ансамбля наностержней оксида цинка. Универсальность свойств формирующихся наноструктур оксида цинка делает этот материал чрезвычайно интересным для новейших приложений техники.

Список литературы

- [1] He Yong-ning, Shang Shi-guang, Cu Wuyuan, Li Xin, Zhu Chang-chun // *Microelectronics Journal*. 2009. V. 40. P. 517.
- [2] Редькин А.Н., Рыжова М.В., Якимов У.У., Грузинцев А.Н. // *ФТП*. 2013. Т. 47. В. 2. С. 216–222.
- [3] Mastro M.A., Freitas J.A., Eddy C.R., Kuh F., Ahn J., Kim H.-Y., Kim J. // *Physical E*. 2009. V. 41. P. 487–489.

- [4] *Lupan O., Ursaki V.V., Chai G., Chow L., Emelchenko G.A., Tiginyanu I.M., Gruzintsev A.N., Redkin A.N.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 1. С. 76–81 (rs B: Chem. 2010. V. 144 (1). P. 56).
- [5] *Can Li, Shumping Zhang, Mulin Hu, Changheng Xie* // Sensors and Actuators B. 2011. V. 153. P. 415–420.
- [6] *Sheng Chu, Dondong Li, Pai-Chan Chang, Jia G. Lu.* // Res. Lett. 2011. P. 4.
- [7] *Te-Hua Fang, Shao-Hui Kang* // Current Nanosciens. 2010. V. 6. N 5. P. 1–7.
- [8] *Атаев Б.М., Камиров И.К., Багамадова А.М., Мамедов В.В., Омаев А.К., Рабаданов М.Х.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. В. 11. С. 73–77.