

05;11;12

## Газофазный синтез структур ZnO

© А.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахмедов,  
В.Г. Барышников, Е.И. Теруков

Институт физики Дагестанского НЦ РАН, Махачкала  
Физико-технический институт РАН им. А.Ф. Иоффе, С.-Петербург

В окончательной редакции 27 мая 2002 г.

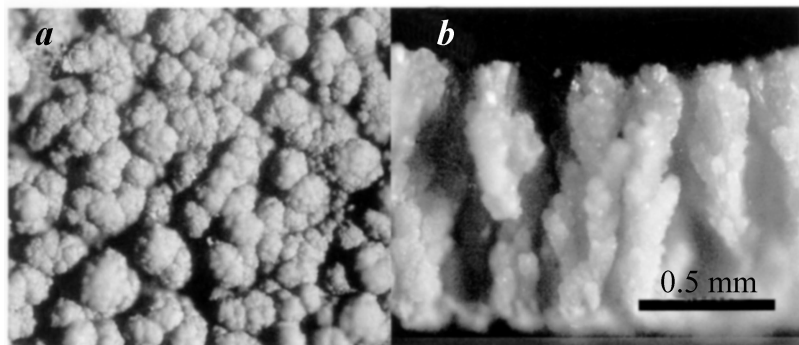
Обнаружены структуры оксида цинка, формирующиеся в оксидной атмосфере в результате окисления в газовой фазе поверхности капель цинка и формирования на их поверхностях полых вискероидов из материала капли при транспортировке паров цинка по каналам вискероидов. Показано, что создание высоких парциальных давлений цинка и атомарного кислорода приводит к возникновению фрактальных структур в результате каскадного процесса формирования паров оксида цинка, их объединению в кластеры, возникновению агрегатов в результате кластер-кластерного взаимодействия. Показано, что синтезируемый катодный депозит образует столбчатую структуру.

Многочисленные исследования процессов синтеза нитевидных кристаллов оксида цинка (см., например, [1–5]) привели к обнаружению полых трубчатых структур [6], а также к генерации света в ультрафиолетовой области при комнатной температуре [7,8].

Значительное место в этих исследованиях отводится обсуждению механизма роста вискероидов. Так, в ранних работах [1–3] ключевая роль в формировании нитевидных структур ZnO отводилась диффузионно-дислокационному механизму. В работах последних лет полученные результаты интерпретируются в рамках модели Вагнера „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК) [7–9]. При этом предполагается, что для роста вискера необходимо предварительное нанесение на подложку материала, создающего в дальнейшем жидкую фазу на растущей грани.

В настоящей работе исследованы процессы синтеза агрегатов ZnO, формирующихся в газовой фазе и на подложке в системе Zn–O.

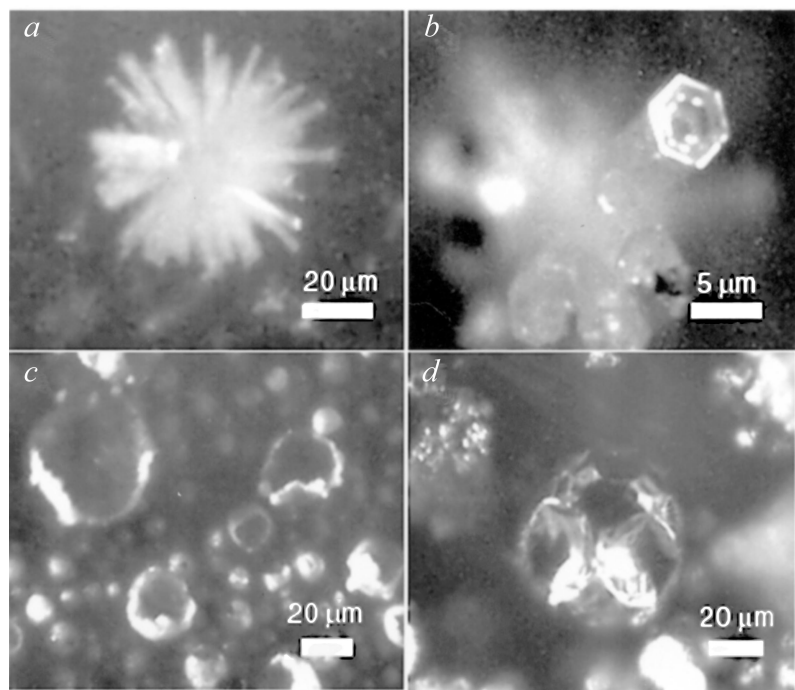
Для создания различных соотношений парциальных давлений Zn и O<sub>2</sub> эксперименты проводились при электродуговом распылении оксида цинка и при испарении металлического цинка. Использовались материалы марки ОСЧ.



**Рис. 1.** Микрофотографии поверхности (*a*) и поперечного среза катодного депозита (*b*) ZnO.

1. Электродуговое распыление проводилось в камере при давлении аргона 10 Torr и токе разряда 400 А. В качестве катода использовался водоохлаждаемый графитовый электрод. Распыляемым материалом являлся керамический анод ZnO сечением  $6 \times 10$  mm, содержащий 2% оксида алюминия для обеспечения необходимой проводимости. При термическом разложении оксида цинка формировалась плазма, содержащая атомы цинка и атомарный кислород в равных мольных долях.

Микрофотографии получаемого катодного депозита приведены на рис. 1. В результате взаимодействия кислорода и паров цинка в газовой фазе образуется высокая концентрация молекул ZnO. Мы полагаем, что в следующей зоне (зоне конденсации) доминирующим процессом является образование кластеров оксида цинка. Дальнейшее разрастание агрегатов происходит в результате кластер-кластерного взаимодействия. Формирующиеся при этом фрактальные структуры осаждаются на плоской поверхности катода, образуя слой катодного депозита (рис. 1, *a*). Микрофотография среза депозита показывает, что осаждение происходит в виде столбчатых структур (рис. 1, *b*). Природа формирования столбчатых структур связана, по-видимому, с формированием трехмерных фракталов из фрактальных агрегатов по модели Виттена–Сандерса [10]. Следует отметить, что при электродуговом распылении оксида цинка мы не наблюдали гомогенного или



**Рис. 2.** Микрофотографии формирующихся в газовой фазе агрегатов (*a*), торца вискера (*b*), оболочек, образующихся в результате взрыва цинковых капель, (*c*) и поверхности цинковой капли с элементами упорядочения (*d*).

гетерогенного роста нитевидных структур. Объяснение этому мы видим в том, что высокая пространственная локализация реагентов исключает отдельную доставку их к растущей поверхности, создавая фрактальные кластерные структуры в газовой фазе.

2. Структуры, формирующиеся при испарении цинка во встречном потоке кислорода, показаны на рис. 2. Для исключения в исходном потоке молекул оксида цинка металлическая навеска цинка помещалась в графитовую ячейку. Процесс проводился в открытой трубчатой печи. При температурах выше 1000°C происходили разрыв оксидной оболочки, имеющейся на металлической поверхности, и выброс паров

и капельной фазы в канал ячейки. При этом можно визуальнo наблюдать выпадение из графитовой ячейки на подложку оксидных агрегатов, имеющих вид „ежиков“ (рис. 2, *a*). В следующей зоне, а также вокруг сопла ячейки происходит рост вискероv длиной до нескольких миллиметров и диаметром до нескольких микрон. По мере удаления от сопла ячейки и увеличения давления кислорода происходит рост пористого материала, составленного из мелких вискероv.

Ранее нами было показано, что рост полых дендритных структур обусловлен транспортировкой паров цинка по каналу дендрита и протеканием реакции окисления на срезе растущего дендрита [6]. Мы полагаем, что рост „ежиков“ обусловлен окислением мелких капель цинка, локальными разрывами оксидной пленки и дальнейшим ростом полых вискероv из материала цинкового ядра (рис. 2, *b*). Изучение поведения цинковой навески в оксидной атмосфере показало, что при нагреве до температур, превышающих температуру кипения цинка, происходит каскадный процесс окисления навески, разрыва оболочки, выброса паров и капель меньшего размера (рис. 2, *c*). Можно предположить, что при выбросе капли из оксидной оболочки температура ее поверхности снижается, что приводит к формированию ячеек Бенаара, которые создают при определенных условиях локальные области окисления поверхности и области каналов полых вискероv. Изучение состояния поверхности остывших капель цинка показывает признаки такого упорядочения (рис. 2, *d*).

Формирование монолитных вискероv протекает на срезе сопла графитовой ячейки в области столкновения потоков кислорода и паров цинка при достаточно высокой температуре (около 1000°С), исключающей встраивание атомов в решетку на боковых поверхностях вискероv. Выполненные исследования показывают, что необходимым условием роста вискероv является раздельная доставка реагентов, исключающая образование в газовой фазе молекул и кластеров оксида цинка.

В настоящей работе в вистему не вводились примеси, обеспечивающие протекание реакции по механизму ПЖК. Мы полагаем, что данный механизм мог бы иметь место, если предположить возможность образования жидкой фазы цинка на плоскости (0001)ZnO в результате снижения температуры плавления в системе ZnO–Zn при достаточно высоких давлениях паров цинка или формирования гипотетического соединения гемииоксида цинка Zn<sub>2</sub>O.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Создание в локальной области высоких парциальных давлений цинка и кислорода приводит к интенсивному взаимодействию реагентов и газофазному формированию кластеров, образующих катодный депозит со столбчатой структурой.

2. Раздельная доставка к растущей поверхности кислорода и паров цинка приводит при температурах около 1000°C к росту вискероов без участия дополнительных примесей.

3. Наличие капельной фазы цинка может приводить к формированию на окисленной поверхности капли полых вискероов в результате транспортировки паров цинка из ядра капли по каналам растущих вискероов.

Полученные результаты представляют интерес для создания высокочувствительных газовых датчиков на основе ZnO из формирующихся в газовой фазе агрегатов с аномально развитой поверхностью, а также для формирования тонкопленочных варисторов.

## Список литературы

- [1] *Park Y.S., Reynolds D.C.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. N 2. P. 756–760.
- [2] *Ram Bilas Sharma* // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 4. P. 1866–1867.
- [3] *Sharma S.D., Subhash Kashyap* // J. of Appl. Phys. 1971. V. 42. N 13. P. 5302–5304.
- [4] *Ikumaro Kubo.* // Jap. J. Appl. Phys. 1965. V. 4. P. 225–226.
- [5] *Hiroshi Iwanaga, Noboru Shibata.* // J. Crystal Growth. 1974. V. 24/25. P. 357–361.
- [6] *Абдуев А.Х., Ахмедов А.К., Барышников В.Г., Шахшаев Ш.О.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 8. С. 37–40.
- [7] *Michael H.Huang, Samuel Mao, Henning Feick et al.* // Science. 2001. V. 292. P. 1897–1899.
- [8] *Michael H.Huang, Yiyang Wu, Henning Feick* // Adv. Matter. 2001. V. 13. N 2. P. 113–116.
- [9] *Гиваргизов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.
- [10] *Смирнов Б.М.* // УФН. 1986. Т. 149. В. 2. С. 177–219.