

А.Н. Петлицкий¹, Н.С. Ковальчук¹, А.В. Семченко², В.В. Сидский²,
О.И. Тюленкова², Н.И. Тюленкова², Л.В. Судник³

¹ОАО «ИНТЕГРАЛ», Минск, Беларусь

²УО «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

³ГНУ «Институт порошковой металлургии» НАН Беларуси, Минск, Беларусь

ФОРМИРОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ СТОЛБЧАТЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

Введение

В настоящее время активно разрабатывается целый ряд полупроводниковых устройств с использованием наноструктур оксида цинка в виде нанопроводов,

наностержней, нанолент и т. д. Эти структуры могут найти применение в различных электронных устройствах, таких как солнечные батареи, газовые сенсоры, фотоэлектрические преобразователи, дисплеи, пьезоэлектрические устройства [1–2]. Повышенный интерес связан не только с малыми размерами этих структур, позволяющими решать проблемы дальнейшей миниатюризации электронных устройств. Намного больший интерес вызывают уникальные оптические, электрофизические, теплофизические, механические и другие свойства одномерных структур, отличающиеся от свойств объемных материалов и пленок. Отличительной особенностью оксида цинка является хорошая электронная проводимость в сочетании с высокой химической стойкостью, что делает их перспективными для применения в газовых и жидкостных сенсорах, датчиках УФ излучения [3].

В настоящей работе представлены результаты исследования основных факторов, влияющих на формирование столбчатых наноструктур оксида цинка.

1. Экспериментальная часть

Жидкофазные методы синтеза достаточно широко применяются для получения наноструктур оксида цинка [4]. Среди жидкофазных методов получения наноструктур ZnO можно выделить гидротермальный. Для формирования столбчатых наноструктур оксида цинка использовались подложки с нанесенным затравочным слоем.

Выращивание столбчатых наноструктур оксида цинка происходило в два этапа. Первый этап: нанесение затравочного слоя на подложки. Равномерные тонкие слои ZnO наносились на поверхность подложек золь-гель методом. В качестве подложек использованы 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 пленки ZnO были получены при использовании золя, который был получен путём растворения 1,5 г ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2$ в 8 мл изопропилового спирта. После интенсивного перемешивания золь, он был оставлен на 2–3 суток для последующего созревания при комнатной температуре $(22\pm 2)^\circ C$. 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.

Второй этап: синтез ZnO столбчатых наноструктур. Для синтеза столбчатых наноструктур оксида цинка на подложках проводилось химическое осаждение из растворов. 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 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$) 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 приготавливался путём смешивания 0,01M растворов нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и гексаметилентетрамина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ в дистиллированной воде. Растворы использовались в соотношении 1:1. Подложки располагались в реакционных сосудах вертикально. Время и температура выдержки аналогичны первому варианту. По окончании роста полученные образцы вынимались из раствора, промывались дистиллированной водой с целью смыть остаточные примеси с поверхности, и высушивались на воздухе.

2. Результаты и их обсуждение

Исследования образцов проводились методами сканирующей (СЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии.

На рисунке 1 и 2 представлены изображения поверхности кремниевой пластины с сформированными на ней структурами оксида цинка, полученное с помощью (СЭМ) и (РЭМ).

Качество и морфология столбчатых наноструктур оксида цинка зависит от толщины зародышевого подслоя (наилучшие результаты получены при толщине подслоя 150 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 3 представлены изображения столбчатых наноструктур оксида цинка, выращенных на затравочных слоях с толщиной 60 и 150 нм.

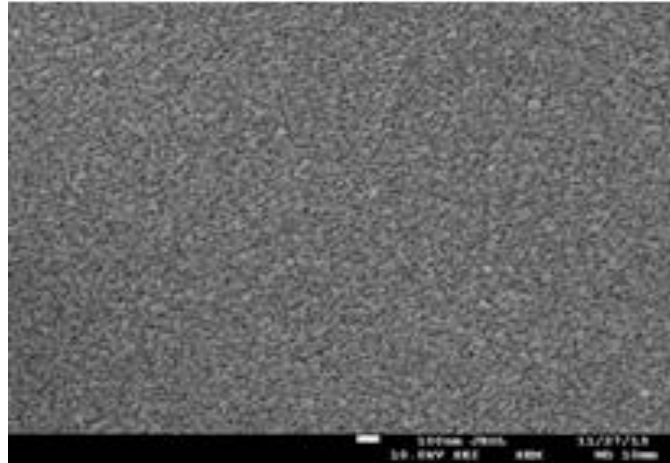


Рисунок 1 – СЭМ изображение ZnO структур на кремнии

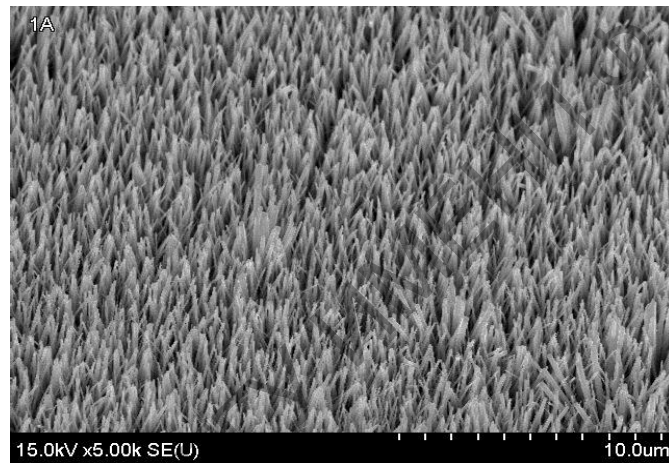
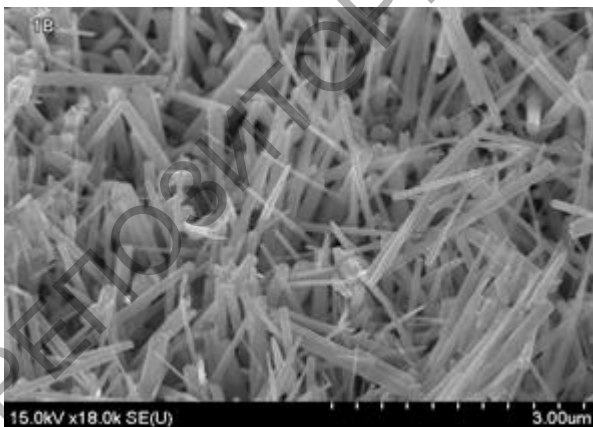
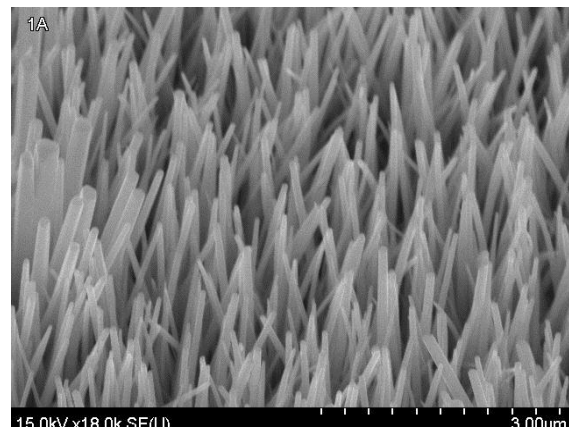


Рисунок 2 – РЭМ изображение упорядоченного массива наностержней ZnO, выращенного на подложке с затравочным слоем ZnO



а



б

Рисунок 3 – РЭМ изображение столбчатых наноструктур оксида цинка, выращенных на подложках с затравочным слоем ZnO различной толщины: а – 60 нм, б – 150 нм

Было замечено, что температура гидротермального синтеза влияет на изменение роста столбчатых наноструктур оксида цинка. Чем выше температура – тем плотнее наностержни. На рисунке 4 представлено РЭМ изображение поперечного скола массива наностержней ZnO, синтезированных температуре 90 °С.

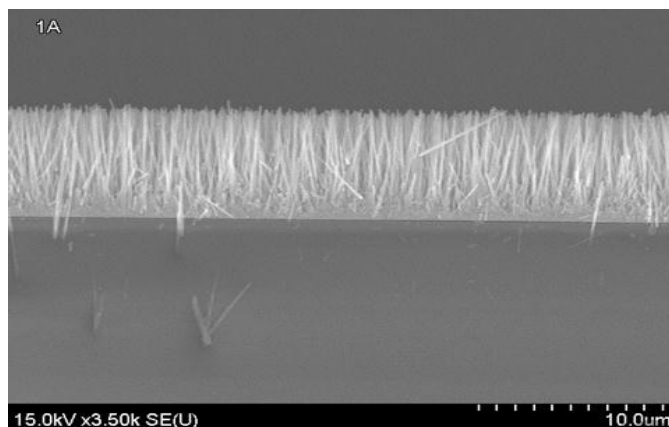


Рисунок 4 – РЭМ изображение поперечного скола массива наностержней ZnO, синтезированных при температуре 90 °С

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

Заключение

Отработан золь-гель метод получения однородных и тонких затравочных слоев ZnO, гидротермальный метод создания слоев столбчатых наноструктур ZnO. Синтезированы столбчатые наноструктуры оксида цинка на кремниевых и стеклянных подложках с затравочным слоем из оксида цинка. Установлены оптимальная температура для гидротермального синтеза столбчатых наноструктур ZnO и необходимая толщина затравочного слоя.

Литература

1. Грачева, И.Е. Наноматериалы с иерархической структурой пор: учеб. пособие / И.Е. Грачева, В.А. Мошников. – СПб. : «ЛЭТИ», 2011. – 106 с.
2. Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов: учебное пособие / В.А. Мошников [и др.]. – СПб. : Лань, 2013. – 294 с.
3. Non-Basic Solution Routes to Prepare ZnO Nanoparticles / E. Hosono [et al.] // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2004. – Vol. 29. – P. 71–79.
4. Jing, L. The preparation and characterization of ZnO ultrafine particles / L. Jing, Z. Xu // Materials Science and Engineering. – 2002. – Vol. 332. – P. 356–361.