

PACS numbers: 61.46.Fg, 68.37.Ps, 68.37.Hk, 77.84.Bw, 78.55.Et, 81.07.De, 82.80.Pv

Получение и исследование нанотрубок оксида цинка

П. П. Горбик, И. В. Дубровин, Г. Н. Кашин

*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17,
03164 Киев, Украина*

Проведён гидротермальный синтез наноразмерных структур оксида цинка с трубчатой морфологией. Методами рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии, атомной силовой микроскопии, оже-электронной спектроскопии и фотолюминесцентной спектроскопии получены данные о кристаллической структуре, химическом составе, спектрах фотолюминесценции и морфологии синтезированного материала. Исследовано влияние состава продукта-предшественника и условий проведения гидротермального синтеза на характеристики трубчатых наноструктур.

Ключевые слова: оксид цинка, нанотрубка, гидротермальный синтез, кристаллическая структура, фотолюминесценция.

Здійснено гідротермальний синтез нанорозмірних частинок оксиду цинку з трубчастою морфологією. Методами рентгеноструктурного аналізу, растрової електронної мікроскопії, атомної силової мікроскопії, Оже-електронної мікроскопії та фотолюмінесцентної спектроскопії одержано дані про кристалічну структуру, хімічний склад, спектри фотолюмінесценції та морфологію синтезованого матеріалу. Досліджено вплив складу продукту-попередника й умов проведення гідротермального синтезу на характеристики трубчастих наноструктур.

Ключові слова: оксид цинку, нанотрубка, гідротермальний синтез, крис-

Corresponding author: Grigorii Nikolaevich Kashin
E-mail: gk_53@mail.ru

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17 General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: P. P. Gorbik, G. N. Kashin, and I. V. Dubrovin, Fabrication and Characterization of Zinc Oxide Nanotubes, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 3: 341–351 (2016) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.38.03.0341.

талічна структура, фотолюмінісценція.

Zinc-oxide nanosize particles with a tubular morphology are synthesized by the hydrothermal method. Their crystal structure, chemical composition, surface morphology, and photoluminescence spectra are characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, atomic force microscopy, Auger electron spectroscopy, and photoluminescence spectroscopy. The effect of both the precursor composition and the conditions under hydrothermal synthesis on the properties of ZnO nanotubes is studied.

Key words: zinc oxide, nanotube, hydrothermal synthesis, crystal structure, photoluminescence.

(Получено 8 февраля 2016 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Недорогой, распространённый и нетоксичный оксид цинка (ZnO) относится к перспективным полупроводниковым материалам. Уникальные механические и физические (пьезоэлектрические, сегнетоэлектрические, электрооптические, акустооптические, люминесцентные) свойства этого материала открывают широкие возможности его применения в микро- и оптоэлектронике, электротехнике, биомедицине и др. [1–4].

Оксид цинка — это II–VI полупроводник с проводимостью n-типа, который обладает химической стабильностью и имеет широкую прямую запрещённую зону ($E_g \cong 3,2\text{--}3,37$ эВ), которую можно изменять путём замещения двухвалентного цинка на другие двухвалентные катионы (кадмий, магний). Исследования методами фотолюминесценции, фотопроводимости и абсорбции указывают на наличие сильно-связанного экситонного состояния с большой энергией возбуждения экситонов (60 мэВ) и состояний внутри запрещённой зоны, связанных с точечными дефектами. Оксид цинка характеризуется тепловой и химической стабильностью, он может выдерживать обработку в диапазоне температур 400–500°C, а в некоторых случаях допускает обработку даже при 700°C. Высокая прочность связи Zn–O обеспечивает высокий порог повреждения этого материала при лазерном облучении, что открывает возможности применения этого материала в оптоэлектронике.

Оксид цинка обычно образует гексагональную (вюрцитную) кристаллическую структуру с параметрами решетки $a = 0,3325$ нм и $c = 0,5213$ нм. Такая структура приводит к анизотропии диэлектрической постоянной, коэффициента преломления, а также, что наиболее важно, к анизотропии свободной энергии поверхности. При этом в процессе синтеза поверхностных структур оксида цинка различными методами даже на аморфных подложках наблюдается

сильная тенденция к текстурированному росту (т.е. росту с выделенной ориентацией, при которой ось с направлена перпендикулярно к поверхности подложки). Благодаря таким параметрам решетки, слои оксида цинка применяются в качестве переходного буферного слоя в некоторых полупроводниковых структурах (например, для структуры GaN на Al_2O_3 , где несоответствие параметров решёток уменьшается с 14% до 2%).

В видимой области оксид цинка обладает очень хорошей прозрачностью. Его оптический коэффициент пропускания порядка 90%. В оптических покрытиях плёнки оксида цинка могут заменить более дорогой материал SnO_2 , поскольку коэффициенты преломления обоих материалов близки. Комбинация низкого удельного сопротивления ($< 3 \cdot 10^{-4}$ Ом·см, а с добавками алюминия — $(1,5-2) \cdot 10^{-4}$ Ом·см) и оптической прозрачности делает легированный оксид цинка перспективным материалом для изготовления прозрачных проводящих плёнок, которые могут составить конкуренцию легированным плёнкам оксида олова и оксидов олова и индия.

Электрическая проводимость оксида цинка определяется собственными дефектами, т.е. вакансиями кислорода и атомами цинка, находящимися в междоузлиях, которые действуют как доноры *n*-типа. Удельное сопротивление дополнительно понижается при легировании атомами элементов III группы, например В, Al, Ga, или In. Эксперименты по отжигу до 400°C показали, что проводимость, связанная с собственными дефектами, термически неустойчива. В то же время, слои, легированные индием или алюминием, демонстрировали большую устойчивость к воздействию высоких температур.

Хорошие пьезоэлектрические свойства оксида цинка делают его перспективным материалом для изготовления приборов на поверхностных акустических волнах.

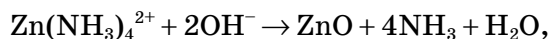
Будучи материалом с широкой запрещённой зоной, оксид цинка является перспективным кандидатом на применение в качестве источника автоэлектронной эмиссии, благодаря своей тепловой, химической и механической стойкости, а также благодаря малому сродству к электрону (оценочная работа выхода — 4,45–4,50 эВ).

В последние годы значительный интерес вызывают микроструктуры, в которых по одному или двум измерениям проявляются эффекты квантовой локализации. В число таких структур входят объекты в виде стержней, вискеро́в или трубок, у которых один из размеров находится в нанометровом диапазоне [5–10]. Интерес к таким объектам связан с возможными применениями в электронных и оптических приборах. Так, например, в сканирующей зондовой микроскопии они могут использоваться для изготовления стабильных и острых зондов. Благодаря большой удельной поверхности и избирательной адсорбции на внутренних стенках трубок они могут

использоваться в газовых датчиках и системах хранения водорода. Такие структуры, обладая механической твёрдостью, химической инертностью и высокой электрической проводимостью, а также благодаря своей форме, способны многократно усиливать электрическое поле вблизи своих вершин и поэтому могут служить эффективными автоэмиссионными источниками электронов для дисплейных панелей. Электронная структура таких объектов зависит от их геометрических размеров, и они могут проявлять как свойства металлов, так и свойства полупроводников. Кроме этого, стержни, висеры и трубки характеризуются высокой степенью анизотропии упругих свойств: они обладают жёсткостью в направлении своей оси и в то же время гибкостью в направлениях, перпендикулярных к оси. То есть они могут стать основой новых композитных материалов, которые, согласно некоторым теоретическим прогнозам, будут обладать чрезвычайной эластичностью и выдерживать значительные растяжения без каких-либо остаточных деформаций и других повреждений. Создание таких структур тесно связано с разработкой новых методик их синтеза [11–13].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Для получения нанотрубок оксида цинка использовали модифицированную методику гидротермального синтеза, предложенную в работе [5]. В качестве исходной среды использовали 0,50 М раствор аммиачного комплекса ацетата цинка. Добавлением аммиака водородный показатель этого раствора устанавливали на значении 12. Затем в раствор добавлялся этанол в соотношения 1:11 по объёму. Термическая обработка этой смеси при температурах 150–200°C и давлении $\sim 10^6$ Па приводила к образованию ZnO в соответствии с реакцией:



в которой NH_3 , как продукт реакции, играет, по-видимому, важную роль в образовании трубчатой структуры, так как при его отсутствии формирование нанотрубок не происходило. Для проведения этой реакции смесь аммиака, ацетата цинка и этанола помещалась в автоклав из нержавеющей стали объёмом 5 мл, внутренняя поверхность которого была покрыта фторопластом.

Автоклав помещался в разогретую печь и выдерживался в ней в течение 10–20 часов. Затем автоклав вынимался из печи и охлаждался до комнатной температуры естественным образом. После охлаждения автоклава из него вынимался образец, несколько раз промывался дистиллированной водой и высушивался на открытом воздухе. На таком образце методом растровой электронной микро-

скопии исследовались отдельные скопления наноструктурированного оксида цинка. Образцы для исследования методами электронной оже-спектроскопии и фотолюминесценции получались при частичном и полном выпаривании раствора при комнатной температуре и при 100°C соответственно, поскольку для исследования этими методами требовались более толстые слои осажденного оксида цинка.

Образцы плёнок оксида цинка на поверхности полированных пластин монокристаллического кремния для исследования методом АСМ получались одновременно с наноструктурированным оксидом цинка. Пластинку кремния Si (111), на которую при синтезе происходило осаждение получаемого наноструктурированного оксида цинка, помещали в объём раствора.

Для возбуждения спектров фотолюминесценции использовалось сфокусированное излучение импульсного азотного лазера на длине волны 337 нм. Спектры фотолюминесценции снимались при комнатной температуре.

Рентгеноструктурный анализ проводили на спектрометре ДРОН-УМ1, для облучения использовалась линия CuK_α ($\lambda = 0,15418$ нм). Элементный состав полученных образцов исследовался методом оже-электронной спектроскопии на микрозонде JAMP-10S компании JEOL (Япония). Морфология плёнок из наноструктурированного оксида цинка изучалась методом атомно-силовой микроскопии на приборе NanoScope-300 компании Digital Instruments (США). Микрофотографии частиц наноструктурированного оксида цинка на поверхности подложек Si (111) были получены на растровом электронном микроскопе Leo (Low) Ultra 55 FEG SEM (Zeiss).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовались образцы в виде структурированного порошка и тонких плёнок на поверхности полированных пластин монокристаллического кремния, полученные гидротермальным синтезом по представленной выше методике.

Микрофотографии, полученные методом растровой электронной микроскопии, демонстрируют, что, наряду с осаждением неупорядоченных кластеров оксида цинка (рис. 1) в объёме раствора, на подложках происходит осаждение и рост четко выраженных трубчатых структур (рис. 1 и 2) оксида цинка. На рисунке 3, на котором представлена торцевая поверхность полученной частицы ZnO, хорошо видно, что мы имеем дело именно с трубками.

Длина нанотрубок оксида цинка достигает одного микрона, при этом наружный диаметр трубок изменяется в пределах от 30 до 50 нм, а толщина стенки изменяется от 10 до 15 нм. Удельная поверхность трубчатого ZnO измеренная по методу BET равнялась приблизительно $25 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

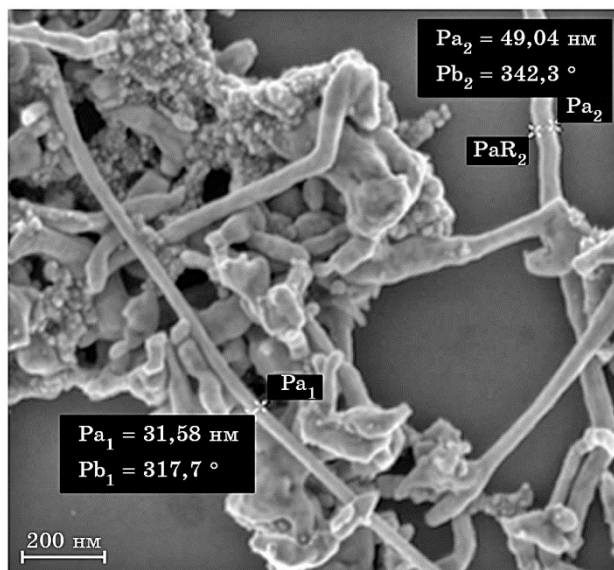


Рис. 1. Наноструктуры на основе оксида цинка.

Fig. 1. Zinc oxide nanostructures.

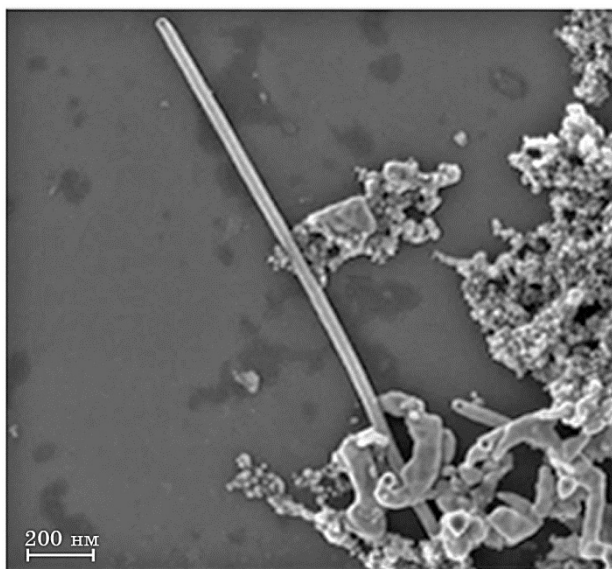


Рис. 2. РЭМ-изображение нанотрубок ZnO.

Fig. 2. REM image of ZnO nanotubes.

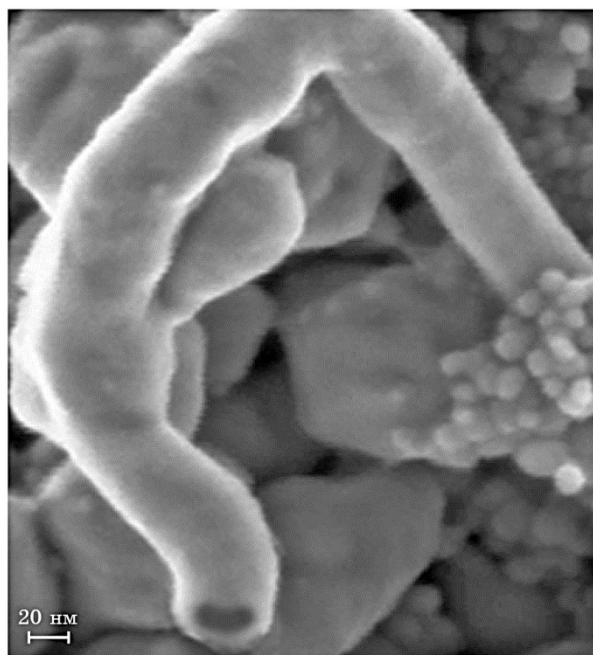


Рис. 3. РЭМ-изображение нанотрубки ZnO.

Fig. 3. REM image of a single nanotube of ZnO.

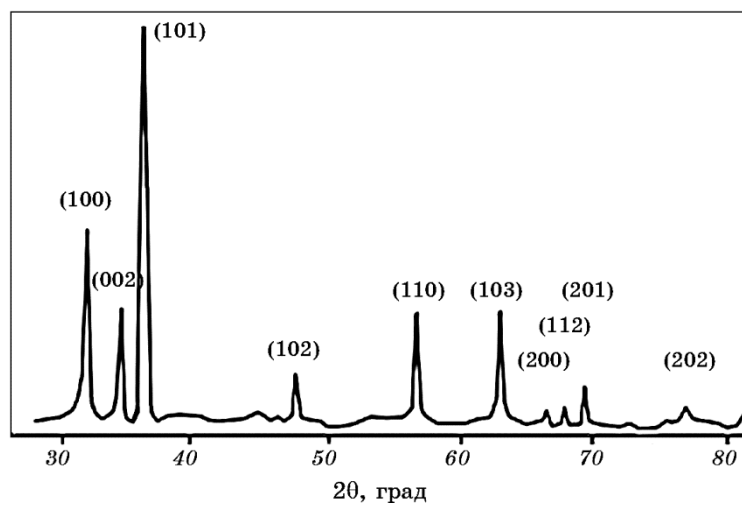


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма осадка из наночастиц ZnO.

Fig. 4. XRD spectrum for the deposited film of ZnO nanoparticles.

Результаты рентгенофазового исследования показали, что полученный материал имеет вюрцитную структуру с высокой степенью кристалличности, о чём говорят острые пики дифракционных рефлексов (рис. 4). Наблюдается хорошее совпадение расположения пиков на рис. 4 и пиков для гексагональной фазы ZnO.

Исследования участков подложки методом атомной силовой микроскопии показали, что осаждённые на них наноструктуры представляют собой образования в виде совокупности хаотично ориентированных трубчатых сегментов (волокон, косичек) с харак-

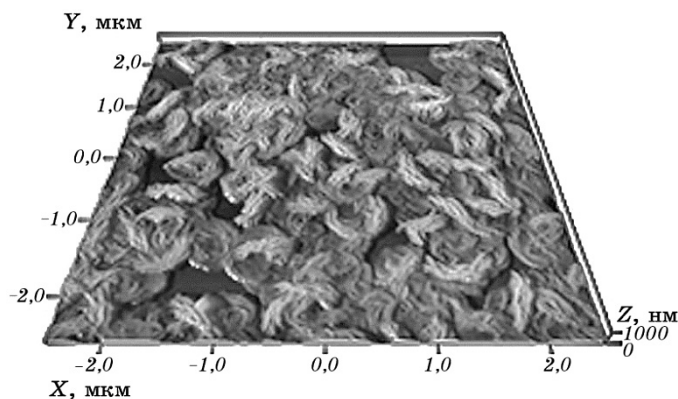


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности плёнки ZnO на кремниевой подложке.

Fig. 5. AFM image of the ZnO film on the Si substrate.

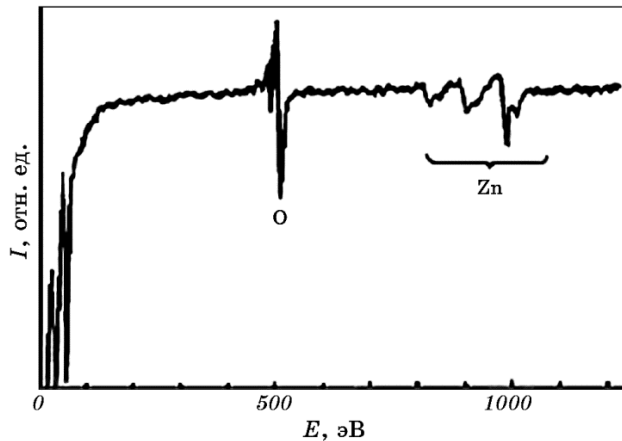


Рис. 6. Оже-электронный спектр полученного покрытия из структурированного ZnO.

Fig. 6. Auger-electron spectrum of the structured zinc oxide film.

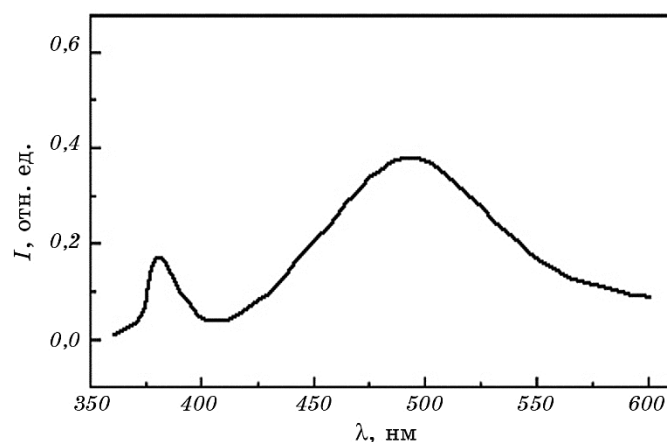


Рис. 7. Спектр фотолюминесценции оксида цинка в виде осаждённой плёнки.

Fig. 7. Photoluminescence spectrum for the deposited film of ZnO.

терной длиной 500–800 нм и диаметром около 20 нм (рис. 5).

Методом оже-электронной спектроскопии подтверждён элементный состав полученного материала (рис. 6).

В спектрах фотолюминесценции наряду с широкой полосой в зелёной и красной области спектра, которая обычно связывается с дефектами в оксиде цинка (в том числе с кислородными вакансиями) также присутствовала линия на длине волны около 380 нм, связанная с межзонными переходами (рис. 7).

Предварительные экспериментальные данные показали, что за счёт регулирования основных параметров синтеза (состава исходного раствора, температуры синтеза и длительности проведения синтеза) предоставляется возможность регулировать рост нанотрубок и получать нанотрубки с определённым характеристическим отношением «длина/диаметр».

4. ВЫВОДЫ

В данной работе было показано, что наноструктуры оксида цинка с большим характеристическим отношением (длина/диаметр), от нескольких единиц до нескольких десятков, могут быть получены простым низкотемпературным методом. Осуществляя контроль технологических параметров в процессе роста наноструктур, можно управлять величиной их характеристического отношения. За счёт использования различных методов подготовки подложки можно добиться получения упорядоченного роста на них наноструктур ZnO. Такие наноструктуры оксида цинка являются перспективны-

ми материалами для применения в микроэлектронике, в качестве газовых сенсоров, в светоизлучающих диодах и лазерах, работающих в видимом и УФ спектральных диапазонах.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, W. Heo, and T. Steiner, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **22**: 932 (2004).
2. C. P. Burke-Govey and N. O. V. Plank, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **31**: 06F101-1 (2013).
3. M. H. Sarvari and H. Sharghi, *Tetrahedron*, **61**: 10903 (2005).
4. C. X. Xu, X. W. Sun, B. J. Chen, P. Shum, S. Li, and X. Hu, *J. Appl. Phys.*, **95**: 661 (2004).
5. J. Zhang, L. Sun, C. Liao, and C. Yan, *Chem. Commun.*, **262** (2002).
6. M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li, and W. Z. Shen, *Chem. Phys. Lett.*, **363**: 123 (2002).
7. M. Lai and D. J. Riley, *Chem. Mater.*, **18**: 2233 (2006).
8. B. Y. Leprince-Wang, A. Yacoubi-Ouslim, and G. Y. Wang, *Microelectron. J.*, **36**: 625 (2005).
9. Sh. U. Yuldashev, S. W. Choi, T. Won Kang, and L. A. Nosova, *J. Korean Phys. Soc.*, **42**: S216 (2003).
10. Y. Leprince-Wang, G. Y. Wang, X. Z. Zhang, and D. P. Yu, *J. Cryst. Growth*, **287**: 16 (2006).
11. П. П. Горбик, И. В. Дубровин, Ю. А. Демченко, М. М. Филоненко, А. А. Дадыкин, *Химия, физика и технология поверхности*, вып. 14: 275 (2008).
12. П. П. Горбик, А. А. Дадыкин, И. В. Дубровин, Ю. А. Демченко, Г. Н. Кашин, *Поверхность*, вып. 1(16): 177 (2009).
13. П. П. Горбик, И. В. Дубровин, Ю. А. Демченко, Г. Н. Кашин, Ю. М. Литвин, *Поверхность*, вып. 2(17): 214 (2010).

REFERENCES

1. S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, W. Heo, and T. Steiner, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **22**: 932 (2004).
2. C. P. Burke-Govey and N. O. V. Plank, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **31**: 06F101-1 (2013).
3. M. H. Sarvari and H. Sharghi, *Tetrahedron*, **61**: 10903 (2005).
4. C. X. Xu, X. W. Sun, B. J. Chen, P. Shum, S. Li, and X. Hu, *J. Appl. Phys.*, **95**: 661 (2004).
5. J. Zhang, L. Sun, C. Liao, and C. Yan, *Chem. Commun.*, **262** (2002).
6. M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li, and W. Z. Shen, *Chem. Phys. Lett.*, **363**: 123 (2002).
7. M. Lai and D. J. Riley, *Chem. Mater.*, **18**: 2233 (2006).
8. B. Y. Leprince-Wang, A. Yacoubi-Ouslim, and G. Y. Wang, *Microelectron. J.*, **36**: 625 (2005).
9. Sh. U. Yuldashev, S. W. Choi, T. Won Kang, and L. A. Nosova, *J. Korean Phys.*

- Soc.*, **42**: S216 (2003).
10. Y. Leprince-Wang, G. Y. Wang, X. Z. Zhang, and D. P. Yu, *J. Cryst. Growth*, **287**: 16 (2006).
 11. P. P. Gorbik, I. V. Dubrovin, Ju. A. Demchenko, M. M. Filonenko, and A. A. Dadykin, *Khimiya, Fizika i Tekhnologiya Poverkhnosti*, Iss. 14: 275 (2008) (in Russian).
 12. P. P. Gorbik, A. A. Dadykin, I. V. Dubrovin, Yu. A. Demchenko, and G. N. Kashin, *Poverkhnost'*, Iss. 1(16): 177 (2009) (in Russian).
 13. P. P. Gorbik, I. V. Dubrovin, Yu. A. Demchenko, G. N. Kashin, and Yu. M. Litvin, *Poverkhnost'*, Iss. 2(17): 214 (2010) (in Ukrainian).