

УДК 539.23:539.25

СТОЛБЧАТЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА, СФОРМИРОВАННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

А.В. Семченко¹, Д.Л. Коваленко¹, В.В. Сидский¹, О.И. Тюленкова¹,
Н.И. Тюленкова¹, В.А. Солодуха², А.Н. Петлицкий², Н.С. Ковальчук²

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

²ОАО «ИНТЕГРАЛ», Минск

ZnO-BASED NANORODS SYNTHESISED BY SOL-GEL METHOD

A.V. Semchenko¹, D.L. Kovalenko¹, V.V. Sidsky¹, O.I. Tyulenkova¹,
N.I. Tyulenkova¹, V.A. Solodukha², A.N. Pyatlitski², N.S. Kovalchuk²

¹F. Scorina Gomel State University

²JSC "INTEGRAL", Minsk

Представлен жидкофазный метод получения наноструктур ZnO. Для формирования столбчатых наноструктур оксида цинка использовались подложки с нанесенным затравочным слоем. Также проведено исследование влияния условий синтеза и модифицирующих веществ на морфологию столбчатых наноструктур ZnO. Исследования образцов проводились методом растровой электронной микроскопии.

Ключевые слова: оксид цинка, золь-гель метод, затравочный слой, гидротермальный синтез, столбчатые наноструктуры.

The liquid-phase method for obtaining ZnO nanostructures is presented. To form nanorods of zinc oxide, substrates with the seed coat were used. The influence of synthesis conditions and modifying substances on the morphology of ZnO nanorods was studied.

Keywords: zinc oxide, sol-gel method, seed layer, hydrothermal synthesis, nanorods.

Введение

Оксид цинка (ZnO) представляет большой интерес для применения во многих областях науки, техники и медицины в качестве функционального материала. Оксид цинка (ZnO) является полупроводниковым материалом с достаточно широкой запрещенной зоной (3,37 эВ), с большой энергией связи экситона (60 мэВ) и превосходной физической и химической стабильностью [1].

В настоящее время активно разрабатывается целый ряд полупроводниковых устройств с использованием наноструктур оксида цинка. Эти структуры могут найти применение в различных электронных устройствах, таких как солнечные батареи, газовые сенсоры, фотоэлектрические преобразователи, дисплеи, пьезоэлектрические устройства [2]–[3].

Оксид цинка различной морфологии получают разными способами. Высокосовершенные кристаллические структуры ZnO можно синтезировать методами молекулярно-лучевой эпитаксии, молекулярно-лучевой эпитаксии с применением плазмы, осаждением из газовой фазы при термическом, лазерном или магнетронном распылении, в результате гидротермального синтеза [4]. Золь-гель метод представляет большой интерес из-за простоты технической реализации, низких температур, возможности организации

массового производства и большой гибкости в выборе как исходных компонентов, так и способов проведения синтеза [5]. Варьирование природы прекурсоров, модифицирующих веществ и условий позволяет синтезировать дисперсные формы ZnO с различной морфологией и размерами. Гидротермальный метод дает возможность создавать однородные слои ZnO наностержней для газовых сенсоров, оптоэлектронных и пьезоэлектрических наноструктур [6].

В работе представлены результаты влияния затравочного слоя, условий синтеза и модифицирующих веществ на морфологию столбчатых наноструктур ZnO.

1 Методика эксперимента

Выращивание столбчатых наноструктур оксида цинка происходило в два этапа. Вначале на подложки золь-гель методом нанесли затравочный слой. В качестве подложек использовались полированные пластины кремния и стеклянные пластины. Все подложки предварительно были тщательно очищены с помощью ультразвука, сначала в ацетоне, а затем в этаноле по 10 минут. Тонкие плёнки ZnO были получены при использовании золь-геля, полученного путём растворения 1,5 г ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2$ в 8 мл изопропилового спирта. Созревание золь-геля происходило в течение 2–3 суток при комнатной температуре

(22 ± 2)° С. Изопропиловый спирт использовался в качестве жидкой среды для поддержания стабильности раствора и создания необходимой вязкости. Пленки ZnO на кремниевые и стеклянные подложки наносили методом центрифугирования, который заключается в том, что осаждающийся слой формируется путем растекания пленкообразующего раствора под действием центробежных сил, а избыток пленкообразующего раствора радиальным потоком стекает с подложки при вращении. Золь наносился на подложку дозатором и методом центрифугирования распределялся по поверхности. Частота вращения подложки составляла 2000 об/мин. После этого подложки помещались в муфельную печь и выдерживались при температуре 250° С в течение 5 минут. Финишный отжиг, который проводился при температуре 350° С в течение 60 минут в муфельной печи, приводил к формированию равномерного слоя ZnO на поверхности подложки. Типичная толщина одного слоя по данным электронной микроскопии составляла порядка 30–40 нм. Для некоторых образцов нанесение затравочного слоя проводилось дважды и трижды.

Для синтеза столбчатых наноструктур оксида цинка использовали химическое осаждение из растворов солей цинка. В первом случае в реакционный стакан помещали 1 мл этилендиамина в 200 мл дистиллированной воды. Далее при постоянном перемешивании по каплям к раствору этилендиамина добавляли 0,2 молярный водный раствор ацетата цинка $Zn(CH_3COOH)_2$ до установления pH 8,5. В получившуюся смесь опускали образцы с нанесенным зародышевым слоем ZnO. Реакционный сосуд в закрытом виде помещали на 2 ч в сушильный шкаф при температуре 85–110° С. По окончании синтеза образцы осторожно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Второй раствор для синтеза

приготавливали путём смешивания 0,01М растворов нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и гексаметилентетрамина $(CH_2)_6N_4$ в дистиллированной воде. Растворы использовались в соотношении 1:1. Подложки располагали в реакционных сосудах вертикально. Время и температура выдержки аналогичны первому варианту. По окончании роста полученные образцы вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

2 Результаты и обсуждение

Исследования образцов проводились методом растровой (РЭМ) электронной микроскопии.

Благодаря СЭМ изображениям показана возможность синтеза одномерных наноструктур оксида цинка на затравочном слое, который наносился золь-гель методом. На рисунке 2.1 представлено СЭМ изображение наностержней оксида цинка, сформированных на кремниевой подложке с предварительно нанесенным зародышевым слоем.

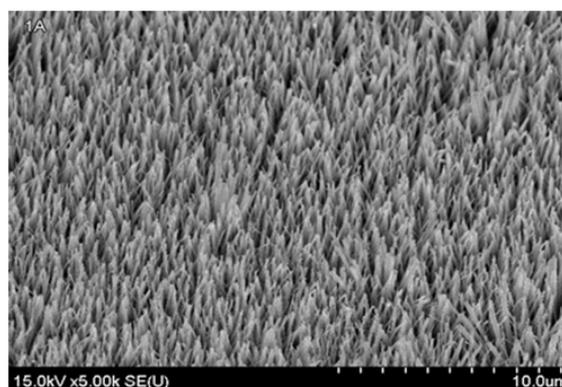
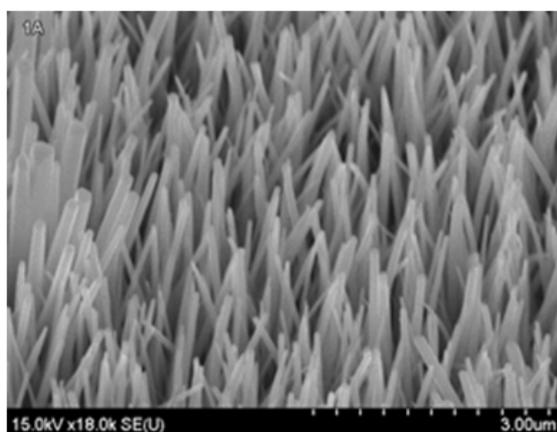
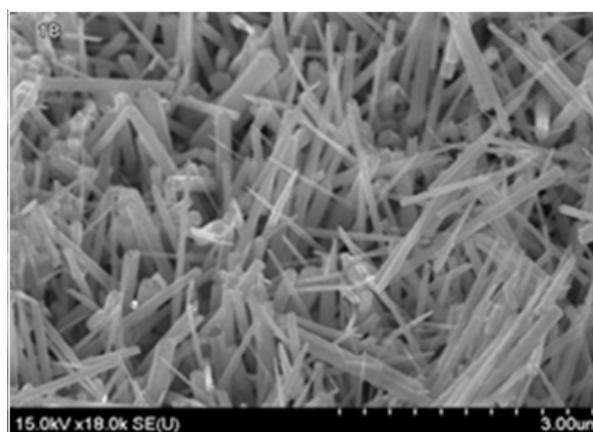


Рисунок 2.1 – СЭМ изображение упорядоченного массива наностержней ZnO, выращенного на подложке с затравочным слоем ZnO



а)



б)

Рисунок 2.2 – СЭМ изображение столбчатых наноструктур оксида цинка, выращенных на подложках с затравочным слоем ZnO различной толщины: а) – 60 нм, б) – 150 нм

Как видно из рисунка, нанесение зародышевого слоя позволяет получить однородно распределенные массивы наностержней. Качество и морфология столбчатых наноструктур оксида цинка зависит от толщины зародышевого подслоя (наилучшие результаты получены при толщине подслоя 60 нм). Кроме того, установлено, что хорошее кристаллическое качество зародышевого слоя является необходимым для выращивания плотных массивов столбчатых наноструктур высокого качества, ориентированных перпендикулярно подложке. На рисунке 2.2 представлены изображения столбчатых наноструктур оксида цинка, выращенных на затравочных слоях толщиной 60 и 150 нм.

Таким образом, увеличение толщины затравочного слоя вызывает снижение однородности столбчатых структур. Это явление хорошо изучено в физике эпитаксиальных слоев и отражает переход от псевдоморфной структуры покрытия к слою с собственными зародышами кристаллической фазы. Указанные изменения являются энергетически выгодным процессом перестройки с релаксацией деформационных напряжений [7]. Было замечено, что температура гидротермального синтеза влияет на изменение роста столбчатых наноструктур оксида цинка. Рост температуры приводит к уплотнению наностержней. На рисунке 2.3 представлено СЭМ изображение поперечного скола массива наностержней ZnO, синтезированных при температуре 90° С.

Существенное влияние на свойства синтезируемых гидротермальным методом наноструктур ZnO может оказывать предварительный отжиг зародышевого слоя. Рост наностержней существенно улучшается при отжиге зародышевого слоя в атмосфере кислорода.

СЭМ изображения обрабатывались в программе Gwyddion. На гистограммах (рисунок 2.4) приведены средние высоты и диаметры вершин наноструктур оксида цинка, сформированных гидротермальным методом на затравочных слоях оксида цинка, легированных оксидом алюминия до 3,5 масс.% и с добавкой в состав рабочего раствора полиэтиленгликоля.

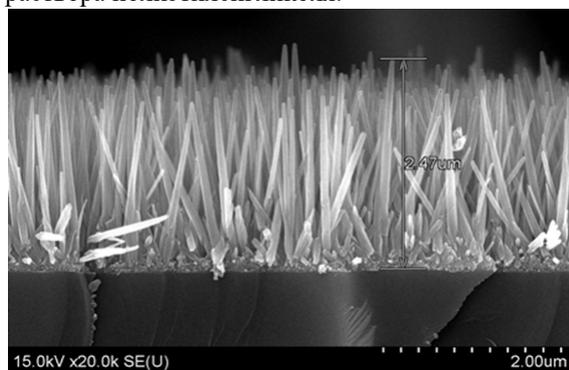


Рисунок 2.3 – СЭМ изображение поперечного скола массива наностержней ZnO, синтезированных при температуре 90° С

Исходя из рисунка 2.4 установлено, что наибольшая высота структур оксида цинка наблюдается для образца № 1 (рисунок 2.3). Данный образец был сформирован на затравочном слое чистого оксида цинка без добавления полиэтиленгликоля в рабочий раствор. Наименьшая высота наблюдалась у образца № 6, который был синтезирован на затравочном слое с содержанием оксида алюминия 3,5%.

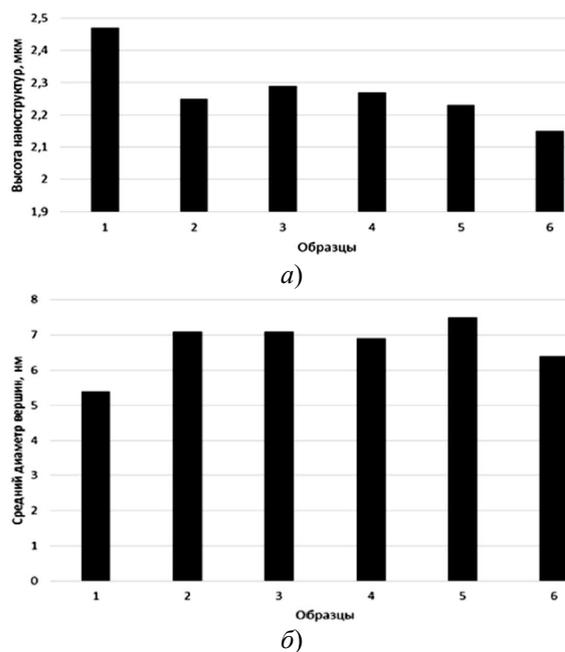


Рисунок 2.4 – Гистограммы средних высот (а) и диаметров вершин (б) столбчатых наноструктур оксида цинка

На рисунке 2.4 видно, что наибольший средний диаметр вершин столбчатых структур оксида цинка наблюдается для образца № 5. Данный образец был сформирован на затравочном слое с содержанием оксида алюминия 3% и с добавлением полиэтиленгликоля в рабочий раствор. Наименьший средний диаметр вершин наблюдался у образца № 1, который был синтезирован на затравочном слое оксида цинка без алюминия.

Заключение

Синтезированы столбчатые наноструктуры оксида цинка на кремниевых подложках с затравочным слоем. Определены виды, количественное содержание прекурсоров и отработаны технологические параметры синтеза. При гидротермальном синтезе получить строго упорядоченные, вертикально ориентированные массивы наностержней ZnO можно только при создании монокристаллического затравочного слоя, согласованного с подложкой. Установлены оптимальная температура для гидротермального синтеза столбчатых наноструктур ZnO и необходимая толщина затравочного слоя. Легирование

затравочного слоя для синтеза столбчатых структур ионами алюминия вызывает уменьшение высоты синтезируемых наноструктур, а с другой стороны – способствует приближению формы наноструктур к цилиндрической. Влияние полиэтиленгликоля на форму и высоту столбчатых наноструктур не установлено.

Выбором параметров гидротермального метода синтеза возможно направленное изменение свойств и морфологии получаемого материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Zinc oxide from fundamental properties towards novel applications* / C.F. Klingshirn [et al.]. – Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2010. – 359 p.
2. *Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике* / А.И. Борисенко [и др.]. – Л.: Наука, 1972. – 114 с.
3. *Jing, L.* The preparation and characterization of ZnO ultrafine particles / L. Jing, Z. Xu // *Materials*

Science and Engineering. – 2002. – Vol. 332. – P. 356–361.

4. *Yao, B.D.* Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation / B.D. Yao, Y.F. Chan, N. Wang // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81. – P. 757–759.

5 *Золь-гель технология: учебное пособие для вузов* / В.А. Жабрив [и др.]. – СПб.: «ЛЭТИ», 2004. – 294 с.

6. *Основы золь-гель технологии нанокompозитов: монография.* – 2-е изд., перер. / А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова. – СПб.: «ЛЭТИ», 2007. – 255 с.

7. *Baruah, S.* pH-dependent growth of zinc oxide nanorods / S. Baruah, J. Dutta // *Journal of Crystal Growth.* – 2009. – Vol. 311. – P. 2549–2554.

Поступила в редакцию 05.06.17.