

УДК 539.23, 538.911

Г. А. ПАШКЕВИЧ, А. Т. ОРЛОВ, В. А. УЛЬЯНОВА, А. В. БОГДАН

ФОРМИРОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА НА ПОДЛОЖКАХ НИОБАТА ЛИТИЯ И НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ

*Научно-исследовательский институт прикладной электроники
Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт»*

(Поступила в редакцию 20.02.2014)

Введение. Оксид цинка (ZnO), широкозонный полупроводниковый материал, широко используется в своей поликристаллической форме на протяжении 60 лет в медицине, электронике, фотонике благодаря своим полупроводниковым, механическим, пьезоэлектрическим, оптическим свойствам, биосовместимости, нетоксичности и стабильности [1]. ZnO является перспективным материалом для применения в нанoeлектронике благодаря возможности формирования монокристаллических наноструктур и наноструктурированных пленок на его основе [2].

Среди дорогих и громоздких классических методов формирования полупроводниковых материалов [3–5] в настоящее время более популярными становятся низкотемпературные методы синтеза, такие как электрохимическое осаждение [6, 7] и гидротермальный метод [8]. Применение метода электрохимического осаждения для синтеза наноструктурированных материалов на поверхности полупроводников или диэлектриков возможно при предварительном создании проводящей металлической пленки. Гидротермальный метод является более простым, чем электрохимическое осаждение, но требует предварительного создания центров роста, т. е. зародышевого слоя. При комбинировании гидротермального метода для формирования стержневых структур и золь-гель метода для создания зародышевых центров роста открываются возможности синтеза монокристаллических структур практически на любых подложках, в том числе и на монокристаллических. Актуальной задачей является установление зависимостей геометрических параметров синтезируемых структур, их морфологии и кристаллографических характеристик от технологических параметров синтеза.

В данной статье приводятся результаты формирования стержневых наноструктур ZnO на пьезоэлектрических подложках ниобата лития гидротермальным методом и на металлических пленках золота и алюминия методом электрохимического осаждения. Проводится сравнение полученных результатов, анализируется влияние зародышевого слоя на формирование стержневых структур, исследуется влияние концентрации раствора и материала пленки для синтеза наноструктур методом электрохимического осаждения на морфологические и структурные характеристики наноструктур ZnO. Для анализа результатов используются методы оптической, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Гидротермальный синтез наностержней оксида цинка. Для синтеза наностержней ZnO комбинированным гидротермальным методом используют двухстадийный процесс: 1) формирование зародышевой пленки ZnO с помощью золь-гель метода; 2) рост массива наноструктур из раствора. В данной работе процесс роста проводился при подобных описанным в [9] условиях с некоторыми дополнениями, описанными ниже.

Подложки ниобата лития (128-XY LiNbO_3) изначально очищались в растворе перекиси водорода при температуре 30 °C в течение 30 мин. Для первой стадии формирования наностержней ZnO использовался ацетат цинка $\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворенный в изопропиловом спирте $((\text{CH}_3)_2\text{CHOH})$. Раствор моноэтаноламина (МЕА) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ добавлялся при комнатной температуре в качестве стабилизатора. Концентрация ZnAc составляла 0,3 моль/л,

а молярное соотношение МЕА к ZnAc – 1,0. Полученный раствор перемешивался с помощью магнитной мешалки при 65 °С до формирования прозрачного однородного раствора, который затем был охлажден до комнатной температуры и профильтрован с помощью мембранного фильтра с диаметром пор 0,22 мкм. Осаждение зародышевой пленки на подложку проводилось при комнатной температуре методом центрифугирования при 3000 об/мин в течение 30 с. Каждый полученный слой сушился при 100 °С в течение 30 мин в печи для спекания. Такая температура необходима для удаления остатков изопропилового спирта. Проводилось осаждение пяти слоев для получения необходимой толщины пленки. Полученная многослойная структура отжигалась при 400 °С в течение 1 ч для получения однородной и стабильной пленки.

Водный раствор ацетата цинка и гексаметилентетрамина $C_6H_{12}N_4$ в молярном соотношении 1 : 1 использовался для второй стадии формирования наностержней ZnO. Концентрация ацетата цинка составляла 0,03 моль/л. Однородный раствор формировался в течение 5 мин при комнатной температуре в процессе перемешивания с помощью магнитной мешалки. Очищенные подложки 128-XY $LiNbO_3$ и подложки 128-XY $LiNbO_3$ со сформированным зародышевым слоем погружались в полученный раствор, который нагревался до 90 °С и был оставлен на 90 мин без какого-либо перемешивания. После окончания процесса синтеза подложки промывались деионизированной водой и сушились при комнатной температуре.

Результаты оптической микроскопии (Leitz Ergolux Trinocular Microscope), сканирующей электронной микроскопии (Hitachi S4800) и рентгеноструктурного анализа (Rigaku ULTIMA IV) в асимметричном режиме приведены на рис. 1, 2, 3 соответственно.

На рис. 1 представлены результаты анализа структуры сформированного золь-гель методом зародышевого слоя ZnO на подложках ниобата лития. Замечено, что после отжига образцов при 400 °С образуются «треки» (рис. 1, а), которые могут свидетельствовать о начале кристаллизации или о других явлениях, связанных с накоплением электрических зарядов на границе пьезоэлектрической подложки и пленки ZnO. Показана область 100×270 мкм. Зародышевый слой, как показано на рис. 1, б, имеет равномерную зернистую структуру по всей анализируемой площади. Диаметр зерен составляет порядка 50 нм.

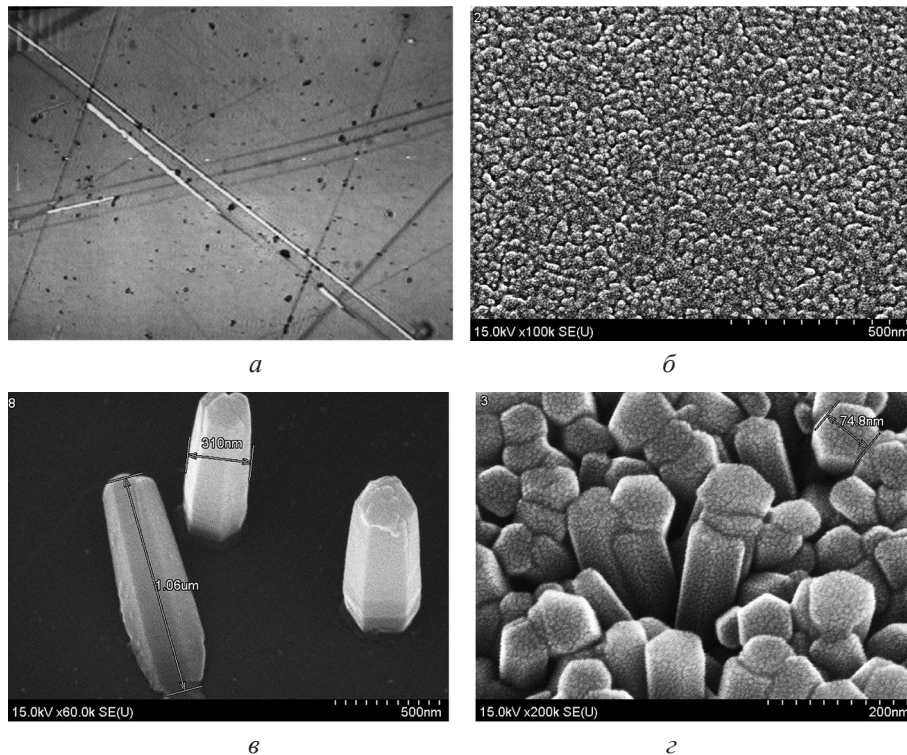


Рис. 1. Микрофотография (а) и СЭМ-изображение (б) зародышевого слоя ZnO, сформированного на подложке $LiNbO_3$, СЭМ-изображение (в) [10] наностержней ZnO, сформированных на подложке без зародышевого слоя, СЭМ-изображение (г) [10] наностержней ZnO на подложке $LiNbO_3$ с зародышевым слоем

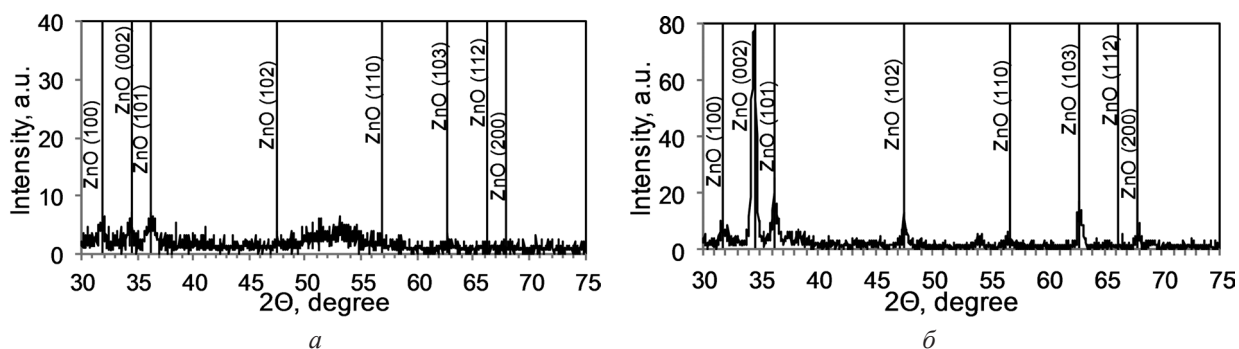


Рис. 2. Рентгенограммы зародышевого слоя (*a*) и наностержней ZnO (*б*) на подложке LiNbO₃ [10]

Стержни, сформированные на подложках без предварительного осаждения зародышевой пленки (рис. 1, *в*), расположены хаотично, не имеют строго вертикальной ориентации, тем не менее они демонстрируют прочную связь с подложкой и гексагональную структуру. Стержни, сформированные на подложках с предварительным осаждением зародышевой пленки, имеют диаметр порядка 75 нм и гексагональную структуру (рис. 1, *з*). На рис. 1, *з* наблюдалось срастание соседних стержней, что обусловлено высокой концентрацией раствора и длительным временем процесса формирования стержневых структур.

Рентгеноструктурный анализ, результаты которого приведены на рис. 2, проводился в асимметричном режиме, когда угол между падающим лучом и подложкой составляет несколько градусов, поэтому отраженный сигнал подложки отсутствует. Показано, что сформированные стержневые структуры являются вертикально ориентированными вдоль оси *c* монокристаллами, поскольку пики, соответствующие плоскости (002), имеют наибольшую интенсивность. Наличие других пиков свидетельствует о наклоне стержней.

Синтез наностержней оксида цинка с помощью электрохимического метода. Электрохимический метод осаждения из водных растворов при низких температурах использовался для получения стержневых структур ZnO на подложках четырех типов: алюминиевая фольга, кристаллическая подложка 128-XY LiNbO₃ и пластина ситалла с нанесенными пленками золота [11], кремниевая пластина с алюминиевым покрытием.

На предварительно очищенные на протяжении 30 мин в растворе H₂O₂/H₂SO₄ подложки осаждались металлические пленки методом магнетронного распыления (рис. 3, *a*, *б*). Процесс роста стержневых структур проводился при 60 °С с одновременным перемешиванием на протяжении

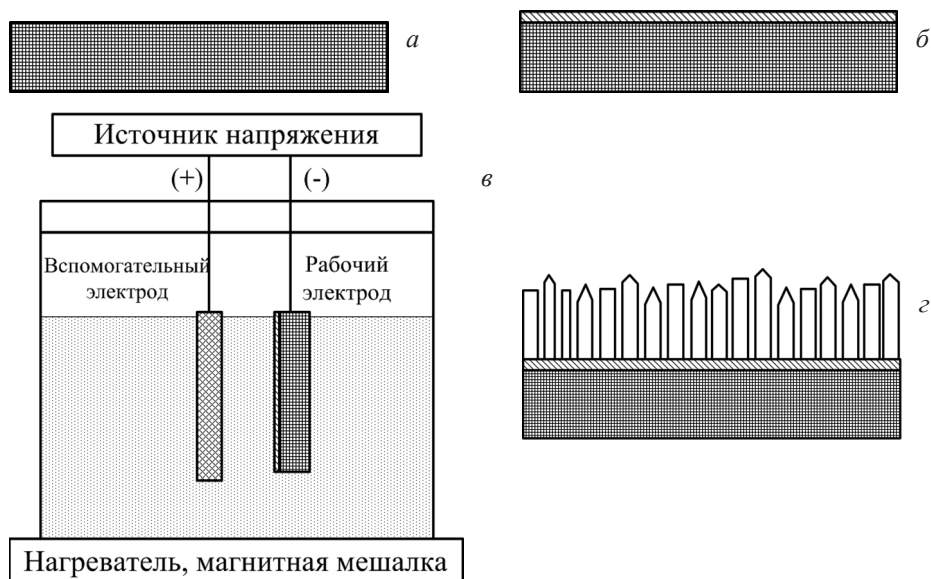


Рис. 3. Схематическая диаграмма электрохимического процесса синтеза стержневых наноструктур ZnO: *a* – очищенная подложка, *б* – подложка с металлической пленкой, *в* – установка синтеза наноструктур ZnO, *z* – результат синтеза

90 мин (рис. 3, в) и прикладыванием напряжения 2 В. Во всех экспериментах применялся вспомогательный электрод из нержавеющей стали.

Расстояние между электродами составляло 2 см. Использовался водный раствор аналитически чистого гексагидрата нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и аналитически чистого гексаметилен-тетрамина $C_6H_{12}N_4$ одинаковых молярных концентраций – 0,025 и 0,05 моль/л для образца с металлической пленкой на ситалле. Компоненты добавлялись в 600 мл деионизированной воды, образуя прозрачный раствор. При достижении 60 °С начинался процесс синтеза, о чем свидетельствовало образование хлопьев белого цвета. На протяжении всего времени синтеза объем перемешивался для поддержания однородности концентрации и температуры раствора. После окончания процесса образцы погружались в деионизированную воду, затем сушились при 60 °С.

Анализ морфологии и структуры образцов проводился с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (JEOL Ltd., NeoScope JCM-5000) и рентгеноструктурного анализа (Rigaku ULTIMA IV). Установлено, что стержни были сформированы на золотых пленках (рис. 4, 5), нанесенных методом магнетронного распыления, а на подложке кремния с алюминиевым покрытием (рис. 6) при описанных условиях была сформирована пленка ZnO с пористой структурой. Диаметр стержней ZnO на алюминиевой фольге с напыленным слоем золота составляет 150–180 нм, длина – порядка 1 мкм. Для стержней на подложках ниобата лития с напыленным слоем золота указанные геометрические параметры составляют 250–300 нм и 3 мкм соответственно. Массив наноструктур, сформированный на алюминиевой фольге с пленкой золота, является более однородным, чем массив на ниобате лития с пленкой золота. Имеются области с более длинными структурами на подложках ниобата лития с пленкой золота, что может объясняться недостаточной толщиной проводящего слоя, в то время как образец на алюминиевой фольге обеспечивает однородную проводящую подложку и равномерное распределение электрического поля. Плотность размещения стержневых структур для образца на алюминиевой фольге составляет $20 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$,

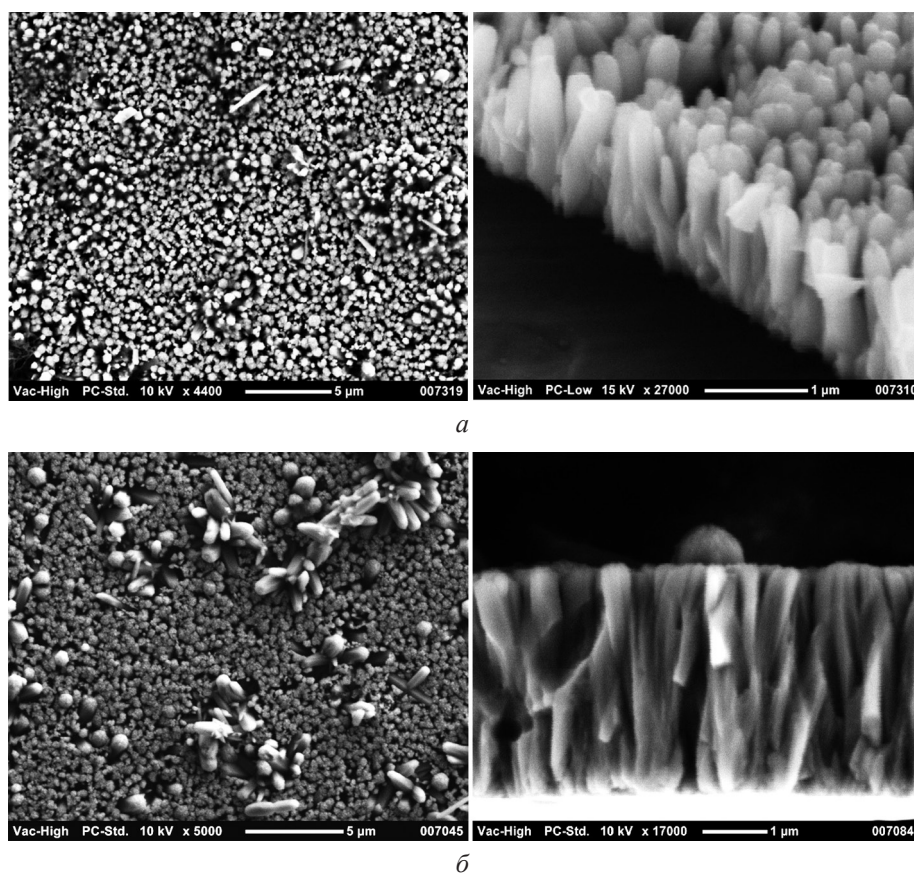


Рис. 4. СЭМ-изображения стержневых наноструктур ZnO, синтезированных на алюминиевой фольге с пленкой золота (а), на подложках ниобата лития с пленкой золота (б) [11]

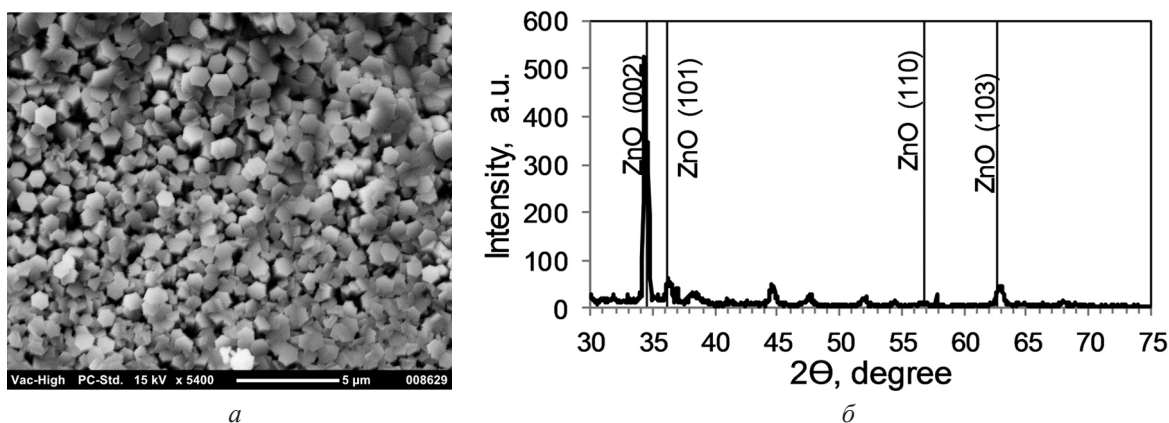


Рис. 5. СЭМ-изображение (а) и рентенограмма стержневых наноструктур (б), синтезированных на подложках ситалла с пленкой золота

а для образца на подложке ниобата лития – $30 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Для структур на подложках ниобата лития наблюдается срастание стержней в основании. Это может быть обусловлено дефектностью проводящего слоя. На рис. 4 видно, что стержни демонстрируют прочную связь с подложкой, направление роста перпендикулярно подложке. Мы считаем, что неоднородность и наличие дефектов можно преодолеть путем формирования более качественной однородной пленки золота. Также процессом синтеза и геометрическими характеристиками структур можно управлять изменяя концентрацию раствора, величину прикладываемого напряжения и температуру.

Стержневые наноструктуры на подложках ситалла с пленкой золота (рис. 5, а) формировались в растворе, концентрация которого была увеличена в два раза по сравнению с концентрацией раствора для синтеза наноструктур на алюминиевой фольге и ниобате лития. Исследовалось влияние концентрации раствора на геометрические параметры массива структур и отдельных стержней.

Из анализа изображения, полученного с помощью сканирующей электронной микроскопии, установлено, что диаметр наностержней составляет 500–800 нм, длина – порядка 1 мкм. Структуры плотно упакованы, практически образуют сплошную пленку. Концентрация раствора существенно влияет на диаметр стержней.

Рентгеноструктурный анализ в асимметричном режиме (рис. 5, б) демонстрирует максимальный отраженный сигнал, который соответствуют кристаллографической плоскости (002). Сформированные стержневые структуры являются вертикально ориентированными вдоль оси *c* монокристаллами, структуры с другими кристаллографическими ориентациями практически отсутствуют.

На рис. 6 представлены изображения стержневых наноструктур, синтезированных на подложке кремния с пленкой алюминия. Такая структура представляет собой пористую пленку малой плотности с толщиной порядка десятков нанометров. Пленка однородная и не имеет дефектов

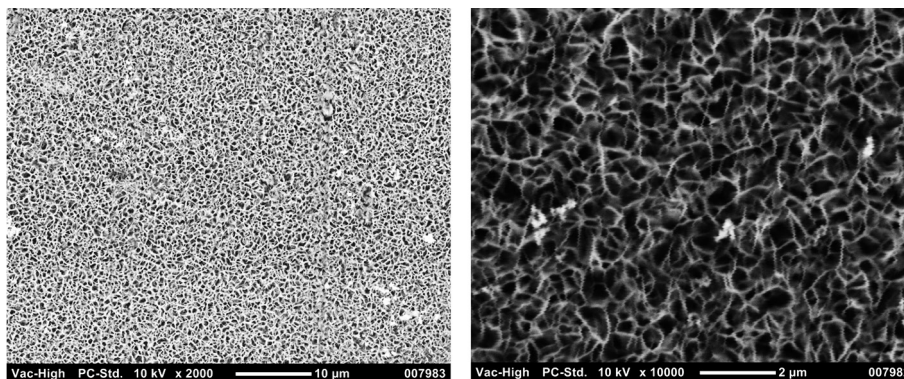


Рис. 6. СЭМ-изображение стержневых наноструктур, синтезированных на подложках кремния с пленкой алюминия

на всей площади (100×55 мкм). Синтез таких структур проводился при температуре роста 60°C с перемешиванием на протяжении 40 мин при приложенном напряжении 1,5 В и концентрации нитрата цинка 0,05 моль/л.

Заключение. Результатом работы является формирование монокристаллических гексагональных стержневых структур оксида цинка на подложках ниобата лития гидротермальным методом с использованием предварительной стадии осаждения зародышевой пленки золь-гель методом. С помощью метода электрохимического осаждения синтезированы монокристаллические вертикально ориентированные структуры на пленках золота, нанесенных методом магнетронного распыления на подложках разных типов, а также пористые пленки оксида цинка на напыленной алюминиевой пленке. Метод электрохимического осаждения более эффективно может применяться для создания вертикальных стержневых наноструктур оксида цинка диаметром от 150 нм до 1 мкм и длиной до 3 мкм на пленках золота, в то время как гидротермальный метод может использоваться для формирования стержней оксида цинка диаметром до 100 нм на монокристаллических материалах. Показано, что увеличение концентрации раствора при электрохимическом методе синтеза увеличивает диаметр стержневых наноструктур оксида цинка.

Предложенные методы могут быть использованы для создания более чувствительных датчиков на поверхностных акустических волнах. Использование наноструктур оксида цинка в конструкциях таких датчиков повысит их чувствительность за счет увеличения площади адсорбции и позволит создавать беспроводные энергонезависимые приборы.

Литература

1. Jagadish C. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications. Elsevier, Amsterdam, 2006.
2. Özgür Ü. et al. // Proc. IEEE 98. 2010. P. 1255–1268.
3. Banerjee D. // Appl. Phys. 2005. Vol. A80. P. 749–752.
4. Park W. I. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80, N 22. P. 4232–4234.
5. Sun Y. et al. // Chem. Phys. Lett. 2004. Vol. 396, N 1-3. P. 21–26.
6. Zeng H. B. et al. // Sci. Adv. Mater. 2010. Vol. 2, N 3. P. 336–358.
7. Hyunghoon Kim et al. // Electronic Materials Letters. 2009. Vol. 5, N 3. P. 135–138.
8. Bai Shr-Nan // J Mater Sci: Mater Electron. 2011. Vol. 22, N 4. P. 339–344.
9. Jia Guozhi et al. // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 2012. Vol. 7, N 1. P. 261–267.
10. Orlov A. T. et al. // 23rd Intern. Crimean Conf. «Microwave & Telecommunication Technology». 2013. P. 830–832.
11. Orlov A. et al. // Proc. 2013 IEEE XXXIII Intern. Scientific Conf. Electronics and Nanotechnology (ELNANO). 2013. P. 25–27.

G. A. PASHKEVICH, A. T. ORLOV, V. O. ULIANOVA, O. V. BOGDAN

FORMATION OF ZINC OXIDE SINGLE-CRYSTAL NANOSTRUCTURES ON LITHIUM NIOBATE SUBSTRATES AND METAL FILMS

Summary

The results of the rod nanostructures synthesis and porous zinc oxide films on lithium niobate substrates by hydrothermal method and on the metal films by electrochemical deposition are presented. It was shown that hydrothermal method can be successfully used for formation of the hexagonal rod structures with a diameter up to 100 nm on the single crystal substrates. Electrochemical synthesis method is promising for formation of zinc oxide rod structures with a diameter up to 1 μm on gold films and porous films on aluminum conductive layers. It was established that increasing of the solution concentration for the electrochemical synthesis method increases diameter of zinc oxide rod nanostructures. The obtained results can be used to select the optimal process parameters of zinc oxide nanostructures synthesis for subsequent application in micro-, nanoelectronics and photovoltaics.