

НАНОМАТЕРІАЛИ І НАНОТЕХНОЛОГІЇ

УДК 538.975;533.2

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ ВІСКЕРІВ ZnO

П.П. Горбик¹, І.В. Дубровін¹, Ю.О. Демченко¹,
М.М. Філоненко¹, О.А. Дадикін²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164, Київ-164

²Інститут фізики Національної академії наук України
Проспект Науки 46, 03028 Київ-28

Запропоновано методику синтезу нанометрових ниткоподібних кристалів оксиду цинку методом газової епітаксії по механізму «пар-рідина-кристал» (ПРК). Одержано масиви статистично розподілених нановіскерів на полірованих кремнієвих підкладках. Зразки досліджені методами рентгенофазового аналізу та растрової електронної мікроскопії (РЕМ). Встановлено, що нановіскери мають вюрцитну структуру, d нановіскерів ~ 10 нм. Виявлено польову електронну емісію при середніх електричних полях $\sim 10^5$ В/см та локальній густині струму ~ 10 А/см².

Вступ

Підвищена увага до матеріалів в нанорозмірному стані обумовлена комплексом унікальних властивостей, поєднання яких в матеріалах з макроскопічною структурою є теоретично неможливим. Таким чином, використання нанорозмірного стану відкриває можливості для здійснення технологічного прориву у створенні матеріалів з унікальними функціональними властивостями.

Напівпровідникові нанорозмірні нитковидні кристали, або нановіскери, мають великі перспективи використання в різноманітних електронних приладах. Сучасні рости технології дозволяють вирощувати віскери з діаметром порядку 10 нм та довжиною понад 10 мкм. Унікальна морфологія нановіскерів, які є вертикальними одновимірними монокристалами, що мають ідеальну кристалічну структуру, високі механічні характеристики, добру адгезію з підкладкою, визначає комплекс їх фізико-хімічних властивостей. Можливість практичного використання ансамблів віскерів багато в чому визначається досконалістю та відтворюваністю ростових технологій. В процесі росту шляхом зміни умов підготовки поверхні та параметрів осадження матеріалу можна контролювати властивості одержаних віскерів: діаметр, довжину, форму, поверхневу густину, однорідність, склад та ін.

Підвищена увага до наноструктурних матеріалів з оксиду цинку обумовлена їх широким використанням в електроніці, оптиці та фотоніці [1 – 3]. Матеріали на основі оксиду цинку використовують як компоненти газових сенсорів, каталізаторів, люмінесцентних матеріалів, сонячних батарей, УФ – лазерів, п'єзоелектричних пристроїв [1 – 7].

Останнім часом вивчення процесів росту одновимірних матеріалів – нановіскерів, нанопроволок – є одним із пріоритетних напрямів нанотехнології [4 – 6]. Унікальні властивості віскерів обумовлені істотним співвідношенням довжини до поперечних розмірів. Раніше нами встановлено, що в плівкових структурах ZnO при великих співвідношеннях геометричних розмірів спостерігається електронна емісія в полях на 2 порядки менших,

ніж це слідує з теорії [7]. Тому синтез нанорозмірних віскерів, що характеризуються гранично можливим значенням вказаного співвідношення, дозволить створити модельні зразки для спостереження квантоворозмірних ефектів, отримати нові експериментальні дані для доповнення фізичних моделей та відкрити принципову можливість реалізації структур із максимальними експлуатаційними параметрами. Окрім цього, інтерес до нановіскерів оксиду цинку обумовлений можливістю їх використання як ефективних холодних низькопольових емітерів електронів для плоских яскравих катодолюмінесцентних екранів.

Метою даної роботи була розробка технології одержання нановіскерів оксиду цинку та вивчення особливостей їх польової електронної емісії.

Методика експерименту

В останні роки спостерігається підвищений інтерес до синтезу нановіскерів оксиду цинку. Це обумовлено перспективністю практичного використання, а також відомою тенденцією ZnO до формування монокристалів з голковим габітусом, видовженим вздовж осі c , і в залежності від технологічних параметрів вони можуть досягати в довжину від декількох мікрометрів до декількох сантиметрів [8]. Незважаючи на істотну кількість робіт, присвячених вивченню процесів синтезу нитковидних кристалів оксиду цинку, питання про механізм росту віскерів залишається відкритим. І в той же час не існує відтворюваних і відносно дешевих методик одержання віскерів оксиду цинку із заданими функціональними параметрами.

Нами запропонована методика синтезу віскерів оксиду цинку методом газової епітаксії по механізму ПРК.

Синтез нановіскерів оксиду цинку проводили в установці, схема якої наведена на рис. 1.

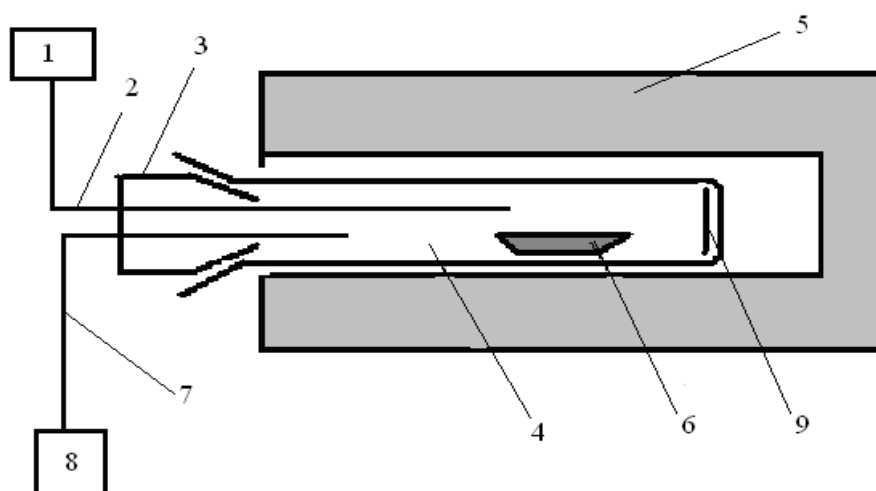


Рис. 1. Блок-схема технологічної установки для одержання нановіскерів оксиду цинку: 1 – система напуску аргону, 2 – трубка напуску аргону, 3 – шліф, 4 – алундовий реактор, 5 – електрична піч, 6 – керамічний човник із пресованими таблетками, 7 – трубка відводу газу, 8 – водяний затвор, 9 – підкладинка.

В горизонтальній трубчатій печі (5) розміщувався алундовий реактор (4), що приєднувався до вакуумного ротаційного насоса та системи очистки і подачі газів. Як вихідний матеріал використовувались попередньо пресовані таблетки оксиду цинку, які розміщували в алундовому човнику (6) і розташовували в центрі печі. Підготовку таблеток діаметром 5 мм та висотою 1 – 5 мм для відпалу проводили шляхом холодного пресування з використанням порошку оксиду цинку марки ОСЧ. Процес синтезу відбу-

вався в два етапи. На першому відбувалося керування процесом розкладу. При лінійному нагріві зі швидкістю 10 К/хв до 1623 К відбувалося вакуумування реактора до 10^{-3} Торр. Реактор витримували при такій температурі 5 – 10 хв без транспортуючого агенту (аргону). На другому етапі здійснювали управління ростом віскерів. В реактор при $T = 1623$ К за допомогою системи очистки та подачі напускався аргон з швидкістю $25 \text{ см}^3/\text{с}$. Осадження ZnO відбувалося або на поліровану кремнієву пластину з орієнтацією (111) із регулярними областями, покритими плівкою золота товщиною ~ 50 нм (рис. 2, а), які створювали термічним розпорошенням металевого золота у вакуумі при $p \sim 10^{-7}$ Торр через маски з регулярно розташованими отворами (~ 100 мкм), або на поліровані кремнієві пластинки із масивами статистично розподілених по поверхні частинок золота, які одержували шляхом седиментації колоїдних частинок із чотирьохлористого вуглецю, який добре змочує поліровану поверхню кремнію (рис. 2, б). Колоїдні частинки золота одержано відновленням AuCl_3 . При цьому вони не випадають в осад, а утворюють інтенсивно забарвлені колоїдні розчини, які можуть бути червоними, синіми, фіолетовими, коричневими та чорними. Так, при додаванні 0,0075 % розчину $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ до 0,005 % розчину солянокислого гідразину утворюється блакитний золь золота, а якщо додати 0,005 % розчину карбонату калію до 0,0025 % розчину $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, а потім при нагріві краплями вливати розчин таніну, то утворюється червоний золь. При цьому розмір частинок золью за даними АСМ становить від 90 нм до 35 нм, а максимум оптичного поглинання розчину змінюється від 620 до 510 нм.

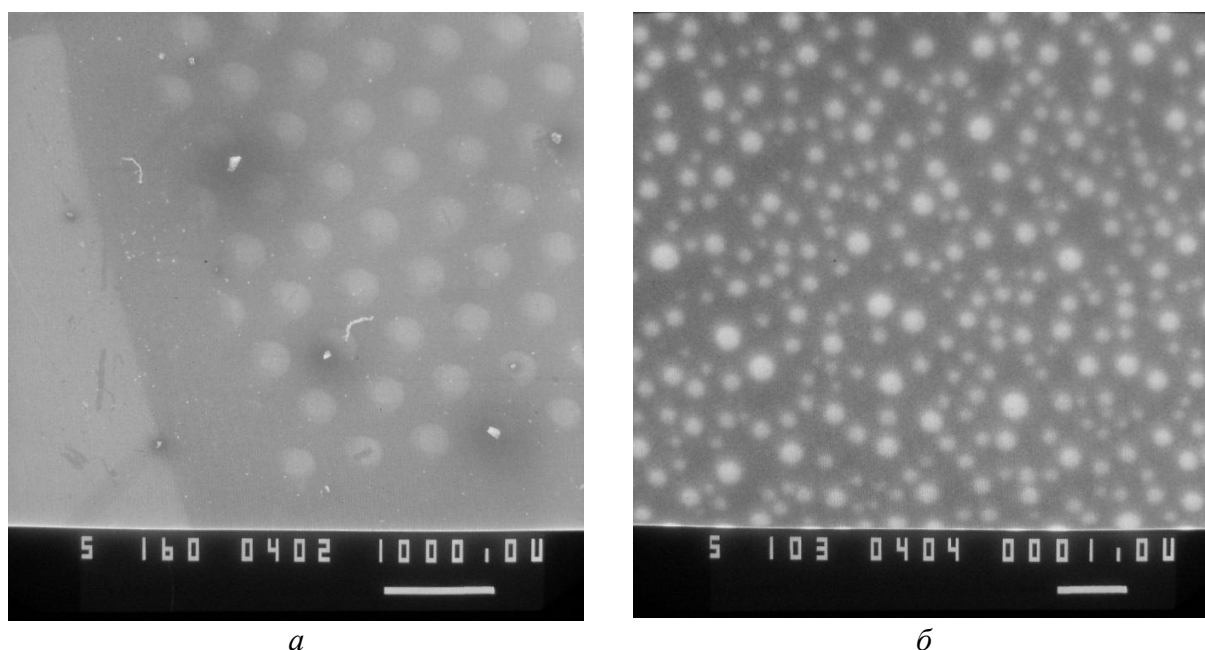


Рис. 2. Напилені через маски локальні області тонких плівок золота (а) та колоїдні частинки золота на полірованій поверхні кремнію (б).

Одержані нановіскери досліджували методами рентгенофазового аналізу, растрової електронної мікроскопії (РЕМ) та проведено автоемісійні дослідження.

Експериментальні результати та їх обговорення

З появою нитковидних кристалів на науковому горизонті постало питання про специфічний механізм їх формування, тому що віскери відрізняються нерівноважною формою. За звичай співвідношення довжини до діаметру перевищує 10, тобто поверхнева енергія в них істотно більша, ніж у масивних зразках. Такі одновимірні кристали можуть формуватися тільки шляхом однонаправленого росту. Загальноприйнятим

механізмом формування віскерів є механізм росту типу „пара – рідина – кристал”, запропонований Вагнером та Елліном [9] та узагальнений Гіваргізовим в експериментах по вирощуванню кристалів на поверхні кремнію, покритої активуючим шаром золота [10].

Фізична суть механізму росту ПРК пов'язана із будовою та властивостями фазових границь пара – рідина та рідина – кристал. Поверхню рідкої фази можна вважати „шорсткою”, тобто вона характеризується високим коефіцієнтом конденсації, в той час як для твердого тіла даний коефіцієнт нескінченно малий. Механізм ПРК складається з чотирьох стадій: 1) перенос речовини в газовій фазі; 2) конденсація та хімічні реакції на межі пара – рідина; 3) дифузія в рідкій фазі; 4) вбудовування частинок в ґратку зростаючого кристалу. Остання стадія є найповільнішою і саме вона регламентує загальну швидкість росту.

При переході від елементарних речовин до сполук постають нові проблеми росту віскерів. Можна виділити основні параметри, які впливають на процеси росту та геометрію віскерів:

- характеристика підкладки (кристалографічна орієнтація, сингулярна чи вініціальна грань);
- розчинник (каталізатор росту), котрий міг би забезпечити досить істотну розчинність всіх компонентів сполуки;
- початковий розподіл крапель за розмірами;
- температура росту;
- швидкість осадження матеріалу на поверхню краплі;
- загальна кількість матеріалу, що осаджується;
- співвідношення потоків елементів.

Схематично процеси росту віскерів оксиду цинку наведено на рис. 3.

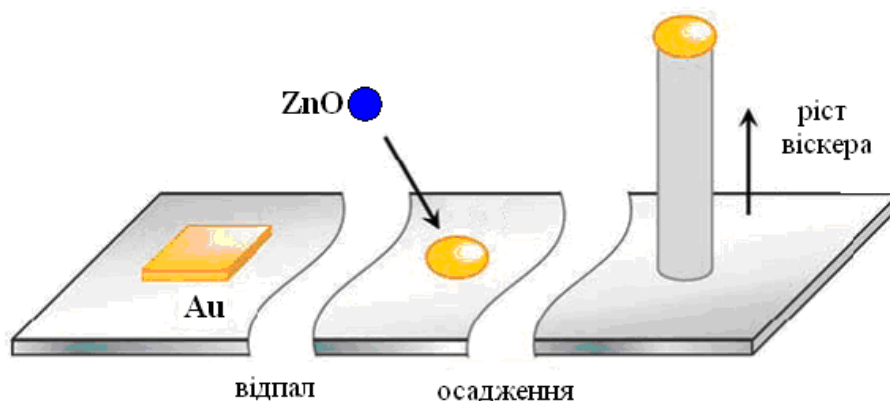


Рис. 3. Ріст нановіскерів оксиду цинку по механізму „пара – рідина – кристал”.

Процес росту складається із трьох етапів. На першому етапі на підготовлену поверхню підкладки, в нашому випадку Si (111), наносять шар речовини – каталізатора росту (Au). Цей шар можна створювати різними методами: або в камері росту епітаксіальної установки, або з використанням різноманітних методів нанолітографії. В нашому випадку шар каталізатора одержано термічним напыленням через маски з регулярно розташованими отворами та шляхом седиментації колоїдних частинок (рис. 2). На другому етапі поверхня розігрівається до температури вище температури евтектики бінарної системи: матеріал підкладки – каталізатор. Таким чином на поверхні утворюється ансамбль рідких крапель розчину-розплаву в термодинамічній рівновазі з підкладкою. На третьому етапі при фіксованій температурі відбувається осадження матеріалу. Потрапляння молекул осаджуваного матеріалу в краплю може відбуватися двома шляхами. По-перше, молекули потрапляють в краплю безпосередньо з газового сере-

довища – пари чи молекулярного пучка. Слід зазначити, що ZnO при температурі синтезу ($T = 1623\text{ K}$) випаровується інкогунентно. Так вже при 1333 K в мас-спектрах пари були зареєстровані іони Zn^+ , Zn^{++} , O_2^+ , відносна інтенсивність котрих становила 100:0,18:50,8 [11]. По-друге, існує дифузійний потік частинок, які потрапляють в краплю з бокової поверхні віскеру. Потрапляння матеріалу в краплю робить розчин перенасиченим і під краплею розпочинається кристалізація на поверхні розділу „рідина – кристал”. Рушійною силою процесу росту по механізму „пара – рідина – кристал” є перенасичення газової фази. Відомо [12], що швидкість росту віскерів залежить від діаметру краплі каталізатора. Найменші краплі взагалі не „піднімаються” над підкладкою. Іншим важливим фактором реалізації ПРК механізму є стабільність рідкого шару в процесі росту. Ці фактори істотно можуть обмежити кількість та розміри сформованих віскерів. Тому для синтезу нановіскерів із напередзаданими параметрами необхідно одержати максимально однакові за розміром краплі каталізатора. Найбільш перспективним, на нашу думку. Для цього є використання різноманітних варіантів нанолітографії, це дозволить створювати краплі однакового розміру, які знаходяться у фіксованих точках підкладки.

Дослідження показали, що синтезовані нановіскери мають гексагональну вюрцитну структуру (рис. 4) з параметрами елементарної комірки $a = 3,240\text{ \AA}$, $c = 5,184\text{ \AA}$, що узгоджується з теоретичними значеннями ($3,249\text{ \AA}$ та $5,191\text{ \AA}$, відповідно).

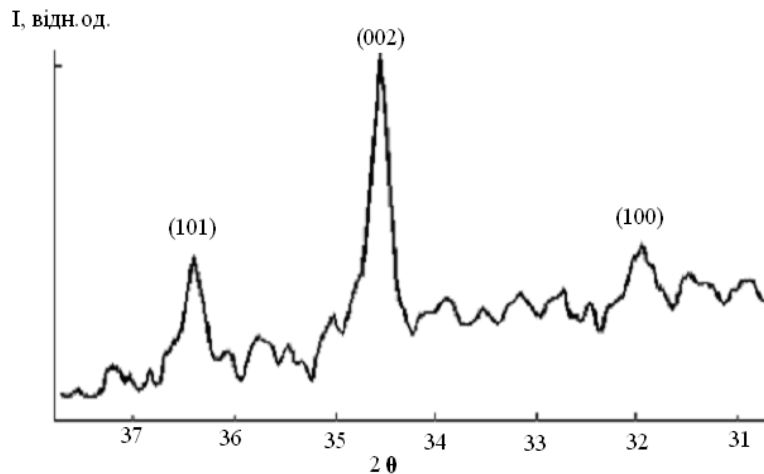


Рис. 4. Фрагмент дифрактограми нановіскерів оксиду цинку.

Дані РЕМ (рис. 5) свідчать, що синтезовані нановіскери характеризуються певним розкидом розмірів. Величина кристалітів сильно залежить від часу синтезу та швидкості газового потоку.

Для масиву віскерів, зображеного на рис. 5, досліджено емісійні властивості. Емісійні вимірювання проведено в типових діодних комітках з анодом, покритим катодолюмінофором для візуалізації емісії. Відстань катод-анод задавалася $\sim 300\text{ мкм}$ з метою зменшення локальної густини емісії для запобігання руйнування екрану. Виявлено помітну польову електронну емісію при середніх електричних полях $\sim 10^5\text{ В/см}$ та локальній густині струму $\sim 10\text{ А/см}^2$. Емісія стабільна навіть при $p \sim 10^{-5}\text{ мм.рт.ст.}$ На рис. 6 наведено типову вольтамперну характеристику (ВАХ) польової емісії при 300 K .

На ВАХ, як і у випадку з квантовими точками [13], спостерігаються резонансні піки струму. Поява піків в [13] обумовлена квантуванням енергії електронів в тривимірній потенціальній ямі гетеропереходу Ge – Si. В нашому ж випадку одержані наноб’єкти можна розглядати як квантові нитки ($d \sim 10\text{ нм}$, $h \sim 300\text{ нм}$) з двомірним квантуванням, при даних розмірах та ефективних масах електронів для ZnO це є допустимим. Оцінку розмірів віскерів, при яких можливий прояв квантово розмірних ефектів, можна зробити з формули

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* \ell^2} n,$$

де m^* – ефективна маса електрона, ℓ – розмір зразка. Для оксиду цинку в залежності від кристалографічних напрямків ефективна маса електрона змінюється від 0,06 до 0,35 m^* . Для того, щоб рівні розділилися при 300 К, розміри зразків повинні бути в межах 2 – 40 нм. Емісійні властивості одержаних нановіскерів потребують подальших досліджень з врахуванням п'єзоелектричних властивостей оксиду цинку. Першочерговою задачею при цьому є одержання просторово однорідних, з малим розкидом по висоті систем нановіскерів, які можуть бути використані при розробці високоефективних термостабільних джерел електронів, наприклад, для плоских катодолюмінесцентних дисплеїв.

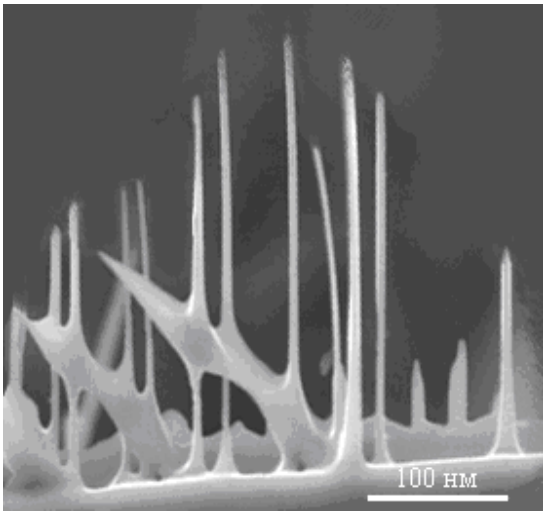


Рис. 5. Мікрофотографія віскерів ZnO.

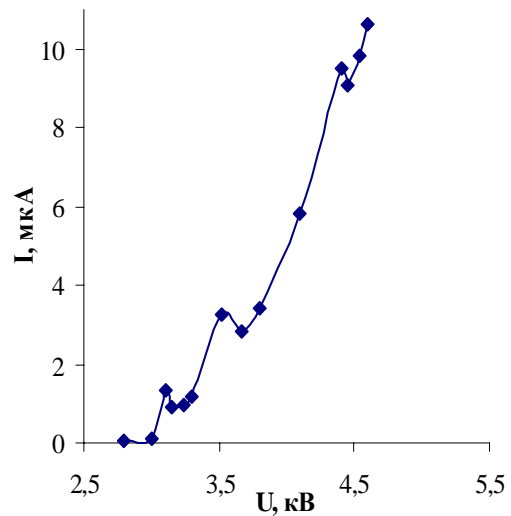


Рис. 6. Вольтамперна характеристика польової емісії з нановіскерів оксиду цинку.

Висновки

Розроблено методику синтезу нановіскерів оксиду цинку, яка дозволяє одержувати на полірованій поверхні кремнію регулярні області зі статистично розподіленими віскерами з регульованою щільністю по площі. Синтезованим структурам з нановіскерів оксиду цинку, які можна розглядати як квантові нитки, властива потужна низькопольова емісія при кімнатних температурах.

Упорядковані системи нановіскерів оксиду цинку можуть знайти практичне застосування при розробці матриць пікселей, використовуваних у розгортаючих пристроях цифрових фотокамер, біосенсорах і приладах нічного бачення.

Література

1. Низкополевая электронная эмиссия с квантоворазмерных структур оксида цинка / П.П. Горбик, А.А. Дадыкин, И.В. Дубровин, М.Н. Филоненко // Химия, физика и технология поверхности. – 2006. – Вып. 11-12. – С. 261 – 270.
2. Мильвидский М.Г., Уфимцев В.Б. Полупроводниковые материалы в современном этапе развития твердотельной электроники // Неорганические материалы. – 2000. – Т. 36, № 3. – С. 360 – 368.

3. Атаев Б.М., Камилов И.К., Мамедов В.В. Нитевидные кристаллы оксида цинка // Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 23, № 21. – С. 58 – 63.
4. Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // Journal of Physics Condensed Matter. – 2004. – № 16. – P. R829 – R858.
5. Network array of zinc oxide whiskers / С.Х. Ху, X.W. Sun, B.J. Chen, Z.L. Dong, M.B. Yu, X.H. Zhang, S.J. Chua // Nanotechnology. – 2005. – № 16. – P. 70 – 73.
6. Газофазный синтез структур ZnO / А.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахмедов, В.Г. Барышков, Е.И. Теруков // Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 28, № 22. – С. 59 – 63.
7. Low-field electron emission and cathode luminescence of piezoelectric films of oxides and chalcogenides / А.А. Дядкин, А.Г. Наумовы, Р.Р. Горбик, I.V. Dubrovin, V.M. Ogenko, M.N. Filonenko // Chemistry, Physics and Technology of Surfaces: Interdepartmental Collection of Scientific Papers / Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine; Editor-in-Chief А.А. Чуико. – К.: Вид. дім “КМ Академія”. – 2002. – Is. 7-8. – P. 163 – 176.
8. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Оксид цинка. Получение и оптические свойства. – М.: Наука, 1984. – 168 с.
9. Wagner A.G., Ellis W.C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth // Appl. Phys. Letters. – 1964. – V. 4, № 5. – P. 1053 – 1064.
10. 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.
11. 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.
12. Гиваргизов Е.И., Чернов А.А. Скорость роста нитевидных кристаллов по механизму пар-жидкость-кристалл и роль поверхностной энергии // Кристаллография. – 1973. – Т. 18, № 1. – С. 147 – 153.
13. Дадыкин А.А., Козырев Ю.Н., Наумовец А.Г. Полевая электронная эмиссия из нанокластеров Ge-Si // Письма в ЖЭТФ. – 2002. – Т. 76, № 11. – С. 550 – 552.

A STUDY ON PECULIARITIES OF PHYSICO-CHEMICAL FORMATION PROCESSES OF NANOSIZED ZnO WHISKERS

**P.P. Gorbyk¹, I.V. Dubrovin¹, Yu.O. Demchenko¹,
M.M. Filonenko¹, O.A. Dadikin²**

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv -164*

²*Institute of physics of National Academy of Sciences of Ukraine
Nauky Prosp. 46, 03039 Kyiv-039*

We propose a procedure for synthesis of nanometer-sized thread-like zinc oxide crystals by gas epitaxis via the mechanism "vapor-liquid-crystal" (VLC). Arrays of statistically distributed nano-whiskers on polished silicon substrates were prepared. Samples were studied by x-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy (SEM). Nano-whiskers were found to have wurzite structure and size of $d \sim 10$ nm. Field electron emission was revealed at average electric fields $\sim 10^5$ V/cm and local current density ~ 10 A/cm².