

УДК 538.91, 621.38

А. Ф. ДЯДЕНЧУК, провідний фахівець
В. В. КІДАЛОВ, професор, д. фіз.-мат. н.

ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОТРУБОК ZnO НА ПОВЕРХНІ ПОРУВАТОГО ZnSe

Бердянський державний педагогічний університет, м. Бердянськ

У роботі розглянуто виготовлення та дослідження покриттів ZnO на поруватій поверхні ZnSe. Поруваті підкладки отримано методом електрохімічного травлення. В результаті відпалу в потоці атомарного кисню наностовпці ZnSe конвертують в нанотрубки ZnO. Отримані структури досліджено методами скануючої електронної мікроскопії, рентгеноспектрального мікроаналізу. Довжина нанотрубок оксиду цинку, вирощених у такий спосіб, сягає ~ 10 мкм, при цьому зовнішній діаметр трубок варіює в межах від 0,5 до 2 мкм.

Ключові слова: відпал в потоці атомарного кисню, поруватий ZnSe, нанотрубки оксиду цинку.

Останніми роками оксид цинку став особливо цікавим металооксидним матеріалом через його унікальні властивості. ZnO – це напівпровідник групи сполучень типу A_2B_6 з широкою забороненою зоною (3,36 eV), який сублимується при 2000 K, плавиться при температурі 2250 K, має достатньо велику енергію зв'язку екситону $E_{ex} = 60$ мев [1], високу прозорість у видимому діапазоні спектру і відзначається помітною рухомістю електронів та сильною люмінесценцією при кімнатній температурі. Крім цього, ZnO є недорогим, хімічно стабільним, легким у приготуванні, не токсичним, а більшість домішкових матеріалів, які використовуються для легування, є легко доступними.

Квантово-розмірні ефекти сильно змінюють властивості матеріалів, що обумовлює необхідність узагальнюючого вивчення теоретичних та практичних фізико-технологічних даних щодо отримання наноструктур оксиду цинку.

Ініціативи в галузі досліджень нанотехнологій призвели до виявлення різноманітних наноструктур ZnO, таких як нановіскери, нанотрубки, наноспіралі, нановолокна, нанострічки, наноголки тощо. Нанонитки ZnO Відзначаються високою механічною стабільністю та адсорбційною здатністю, радіаційною стійкістю, прозорістю у видимому діапазоні електромагнітного випромінювання та прямою широкою забороненою зоною, до того ж вони характеризуються великою поверхневою площею. Тому даний наноструктурований матеріал є перспективним для виготовлення низки електронних та оптоелектронних пристроїв [2]: світлодіодів, газових, хемо- та біосенсорів, ультрафіолетових фотоприймачів тощо.

Одним з найбільш поширених методів отримання одновимірних кристалів є хімічне осадження з газової фази (CVD, яке забезпечує високу продуктивність та задовільну якість одержуваного матеріалу, залишаючись при цьому порівняно простим і доступним. Однак синтез одновимірних оксидних структур вимагає створення і додержання специфічних умов росту.

Поряд з такими дорогими методами виготовлення ниткоподібних кристалів оксиду цинку як вибухове лазерне напилення [3] та високочастотне вакуумне розпилення [4], все більшу зацікавленість викликають високопродуктивні та недорогі хімічні [5] й фізико-хімічні методи, серед яких найбільш популярним є метод електрохімічного катодного осадження масивів нанокристалітів ZnO на електропровідні підкладки з водних розчинів [6, 7].

Незважаючи на певні досягнення технології нанесення оксидних покриттів, дослідження у цій області продовжуються. Їх актуальність пов'язана з необхідністю створення більш дешевих і стійких покриттів, що мають поліпшені експлуатаційні характеристики.

У роботах [8, 9, 10] запропоновано оригінальний метод отримання оксидних покриттів. Авторами даних робіт показано, що відпал у потоці атомарного кисню сприяє формуванню поверхневих шарів ZnO зі змінами в спектрах фотолюмінесценції та в електричних властивостях. У результаті відпалу в потоці атомарного кисню монокристалів ZnO імплантованих фосфором або азотом, при певних технологічних режимах виникають тонкі плівки ZnO, інтенсивністю ультрафіолетовою люмінесценцією та типом провідності яких можна управляти з допомогою температурних обробок.

В одній з наших робіт [11] в якості підкладок для оксидних покриттів запропоновано використання поруватої поверхні фосфіду індію. У результаті відпалу внутрішня поверхня стінок кожної пори покривалася киснем по всій її довжині від основи (стовпчика фосфіду індію) до поверхні зразка, утворюючи кисневмісні нанотрубки, що повторюють форму пор.

Не повністю розв'язаними залишаються проблеми виготовлення оксидних покриттів на поверхні поруватого напівпровідникового сполучення типу A_2B_6 . Саме виготовлення та дослідження покриттів ZnO на поруватій поверхні ZnSe є основною метою представленої статті.

Гетероструктури ZnO/porous-ZnSe/ZnSe були отримані шляхом відпалу поруватих зразків ZnSe в атомарному (активованому) кисні.

У якості темплейту для вирощування нанотрубок оксиду цинку використовувалися зразки поруватого ZnSe, отриманого в результаті електрохімічного травлення низькоомних монокристалів ZnSe n-типу провідності, орієнтованих у площини (110), за стандартною технологією. Результати дослідження морфології поверхні ZnSe представлено нами у роботі [12].

Поруваті зразки відпалювали протягом 50 хв в потоці атомарного кисню при температурі 400 °C.

Схематичне зображення установки для проведення відпалу наведено на рис. 1. Поруватий ZnSe (2) було завантажено в проточну систему. З одного боку в дану систему подавали атомарний кисень, інша сторона була підключена до турбомолекулярного насоса (3).

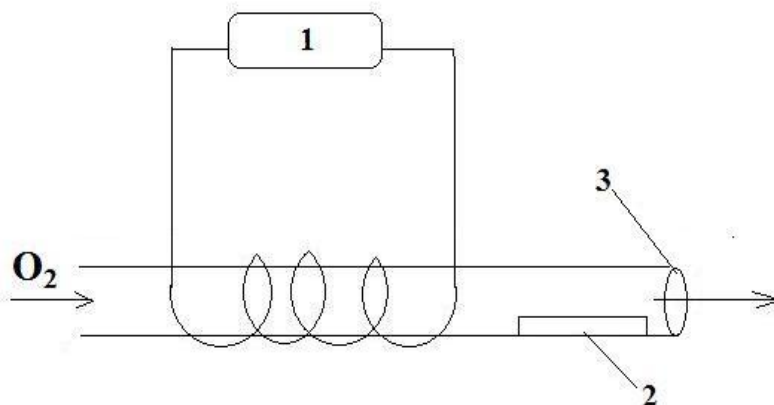
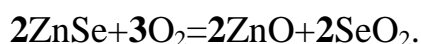


Рисунок 1 - Схематичне зображення установки для проведення відпалу: 1 - генератор УВЧ, 2 – поруватий зразок, 3 – турбомолекулярний насос.

Отримані структури охарактеризовано за допомогою скануючої електронної мікроскопії, рентгенівської дифракції та оже-електронної спектроскопії. Морфологію досліджено за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6490 з дозволом $\times 60000$. Хімічний склад визначено за допомогою мікрозонду марки JAMP-10S фірми JEOL та рентгеноспектрального мікроаналізу. Фазовий аналіз отриманих гетероструктур визначався за допомогою рентгенівської установки ДРОН-3М (CuK α випромінювання, $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) з графітовим монохроматором у діапазоні $2\theta=15-65^\circ$.

Після відпалу порувата поверхня підкладок змінює свій колір з жовто-зеленого на білий. Це свідчить про утворення нової хімічної сполуки, тобто ZnO, внаслідок заміщення атомів селену атомами кисню. При осадженні на поверхню ZnSe атомів O однією з важливих проблем є заміщення атомів Se атомами O, що призводить до формування тонкого огортаючого шару ZnO на поверхні ZnSe.

Синтез оксидного покриття відбувається відповідно до хімічної реакції:



При високих температурах відпалу спостерігається інтенсивна десорбція селену з ZnSe. При проведенні відпалу киснем не тільки розривається зв'язок цинку з селеном, але й має місце вихід селену за межі матеріалу, де утворюється сполука селену і кисню, яка відповідає формулі SeO₂. Оксид, який присутній у повітрі в достатній кількості, є ізовалентним по відношенню до ZnSe.

Таким чином, відпал призводить до реорганізації поруватої структури – на її поверхні відбувається утворення оксиду цинку. На рис. 2 представлено СЕМ-мікрофотографії поверхні отриманої гетероструктури ZnO/porous-ZnSe/ZnSe.



Рисунок 2 - СЕМ-зображення нанотрубок ZnO

Внутрішня поверхня стінок кожної пори покривається киснем по всій її довжині від основи (дна стовпчика) до поверхні зразка, утворюючи кисневмісні нанотрубки, що повторюють форму пор (рис. 3).

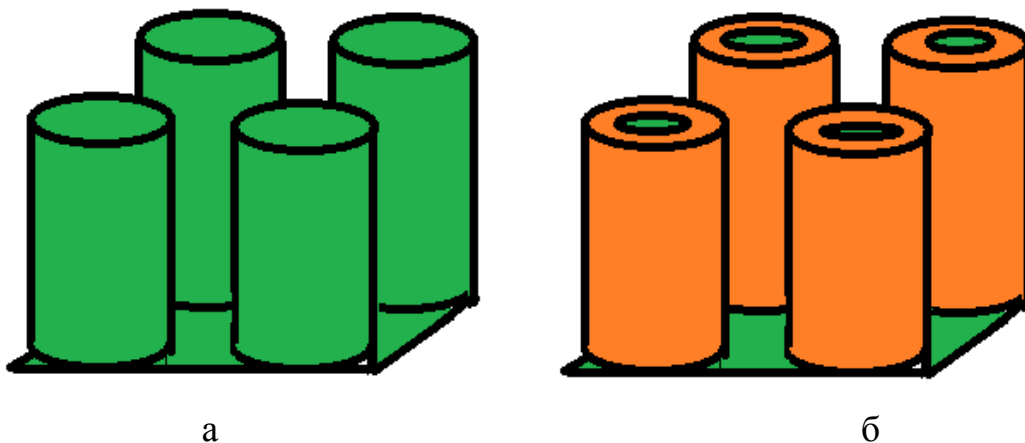


Рисунок 3 - Схематичне зображення утворення нанотрубок оксиду цинку: а) нанотрубки ZnSe, б) нанотрубки ZnO.

Довжина нанотрубок оксиду цинку досягає десяти мікрометрів, при цьому зовнішній діаметр трубок варіює в межах від 0,5 до 2 мкм.

Методом рентгеноспектрального мікроаналізу було визначено хімічний склад поверхні наноструктурованого ZnO (рис. 4).

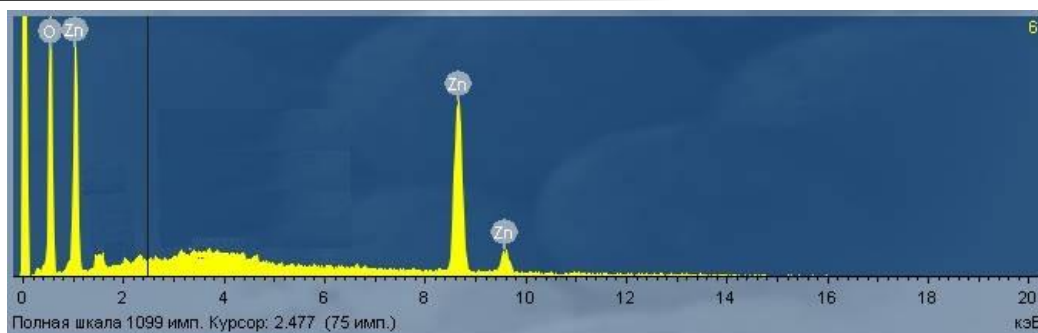


Рисунок 4 - Результати дослідження поверхні гетероструктур ZnO/porous-ZnSe/ZnSe методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

На поверхні наностовпців ZnSe утворилася плівка, до складу якої входить кисень і цинк. Дослідження дозволяють стверджувати, що наностовпці, утворені при електрохімічному травленні на поверхні ZnSe, конвертуються у нанотрубки ZnO (атоми селеніду зберігаються в незначній кількості).

За результатами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показано, що вміст селену в нанотрубках ZnO не перевищував 1 ат. % і зростав до 2.03 ат. % в областях, які примикають до межі розділу “покриття ZnO – монокристал ZnSe”, що відповідає результатам едс-спектроскопії (рис. 5).

Фазовий аналіз отриманих гетероструктур визначався за допомогою рентгенівської установки ДРОН-3М (рис. 5). Результати досліджень дали можливість провести ідентифікацію кристалічних фаз.

Рентгенографічні дослідження показали, що одержані шари мають полікристалічну структуру с гексагональною решіткою типу вюрцита. Кутове положення піків добре узгоджується з табличними JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) ZnO-даними для номінально чистого оксиду цинку.

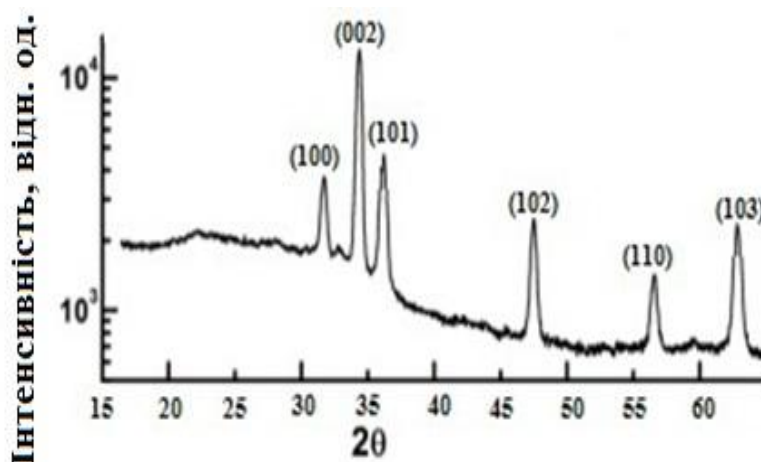


Рисунок 5 - Дифрактограми нанотрубок ZnO, отриманих відпалом на поруватому ZnSe.

Таблиця 1 – Дані рентгеноструктурного аналізу для плівок оксиду цинку

Кристаліграфічна орієнтація, [hkl]	ZnO (JCPDS), $2\theta^\circ$ (θ° – кут Бреґґа)	Покриття ZnO, $2\theta^\circ$
[100]		31.79
[002]	34.42	34.44
[101]	36.25	36.38
[110]	56.60	56.70
[201]	69.09	69.07
[004]	72.42	72.42

Таким чином, у представленій роботі в результаті відпалу в атомарному кисні (метод гетеруючої епітаксії) зразків поруватого ZnSe отримано гетероструктури ZnO/porous-ZnSe/ZnSe, які досліджено із застосуванням методів скануючої електронної мікроскопії, рентгеноспектрального мікроаналізу.

Довжина нанотрубок оксиду цинку, вирощених у такий спосіб, сягає десяти мікрометрів, при цьому зовнішній діаметр трубок варіює в межах від 0,5 до 2 мкм.

Встановлено, що покриття ZnO є полікристалічними та кристалізуються в гексагональній структурі з переважною орієнтацією в напрямку [002].

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Hanada T. Basic Properties of ZnO, GaN, and Related Materials [Текст] / T. Hanada // Oxide and nitride semiconductors: processing, properties, and applications / Eds. Y. Takafumi, H. SoonKu. – BerlinHeidelberg : Springer, 2009. – P. 1–19.
2. Fan Z. One-Dimensional Nanostructures for Energy Harvesting, in: One-Dimensional Nanostructures / Z. Fan, J.C. Ho, B. Huang // John Wiley & Sons, Inc. – 2012. - Pp. 237–270.
3. Багамадова А. М. Способ получения нитевидных нанокристаллов оксида цинка / А. М. Багамадова, Б. М. Атаев, В. В. Мамедов, А. К. Омаев, С. Ш. Махмудов // Письма ЖТФ. – 2010. – № 36 (1). – С. 76-81.
4. Simiao Niu. Enhanced Performance of Flexible ZnO Nanowire Based Room-Temperature Oxygen Sensors by Piezotronic Effect / Simiao Niu, Youfan Hu, Xiaonan Wen, Yusheng Zhou, Fang Zhang, Long Lin, Sihong Wang, and Zhong Lin Wang // Adv. Mater. – 2013. - № 25 – Pp. 3701–3706.
5. Zhifeng Liu. Controlled synthesis of ZnO and TiO₂ nanotubes by chemical method and their application in dye-sensitized solar cells / Zhifeng Liu, Chengcheng Liu, Jing Ya, E. Lei // Renewable Energy. – 2011. – Vol. 36, Issue 4. – Pp. 1177-1181
6. Ju X. Fabrication of organic photovoltaic cells with double-layer ZnO structure / X. Ju, W. Feng, X. Zhang, V. Kittichungchit, T. Hori, H. Moritou, A. Fujii, M. Ozaki // Sol. En. Mater. Solar Cells. – 2009. - № 93. – Pp. 1562-1567.
7. Lupan O. Well-aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO-coated glass and their integration in dye sensitized solar cells / O. Lupan, V.M. Guerin, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich, T. Pauporte // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 2010. - Volume 211, Issue 1. – Pp. 65-73.

8. Георгобиани А. Н. Влияние отжига в радикалах кислорода на люминесценцию и электропроводность пленок ZnO : N / А. Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, М.О. Воробьев // Физика и техника полупроводников. - 2002. – Т. 36, вып. 3. – С. 284-288.

9. Сукач Г.О. Шари ZnO:P р-типу з ультрафіолетовою фотолюмінесценцією, отримані методом радикало-променевої епітаксії / Г.О. Сукач, В.В. Кідалов, Ю.І. Яценко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. - Т. 8, № 1. - С. 53-55.

10. Георгобиани А.Н. Структуры ZnO/ZnSe, полученные методом радикало-лучевой геттерирующей эпитаксии / А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский, В.В. Кидалов, И. В. Рогозин // Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33, № 2. – С. 232 – 235.

11. Кідалов В.В. Нанотрубки оксиду індію отримані методом радикало-променевої епітаксії / В.В. Кідалов, А.Ф. Дяденчук // Журнал нано- та електронної фізики. – 2015. – Т. 7, № 3. – С. 03026-1 - 03026-3.

12. Дяденчук А. Ф. Получение пористого ZnSe методом электрохимического травления / А.Ф. Дяденчук, В.В. Кидалов // Ж. нано- электрон. физ. – 2013. – Т. 5, № 3. – С. 03033.

Стаття подана до редакції 04.12.2017