

Упорядоченные массивы наностержней оксида цинка на кремниевых подложках

© А.Н. Редькин[†], М.В. Рыжова, Е.Е. Якимов, А.Н. Грузинцев

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия

(Получена 17 июля 2012 г. Принята к печати 20 июля 2012 г.)

Обобщены результаты экспериментальных исследований по газофазному выращиванию из элементов упорядоченных массивов наностержней оксида цинка на кремниевых подложках. Представлена модель „самокаталитического“ роста наностержней ZnO по механизму пар–жидкость–кристалл, в которой роль катализатора направленного роста выполняют капли жидкого цинка. Разработанный метод позволяет осаждать упорядоченные массивы наностержней оксида цинка на кремниевых подложках различной ориентации без предварительного нанесения металла-катализатора или тонкого зародышевого слоя ZnO. Рассмотрено влияние различных факторов на скорость роста, размеры, форму и упорядоченное расположение наностержней ZnO. Полученные наностержни оксида цинка представляют собой высокочистые монокристаллы с малым содержанием точечных дефектов, пригодные для практического применения в оптоэлектронике, сенсорной и микросистемной технике.

1. Введение

Значительная часть исследований в области одномерных (1D) материалов связана с широкозонными полупроводниковыми оксидами, прежде всего с оксидом цинка. Оксид цинка (ширина запрещенной зоны $E_g = 3.37$ эВ) является перспективным материалом для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов в ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Большая энергия связи экситона (60 мэВ) позволяет получать интенсивное УФ свечение в ZnO при комнатной температуре и выше (до 550 К). Для наблюдения экситонной стимулированной люминесценции при комнатной температуре существенно высокое кристаллическое качество материала [1]. В случае монокристаллических образцов малого размера появляется возможность не только увеличить плотность экситонов и создать усиливающую оптическую среду при малых мощностях накачки, но и уменьшить потери на рассеяние излученного света. Поэтому разработка методов контролируемого роста высококачественных монокристаллических наностержней ZnO диаметром 0.2–0.5 мкм и исследования, направленные на создание миниатюрных, ярких и экономичных коротковолновых источников света, являются наиболее актуальными. В последнее время в научной литературе появилось много публикаций, связанных с практическим применением наностержней оксида цинка не только в оптоэлектронике, но и в других областях, таких как газо- и фотосенсорная техника [2], фотовольтаика [3], холодная автоэлектронная эмиссия [4], микроэлектроника [5], создание автономных пьезоэлектрических источников тока [6] и др. Монокристаллические кремниевые подложки наилучшим образом подходят для газофазного осаждения массивов нанокристаллов ZnO. Они имеют идеальную поверхность, устойчивы при нагревании и не вступают во взаимодействие с оксидом цинка. Кремний может иметь различный тип проводимости, при этом

его электропроводность варьируется в очень широких пределах. Технологии формирования микро- и наноструктур на кремнии хорошо разработаны, что может быть использовано для создания гибридных приборов и устройств на основе кремния и нанопроволок оксида цинка, таких как светодиоды [7], полевые транзисторы [8] и т.п.

К настоящему времени в научной литературе накоплен большой объем информации о методах и механизмах роста 1D наноструктур. Наиболее распространенным методом газофазного осаждения полупроводниковых нанопроволок является процесс, протекающий по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [9]. Этот процесс с применением тонкой пленки металла-катализатора на подложке (обычно золота) довольно часто используют для получения нанопроволок ZnO [10,11]. В последнее время развитие получил некаталитический метод газофазного осаждения упорядоченных массивов нанопроволок и наностержней оксида цинка на подложках, с предварительно осажденным тонким слоем зародышей ZnO [12,13]. Ранее нами было показано, что упорядоченные массивы высококачественных наностержней оксида цинка могут быть выращены из паров цинка и кислорода на кремниевых подложках без какой-либо предварительной их подготовки [14]. Требуемый эффект был достигнут за счет создания таких условий осаждения, при которых направленный рост нанокристаллов осуществлялся за счет процесса ПЖК, в котором роль металла-катализатора играли наноклапты самого жидкого цинка [15]. Такой „самокаталитический“ процесс позволяет контролируемо осуществлять направленный рост нанокристаллов ZnO, избегая при этом загрязнения материала примесью металла-катализатора. В настоящей работе с целью определения оптимальных условий осаждения на основании большого объема экспериментальных данных рассмотрено влияние различных факторов на характер роста и свойства получаемых 1D наноструктур ZnO при „самокаталитическом“ газофазном синтезе из элементов.

[†] E-mail: arcadii@iptm.ru

2. Методика эксперимента

Для газофазного синтеза наностержней оксида цинка использовали самодельную установку с двухзонным кварцевым реактором проточного типа диаметром 50 мм и внешними резистивными нагревателями. Процесс проводили при пониженном давлении, для чего реактор вакуумировали с помощью форвакуумного насоса, соединенного с реактором через ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Расход газов задавали с помощью регуляторов расхода газа РРГ-1. Для поддержания температурного режима использовали высокоточные регуляторы температуры РИФ-101. Синтез наностержней оксида цинка проводили по ранее разработанной методике [14]. Навеску гранулированного цинка (чистотой 99.99%) в алуноводной лодочке помещали в конец запаянной с одной стороны кварцевой ампулы. С открытой стороны на верхней стенке ампулы имелась широкая щель, напротив которой располагали подложки рабочей стороной вверх. В качестве подложек использовали кремний с ориентацией (100) и (111). Ампулу помещали в горизонтальный кварцевый реактор проточного типа с двумя зонами нагрева так, что цинк находился в первой зоне (зона испарения), а подложки в другой (зона роста). Продольные размеры зон испарения и осаждения составляли 150 мм каждая. Как правило, осаждение проводили одновременно на 3–4 подложки размером 5×20 мм, расположенные поперечно с шагом 15 мм.

Предварительно реактор вакуумировали в течение 1 ч и, не прекращая откачки, пускали аргон (марки ОСЧ). При этом в реакторе устанавливалось стационарное давление $\sim 10^3$ Па. Затем доводили до рабочего значения температуру в зоне роста (T_2). В различных экспериментах она составляла величину от 510 до 640°C. Далее поднимали температуру в зоне испарения (T_1). Ее также варьировали в различных экспериментах в диапазоне 530–670°C. После достижения заданного значения T_1 в реактор подавали кислород (марки ОСЧ). Общий расход кислородо-аргоновой смеси составлял 4–6 л/ч, а концентрация кислорода варьировалась в пределах 3–20 об%. В ходе процесса пары цинка поступали из зоны испарения в зону роста, где вступали в реакцию с кислородом. В зависимости от заданных условий синтеза расход цинка составлял 4–30 г/ч. Продолжительность синтеза составляла 5–30 мин. Достаточно широкий диапазон изменения условий синтеза был необходим для изучения особенностей осаждения оксида цинка и поиска оптимальных параметров процесса для роста ориентированных массивов высококачественных наностержней ZnO. Обязательными условиями успешного синтеза упорядоченных массивов наностержней оксида цинка были: а) большой избыток паров цинка по отношению к кислороду (в мольных соотношениях); б) превышение температуры в зоне испарения (T_1) над температурой в зоне роста (T_2) на 30–70°C.

Полученные образцы массивов нанокристаллов ZnO исследовали различными методами, дающими представление о морфологии, ориентации, кристаллическом со-

вершенстве и концентрации точечных дефектов. Электронная микроскопия широко использовалась в работе как наиболее информативный метод, позволяющий оценить форму, размеры и взаимную ориентацию синтезированных наноматериалов. Электронно-микроскопическое исследование полученных материалов проводили с помощью растровых электронных микроскопов JEOL-840A, и Carl-Zeiss EVO 50.

Спектры фотолюминесценции образцов исследовали при возбуждении азотным лазером с длиной волны 337.1 нм (Photonics LN 1000) с длительностью импульса 0.6 нс и энергией в импульсе 1.4 мДж. Использование набора поглотителей позволяло изменять плотность мощности возбуждения от 50 кВт/см² до 70 МВт/см². Люминесценция образца собиралась перпендикулярно к поверхности оптическим волноводом, расположенным на расстоянии 100 мм, и анализировалась с помощью спектрометра (Jobin-Yvon Spectrometer HR460) и многоканального детектора (PM Hamamatsu R5600U).

Рентгено-структурный анализ (РСА) полученных образцов проводили методом рентгеновской дифрактометрии ($\theta-2\theta$) в схеме двухкристального дифрактометра на лабораторном источнике рентгеновского излучения BRUKER D8 Discover с вращающимся медным анодом (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, длина волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, напряжение 40 кВ, ток 110 мА).

3. Результаты и обсуждение

Как известно из предыдущих работ [14,15], в зависимости от условий синтеза и положения подложек в реакторе наблюдается образование различных по морфологии наноструктур ZnO. В настоящей работе мы рассмотрим особенности роста упорядоченных массивов высококачественных наностержней оксида цинка, поскольку именно они представляют наибольший интерес для разнообразных практических применений. Наиболее предпочтительными прекурсорами для получения нанокристаллов оксида цинка, свободных от примесей других элементов, являются высокочистые металлический цинк и кислород. Металлический цинк относится к группе легкоплавких металлов (температура плавления 420°C). Кроме того, цинк достаточно летуч (температура испарения 906°C при атмосферном давлении). Благодаря этому при оптимальной температуре газофазного синтеза 550–650°C при пониженном давлении легко может быть достигнута достаточно высокая концентрация паров цинка, необходимая для осаждения оксида цинка на подложке. Более того, путем создания определенного пересыщения можно добиться частичной конденсации паров цинка в зоне осаждения с образованием на подложке массива наноразмерных капель жидкого металла. В процессе осаждения оксида цинка эти капли жидкого цинка могут играть такую же роль, что и капли золота в классическом процессе ПЖК, обеспечивая направленный рост нанокристаллов ZnO. Эти идеи были практически реализованы в разработанном нами

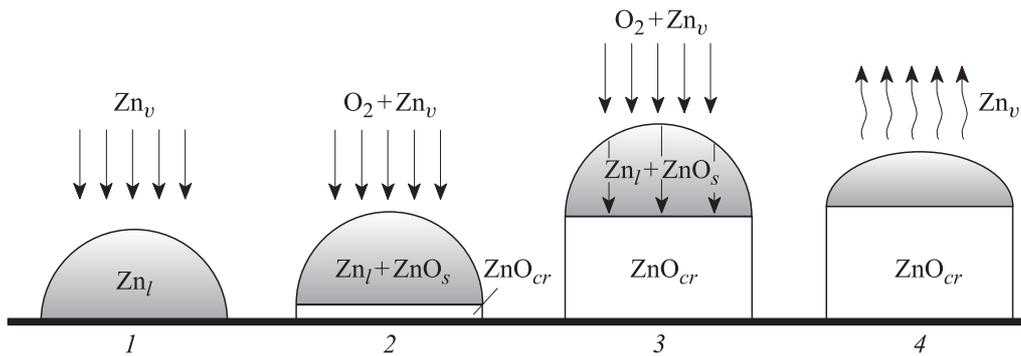


Рис. 1. Схематическое изображение процесса „самокаталитического“ роста ПЖК наностержня оксида цинка. 1 — формирование капли цинка Zn_l (начало процесса), 2 — зарождение кристалла ZnO_{cr} под каплей Zn_l с растворенным ZnO_s , 3 — рост наностержня ZnO , 4 — испарение капли цинка (окончание процесса).

методе газофазного осаждения упорядоченных массивов наностержней ZnO на кремниевые подложки без предварительного нанесения пленки металла-катализатора или слоя зародышей оксида цинка [14,15]. Главной особенностью такого „самокаталитического“ процесса является то, что в отличие от золота жидкий цинк является одновременно и катализатором 1D роста, и прекурсором для синтеза ZnO . Участие жидкого цинка в реакции с кислородом привносит определенные особенности, которые необходимо учитывать для поддержания стационарных условий, обеспечивающих направленный рост нанокристаллов в течение всего процесса. Рассмотрим более подробно различные этапы данного процесса.

Схематично процесс „самокаталитического“ роста ПЖК изображен на рис. 1. Следует отметить, что для выращивания упорядоченных массивов наностержней правильной формы важны не только условия самого синтеза, но и условия начального и завершающего этапов данного процесса.

По условиям экспериментов между зоной испарения и зоной роста существует разница температур. Из-за этого попадающие в зону роста пары цинка (Zn_v) охлаждаются, что приводит к их частичной конденсации (Δm — масса избыточного, „сверхравновесного“ металла). В результате на начальной стадии процесса происходит формирование массива нанокпель металла (Zn_l) на поверхности подложки (рис. 1). Процесс гетерогенной конденсации пересыщенного пара на подложке хорошо изучен. Обычно выделяют несколько стадий этого процесса: 1) адсорбцию атомов (молекул) пара на подложке и образование „докритических“ зародышей; 2) образование и рост „закритических“ зародышей, в основном за счет поверхностной диффузии адсорбированных частиц; 3) слияние отдельных зародышей (коалесценция); 4) образование каналов и сплошного слоя. Конкретные размеры зародышей и их плотность на подложке зависят от степени пересыщения пара, а также от соотношения межфазных энергий на границах подложка/зародыш и зародыш/пар. В предлагаемой модели „самокаталитического“ процесса ПЖК формирование исходного массива

нанокпель жидкого цинка осуществляется на второй стадии. Известно, что процесс образования критических зародышей протекает достаточно быстро. Дальнейший рост зародыша осуществляется за счет быстрой поверхностной диффузии атомов, благодаря чему вокруг него образуется обедненная область. Образование и рост соседнего зародыша возможны только за пределами этой области. Таким образом, формируется массив капелек, достаточно однородных по размеру и равномерно распределенных по поверхности подложки. Для успешного начала процесса важно правильно выбрать время старта напуска кислорода, чтобы массив капелек цинка успел сформироваться, но еще не начался процесс их слияния.

Далее при попадании кислорода в зону роста происходит его химическое взаимодействие с жидким цинком. По мере протекания реакции образовавшийся оксид растворяется в капле цинка с образованием пересыщенного раствора ($Zn_l + Zn_{ss}$), из которого на интерфейсе металл/подложка кристаллизуется твердый оксид цинка — ZnO_{cr} (рис. 1). Таким образом происходит направленный рост кристалла по механизму ПЖК, с той лишь разницей, что капля металла-катализатора одновременно является прекурсором. В общем случае уравнение материального баланса для цинка будет выглядеть следующим образом:

$$m_v = m_l + m_r + m_x, \quad (1)$$

где m_v — масса испарившегося цинка, m_l — масса цинка, сконденсировавшегося в зоне роста, m_r — масса цинка, вступившего в реакцию с кислородом, m_x — масса непрореагировавшего цинка, вышедшего за пределы зоны роста и осевшего на стенках реактора. В начале процесса, до поступления кислорода в зону роста, $m_l = \Delta m$. При поступлении кислорода в зону роста цинк вступает с ним в реакцию. При этом в зависимости от условий проведения процесса могут реализовываться следующие варианты:

1) $m_r < \Delta m$ — масса цинка, реагирующего с кислородом, меньше массы избыточного цинка; в этом случае

металлический цинк будет продолжать конденсироваться во время синтеза, но с меньшей скоростью; при этом размер капель жидкого цинка на торце растущих нанокристаллов будет увеличиваться;

2) $m_r > \Delta m$ — масса цинка, реагирующего с кислородом, превышает массу избыточного цинка; в этом случае первичные наноклапни цинка будут постепенно исчезать во время процесса;

3) в идеальном случае $m_r = \Delta m$; при этом будет осуществляться стационарный режим, при котором наноклапни цинка имеют постоянные размеры в течение всего процесса и эффективно выполняют роль жидкой среды в процессе ПЖК.

В соответствии с общими закономерностями процесса ПЖК поперечный размер растущего наностержня должен соответствовать диаметру капли цинка на торце. Изменение размеров капли приводит к изменению поперечного размера растущего кристалла. Примеры массивов наностержней ZnO, соответствующих трем рассмотренным вариантам, приведены на рис. 2.

Поддержание стационарных условий роста в условиях „самокаталитического“ процесса требует учета многих факторов. Следует более подробно остановиться на некоторых из них. В соответствии с заданными условия-

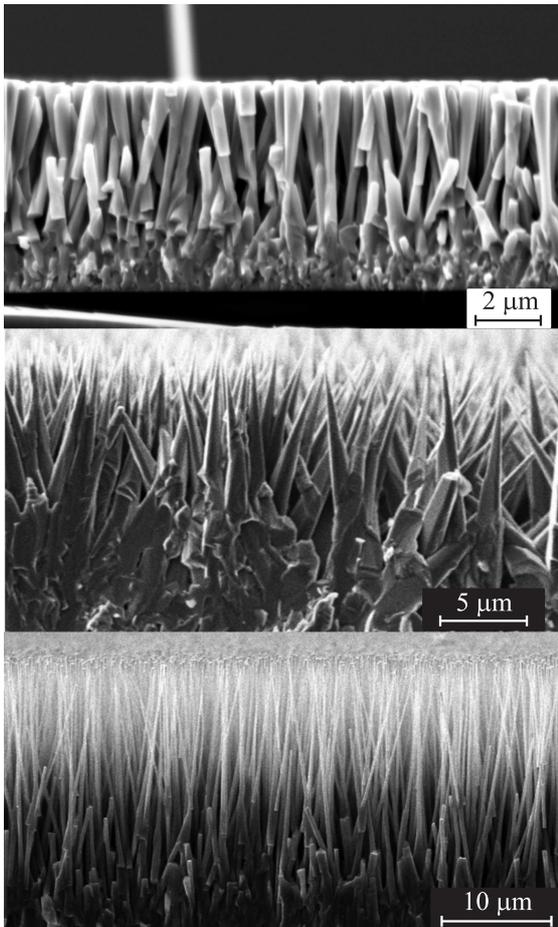


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения упорядоченных массивов нанокристаллов ZnO различной формы.

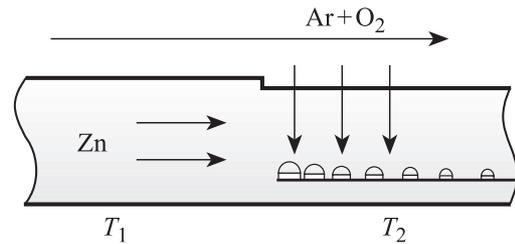


Рис. 3. Схема газовых потоков внутри реактора при осаждении массива наностержней оксида цинка.

ми процесс протекает по следующей схеме. Поток паров цинка поступает в зону роста изнутри ампулы, помещенной внутри реактора (см. разд. 2). Поток кислородо-аргоновой смеси проходит снаружи. Щель в ампуле, напротив которой расположены подложки, играет роль диафрагмы, разделяющей эти потоки (рис. 3). Молекулы кислорода диффундируют сквозь пары цинка к подложке, где адсорбируются на каплях цинка и вступают с ними в реакцию с образованием оксида цинка. Образовавшийся оксид растворяется в жидком цинке и диффундирует к границе Zn_l/ZnO_{cr} . Предполагается, что коэффициент прилипания молекул кислорода к поверхности жидкого цинка равен 1, т.е. молекулы кислорода, попавшие на поверхность капли цинка, не десорбируются обратно в газовую фазу. В этом случае скорость роста наностержней ZnO определяется скоростью диффузии кислорода, которая в свою очередь зависит от концентрации O_2 в кислородо-аргоновой смеси, давления паров цинка и расстояния от щели до подложки. В этих условиях стационарная концентрация растворенного оксида цинка вблизи поверхности капли цинка будет определяться соотношением скоростей образования ZnO и его диффузии к границе жидкий металл/кристалл. С увеличением потока кислорода, попадающего на каплю цинка, стационарная концентрация ZnO будет увеличиваться. Очевидно, что существует некая предельная концентрация ZnO, при которой пересыщение достигает величины, достаточной для зарождения фазы оксида цинка на поверхности капли жидкого цинка. В этом случае произойдет быстрое зарастание поверхности капли твердым оксидом и характер роста кристалла изменится. Это является одной из причин, по которой поток кислорода должен быть строго ограничен.

Другая причина ограничения потока кислорода связана с тем, что окисление металлического цинка сопровождается выделением большого количества тепла ($2Zn + O_2 = 2ZnO$, $\Delta H = -350.6$ кДж/моль). Оценочные расчеты показывают, что 100 нм прироста стержня диаметром 100 нм сопровождается выделением количества тепла, способного нагреть каплю (полусферу) цинка соответствующего диаметра на $70-80^\circ\text{C}$. Выделяющееся тепло отводится вдоль растущего стержня к подложке. Однако, несмотря на хорошую теплопроводность оксида цинка, температура капли жидкого цинка может существенно отличаться от окружающей. При высокой

скорости реакции это может привести к полному испарению жидкого цинка и прекращению процесса ПЖК. Поэтому в оптимальных условиях роста, найденных экспериментально, процесс проводится при большом избытке паров цинка, а концентрация кислорода в его смеси с аргоном не превышает 6–10 об%.

Следует отметить, что в дополнение к процессу анизотропного роста ПЖК может происходить осаждение оксида цинка на боковых гранях стержней непосредственно из газовой фазы, приводящее к формированию конусности у стержней. Существенное влияние на результат могут оказывать и другие факторы, такие как последовательность и скорость нагрева и охлаждения зон, место расположения подложек в ростовой зоне, размеры реактора, конфигурация внутренней оснастки и т.д. Поэтому оптимальные условия роста наностержней правильной формы были найдены на основании большого числа экспериментов.

Условия завершения процесса роста также важны для выращивания наностержней определенной формы. Обычно для формирования плоских торцов наностержней одновременно с прекращением нагрева источника цинка прекращается подача кислорода в реактор. После этого остатки цинка испаряются с поверхности стержней, как это показано на рис. 1. Однако, если кислород выключить заранее, либо с определенной задержкой, можно получить массивы наностержней с утолщением или заострением на конце (рис. 4).

Зависимость поперечных размеров растущего стержня от размеров капли цинка дает уникальную возможность целенаправленного управления формой растущих

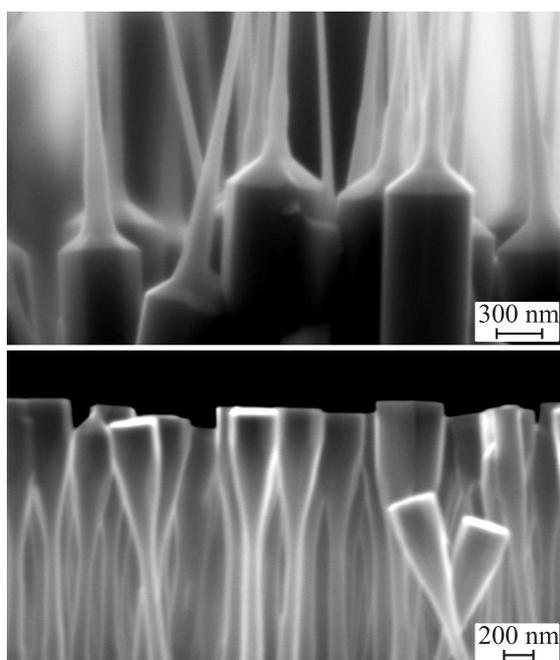


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения верхней части наностержней ZnO, полученных при различных режимах завершающей стадии роста.

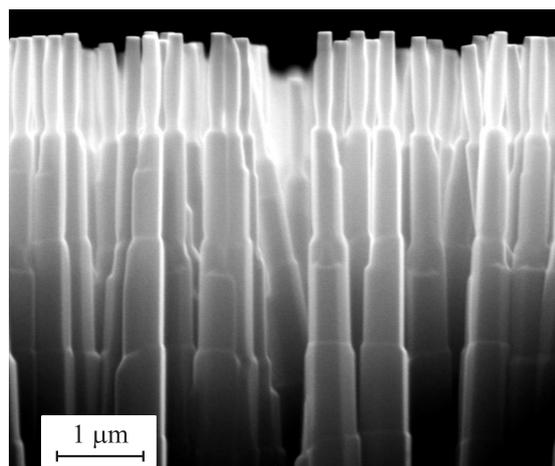


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение массива наностержней оксида цинка переменного диаметра.

1D нанокристаллов путем изменения размеров капель Zn за счет коррекции условий в ходе процесса. Такая возможность продемонстрирована экспериментально впервые. На рис. 5 представлен пример упорядоченного массива кристаллов ZnO сложной формы. Периодическое изменение диаметра стержней в данном случае достигнуто за счет кратковременного прерывания подачи паров цинка в зону роста.

Установлено, что массивы высококачественных наностержней ZnO, направленных преимущественно перпендикулярно поверхности подложки, могут быть выращены как на монокристаллических кремниевых подложках различной ориентации, так и на аморфных материалах, таких как стекло. При этом не наблюдалось видимого влияния кристаллической природы подложки на кристаллографическую ориентацию наностержней, концентрацию собственных дефектов и связанные с ней люминесцентные характеристики, а также направление роста стержней относительно поверхности подложки.

Таким образом, предложенный газофазный метод осаждения наноструктур оксида цинка из элементов позволяет контролируемо получать как наностержни ZnO, так и 1D структуры сложной формы, а также стержни с заострением на конце, что может быть важно в определенных практических приложениях, например, при создании холодных автоэмиссионных катодов [16]. Следует отметить, что возможность участия жидкого цинка (или низшего оксида цинка) в качестве катализатора направленного роста нанокристаллов ZnO рассматривается в некоторых работах, например, при росте наноструктур из ацетата цинка [17] или при выращивании массивов 1D кристаллов ZnO различной морфологии на поверхности металлического цинка [18]. Отличительная особенность предложенного нами метода заключается в том, что выбор условий синтеза был изначально направлен на то, чтобы обеспечить контролируемый рост упорядоченных массивов 1D нанокристаллов на чистых кремниевых

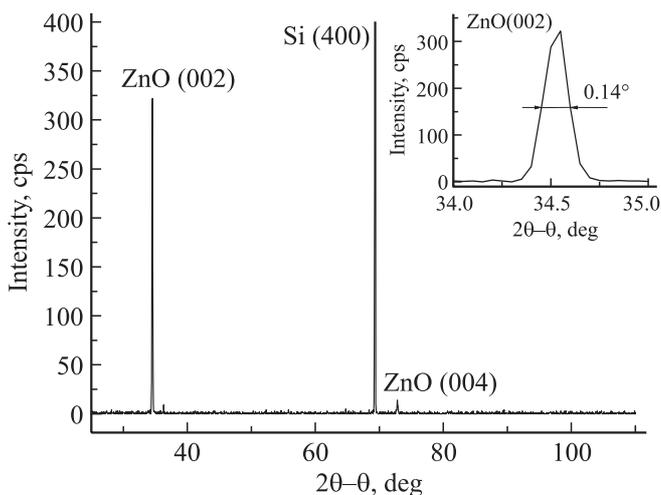


Рис. 6. Дифрактограмма массива наностержней ZnO на подложке Si (100). На вставке — линия (002) в растянутом масштабе.

подложках благодаря постоянному присутствию жидкого цинка в зоне роста в течение всего процесса.

Исследования полученных по данной технологии наностержней ZnO с помощью методов электронной микроскопии, фото- и катодолуминесценции, РСА, химического анализа показали, что они являются высокочистыми монокристаллами с малым содержанием дефектов и стехиометрическим составом. На изображении наностержня ZnO, полученном с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, видно, что образец является монокристаллом с направлением роста вдоль оси *c* кристаллической решетки. Это подтверждается также данными электронной дифракции.

В спектрах фотолуминесценции наностержней ZnO преобладает краевая эмиссия в ближнем УФ диапазоне. В коротковолновой части спектра фотолуминесценции доминирует экситонное излучение. Интенсивность полосы, связанной с донорно-акцепторной рекомбинацией, примерно на 2 порядка ниже. Излучение в видимом диапазоне обычно связывают с вакансиями цинка, кислорода и другими точечными дефектами [6]. Низкая интенсивность видимого излучения (примерно на 3–4 порядка меньше, чем УФ) свидетельствует о высоком структурном качестве полученных нанокристаллов и низком содержании точечных дефектов. Высокое кристаллическое качество наностержней ZnO, не уступающее качеству лучших объемных монокристаллических образцов, подтверждается также данными рентгеноструктурного анализа. На дифрактограмме массива наностержней оксида цинка (рис. 6) присутствуют только узкие линии, соответствующие межплоскостным расстояниям (002) и (004) ZnO. Ширина на полувысоте указанных пиков составляет величину 0.12–0.15° (см. вставку на рис. 6). Таким образом, массив состоит из упорядоченных наностержней высокого структурного качества с направлением роста вдоль кристаллографической оси *c*.

Высокое качество синтезированных предложенным методом наностержней ZnO позволяет использовать их в большинстве перспективных практических приложений. В частности, на них была получена лазерная генерация в УФ области с низким пороговым значением энергии накачки [19], а также изготовлен водородный сенсор с уникальными характеристиками [2].

4. Заключение

Представленный „самокаталитический“ процесс направленного роста нанокристаллов ZnO открывает новые перспективы для дальнейшего развития научных направлений, связанных с исследованием и практическим применением наноструктур оксида цинка. В первую очередь это связано с возможностью контролируемого синтеза высокочистых монокристаллических наностержней ZnO, пригодных для широкого круга практических применений. Вместе с тем предложенный метод открывает возможности для „дизайна“ формы выращиваемых нанокристаллов оксида цинка и управляемого получения наноструктур с различной морфологией.

Авторы благодарят Д.В. Рошупкина за проведение измерений рентгеновской дифракции образцов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-02-00326-а) и программы фундаментальных исследований президиума РАН № 24 „Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов“.

Список литературы

- [1] A.B. Djuricic, A.M.C. Ng, X.Y. Chen. *Progr. Quant. Electron.*, **34**, 191 (2010).
- [2] O. Lupan, V.V. Ursaki, G. Chai, L. Chow, G.A. Emelchenko, I.M. Tiginyanu, A.N. Gruzintsev, A.N. Redkin. *Sensors Actuators B: Chem.*, **144** (1), 56 (2010).
- [3] L. Li, T. Zhai, Y. Bando, D. Golberg. *Nano Energy*, **1**, 91 (2012).
- [4] H. Ham, G. Shen, J.H. Cho, T.J. Lee, S.H. Seo, Ch.J. Lee. *Chem. Phys. Lett.*, **404**, 69 (2005).
- [5] J.I. Sohn, S.S. Choi, S.M. Morris, J.S. Bendall, H.J. Coles, W.-K. Hong, G. Jo, T. Lee, M.E. Welland. *Nano Lett.*, **10**, 4316 (2010).
- [6] G. Zhu, R. Yang, S. Wang, Z.L. Wang. *Nano Lett.*, **10** (8), 3151 (2010).
- [7] M. Sun, Q.-F. Zhang, H. Sun, J. Zhang, J.-L. Wu. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **27** (2), 618 (2009).
- [8] P.-C. Chang, Z. Fan, C.-J. Chien, D. Stichtenoth, C. Ronning, J.G. Lu. *Appl. Phys. Lett.*, **89** (13), 133 113 (2006).
- [9] R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).
- [10] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H.-J. Choi. *Adv. Funct. Mater.*, **12** (5), 323 (2002).
- [11] X.D. Wang, C.J. Summers, Z.L. Wang. *Nano Lett.*, **4** (3), 423 (2004).
- [12] L. Wang, X. Zhang, S. Zhao, G. Zhou, Y. Zhou, J. Qi. *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2), 024 108 (2005).

- [13] В.Н. Kong, Н.К. Cho. Cryst. Growth, **289**, 370 (2006).
- [14] А.Н. Редькин, А.Н. Грузинцев, З.И. Маковой, С.В. Дубонос, Е.Е. Якимов. Неорг. матер., **43** (3), 301 (2007).
- [15] А.Н. Редькин, З.И. Маковой, А.Н. Грузинцев, Е.Е. Якимов, О.В. Кононенко, А.А. Фирсов. Неорг. матер., **45** (11), 1330 (2009).
- [16] Q. Zhao, H.Z. Zhang, Y.W. Zhu, S.Q. Feng, X.C. Sun, J. Xu, D.P. Yu. Appl. Phys. Lett., **86**, 203 115 (2005).
- [17] M. Wei, D. Zhi, J.L. MacManus-Driscoll. Nanotechnology, **16**, 1364 (2005).
- [18] M. Zha, D. Calestani, A. Zappettini, R. Mosca, M. Mazzera, L. Lazzarini, L. Zanotti. Nanotechnology, **19**, 325 603 (2008).
- [19] G. Visimberga, E.E. Yakimov, A.N. Redkin, A.N. Gruzintsev, V.T. Volkov, S. Romanov, G.A. Emelchenko. Phys. Status Solidi C, **7** (6), 1668 (2010).

Редактор Л.В. Шаронова

Aligned zinc oxide nanorod arrays on silicon substrates

A.N. Redkin, M.V. Ryzhova, E.E. Yakimov, A.N. Gruzintsev

Institute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russia

Abstract Experimental data on the elemental vapor-phase synthesis of aligned zinc oxide nanorod arrays on silicon substrates were summarized. Model of „self-catalyst“ growth of ZnO nanorods with vapor–liquid–solid mechanism, in which nanodrops of liquid zinc serves as catalyst of the one-dimension growth, is presented. The developed method allows obtaining of aligned zinc oxide nanorod arrays on silicon substrates with different orientation without preliminary deposition of a metal-catalyst film or a ZnO seeds layer. Influence of different factors on the growth kinetics, shape, dimensions and alignment of ZnO nanorods was considered. The resulted zinc oxide nanorods are high-purity single crystals with low concentration of point defects, which suitable for practical uses in optoelectronics, sensors and microsystem techniques.