

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР З КРИСТАЛІЧНОГО ОКСИДУ ЦИНКУ

П.П. Горбик¹, І.В. Дубровін¹, Ю.О. Демченко¹, Г.М. Кашин¹,
Ю.М. Литвин²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лошкарєва Національної академії наук
України,
пр. Науки, 41, Київ, 03028, Україна

Запропоновано методику синтезу нанорозмірних структур з віскерів і тетрадральних кристалів оксиду цинку. Синтез здійснювався в газовому потоці, а як ініціатор росту, що забезпечував задану густину центрів кристалізації на підкладинці з монокристалічного кремнію, використовували нанорозмірні частинки золота. Дослідження синтезованих ниткоподібних і тетрадральних структур методами рентгенофазового аналізу, растрової електронної мікроскопії, оже-електронної спектроскопії та атомної силової мікроскопії показали, що вони мають хімічний склад оксиду цинку високої чистоти, малу кількість дефектів, гексагональну вюрцитну структуру, характерну товщину в діапазоні 50–300 нм і довжину до 40 мкм і є перспективним об'єктом для різних областей застосування в мікроелектроніці, оптоелектроніці, біомедицині і т.п.

Вступ

Нанорозмірні квазіодномірні структури із кристалічних напівпровідників мають широкі перспективи використання в мікроелектронних, оптоелектронних, аналітичних і біомедичних приладах. На їх основі можна створювати польові і гетеробіполярні транзистори (Si [1], Ge [2], сполуки III–V), світловипромінюючі пристрої [3–6], різні типи біосенсорів [7], надшвидкі інтегральні схеми з дискретністю 20–60 нм [8], інтегровані мікро- і оптоелектронні компоненти на єдиному чіпі [9], а також виготовляти багато інших функціональних нанопристроїв (вироби мікромеханіки, елементи живлення великої ємності тощо) [10–17]. Ниткоподібні кристали (віскери) є одними з перспективних кристалічних матеріалів з унікальним комплексом властивостей: малі розміри, висока хімічна чистота, досконалість структури і висока міцність, близька до теоретичної межі. Ниткоподібна форма забезпечує відсутність в них дислокацій – дефектів, що обумовлюють крихкість і пластичність об'ємних кристалів. Ниткоподібні кристали вирощують із розплавів, розчинів, гелів, під час конденсації пари та з твердої фази.

Можливості практичного використання ансамблів нановіскерів визначаються досконалістю і відтворюваністю ростових технологій [18, 19]. В процесі вирощування нановіскерів необхідно контролювати їх властивості: діаметр, довжину, форму, поверхневу густину, однорідність, склад і т.п. Метою цієї роботи була розробка методики синтезу нанорозмірних статистично розподілених структур оксиду цинку на поверхні полірованих пластин монокристалічного кремнію та вивчення складу, морфології і електрофізичних властивостей.

Експериментальна частина

Синтез нанорозмірних структур оксиду цинку здійснювали в газовому потоці із використанням реактора, схема якого наведена на рис. 1. Реактор розміщували у

модернізованій трубчастій печі опору типу СУОЛ-0.4.4/12-М2. Використання двозонної печі дозволяло створювати необхідний градієнт температур в реакційній зоні реактора. Потік газів встановлювали і контролювали за допомогою ротаметрів.

Для синтезу застосовували гази марки «О.С.Ч.» і цинк марки «Х.Ч.». Як підкладки використовували поліровані пластинки монокристалічного кремнію. Для видалення оксидної плівки поверхню підкладки перед використанням обробляли кислотним поліруючим травником, який складався із суміші азотної і фтористоводневої кислот. У всіх процесах і обробках використовувалась деіонізована вода.

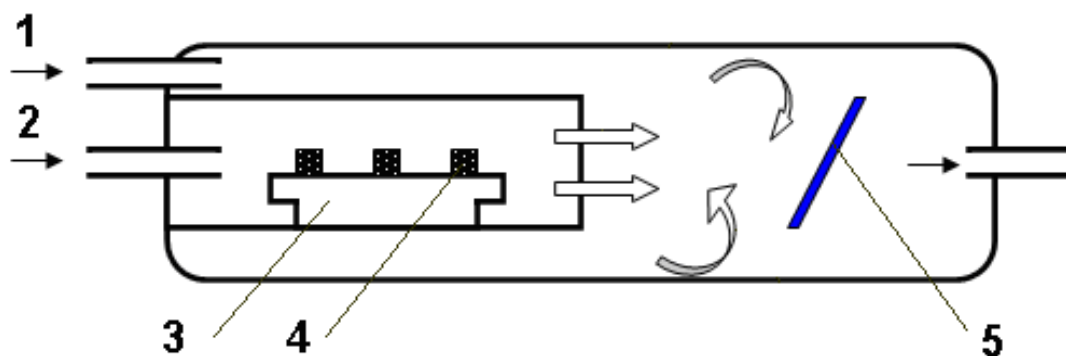


Рис. 1. Схема реактора установки для синтезу нанорозмірних структур оксиду цинку а: 1 – трубка для подачі кисню; 2 – трубка для подачі аргону; 3 – алуновий човник; 4 – гранули металічного цинку; 5 – підкладка з монокристалічного кремнію.

Для здійснення синтезу температурний режим печі підтримували за допомогою двохзонного нагрівача. В холодній зоні реактора розміщували алуновий човник (3) з гранулами металічного цинку (4). В гарячій зоні встановлювали підготовлену поліровану пластину монокристалічного кремнію (7) з орієнтацією (111). Потік аргону, який надходив через трубку (2), доставляв пари цинку в реакційну зону. У реакційному просторі перед кремнієвою підкладкою відбувалось окислення парів цинку киснем, що надходив через трубку (1), і формування структур різної морфології на кремнієвій підкладці. Швидкість потоку аргону складала $\sim 25 \text{ см}^3/\text{с}$ і перевищувала таку для кисню на $\sim (10\div 20)\%$ для того, щоб не допустити його проникнення в трубку, де знаходились гранули цинку для запобігання їх окисленню.

Рентгенофазний аналіз (РФА) покриття проводився на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М з використанням випромінювання $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54184 \text{ нм}$).

Морфологію зразків досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) JSM-35 з рентгенівським спектральним мікроаналізатором типу ICXA-733 і методом атомної силової мікроскопії (АСМ) на приладі Digital Instruments NanoScope – 300 (США).

Для вивчення елементного хімічного складу поверхні вискерів використовували оже-електронну спектроскопію. Аналіз проводили за допомогою мікрозонду марки JAMP-10S фірми JEOL (Японія).

Вимірювання середніх розмірів вискерів і колоїдних частинок ініціаторів росту та дослідження морфології здійснювались за допомогою аналізу знімків СЕМ або АСМ.

Експериментальні результати та їх обговорення

Необхідну густину статистично розподілених по поверхні центрів кристалізації на полірованій кремнієвій пластині одержували, використовуючи як ініціатор росту нанорозмірні частинки золота. Колоїдні частинки золота одержано відновленням AuCl_3 при додаванні $0,0075\%$ розчину $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ до $0,005\%$ розчину солянокислого гідразину. Використовували золь, розмір частинок якого за даними АСМ становив від 35 нм до

90 нм. На поверхню підкладки колоїдні частинки наносили шляхом седиментації із чотирихлористого вуглецю, який добре змочує поліровану поверхню кремнію. Необхідну густину частинок на поверхні підкладки одержували зміною концентрації їх розчину.

Для проведення синтезу були експериментально визначені оптимальні температурні режими: випаровування цинку проводили за $T_1=1000\dots1100$ К, а зародкоутворення і ріст нанорозмірних структур оксиду цинку здійснювали в інтервалі температур $T_2 =1100\dots1200$ К. Градієнт температури в зоні реакції складав $\Delta T = 100 \div 200$ К.

В результаті експерименту були одержані однорідні покриття кремнієвих пластин віскерами оксиду цинку. На рис. 2а видно, що окремі ниткоподібні кристали досягають довжини до 40 мкм, їхня товщина складає $\sim 50\text{--}300$ нм, тобто порядок відношення цих параметрів наближається до трьох. Кінці ниток мають вістря (рис. 2 б), що може суттєво вплинути на холодну польову емісію емітерів із таких матеріалів, оскільки ефективність роботи таких пристроїв (потенціал, що прикладається до електродів) у значній мірі залежить від матеріалу та конструктивних особливостей катоду, зокрема рельєфу поверхні. Такі вістря, що утворилися на віскерах оксиду цинку, можуть знайти застосування також і для виготовлення зондів для АСМ.

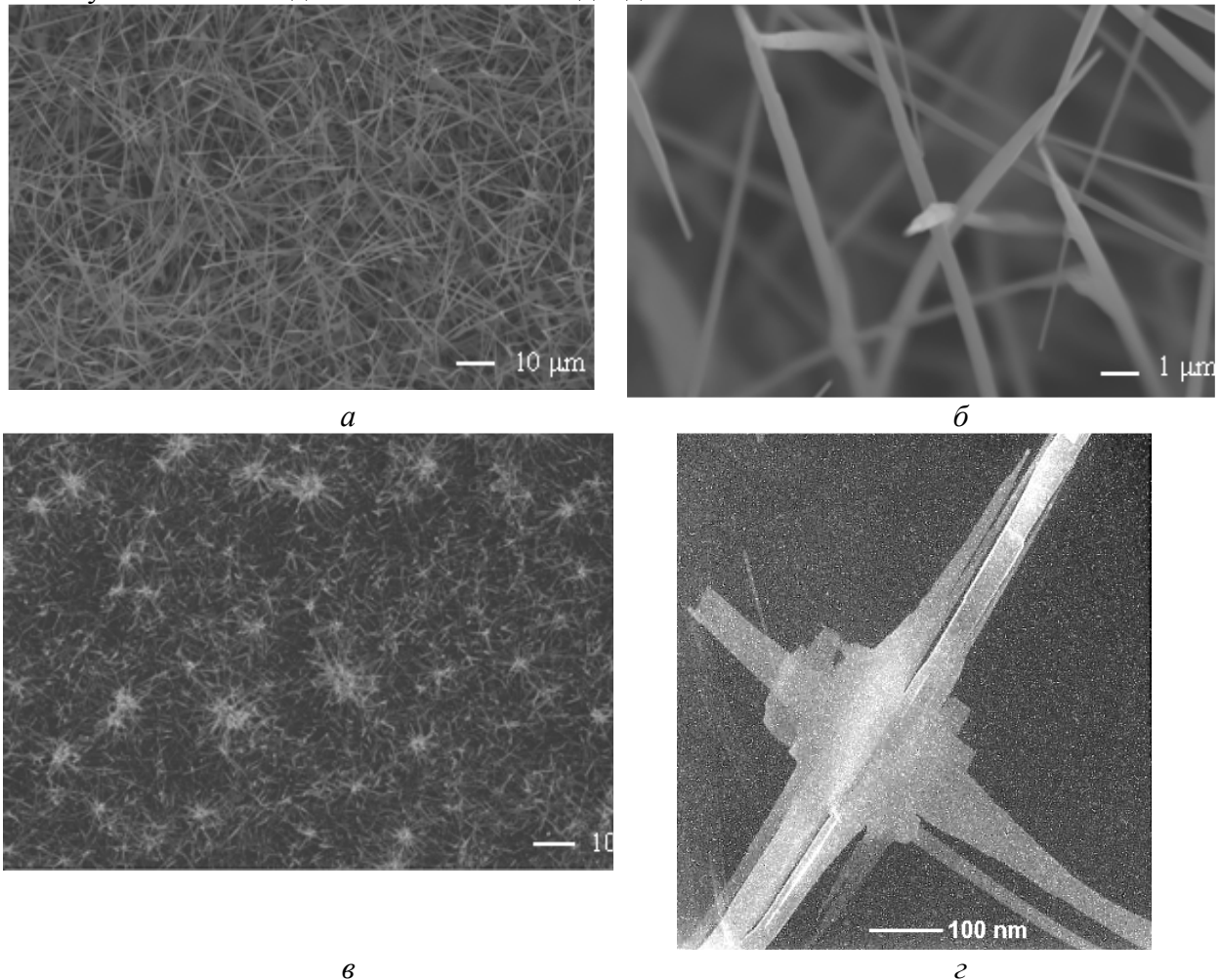


Рис. 2. СЕМ зображення віскерів ZnO, вирощених на штучно створених центрах кристалізації із колоїдних частинок золота: *а* – покриття, одержане з попереднім нанесенням на поверхню кристала кремнію ініціаторів росту; *б* – вістря на кінці ниток; *в* – за відсутності ініціаторів росту; *г* – мікрофотографія тетраподу із оксиду цинку.

Під час проведення синтезу було помічено, що на структуру покриття суттєво впливає спосіб ініціювання росту кристалів (зародкоутворення). На рис. 2 *a* показано СЕМ зображення покриття, одержаного з попереднім нанесенням на поверхню кристала кремнію ініціаторів росту – нанорозмірних частинок металічного золота. Видно, що віскери рівномірно статистично розподілені по поверхні підкладки. За відсутності ініціаторів росту відбувається масова кристалізація оксиду цинку на дефектах поверхні, що призводить, з одного боку, до хаотично розташованих великих скупчень віскерів і, з іншого – областей з їх малою кількістю (рис. 2 *в*).

В результаті проведених досліджень було встановлено, що поряд з віскерами серед інших морфологічних форм присутні складні одномірні наноструктури ZnO (тетраподи), що являють собою комплекси із чотирьох гексагональних призматичних наночастинок, діаметр яких складає від 100 до 150 нм при їх довжині 600–1000 нм. (рис. 2 *з*). Незвичайна геометрія досягається за рахунок росту чотирьох скріплених монокристалічних зародків ZnO в напрямі до вершин тетраедра.

Утворення таких структур пояснюється тим [20], що окислення парів цинку в паровій фазі приводить до утворення кластерів оксиду цинку, найбільші з яких стають центрами росту. Кристалічна структура кластерів – вюрцит, решітка якого складається з тетраедрів ZnO₄, що зв'язані вершинами одночасно по чотири й орієнтовані уздовж однієї осі. Орієнтування тетраедрів ZnO₄ задає й орієнтування затравочного кластера (ZnO₄)_x, що буде мати чотири напрямки – осі <0001>. У порівнянні з іншими гранями {1010} або {1120} площини {0001} мають максимальну енергію. Саме на цих {0001} площинах будуть осаджуватися і дифундувати інші атоми і гантелі ZnO, тому швидкість росту в цих чотирьох напрямках буде максимальною. Як наслідок затравочні кристали набувають форми чотирьох голок, що ростуть із одного центру. Атоми пари, що потрапляють на бічні поверхні, дифундують, скочуючись на вістря голок. Частина із них, не встигнувши продифундувати, залишається на бічній поверхні, тому голка набуває форми потовщеної в основі піраміди.

Дослідження РФА показали, що синтезовані нановіскери мають гексагональну вюрцитну структуру (рис. 3) з параметрами елементарної комірки $a = 3,240 \text{ \AA}$, $c = 5,184 \text{ \AA}$ (картка ICDD 80 - 0075 [21]).

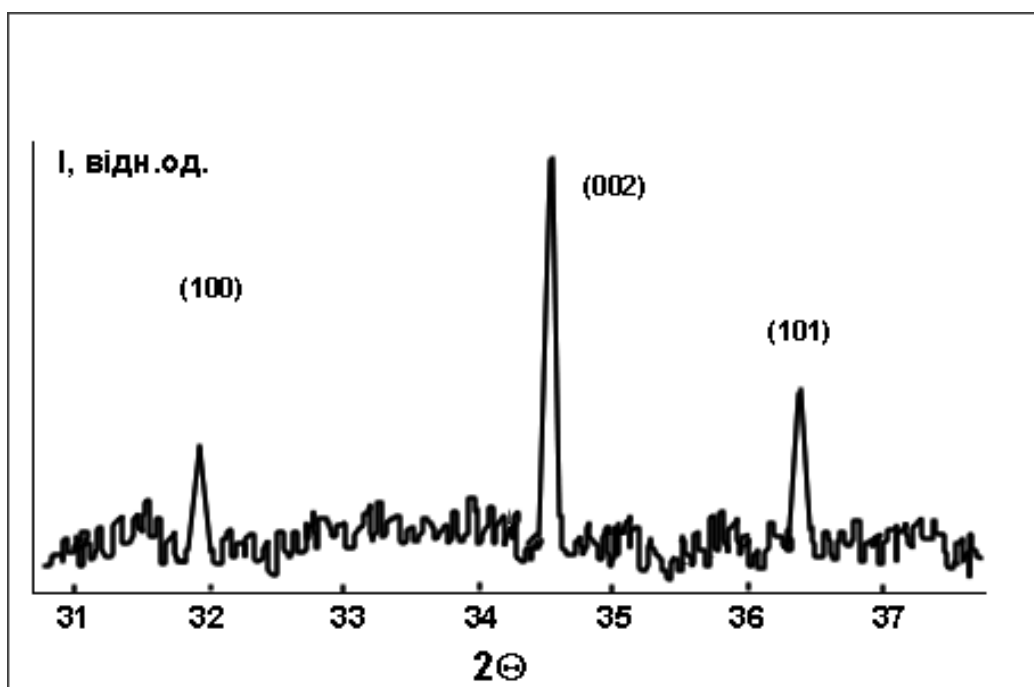


Рис. 3. Фрагмент дифрактограми нановіскерів оксиду цинку.

В спектрі фотолюмінесценції нанокристалів ZnO присутні дві смуги випромінювання – смуга в ультрафіолетовій частині спектра при ~ 380 нм і сильна смуга у видимій частині спектра при ~ 500 нм. Не вдалося зареєструвати сигнали в зеленій області спектра, що відповідає за наявність дефектів в кристалах ZnO (рис. 4).

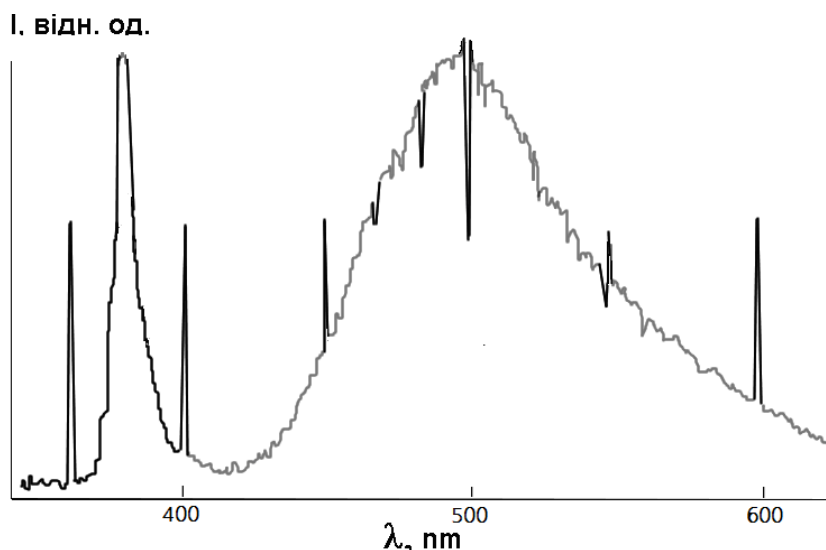


Рис. 4. Спектр фотолюмінесценції нанокристалів ZnO.

Висновки

На поверхні підкладинок полірованого монокристалічного кремнію методом синтезу в газовому потоці з використанням двозонного реактора отримані статистично розподілені нанорозмірні структури оксиду цинку, що складаються із одновимірних і високосиметричних тривимірних нанокристалів. Дані методу РФА свідчать, що синтезовані наноструктури мають гексагональну вюрцитну структуру з параметрами елементарної комірки $a = 0,3240$ нм, $c = 0,5184$ нм. Дослідження методами оже-електронної спектроскопії і фотолюмінесцентної спектроскопії показали високу хімічну чистоту цих структур і малу кількість присутніх у них дефектів. Дослідження методами СЕМ та АСМ свідчать, що ниткоподібні кристалічні структури мають характерну товщину 50–300 нм, а їх довжина може сягати до 40 мкм. Використання як ініціатора росту нанорозмірних колоїдних частинок золота з розмірами від 35 до 90 нм, попередньо осаджених на підкладинку, забезпечило контрольований ріст ансамблю нановіскерів із заданою густиною їх розподілу по поверхні підкладинки. Запропонований метод синтезу та отримані нанокристалічні структури є перспективними матеріалами для використання в мікроелектронних, оптоелектронних, аналітичних та біомедичних приладах.

Література

1. Zheng G., Lu W., Jin S., Lieber C.M. Synthesis and fabrication of high-performance N-type silicon nanowire transistors // *Adv. Mater.* – 2004. – V. 16, N. 21. – P. 1890–1893.
2. Greytak A.B., Lauthon L.J., Gudiksen M.S., Lieber C.M. Growth and transport properties of complementary germanium nanowire field-effect transistors // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84. – P. 4176–4178.
3. Björk M.T., Ohlsson B.J., Sass T., Persson A.I., Thelander C., Magnusson M.H., Deppert K., Wallenberg L.R., Samuelson L. One-dimensional heterostructures in semiconductor nanowhiskers // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 80. – P. 1058–1060.
4. Cui Y., Lieber C.M. Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks // *Science.* – 2001. – V. 291. – P. 851–853.

5. Gradecak S., Quin F., Li Y., Park H.-G., Lieber C.M. GaN nanowire lasers with low lasing thresholds // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 87, N 17. – P. 173111–173114.
6. Bryllert T., Wernersson L.-E., Froberg L.E., Samuelson L. Vertical high-mobility wrap-gated InAs nanowire transistor // *IEEE Electron Device Lett.* – 2006. – V. 27, N 5. – P. 323–325.
7. Patolsky E., Zheng G., Hayden O., Lakadamyali M., Zhuang X., Lieber C.M. Electrical detection of single viruses // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* – 2004. – V. 101. – P. 14017–14022.
8. Friedman R.S., McAlpine M.C., Ricketts D.S., Ham D., Lieber C.M. High-speed integrated nanowire circuits // *Nature.* – 2005. – V. 434. – P. 1085–1091.
9. Huang Y., Lieber C.M. Integrated nanoscale electronics and optoelectronics: Exploring nanoscale science and technology through semiconductor nanowires // *Pure Appl. Chem.* – 2004. – V. 76, N 12. – P. 2051–2068.
10. Whang D., Jin S., Lieber C.M. Large-scale hierarchical organization of nanowires for functional nanosystems // *Jap. J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 43. – P. 4465–4470.
11. Горбик П.П., Дадыкин А.А., Дубровин И.В., Филоненко М.Н. Низкополевая электронная эмиссия с квантоворазмерных структур оксида цинка // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2006. – Вып. 11–12. – С. 261–270.
12. Мильвидский М.Г., Уфимцев В.Б. Полупроводниковые материалы в современном этапе развития твердотельной электроники // *Неорган. материалы.* – 2000. – Т. 36, №3. – С. 360–368.
13. Атаев Б.М., Камиров И.К., Мамедов В.В. Нитевидные кристаллы оксида цинка // *Письма в журн. техн. физики.* – 2002. – Т. 23, № 21. – С. 58–63.
14. Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // *J. Phys. Condensed Matter.* – 2004. – N 16. – P. R829–R858.
15. Xu C.X., Sun X.W., Chen B.J., Dong Z.L., Yu M.B., Zhang X.H., Chua S.J. Network array of zinc oxide whiskers // *Nanotechnology.* – 2005. – N 16. – P. 70–73.
16. Абдуев А.Х., Асваров А.Ш., Ахмедов А.К., Барышков В.Г., Теруков Е.И. Газофазный синтез структур ZnO // *Письма в Журн. техн. физики.* – 2002. – Т. 28, № 22. – С. 59–63.
17. Dadykin A.A., Naumovets A.G., Gorbik P.P., Dubrovin I.V., Ogenko V.M., Filonenko M.N. Low-field electron emission and cathode luminescence of piezoelectric films of oxides and chalcogenides // *Chemistry, Physics and Technology of Surfaces:* – 2002. – Iss. 7–8. – P. 163–176.
18. Горбик П.П., Дадыкин А.А., Дубровин И.В., Литвин Ю.М., Филоненко М.Н., Чуйко А.А. Полева электронная эмиссия из квантоворазмерных нанокластеров оксида цинка, синтезированных на фосфиде галлия // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2005. – Т. 3, №4. – С. 949–956.
19. Горбик П.П., Дубровин И.В., Демченко Ю.О., Филоненко М.М., Дадикін О.А. Дослідження особливостей фізико-хімічних процесів формування нанорозмірних віскерів ZnO // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2008. – Вып. 14. – С. 275–281.
20. В.В. Покропивный, М.М. Касумов Получение и механизм роста наноструктур из оксида цинка в дуговом разряде // *Письма в журн. техн. физики.* – 2007. – Т. 33, Вып. 1. – С. 88–94.
21. PCPDFWIN – a Windows retrieval / display program for accessing the ICDD PDF – 2 database // *JCPDS – Intern. Center for Diffraction Data* (1998).

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР ИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ЦИНКА

П.П. Горбик¹, И.В. Дубровин¹, Ю.А. Демченко¹, Г.Н. Кашин¹,
Ю.М. Литвин²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

²Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва Национальной академии наук
Украины,
пр. Науки, 41, Киев, 03028, Украина

Предложена методика синтеза наноразмерных структур из висперов и тетраэдральных кристаллов оксида цинка. Синтез проводился в газовом потоке, а в качестве инициатора роста, обеспечивающего заданную плотность центров кристаллизации на подложке из монокристаллического кремния, использовались наноразмерные частицы золота. Исследования синтезированных нитевидных и тетраэдральных структур методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, оже-электронной спектроскопии и атомной силовой микроскопии показали, что они имеют химический состав оксида цинка высокой чистоты, малое количество дефектов, гексагональную вюрцитную структуру, характерную толщину в диапазоне 50–300 нм и длину до 40 мкм, и являются перспективными объектами для различных областей применения в микроэлектронике, оптоэлектронике, биомедицине и т.п.

SYNTHESIS OF CRYSTALLINE ZINC OXIDE NANOSTRUCTURES

P.P. Gorbyk¹, I.V. Dubrovin¹, Yu.O. Demchenko¹, G.M. Kashun¹, Yu.M. Lytvyn²

¹Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine

*Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine
41 Nauky Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine

A method of synthesis of nanosized structures and whiskers of zinc oxide tetrahedral crystals has been developed. Synthesis has been carried out in a gas flow and nanosized gold particles have been used as catalyst particles that determine a required density of crystallizing nuclei on single crystal silicon substrates. The synthesized whisker and tetrahedral structures have been studied by X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, Auger-electron spectroscopy, and atomic force microscopy. According to the results of these studies, the fabricated structures have composition of pure zinc oxide, low defect density, hexagonal wurtzite structure, a typical thickness in the range of 50–300 nm, and lengths of up to 40 μm . The synthesized structure are very promising for various applications in the fields of microelectronics, optoelectronics, biomedicine and others.