

Дяденчук А.Ф.

Бердянський державний педагогічний університет

Кідалов В.В.

Бердянський державний педагогічний університет

НАНОТРУБКИ ОКСИДУ ЦИНКУ, ОТРИМАНІ МЕТОДОМ РАДИКАЛО-ПРОМЕНЕВОЇ ЕПІТАКСІЇ НА ПОРУВАТІЙ ПОВЕРХНІ СЕЛЕНІДУ ЦИНКУ

Методом радикало-променевої епітаксії отримано оксидні нанотрубки ZnO на поверхні поруватого ZnSe. В якості темплейту для вирощування нанотрубок використано зразки ZnSe з попередньо нанесеною системою макропор різного розміру. Встановлено, що після відпаду у потоці атомарного кисню порувата поверхня зазнає значних змін і на підкладці ZnSe формуються оксидні нанотрубки ZnO. При цьому процес заміщення носить дифузійний характер.

Ключові слова: метод радикало-променевої епітаксії, електрохімічне травлення, оксидні нанотрубки.

Постановка проблеми. У технології створення елементної бази наноелектроніки намітився суттєвий прогрес, пов'язаний з використанням нанотрубок як досить досконалих квантових дротів. Вже створені діючі макети нанодіодов, нанотранзисторів і навіть логічні комп'ютерні схеми [1; 2].

Успіх у створенні елементної бази наноелектроніки з нанотрубками залежить від володіння технологією виготовлення нанотрубок, їх осадження на поверхню підкладки та вміння створити електричний контакт між електродами і нанотрубкою.

Фізика нанотрубок сама по собі надзвичайно цікава. Для цілей електроніки важливо те, що нанотрубки можуть бути виготовлені не тільки з вуглецевих матеріалів, але й з інших матеріалів.

В останні роки багато наукових груп активно зосереджені на отриманні наноструктурних оксидних напівпровідників, таких як ZnO [3], SnO₂ [4], Ga₂O₃ [5] і In₂O₃ [6] і вивченню їх властивостей.

Особливо цікавим широкозонним напівпровідником через його унікальні властивості став оксид цинку. Нанотрубки ZnO володіють 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. Дані наноструктури можуть бути використані для розробки [7].

Цікавою є можливість виготовлення наноструктурних об'єктів на поверхні поруватих напівпровідників. Так, у наших роботах [8; 9] були отримані якісні плівки GaN кубічної модифікації на поруватих підкладках GaAs методом радикало-променевої епітаксії. У цих роботах було показано, що поруваті підкладки здатні приймати на себе пружні деформації, які виникають у гетероструктурі GaN/porous-GaAs/GaAs. Також нами була показана можливість використання поруватого кремнію для сонячних батарей з ефективністю 17,5% [10] – розглянуті структури ZnO/porous-Si/Si та SnO₂/porous-Si/Si. У роботі [11] представлені суперконденсатори з поруватими електродами.

На даний момент використовуються різноманітні методи синтезу одновимірних оксидних структур: хімічне осадження з газової фази (CVD), високочастотне вакуумне розпилення, осадження з водних розчинів та ін. Однак наявні методи недостатньо селективні – їх продукти надзвичайно неоднорідні і містять поряд з нанотрубками багато інших оксидних нанорозмірних морфологій (стрічки, нитки, квітки тощо).

Зважаючи на все вищесказане, можна стверджувати, що дослідження у цій області продовжуються. Їх актуальність пов'язана з необхідністю створення більш дешевих і стійких покриттів, що

володіють поліпшеними експлуатаційними характеристиками.

Постановка завдання. Метою даної роботи було дослідження процесу отримання оксидних нанотрубок методом радикало-променевої епітаксії на поверхні поруватого напівпровідника A_2B_6 (ZnSe).

Виклад основного матеріалу дослідження. У нашому дослідженні як темплейт для вирощування оксидних нанотрубок використовувалися зразки ZnSe з попередньо нанесеною системою макропор.

Техніка експерименту

Експеримент проводився у два етапи:

1. отримання поруватої поверхні напівпровідників методом електрохімічного травлення;
2. відпал поруватих зразків у потоці атомарного кисню.

Перший етап. Поруватий ZnSe отримано у результаті електрохімічного травлення низькоомних монокристалів ZnSe n-типу провідності. Дана методика отримання поруватої поверхні ZnSe наведена у роботі [12]. Для електроліту використані суміші плавикової, соляної та азотної кислот, а саме: $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HCl}=2:4:3$ і $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:2:3$ у часовому проміжку від 10 до 30 хвилин, при зазначених складах і концентраціях компонентів електролітів щільності струмів варіювала у діапазоні від 30 до 270 mA/cm^2 . Експеримент проводився при кімнатній температурі.

Електронно-мікроскопічні дослідження демонструють, що даний матеріал являє собою

систему вертикально орієнтованих нанониток, сформованих в об'ємі пластини. Стовпці мають чіткі обриси. Товщина поруватого шару та розмір стовпців на поверхні зразків набували різних значень, що залежало від подаваного струму, складу і концентрації кислот у розчині електроліту, від часу анодування і т.д.

Результати дослідження морфології porous-ZnSe проаналізовано та занесено до таблиці 1.

Другий етап. На другому етапі поруваті зразки відпалювалися у потоці атомарного кисню. Температура процесу поступово збільшувалася з кроком у 50°C . Умови проведення даного етапу наведено у табл. 2.

Процеси відпалу проводилися наступним чином. Поруватий зразок було завантажено у проточну систему, з одного боку в яку подавали атомарний кисень. Інша сторона системи була підключена до турбомолекулярного насоса. Схематичне зображення установки для проведення експерименту наведено у роботі [13].

Результати та обговорення. Після відпалу порувата поверхня зазнає значних змін. У результаті відпалу поверхня підкладок змінює свій колір з жовто-зеленого на білий, що свідчить про утворення нової хімічної сполуки внаслідок заміщення атомів селену атомами кисню.

Поверхню отриманих зразків досліджено за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6490. Із СЕМ-мікрофотографій видно, що поверхня складається з колоноподібних нанокристалів. При цьому нанотрубки утворені на поверхні зразка 1, розташовані вертикально, а на зразку 2 – перпендикулярно до поверхні підкладки.

За допомогою рентгеноспектрального мікроаналізу були визначено хімічний склад поверхні утвореної гетероструктури (рис. 2). На поверхні наностовпців ZnSe утворилася плівка, до складу якої входить кисень і цинк.

Таблиця 1

Параметри поруватого ZnSe

Параметр	Значення	
	Зразок 1	Зразок 2
Висота стовпців h , м	10×10^{-6}	15×10^{-6}
Діаметр стовпців d , м	1×10^{-6}	5×10^{-6}
Відстань між стовпцями, м	$0,5 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$
Розмір пластини поруватого ZnSe, m^2	10^{-4}	10^{-4}

Таблиця 2

Умови отримання оксидних нанотрубок на поруватій поверхні ZnSe

Параметр	Значення
Початкова температура відпалу, $^\circ\text{C}$	300
Кінцева температура відпалу, $^\circ\text{C}$	500
Час відпалу, хв.	50
Тиск кисню в камері росту, Па	10^{-3}
Потік радикалів кисню J_0 , $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{17}$

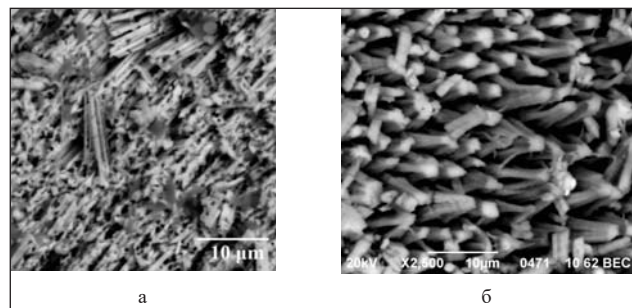


Рис. 1. СЕМ-зображення оксидних нанотрубок ZnO, отриманих на поруватій поверхні ZnSe: а – зразок 1, б – зразок 2

Дослідження дозволяють стверджувати, що наностовпці, утворені при електрохімічному травленні на поверхні ZnSe, конвертуються у нанотрубки ZnO (атоми селеніду зберігаються у незначній кількості).

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

Дослідження фотолюмінесценції відбувалося при температурі 77 К, для чого використовувався азотний лазер ІЛГІ-503 з довжиною хвилі 337.1 нм та довжиною імпульсу 10 нс. За допомогою монохроматора МДР-12 було проаналізовано отримані спектри.

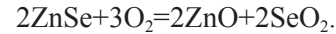
На рис. 3 наведено спектри ФЛ отриманих нанотрубок. Спектри випромінювання містять вузьку смугу в ультрафіолетовій (УФ) області спектра, обумовлену рекомбінацією вільних екситонів (385 нм).

З аналізу спектрів видно, що після відпалу спостерігається одна УФ смуга.

Механізм утворення оксидних нанотрубок на поруватій поверхні.

На початкових стадіях відпалу у гетерофазній системі конкурують два механізми дефектоутворення: квазіепітаксціальний та заміщення атомів.

При осадженні на поверхню ZnSe атомів О однією з важливих проблем є заміщення атомів Se атомами О, що призводить до формування тонкого огортаючого шару ZnO на поверхні ZnSe. Синтез оксидного покриття відбувається відповідно до хімічної реакції:



При подальшому покроковому підвищенні температури покриття ZnO буде рости внаслідок дифузії кисню в об'єм. Процес буде відбуватися до тих пір, поки атоми кисню повністю не «витіснять» атоми селену. Межа розділу шарів буде розмитою. Глибина дифузійного шару сильно залежить від умов проведення відпалу.

При високих температурах відпалу спостерігається інтенсивна десорбція селену з ZnSe.

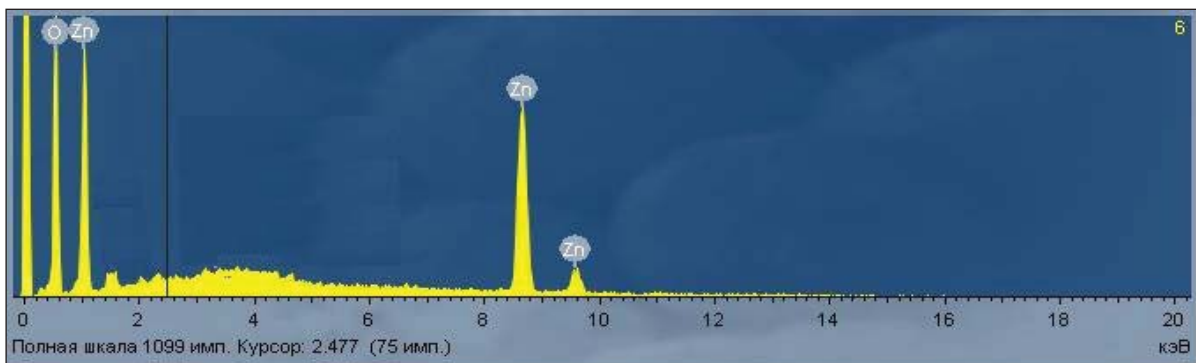


Рис. 2. Результати дослідження поверхні гетероструктур ZnO/porous-ZnSe/ZnSe методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії

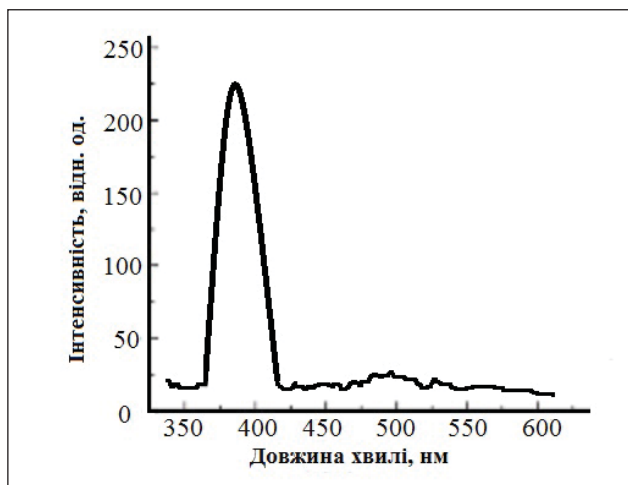


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції нанотрубок ZnO

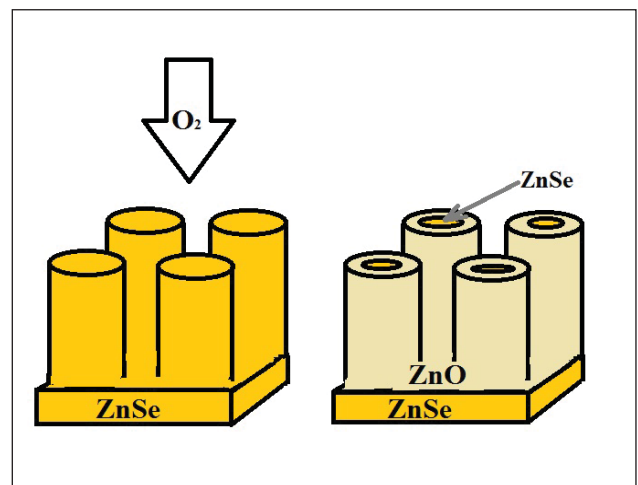


Рис. 4. Схематичне зображення утворення нанотрубок оксиду цинку

При проведенні відпалу киснем не тільки розривається зв'язок цинку з селеном, а й відбувається вихід селену за межі матеріалу, де утворюється з'єднання селену і кисню з формулою SeO_2 . Оксид, який присутній у повітрі у достатній кількості, є ізовалентним по відношенню до ZnSe .

Таким чином, відпал призводить до реорганізації поруватої структури – на поверхні відбувається утворення оксиду цинку. Модель формування нанотрубок представлено на рис. 4.

Висновки. Отже, у результаті відпалу у потоці атомарного кисню поруватих напівпровідникових пластин, на поверхні утворюються оксидні нанотрубки. При відпалі у потоці атомарного кисню

поруватого ZnSe стовпці поруватого шару реорганізуються в оксидні нанотрубки ZnO . Процес формування носить переважно дифузійний характер. Встановлено, що при одних і тих самих умовах формування оксидних покриттів, характеру формування будуть різнитися.

Дані дослідження дадуть змогу отримати нанотрубки на поруватих підкладках халькогенідів цинку, параметри виготовлених структур можуть бути різноманітними. Оксидні нанотрубки на поверхні поруватих напівпровідникових з'єднань A_2B_6 зможуть знайти застосування при виготовленні приладів опто-, мікро- та наноелектроніки.

Список літератури:

1. Matrel R., Schmit T., Shea H.R., Avoris Ph. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Applied Physics Letters*. 1998. Vol. 73. Pp. 2447-2452.
2. Игнатов А. Н. Микросхемотехника и наноэлектроника: учеб. пособие для вузов. Санкт-Петербург: Лань, 2011. 527 с.
3. Solis-Pomar F., Jaramillo A., Lopez-Villareal J., Medina C., Rojas D., Mera A. C., Meléndrez M. F., Pérez-Tijerina E. Rapid synthesis and photocatalytic activity of ZnO nanowires obtained through microwave-assisted thermal decomposition. *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, Issue 16. Pp. 18045-18052.
4. Ming-Ru Yang, Sheng-Yuan Chu, Ren-Chuan Chang. Synthesis and study of the SnO_2 nanowires growth. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007. Vol. 122, Issue 1. Pp. 269-273.
5. Pinaki Guha, Supriya Chakrabarti, Subhadra Chaudhur. Synthesis of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowire from elemental Ga metal and its photoluminescence study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2004. Vol. 23, Issues 1-2. Pp. 81-85.
6. Nandan Singh, Raju Kumar Gupta, and Pooi See Lee. Gold-Nanoparticle-Functionalized In_2O_3 Nanowires as CO Gas Sensors with a Significant Enhancement in Response. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2011. Vol. 3, № 7. Pp 2246–2252.
7. Fan Z., Ho J.C., Huang B. One-Dimensional Nanostructures for Energy Harvesting, in: *One-Dimensional Nanostructures*. John Wiley & Sons, Inc. 2012. Pp. 237–270.
8. Kidalov V. V., Sukach G. A., Petukhov A. O., Revenko A. S., Potapenko E. P. Photoluminescent and structural properties of GaN thin films obtained by radical-beam gettering epitaxy on porous GaAs (001). *Journal of Luminescence*. 2003. 102-103 (4): 712.
9. Кидалов В. В., Сукач Г. А., Ревенко А. С., Потапенко Е. П. Ультрафиолетовая люминесценция тонких пленок GaN , полученных методом радикало-лучевой геттерирующей эпитаксии на пористых подложках GaAs (111). *Физика и техника полупроводников*. 2003. Т. 37, вып. 11. С. 1303-1305.
10. Кидалов В. В., Хрипко С. Л. Солнечные батареи на основе низко-размерных наноконструктивных структур. *ЖНЭФ*. 2016. Т. 8, № 4 (2). С. 4-71.
11. Дяденчук А. Ф., Кидалов В. В. Использование пористых соединений AZB_5 для обкладок суперконденсатора. *ЖНЭФ*. 2015. Т. 7, № 1. С. 1-21.
12. Дяденчук А. Ф., Кидалов В. В. Получение пористого ZnSe методом электрохимического травления. *Ж. нано-электрон. физ.* 2013. Т. 5, № 3. С. 3-33.
13. Кидалов В. В., Дяденчук А.Ф. Нанотрубки оксида индия полученные методом радикало-лучевой эпитаксии. *Ж. нано-электрон. физ.* 2015. Т. 7, № 3. С. 3-26.

НАНОТРУБКИ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ РАДИКАЛО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ НА ПОРИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ СЕЛЕНИДА ЦИНКА

Методом радикало-лучевой эпитаксии получены оксидные нанотрубки ZnO на поверхности пористого ZnSe . В качестве шаблонов для выращивания нанотрубок использованы образцы ZnSe с предварительно нанесенной системой макропор разного размера. Установлено, что после отжига в потоке атомарного кислорода пористые поверхности претерпевают значительные изменения и на подложке ZnSe формируются оксидные нанотрубки ZnO . При этом процесс замещения носит диффузионный характер.

Ключевые слова: метод радикало-лучевой эпитаксии, электрохимическое травление, оксидные нанотрубки.

**ZINC OXIDE NANOTUBES OBTAINED BY THE METHOD
OF RADICAL-BEAM EPITAXY ON THE POROUS SURFACE OF ZINC SELENIDE**

The method of radical-ray epitaxy obtained ZnO oxide nanotubes on the surface of porous ZnSe. As a template for growing nanotubes, samples of ZnSe with a previously applied macropore system of different sizes were used. It was established that after annealing in the stream of atomic oxygen, the porous surface undergoes significant changes and the ZnSe substrate forms oxide nanotubes ZnO. In this process the substitution is diffusive in nature.

Key words: radical-ray epitaxy method, electrochemical etching, oxide nanotubes.