

УДК 538.975;533.2: 546.47: 546.21

## СИНТЕЗ КВАНТОВОРАЗМЕРНЫХ ВИСКЕРОВ ZnO И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭМИССИОННЫХ СВОЙСТВ

П.П. Горбик, А.А. Дадыкин, И.В. Дубровин, Ю.А. Демченко,  
Г.Н. Кашин

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины  
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164*

*Разработана методика низкотемпературного карботермического синтеза вискеро оксида цинка. Получены массивы вискеро на полированной кремниевой подложке. С помощью растрового электронного микроскопа обнаружены структуры, представляющие собой “наноострия на нановискерах”. Исследована полевая электронная эмиссия образцов. Получены вольт-амперные характеристики, имеющие резонансные пики, природа которых объясняется размерным квантованием энергии электронов.*

### Введение

В последние годы ведутся целенаправленные исследования твердотельных многокомпонентных систем, в которых размеры объектов сравнимы с длиной волны де Бройля электронов, либо с боровским радиусом экранирования. На основе таких систем уже созданы приборы с уникальными характеристиками. Например, на основе гетероструктур кремний – германий удалось изготовить приемники ИК-излучения в диапазоне  $\lambda > 10$  мк с коэффициентом поглощения, превышающим на 3 – 4 порядка коэффициент поглощения массивных образцов [1]. Причина такого резкого возрастания коэффициента поглощения излучения заключается в том, что в случае малых размеров объектов, которые можно назвать «искусственными атомами», вектор электрического поля электромагнитной волны и компоненты матрицы дипольного момента поляризуемого нанообъекта становятся параллельными.

В работе [2] на примере квантовых точек Ge–Si в полевой эмиссии на вольт-амперных характеристиках обнаружены резонансные пики тока, появление которых связывается с наличием дискретных уровней энергии в потенциальной яме гетероперехода Ge–Si. Положение этих уровней ( $E_n$ ) и расстояние между ними можно точно рассчитать, пользуясь моделью потенциального ящика с бесконечно высокими стенками [3]. В этой модели

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2} n^2, \quad (1)$$

где  $m^*$  – эффективная масса электрона,  $a$  – ширина потенциального ящика,  $n$  – квантовое число.

При этом расстояние между соседними уровнями

$$\Delta E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2} (2n + 1). \quad (2)$$

Это выражение можно использовать для оценки размеров объектов, необходимых для проявления эффектов размерного квантования.

На практике важен случай асимметричного ящика со стенками конечной высоты. В этом случае количество уровней энергии в ящике можно оценить из соотношения [3]

$$\frac{a}{\hbar} \sqrt{2m^* U_0} > \pi \left( n - \frac{1}{2} \right) - \arcsin \sqrt{\frac{U_0}{U_1}}, \quad (3)$$

где  $U_0$  и  $U_1$  – высота стенок потенциального ящика. При этом возможен случай мелкого ящика малой ширины, когда в нём нет ни одного уровня энергии. Эта ситуация продемонстрирована в [2] для кластеров Ge малых (< 2 нм) размеров. В этом случае вольт-амперная характеристика (ВАХ) эмиссии получается гладкой. С увеличением размеров кластеров на ВАХ появляются пики тока, что связывается с наличием дискретных уровней энергии в потенциальном ящике. При размерах кластеров > 10 нм число пиков весьма велико, они сливаются и характеристика снова становится гладкой.

Целью настоящей работы была разработка низкотемпературной методики синтеза вискеро́в, острийных структур ZnO на кремниевой подложке и исследование их эмиссионных характеристик.

### Методика эксперимента

В качестве исходного материала для карботермического синтеза вискеро́в оксида цинка использовали смесь порошка ZnO марки о.с.ч. и графита в соотношении 1:1, спрессованную в таблетки диаметром 10 мм и высотой ~ 5 мм, отожженных при температуре ~ 1100 К.

Рост нановискеро́в оксида цинка проводили на полированной кремниевой пластине с ориентацией (111) по механизму пар–жидкость–кристалл [4]. Целенаправленное создание необходимой плотности центров кристаллизации на полированной кремниевой пластине осуществляли, используя в качестве катализатора наноразмерные частицы золота. Для этого коллоидный раствор золота готовился последовательным добавлением к 95 мл кипящей дистиллированной воды, 0,2 мл раствора хлорида золота (+3) содержащего 0,008 г золота и 4 мл 1 % раствора формальдегида. Полученный коллоидный раствор имел вишневый цвет. В течение суток коагуляция раствора не наблюдалась, и он оставался прозрачным.

Синтез проводили в установке, состоящей из горизонтальной трубчатой печи в которую помещен кварцевый реактор с алундовой лодочкой. В ней размещали кварцевые таблетки исходного материала. Реактор присоединяли к системе очистки и подачи газов.

Полученные нановискеро́вы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-35 с рентгеновским спектральным микроанализатором типа ICXA-733, анализировали методом электронной Оже-спектроскопии с помощью микрозонда марки JAMP-10S фирмы JEOL (Япония) и проводили автоэмиссионные исследования. Эмиссионные измерения проведены в стандартных диодных ячейках с анодом, покрытым катодолуминофором для визуализации эмиссии. Расстояние катод–анод задавалось ~300 мкм с целью уменьшения локальной плотности эмиссии для предотвращения разрушения экрана.

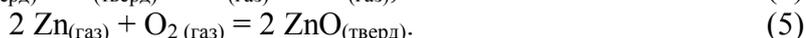
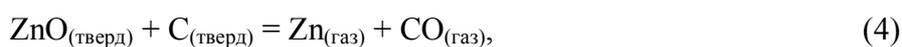
### Результаты эксперимента и их обсуждение

Синтез вискеро́в из оксида цинка – соединения, обладающего высокой температурой плавления и низким давлением паров, затруднен. Количество используемых для этих целей методов весьма ограничено. К ним, в основном, можно отнести метод химических транспортных реакций, пиролиз металлоорганических соединений и жидкофазную эпитаксию из раствора-расплава. При решении

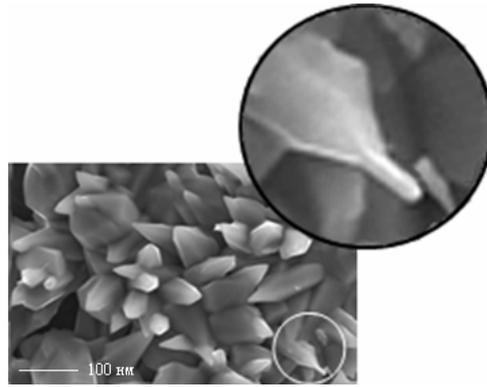
поставленной задачи сталкиваются две взаимно противоположные тенденции. Так, для синтеза кристаллов с совершенной структурой должны быть созданы близкие к равновесным условия, обеспечивающие пересыщения по кристаллизующему соединению, близкие к 1. С другой стороны, создание большого числа статистически распределённых зародышей новой фазы и их одновременный рост на поверхности подложки при отсутствии преимущественного роста отдельных центров возможно только при пересыщениях, близких к критическим.

Трудности возникают также при формировании на поверхности подложки статистически распределённых микрокристаллов. В частности, к ним можно отнести необходимость равномерного распределения кристаллов по поверхности и управления их размерами. Для удовлетворения указанных условий вакуумные методы, обычно используемые для выращивания плёнок, оказываются мало эффективными. Оксид цинка сублимирует в вакууме с диссоциацией. Так, только при 1333 К в масс-спектрах паров были зарегистрированы ионы  $Zn^+$ ,  $Zn^{++}$ ,  $O_2^+$ , относительная интенсивность которых составляла 100:0,18:50,8 [5]. Перенос вещества, достаточный для практического использования, наблюдали при росте из газовой фазы при атмосферном давлении [6] только при температуре  $\sim 1670$  К.

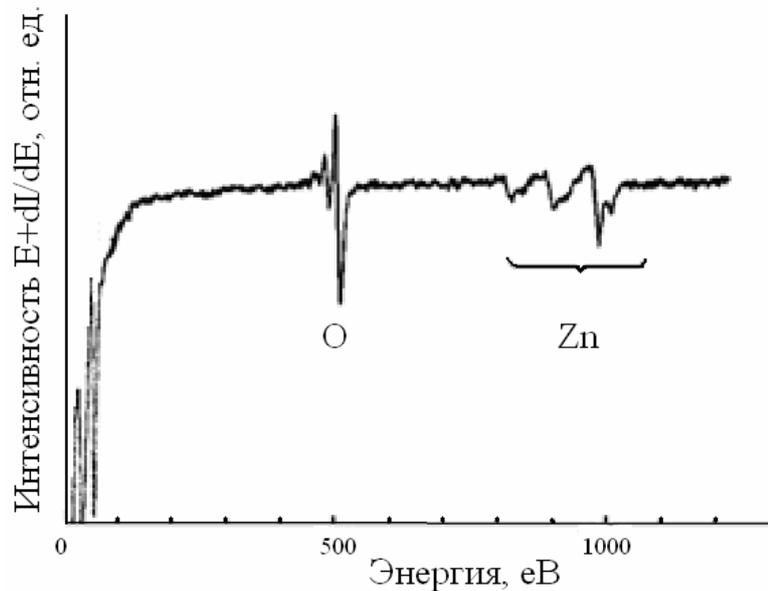
Обеспечение технологических параметров для роста, формирования размера кристаллов оксида цинка на поверхности монокристаллического кремния осуществлено при использовании методики карботермического восстановления оксида цинка графитом с последующим окислением цинка. Синтез проводили в трубчатой печи сопротивления в потоке аргона с 10 % об. кислорода. Спрессованную в таблетки шихту с содержанием оксида цинка и графита 1:1 помещали в алундовую лодочку, за которой помещали подложку. Перенос паров цинка и их окисление происходило при скорости потока  $2 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/с. По мере выгорания графита процесс роста прекращался. Предложенная методика позволяет снизить температуру синтеза на  $\sim 400$  К и осуществлять рост наноразмерных кристаллов на подложке при температуре  $\sim 1270$  К. Протекающая при этой температуре реакция (4) восстановления оксида цинка графитом с образованием летучих продуктов способствует процессу переноса вещества:



С использованием методики карботермического синтеза нами выращены образцы ZnO, которые представляют собой “наноострия на нановискерах”. Изображение таких образцов, полученное с помощью растрового электронного микроскопа, представлено на рис. 1. Как видно, на нановискерах диаметром около 10 – 35 нм формируются наноострия меньших ( $\sim 6$  нм) размеров. Это происходит при изменении пересыщения и температуры во время роста нанообъектов. По-видимому, атомы паров цинка диффундируют по боковым граням к наиболее быстро растущей грани, образуя острия. Подробное изучение механизма роста этих наноострий требует детальных исследований. Оже-спектры от участка поверхности подложки со сплошным покрытием вискерами полученные с пространственным разрешением порядка 1 мкм (т. е. представляющие усредненный по многим вискерам элементный состав) практически не отличаются от спектра компактных образцов ZnO (рис. 2). В спектрах основными компонентами были Оже-пики кислорода и цинка. Изучение образцов методом РФА показали, что синтезированные нановискеры имеют гексагональную вюрцитную структуру с параметрами элементарной ячейки  $a=3,242$  Å,  $c=5,186$  Å.



**Рис. 1.** РЭМ изображение нановискероv ZnO.

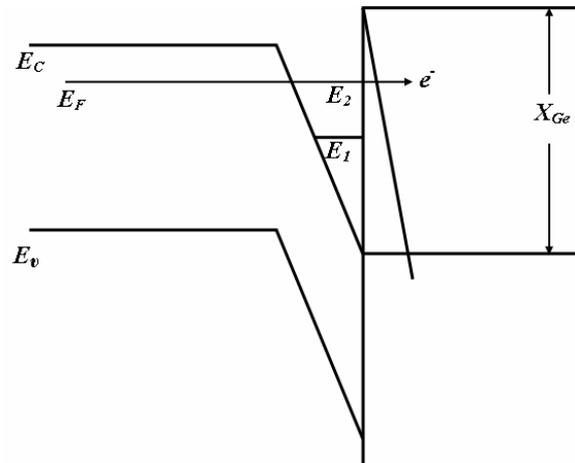


**Рис. 2.** Оже-спектр полученного покрытия

В работе [6] получены наноразмерные вискеры ZnO, неоднородные по размерам, и исследована их полевая электронная эмиссия. Диаметр вискероv ( $d$ ) составлял около  $\sim 10$  нм, высота  $\sim 1000$  нм; такие вискеры можно рассматривать как квантовые нити с одномерным квантованием. Оценку размеров вискероv, при которых проявляются квантоворазмерные эффекты, можно сделать по формуле (2). В оксиде цинка в зависимости от кристаллографических направлений эффективная масса электрона изменяется от 0,06 до 0,35  $m_0$  [7]. Для того, чтобы уровни разделялись при 300 К ( $\Delta E = 0,026$  эВ), размеры образцов должны быть в пределах 2 – 40 нм, поэтому полученные вискеры ( $d \sim 10$  нм) являются вполне подходящими для выявления квантоворазмерных эффектов.

Полевая эмиссия исследовалась в плоских диодных ячейках с расстоянием между катодом и анодом  $\sim 300$  мкм. Такое расстояние позволяло понизить локальную плотность тока на экран во избежание разрушения катодлюминофора, нанесенного на анод для визуализации эмиссии. Получена стабильная даже при  $p \sim 10^{-3}$  Па полевая электронная эмиссия. Средняя плотность тока достигала  $10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>, тогда как локальная превышала 1 А/см<sup>2</sup> без разрушения катодлюминофора. Как и в случае эмиссии из квантовых точек [2] на ВАХ для нановискероv ZnO, описанной в [6], наблюдаются пики тока, появление которых мы связываем с квантованием уровней энергии в потенциальном ящике.

В отличие от [2], когда прямоугольный потенциальный ящик возникает на гетеропереходе Si–Ge, в случае вискера оксида цинка с проникновением электрического поля в катод у поверхности, вследствие наклона зон при условии однородности среды, образуется треугольная потенциальная яма, как показано на рис. 3.



**Рис. 3.** Энергетическая схема нелегированного полупроводникового полевого эмиттера с треугольной потенциальной ямой (без учета сил электрического изображения).  $E_C$  – дно зоны проводимости,  $E_F$  – уровень Ферми,  $E_V$  – потолок валентной зоны,  $E_1, E_2$  – уровни размерного квантования,  $X_{ZnO}$  – энергия электронного сродства полупроводника.

Положение уровней энергии и расстояние между ними в [8] найдены из совместного решения уравнений Шредингера и Пуассона и являются корнями уравнения Эйри. При этом энергия основного состояния ( $E_0$ ) находится из принципа неопределенности:

$$E_0 = \left( \frac{\hbar^2 e^2 E_S^2}{2m^*} \right)^{1/3} = 7,25 \cdot 10^{-5} \left( \frac{m_0}{m^*} E_S^2 \right)^{1/3}, \quad (6)$$

где  $E_S$  – напряженность электрического поля внутри вискера,  $m_0$  – масса свободного электрона. Эта энергия для разных эффективных масс меняется от 1,5 до 0,26 эВ. В случае плоского катода расстояние между соседними уровнями оценивалось из соотношения

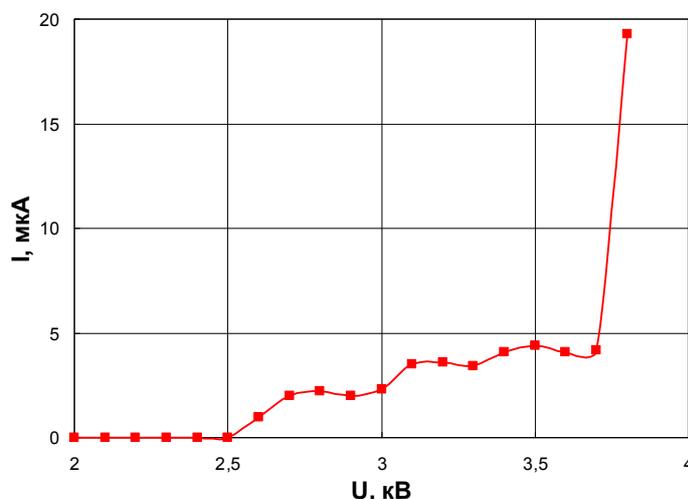
$$E_n \approx \left[ 0,15 - 0,3 \left( \frac{m_0}{m^*} \right)^{1/3} \right]. \quad (7)$$

В отличие от [2] с ростом поля ширина потенциальной ямы сужается, а уровни смещаются вверх. Наличие пиков тока на ВАХ свидетельствует о размерном квантовании уровней энергии. При этом уровни энергии, соответствующие пикам тока на ВАХ, разделяются для направлений, перпендикулярных оси вискера (катода). В нашем случае в направлении оси вискера уровни квантования сливаются [9], поэтому появление пиков тока на ВАХ следует связать с квантованием уровней для направлений, перпендикулярных оси вискера. В соответствии с [10] эмиссия идет из области вблизи вершины вискера, где электрическое поле максимально.

Возможная схема эмиссии из квантоворазмерного вискера соответствует рис.3. При этом эмиссия в направлении оси вискера не представляет интереса, поскольку, как отмечалось выше, уровней много, они сливаются и не дают вклада в формирование

резонансных пиков тока на ВАХ. Основной вклад в образование пиков тока дает эмиссия электронов из ZnO через дискретные уровни в треугольной потенциальной яме (рис. 3), так как эмиссия идет из области с максимальным полем, т. е. из области вблизи вершины вискера.

Полученные образцы имеют хорошие характеристики полевой электронной эмиссии, которая наблюдается при средних электрических полях  $< 10^5$  В/см и была стабильной, как и в случае одиночных нановискеров, при  $p \sim 10^{-2}$  Па. ВАХ эмиссии представлена на рис. 4: как и в случае одиночных нановискеров, на ВАХ имеются пики тока, однако в этом случае в области высоких напряжений наблюдается большой всплеск тока. Такую зависимость можно объяснить тем, что в области малых напряжений эмиттируют только nanoострия с минимальным радиусом закругления, а с ростом напряжения включается эмиссия из нановискеров с большим радиусом закругления.



**Рис. 4.** Вольт-амперная характеристика вискеров ZnO.

Расхождение экспериментальных результатов с данными работ [6, 11] может быть объяснено большим разбросом размеров вискеров по сравнению с размерами (толщиной) кристаллов ZnO. Однако видно, что наличие nanoострийной структуры массивов нановискеров существенно (на 1,2 кВ) уменьшает порог эмиссии.

Продолжение исследований может быть направлено на получение пространственно однородных, с малым разбросом по высоте и диаметру, систем нановискеров. С этой целью возможно использование и других методов синтеза, например осаждения аэрозолей. С точки зрения практического применения широкозонный полупроводник ZnO целесообразно использовать при создании малошумящих опто- и радиоэлектронных приборов. Системы нановискеров могут быть использованы также при создании ярких ( $> 300$  Кд/м<sup>2</sup>) плоских катодолюминесцентных дисплеев, эксплуатационные свойства которых превышают характеристики электролюминесцентных и жидкокристаллических аналогов.

## Выводы

Предложена и апробирована методика карботермического синтеза нановискеров и nanoострий оксида цинка по механизму пар–жидкость–кристалл. Использование этой методики позволяет при относительно низкой температуре роста кристаллов получать сплошные острийные покрытия на полированной поверхности монокристаллического кремния. Выращенные нановискеры можно рассматривать как квантовые нити. Изучены структура, морфология и эмиссионные характеристики изготовленных структур.

Полевая электронная эмиссия исследованных структур наблюдалась при средних электрических полях  $\leq 10^5$  В/см и давлении  $\sim 10^{-2}$  Па. На ВАХ наблюдались резонансные пики, наличие которых объясняется квантованием уровней энергии.

### Литература

1. Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства / О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, №11. – С. 1281 – 1299.
2. Дадькин А.А., Козырев Ю.Н., Наумовец А.Г. Полевая электронная эмиссия из Ge-Si наноструктур с квантовыми точками // Письма в журн. эксперим. и техн. физики. – 2002. – Т. 76. – №11. – С. 550 – 553.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Квантовая механика. – М.: Наука, Т. 1. – 1989. – 768 с.
4. Гиваргизов Е.И. Ориентированный рост нитевидных кристаллов соединений  $A^{III}B^V$  по механизму пар – жидкость – кристалл // Кристаллография – 1975. – Т. 20, №4. – С. 812 – 822.
5. Збежнева С.Г., Макаров А.В. Масс-спектральное изучение пара над нанокристаллическим оксидом цинка // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2002. – Т. 43. № 3. – С.143 – 148.
6. Дослідження особливостей фізико-хімічних процесів формування нанорозмірних віскерів ZnO / П.П. Горбик, І.В. Дубровін, Ю.О. Демченко, М.М. Філоненко, О.А. Дадикін // Химия, физика и технология поверхности. – 2008. – Вып. 14. – С. 275–281.
7. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Под ред. А.В. Новоселовой. М.: Наука, 1978. – 340 с.
8. F. Stern, W.E. Howard Properties of semiconductor surface inversion layers in the electric quantum limit // Phys. Rev. – 1967. – V. 163. – P. 816 – 835.
9. Шпольский Э.В. Атомная физика. Т. 1. Введение в атомную физику. М.: Наука, 1974. – 467 с.
10. Л.Н. Добряцов, М.В. Гомоюнова Эмиссия электрона. Гл. VIII, М.: Наука, 1966. – 256 с.
11. Полевая электронная эмиссия из квантоворазмерных нанокластеров оксида цинка, синтезированных на фосфиде галлия / П.П. Горбик, А.А. Дадикин, И.В. Дубровин, Ю.М. Литвин, М.Н. Филоненко, А.А. Чуйко // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2005. – Т. 3, №4. – С. 949 – 956.

## СИНТЕЗ КВАНТОВОРОЗМІРНИХ ВІСКЕРІВ ZnO І ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ЕМІСІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

**П.П. Горбик, О.А. Дадикін, І.В. Дубровін, Г.М. Кашин, Ю.О. Демченко**

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164*

*Розроблена методика низькотемпературного карботермічного синтезу віскерів оксиду цинку. Отримані масиви віскерів на полірованій кремнієвій підкладинці. За допомогою растрового електронного мікроскопа виявлені структури, що являють собою “ноновістря на нановіскерах”. Досліджена польова електронна емісія зразків. Отримані вольт-амперні характеристики мають резонансні піки, наявність яких пояснюється квантуванням рівнів енергії.*

# SYNTHESIS OF ZnO QUANTUM-SIZED WHISKERS AND INVESTIGATION

**P.P. Gorbik, O.A.Dadykin, I.V. Dubrovin, G.M. Kashin, Ju.O. Demchenko**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
General Naumov str., 17, 03164 Kyiv -164, Ukraine*

*We have developed the process of low-temperature carbothermic synthesis of zinc oxide whiskers. The whisker arrays on polished silicon substrates were fabricated. The high-resolution scanning electron microscopy images show structures of the “nanotip-on-nanowhisker” type. The field emission properties of the fabricated arrays have been investigated. The obtained current-voltage curves show a number of resonance peaks which occurrence may be explained by energy-level quantization.*