

03;05;12

Синтез наноструктур пленок оксида цинка в среде пропана

© В.А. Кривченко, К.В. Миронович, А.Т. Рахимов, Н.В. Суетин,
М.А. Тимофеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына
E-mail: mironbasket@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 апреля 2011 г.

Предложен новый метод синтеза наноструктурных пленок оксида цинка, основанный на использовании пропана в качестве источника углерода и несущего газа. Показано, что при относительно низких температурах 630°C происходит рост пленок, сформированный столбчатыми структурами ZnO.

Интерес исследователей к оксиду цинка вызван рядом его электронных и структурных свойств, чему посвящено множество работ (например, [1]). Отдельный интерес представляют столбчатые структуры ZnO, лежащие в основе светодиодов [1], фотодиодов [2], а также газовых сенсоров [3,4]. При этом в связи с перспективностью использования большое значение уделяется методам синтеза столбчатых структур ZnO. Условно наиболее часто используемые методики синтеза наноструктур оксида цинка можно разделить на две группы: химические и термические. В химических методиках росту кристаллов оксида цинка способствует протекание химических реакций в рабочем растворе и дальнейшая кристаллизация продуктов таких реакций [5]. Термические методы основаны на переносе рабочего вещества на подложку в результате температурного нагрева. В качестве источника может использоваться порошок цинка. В этом случае перенос вещества происходит в кислородосодержащей среде, при этом испарившийся цинк взаимодействует с кислородом, образуя молекулы ZnO, которые в дальнейшем конденсируются на поверхности подложки [4]. Данная методика крайне чувствительна к концентрации кислорода, так как малейший его избыток способен привести к окислению источника и прекращению роста. Другой способ получения столбчатых структур ZnO термическим методом основан на использовании в качестве источника порошка ZnO.

Существенным недостатком такого подхода является высокая температура испарения ZnO (более 1000°C). Добавление угля в порошок ZnO позволяет снизить температуру испарения до 900°C. При этом известно, что уменьшение размера углеродных частиц способствует увеличению эффективности переноса оксида цинка в результате увеличения общей площади поверхности взаимодействия между ZnO и C [6].

Как правило, в большинстве методов синтеза для более эффективно-го роста требуется предварительное осаждение на подложку начального (затравочного) слоя, обеспечивающего наличие необходимых для роста центров нуклеации. Часто в качестве затравочного слоя используются тонкие (< 10 nm) пленки ZnO [4] или различных переходных металлов, таких как Ni, Co и др. [7].

В данной работе синтез столбчатых структур ZnO производился в среде пропана, который одновременно играл роль источника углерода и несущего газа. При нагревании молекулы пропана диссоциировали, и углерод наиболее эффективно взаимодействовал с порошком оксида цинка, при этом перенос вещества наблюдался при температуре порядка 630°C. Таким образом, можно сказать, что был реализован предельный случай уменьшения частиц угля до молекулярного размера.

Для синтеза наноструктур ZnO использовалась двузонная печь с помещенной внутрь кварцевой трубкой. Порошок химически чистого оксида цинка использовался в качестве источника вещества и помещался внутри трубки в области первой зоны печи. Подложки, на которых происходил синтез пленок оксида цинка, располагались во второй зоне. В среднем расстояние между источником и подложками составляло 4 см. Затем из кварцевой трубки откачивался воздух до давления 10^{-2} Torr и производился нагрев. Рабочие температуры первой и второй зоны составляли 630°C и 500°C соответственно. После установления рабочих температур в кварцевой трубке реализовывался проток пропана со скоростью потока 1.5 sccm при давлении 15 Torr. Время синтеза пленок оксида цинка составляло 25 min.

В данной работе в качестве подложек использовались кремниевые пластины площадью 0.5 cm^2 , покрытые слоем кобальта или никеля толщиной порядка 10 nm. Пленки наносились методом магнетронного напыления и служили затравочным слоем для роста кристаллов ZnO.

Исследование поверхности выращенных пленок, проведенное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), показало, что они состоят из кристаллов столбчатой формы с высотой порядка 300 nm

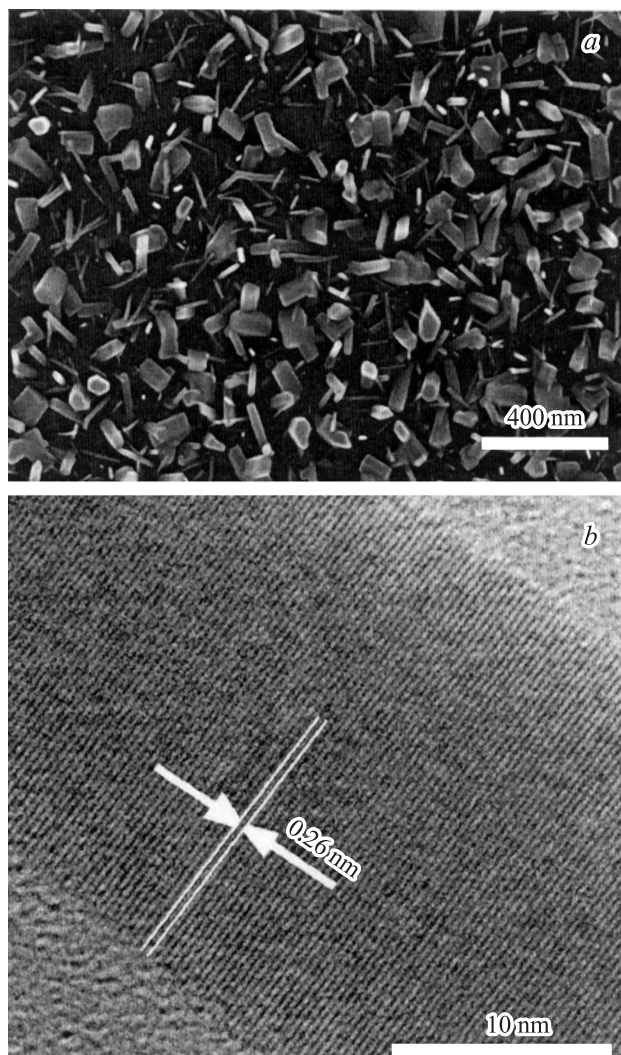


Рис. 1. *a* — изображение пленки ZnO, выращенной на подложке Si/Ni при температуре первой зоны печи 630°C, полученное на СЭМ. *b* — изображение отдельного столбика ZnO, полученное на ПЭМ. *c* — спектр фотолюминесценции выращенной пленки ZnO.

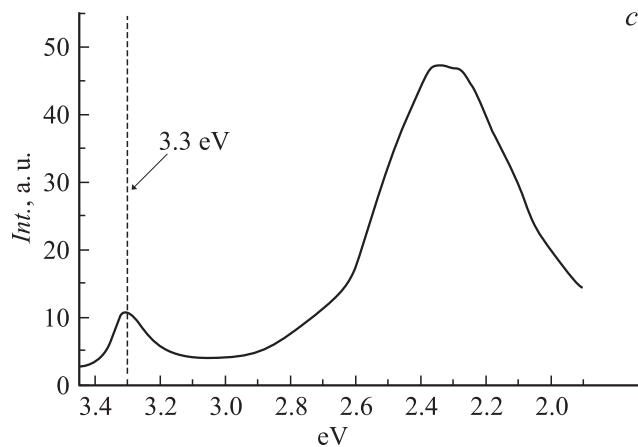


Рис. 1 (продолжение).

и диаметром 40 nm (рис. 1, *a*). На рис. 1, *b* приведено изображение отдельного столбика ZnO, полученное на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Результат демонстрирует наличие монокристаллической структуры в выращенных образцах. При этом расстояние между атомными плоскостями равняется 0.26 nm.

На рис. 1, *c* показан спектр фотолюминесценции синтезированных пленок ZnO. Пик в области 3.3 eV соответствует прямым электронным переходам из зоны проводимости в валентную зону, что также указывает на наличие кристаллической структуры. Широкие интенсивные линии в области 1.9–2.8 eV обусловлены структурными дефектами, образующимися в процессе роста кристалла и имеющими энергетические подуровни внутри запрещенной зоны ZnO. К таким дефектам можно отнести, например, междоузельные атомы цинка или кислородные вакансии [8].

В процессе синтеза продукты диссоциации молекул C₃H₈ взаимодействовали с нагретым порошком ZnO, и эффективный перенос вещества наблюдался уже при 630°C. Отметим, что рентгенофлуоресцентный анализ порошка ZnO после завершения процесса синтеза показал наличие в нем более 10 at.% углерода. В то же время, несмотря на то что температура подложки была 500°C и она также находилась в потоке пропана, этих условий было недостаточно для взаимодействия

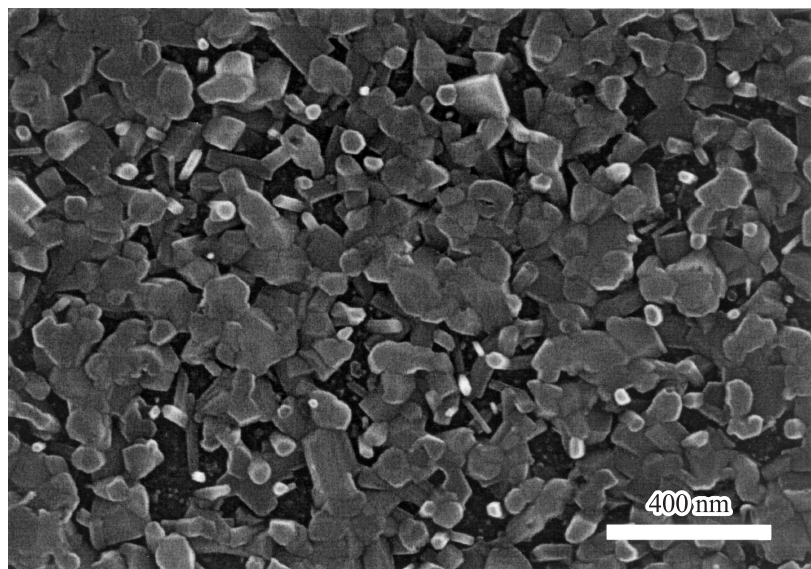


Рис. 2. Изображение пленки ZnO, выращенной на подложке Si/Ni при температуре первой зоны печи 700°C.

между продуктами диссоциации C_3H_8 и синтезированными наноструктурами ZnO и их повторного испарения.

Стоит отметить, что морфология осаждаемой наноструктурной пленки оксида цинка во многом зависит от параметров синтеза. Так, например, повышение температуры первой зоны приводит к увеличению степени диссоциации пропана и количеству углерода в источнике, что в свою очередь ведет к более интенсивному испарению оксида цинка. При этом перенос большего количества рабочего вещества приводит к увеличению размеров синтезируемых кристаллов. Результаты синтеза наноструктурных пленок оксида цинка при различных температурах первой зоны представлены на рис. 1, а и рис. 2. Видно, что увеличение температуры первой зоны с 630 до 700°C приводит к тому, что выращенная пленка ZnO становится практически сплошной. Такой же эффект наблюдался и при увеличении давления в трубке. Однако в этом случае повышенное испарение и перенос ZnO обеспечивались за счет увеличения общей концентрации газа.

В данной работе также исследовалась возможность использования в качестве несущего газа химически чистого метана. Однако использование более простого углеродорода не дало положительного эффекта. Испарения и переноса ZnO не наблюдалось даже после повышения температуры первой зоны до 900°C (при неизменной температуре второй зоны) и двукратного увеличения концентрации CH₄. Также следует отметить, что роста пленок ZnO не наблюдалось на чистых кремниевых подложках без затравочного слоя как в случае использования пропана, так и метана.

Таким образом, в данной работе был предложен и изучен новый метод синтеза столбчатых структур ZnO. Впервые была продемонстрирована возможность использования пропана одновременно в качестве источника углерода и несущего газа, что позволило произвести синтез при относительно низких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научной школы (3322.2010.2).

Авторы выражают благодарность Н. Табачковой за помощь в исследованиях на ПЭМ.

Список литературы

- [1] *Orgun U., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoc H.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 041301.
- [2] *Li Y., Valle F.D., Simonnet M., Yamada I., Delaunay J.-J.* // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 045501.
- [3] *Ahsanulhaq Q., Kim J.H., Lee J.S., Hahn Y.B.* // Electrochemistry Communications. 2010. V. 12. P. 475–478.
- [4] *Shoou-Jinn Chang, Ting-Jen Hsueh, Cheng-Liang Hsu, Yan-Ru Lin, I-Cherng Chen, Bohr-Ran Huang* // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 095505.
- [5] *Zhang Q., Dandeneau C.S., Zhou X., Cao G.* // Avd. Mater. 2009. V. 21. P. 4087–4108.
- [6] *Lim Y.S., Park J.W., Kim M.S., Kim J.* // Appl. Surf. Science. 2006. V. 253. P. 1601–1605.
- [7] *Xing G.Z., Fang X.S., Zhang Z., Wang D.D., Huang X., Guo J., Liao L., Zheng Z., Xu H.R., Yu T., Shen Z.X., Huan C.H.A., Sum T.C., Zhang H., Wu T.* // Nanotechnology. 2010. V. 21. P. 255701.
- [8] *Schmidt-Mende L., Mac Manus-Driscoll J.L.* // Materials today. 2007. V. 10. N 5. P. 40–48.