

06:08

Оптимизация карботермического синтеза массивов микро- и наностержней оксида цинка и их морфометрических параметров

© Н.В. Лянгузов, Е.М. Кайдашев, И.Н. Захарченко, О.А. Бунина

Южный федеральный университет, НИИ механики и прикладной математики, Ростов-на-Дону

Южный федеральный университет, Физический факультет, Ростов-на-Дону

Южный федеральный университет, НИИ физики, Ростов-на-Дону

E-mail: n.lianguzov@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 января 2013 г.

Исследовано влияние буферного давления Ag и расстояния до источника вещества на морфометрические параметры массивов вертикально ориентированных микро- и наностержней ZnO, синтезированных карботермическим методом на подложках Si(100) с тонкопленочным подслоем ZnO. Проведены системные исследования бескаталитического роста, а также влияния катализаторов роста, таких как Au и Cu, на процесс формирования и размеры стержней. Продемонстрировано, что катализатор играет роль лишь на начальном этапе, и не участвует в дальнейшем росте стержней в применяемых условиях синтеза. Показана возможность управления средними диаметрами, длинами и плотностью поверхностного распределения стержней в диапазонах 100–300 nm, 1.5–9 μm и $2.8–5.3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ соответственно.

Массивы нитевидных нанокристаллов и наностержней ZnO в настоящее время рассматриваются в качестве элементной базы высокоэффективных электрооптических устройств, эмиттеров электронов, сенсоров химических и биологических веществ, микро- и наноэлектромеханических систем. Для большинства приложений морфометрические характеристики, такие как характерные размеры отдельных элементов, степень дисперсности, плотность и однородность распределения по поверхности, взаимная пространственная ориентация, являются определяющими. К настоящему времени во многих работах продемон-

стрирована возможность получения из паровой фазы весьма простым методом, таким как карботермический синтез, массивов вертикально ориентированных нано- и микростержней ZnO с различающимися морфометрическими параметрами. Однако, сравнивая данные результаты, невозможно сформировать полного и однозначного представления, хотя бы на эмпирическом уровне, о влиянии температуры синтеза [1], концентрации паровой фазы [2], рабочего давления [3], наличия и типа катализатора роста [4] и т.д. на морфологию получаемых продуктов.

Целью данной работы являлось исследование возможностей управления морфометрическими параметрами массивов нано- и микростержней ZnO в процессе их получения методом карботермического синтеза. В задачи входило изучение влияния таких технологических параметров синтеза, как рабочее давление и расстояние до источника паров, на длины и диаметры, степень полидисперсности, плотность и однородность распределения по поверхности подложки получаемых массивов нано- и микрокристаллов ZnO с определением конкретных значений и величин.

Массивы нано- и микростержней ZnO были получены методом карботермического синтеза на подложках Si (100) с использованием Cu и Au в качестве катализаторов роста, а также без использования катализатора, на основании методики, предложенной в работах [1,2,5,6]. Подложки предварительно подвергались химической очистке. Перед процессами нанесения катализатора и синтеза стержней на подложки методом импульсного лазерного напыления при температуре 500°C наносился подслой ZnO толщиной ~ 80 nm. Толщины слоев катализатора, наносимых методом магнетронного распыления, составляли ~ 2–3 nm. На поверхности каждого образца выделялись три равные по площади области: покрытая Cu, покрытая Au и не покрытая катализатором. Реакционная камера для синтеза стержней представляла вакуумируемую кварцевую трубу внутренним диаметром 30 mm, помещенную в горизонтальную печь. Прекурсор (спрессованная смесь порошков ZnO и графита в весовом соотношении 1:1) и подготовленные подложки помещались внутрь камеры, так что прекурсор располагался в центре. Далее реактор вакуумировался и нагревался до рабочей температуры. В экспериментах по синтезу варьировались давление в камере P , регулируемое посредством изменения скорости откачки и подачи буферного газа (аргона) с фиксированной скоростью потока 200 cm³/min, и расстояние от прекурсора до подложки L . Значения температур подложек

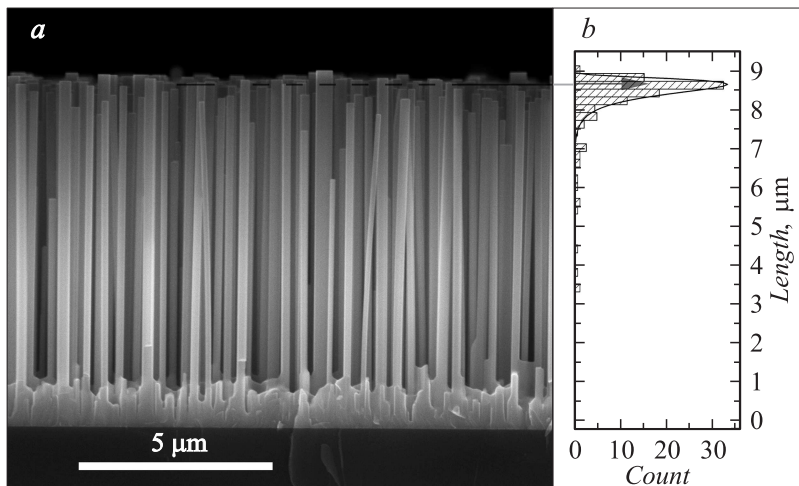


Рис. 1. SEM-изображение торца скола массива стержней ZnO, полученного на подложке Si(100) при давлении Ar 50 Torr на расстоянии 4 см до источника вещества без катализатора роста (а). Гистограмма статистического распределения стержней по длине для данного образца (b).

при синтезе уменьшались в пределах 940–920°C по мере увеличения расстояния L . Прекурсор нагревался до температуры 950°C, время нагрева составляло 35 min, а время выдержки рабочей температуры — 10 min. После синтеза реактор охлаждался естественным образом до комнатной температуры. Так, были получены 12 экспериментальных образцов стержней ZnO для $L = 3, 4, 5, 6$ см и $P = 150, 50, 15$ Torr.

Морфология полученных образцов изучалась методом сканирующей электронной микроскопии на приборе FE-SEM Zeiss SUPRA 25. Значения средней длины стержней определялись по микрофотографиям сколов образцов (рис. 1, а) при съемке в торец (т.е. под углом 90° к оси стержней). Для определения среднего диаметра стержней регистрировались микрофотографии при съемке параллельно поверхности (т.е. сверху, под углом 0° к оси стержней, рис. 2). Далее микрофотографии обрабатывались в компьютерной программе анализа изображений ImageJ [7]. В качестве диаметра выбирался диаметр окружности площадью, равной площади поперечного сечения стержня.

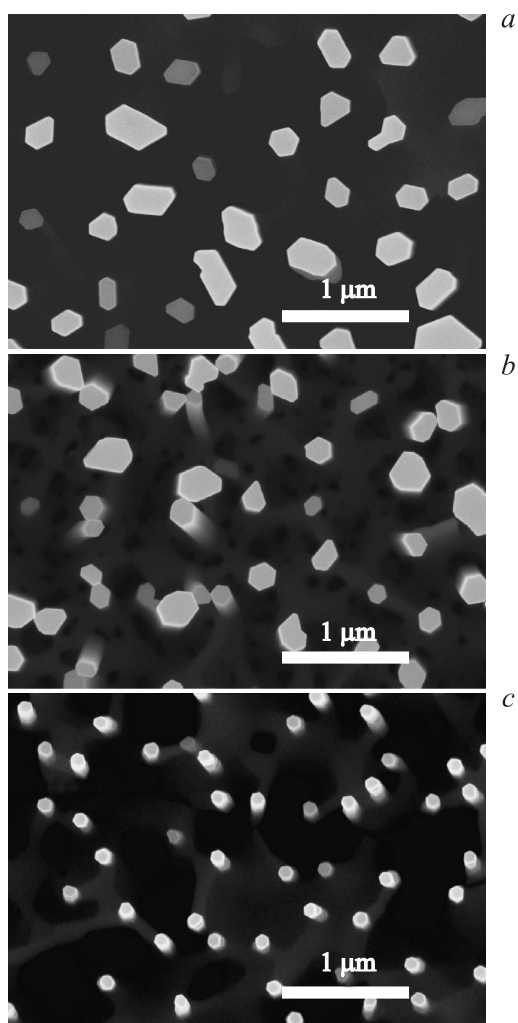


Рис. 2. SEM-изображения (вид сверху) массивов стержней ZnO, полученных на поверхности Si без катализатора роста на расстоянии 4 см до источника вещества при давлении Ar 150 Torr (*a*), 50 Torr (*b*) и 15 Torr (*c*).

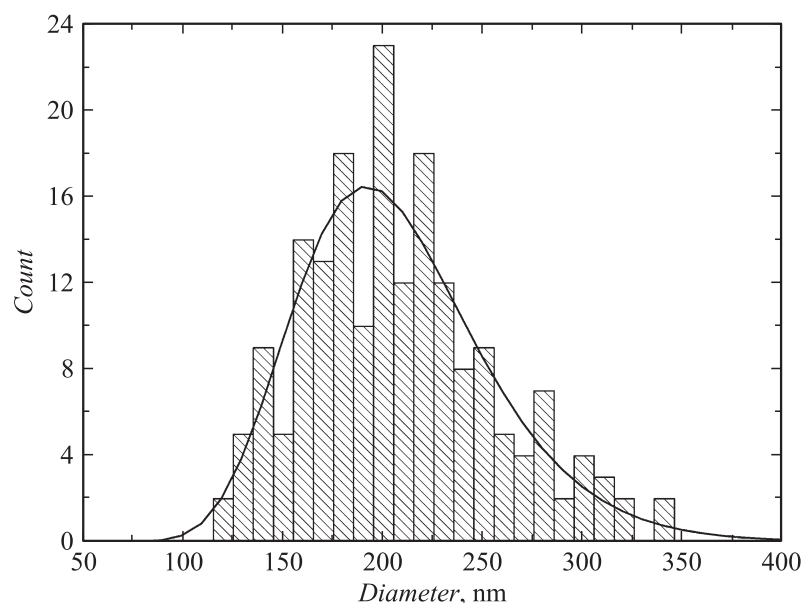


Рис. 3. Гистограмма статистического распределения по диаметрам для стержней ZnO, полученных при давлении 50 Torr на расстоянии 4 см до источника вещества без катализатора роста.

На основании полученных данных строились гистограммы статистического распределения стержней по длинам (рис. 1, *b*) и диаметрам (рис. 3), аппроксимируемые функцией логнормального распределения. В качестве средней длины или димера стержней в каждом образце принималось положение максимума соответствующего распределения. Степень полидисперсности для длины и диаметра стержней определялась как выраженное в процентах отношение ширины на половине высоты аппроксимирующей функции распределения к значению средней длины или диаметра.

Все синтезированные образцы представляют собой массивы стержней, ориентированных осями вдоль направления нормали к подложке. Средняя длина стержней изменяется нелинейным образом при удалении от прекурсора, возрастая до максимальных значений при $L = 4-5$ см

и затем убывающая. Аналогичная закономерность прослеживается и для зависимости длины стержней от давления — наибольшую среднюю длину имеют стержни, полученные при $P = 50$ Torr. Так, значения средней длины стержней, полученных без катализатора роста при давлении 15 Torr, составили 4.5, 7, 8.7 и 5.9 μm , со степенью полидисперсности 13, 7, 4 и 2.5%, для расстояний $L = 3, 4, 5,$ и 6 см соответственно. При таких же значениях L средние длины стержней, синтезированных при давлении $P = 50$ Torr, составили 7.5, 8.7 (рис. 1, *a*), 6.7 и 2.1 μm , со степенью полидисперсности 2, 3, 3.5 и 7%, а при давлении $P = 150$ Torr — 3.2, 5.6, 2.9 и 1.3 μm , со степенью полидисперсности 5, 4.5, 3.5 и 3% соответственно. Средний диаметр стержней увеличивается при увеличении давления P и по мере удаления от прекурсора. Так, средние диаметры стержней, полученных при давлении 15 Torr, составили 100, 110 (рис. 2, *c*), 155 и 195 nm, со степенью полидисперсности 5, 4.5, 3 и 33% для расстояний до прекурсора $L = 3, 4, 5$ и 6 см соответственно. Для тех же значений L диаметры стержней, синтезированных при давлении $P = 50$ Torr, составили 180, 195 (рис. 2, *b*), 225 и 240 nm, со степенью полидисперсности 8, 28, 29 и 25%, а при давлении $P = 150$ Torr — 225, 230 (рис. 2, *a*), 270 и 300 nm, со степенью полидисперсности 24, 28, 30, 32 % соответственно. В присутствии катализаторов роста, Au или Cu, наблюдалось увеличение средней длины на 7–15% и уменьшение среднего диаметра стержней на 2–10% (в зависимости от конкретных условий для каждого образца).

На дифрактометре Rigaku ULTIMA IV Theta-Theta Type (Cu $K_{\alpha 1}$ излучение) были выполнены рентгенографические исследования синтезированных образцов. В $\theta/2\theta$ -рентгенограммах присутствуют только рефлексы, относящиеся к подложке Si(100), и рефлексы типа (00 l) оксида цинка, такие как (002), (004) и (006), что однозначно свидетельствует о взаимной кристаллографической ориентации $[001]_{\text{ZnO}} \parallel [100]_{\text{Si}}$ в направлении нормали к плоскости подложки. Полуширина кривой качания рефлекса (002) ZnO составила $\sim 0.5^\circ$. φ -сканирование несимметричных рефлексов ZnO показало, что в плоскости сопряжения с подложкой Si стержни ZnO демонстрируют полную азимутальную разориентацию.

При электронно-микроскопическом исследовании сколов для областей с нанесением Au были обнаружены наночастицы золота средним диаметром ~ 30 nm, сконцентрированные вблизи границы раздела пленочного подслоя ZnO с материалом наностержней. Рентгенографические исследования также подтвердили наличие золотых наночастиц.

В областях, покрытых Cu, металлических частиц обнаружено не было, что может свидетельствовать о вхождении в кристаллическую структуру стержней ZnO в процессе их формирования. Также металлических частиц не наблюдалось на боковых поверхностях и вершинах стержней в случае использования как Au, так и Cu. Данные результаты, наряду с фактами роста стержней в отсутствие катализатора и лишь незначительного отличия морфометрических параметров формируемых стержней, свидетельствуют о том, что катализатор играет роль лишь при формировании центров преимущественного роста на начальном этапе и не участвует в дальнейшем росте стержней при данных условиях синтеза.

Плотность поверхностного распределения стержней для всех полученных образцов изменялась в диапазоне $(2.8-5.3) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$, являясь однородной характеристикой для каждого образца. В поперечном сечении стержни представляют собой шестиугольники, близкие к правильным при диаметрах не более 150 nm, и более сложные многоугольники, сформированные слиянием шестиугольных фигур при больших диаметрах.

Также была синтезирована дополнительная серия образцов при давлении 50 Torr на расстояниях $L = 3, 4, 5$ и 6 cm, температура нагрева прекурсора для которой была снижена на 50°C и составляла 900°C. Подготовка подложек здесь осуществлялась образом, аналогичным изложенному ранее. Ни на одном из данных образцов не было получено стержней ZnO, а продукты реакции были представлены слоем оксида цинка, толщиной не более 20 nm, образованным на поверхности исходного подслоя ZnO.

Из наличия нелинейной зависимости длины стержней и изменения среднего диаметра от расстояния до источника паров и буферного давления Ag логично предположить, что с расстоянием и давлением изменяются параметры газовой фазы и скорости процессов на подложке. Такие величины, как парциальное давление паров Zn и скорости поверхностной диффузии и окисления адатомов Zn, а также давление остаточного кислорода, в каждой точке реакционной камеры должны зависеть от двух технологических параметров: расстояния до источника паров и буферного давления Ag. Изменяя и контролируя эти два параметра, представляется возможным изменять и контролировать кинетические и термодинамические условия роста структур и, следовательно, их морфометрические параметры.

Таким образом, в результате данной работы показана возможность управления средними диаметрами, длинами и плотностью поверхностного распределения стержней, получаемых методом карботермического синтеза, в диапазонах 100–300 nm, 1.5–9 μm , $(2.8–5.3) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ соответственно. Степень полидисперсности полученных стержней не превышала 33% по диаметру и 13% по длине. Рост стержней наблюдался как без применения катализатора роста, так и в случае наличия Си или Аи, а морфометрические параметры массивов стержней изменялись при этом не более чем на 15%. Из наличия наночастиц золота вблизи границы раздела стержней с подложкой сделан вывод, что катализатор играет роль лишь на начальном этапе роста.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки, тема № 2.5896 „Развитие методов получения и исследование свойств полупроводниковых наноструктур для создания элементов устройств нанофотоники“, и гранта компании Carl Zeiss (договор № 88/11 КЦ).

Список литературы

- [1] *Chun Li, Guojia Fang, Qiang Fuhai Su, Guohua Lin, Xiaoguang Wu, Xingzhong Zhao* // J. Crystal Growth. 2006. V. 292. P. 19–25.
- [2] *Gang Meng et al.* // Appl. Surface Science. 2010. V. 256. P. 6543.
- [3] *Yuan G.D. et al.* // Nano Letters. 2008. V. 8. N 8. P. 2591–2597.
- [4] *Hong Jin Fan et al.* // Small. 2006. V. 2. N 4. P. 561–568.
- [5] *Yao B.D., Chan Y.F., Wang N.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. N 4. P. 757.
- [6] *Weiwei Wu et al.* // Science Advanced Materials. 2010. V. 2. P. 402.
- [7] *Abramoff M.D., Magelhaes P.J., Ram S.J.* // Biophot. Int. 2004. V. 11. P. 36.