

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОТЕТРАПОДОВ ZnO

© 2013 С. А. Аль Рифаи¹, Б. А. Кульницкий², С. В. Рябцев¹, Э. П. Домашевская¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

²Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, 142190 Москва, г. Троицк, Россия
e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 25.03.2013 г.

Аннотация. Методом химического осаждения из газовой фазы выращены нанотетраподы оксида цинка. Исследовано влияние условий синтеза на морфологию и оптические свойства наноструктур. Образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), фотолюминесценции (ФЛ). Исследованы механизмы роста наноструктур. «Ноги» тетраподов растут в направлении [0001]. Длины «ног» тетраподов варьируются от 1 до 15 мкм с характерными диаметрами в пределах 20—100 нм в зависимости от условий синтеза. Полученные спектры фотолюминесценции имеют характерные максимумы, связанные с экситонными переходами (~380 нм) и локализованными состояниями, обусловленными влиянием ионизированных кислородных вакансий (~550 нм).

Ключевые слова: оксид цинка, химическое осаждение из газовой фазы, нанотетраподы, фотолюминесценция.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интерес к полупроводниковому оксиду цинка весьма высок, и это неслучайно. ZnO представляет собой широкозонный (3.37 эВ) полупроводник n-типа, в котором существуют экситоны с экстремально большой энергией связи ~60 мэВ, гораздо большей, по сравнению с GaN (25 мэВ) и тепловой энергией (26 мэВ, 300 К), что обеспечивает эффективное излучение экситонов при комнатной температуре с низкой энергией возбуждения. Поэтому ZnO признан перспективным фотонным материалом в сине-УФ области. В мире происходит интенсивный поиск применений одномерных и двумерных наноструктур ZnO: нанолент [1], наностержней [2], наногребней [3] в лазерах, газовых сенсорах, светоизлучающих диодах, нанопьезоэлектронике [4], а также в коротковолновых светоиспускающих оптоэлектронных наноструктурах и солнечных батареях [5—11]. Одним из наиболее распространенных методов получения одномерных кристаллов является химическое осаждение из газовой фазы (CVD). Этот метод широко используется для выращивания пленок и поликристаллических слоев, обеспечивая высо-

кую производительность и отличное качество получаемого материала при сравнительной простоте и доступности. Однако синтез трехмерных (3D) наноструктур требует специфических условий роста.

Цель наших исследований фокусируется на получении трехмерных (3D) наноструктур оксида цинка, называемых тетраподами, и исследовании их оптических свойств.

В данной работе простым методом химического осаждения из газовой фазы мы добились контролируемого синтеза трехмерных наноструктур ZnO, называемых нанотетраподами, путем окисления металлического цинка в газотранспортной среде. Стехиометрический фазовый состав нанотетраподов ZnO подтверждается рентгенофазовым анализом (РФА). Структура полностью характеризуется методами сканирующей электронной микроскопии (SEM), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Обсуждается возможный механизм роста.

Оптические свойства нанотетраподов исследуются методами фотолюминесценции и ИК-Фурье спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза нанотетраподов оксида цинка использовался метод химического роста из газовой фазы (CVD), который является простым в реализации и весьма перспективным с точки зрения получения большого объема вещества. В качестве исходного материала использовался металлический цинк чистотой 99.99%, расположенный на алундовом тигле (Al_2O_3) в центре кварцевой трубы. Печь разогревалась в течение 25 мин до 940—960 °С и сохранялась нагретой на протяжении 15 минут. Газотранспортной средой для синтеза служил аргон (скорость потока 140—150 см³/мин) с контролируемой примесью кислорода (скорость потока 40—50 см³/мин). При температуре 950—960 °С окисленный оксид цинка в виде белой плотной ваты начинает осаждаться на холодных участках кварцевой трубы, температура конца которой соизмерима с комнатной.

Дифрактограммы регистрировались на дифрактометре ДРОН-4 (излучение $\text{CoK}\alpha$, диапазон углов 2θ : 30—80°, шаг 0.1°). РФА проводился при помощи электронной библиотеки PDF2.

Исследование морфологических особенностей образцов было проведено на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6380LV. ПЭМ исследования проводились на микроскопе Jeol JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 kV.

Для измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) использовался автоматический спектральный комплекс. Люминесценция образца возбуждалась УФ излучением с помощью азотного лазера ($\lambda_{\text{max}}=337$ нм). Люминесценция образца регистрировалась с помощью ФЭУ (R928P Hamamatsu, Япония, с источником энергии C4900-51), работающим в режиме счета фотонов, и дифракционного монохроматора МДР-23. Управление световыми потоками возбуждения и регистрация импульсов ФЭУ осуществлялись автоматически РС Celeron-433 через блок сопряжения. Результаты измерения ФЛ получены при температурах 300 К и 77 К.

ИК-Фурье спектры измерялись на приборе VERTEX 70V.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав и структура

В методе CVD осаждение нанокристаллов ZnO происходит в результате химических реакций прекурсора на подложке и газа-носителя, доставляе-

мого в зону роста. Реакция происходит в реакторе, где необходимая температура создается в направлении потока газа.

В наших образцах РФА (рис. 1) обнаруживает только пики, соответствующие гексагональной структуре вюрцита ZnO (пространственная группа $R\bar{6}mc$) с постоянными решетки: $a = b = 0.3249$ нм, $c = 0.5206$ нм. Дифракционные максимумы других фаз не обнаружены.

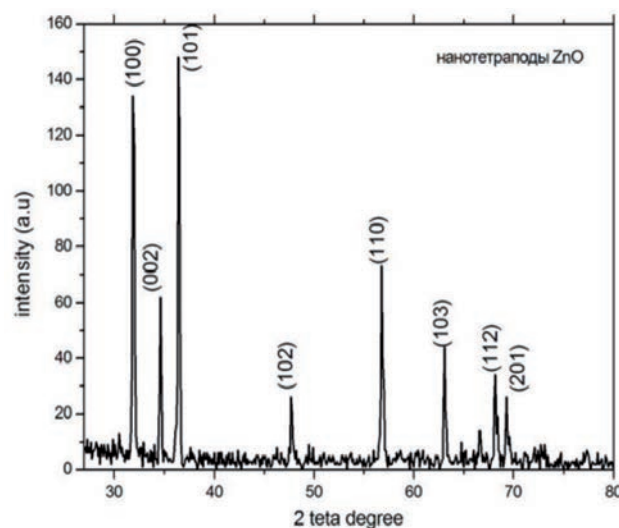


Рис. 1. Дифрактограмма нанотетраподов ZnO , подтверждающая их гексагональную структуру вюрцита

Микрофотографии СЭМ (рис. 2) показывают, что диаметры «ног» выращенных нанотетраподов варьируются от 20 до 100 нм, а длины — 1÷15 мкм. В соответствии с результатами ПЭМ и СЭМ исследований можно предположить, что тетраподы растут по механизму «пар-кристалл». По-видимому, формирование тетраподов происходит в 2 этапа: зарождение и рост. Металлический цинк испаряется при высоких температурах (точка кипения Zn — 907 °С), быстро диффундирует и окисляется окружающим кислородом.

Таким образом, процесс начальной нуклеации включает в себя диффузию, рассеивание, столкновения атомов и реакцию между молекулами пара, состоящими из атомов Zn и O_2 . Тетраподы ZnO являются квази-трехмерными наноструктурами и характеризуются четырьмя монокристаллическими стержнями, имеющими структуру вюрцита и растущими к вершинам тетраэдра [6]. «Ноги» тетраподов (рис. 3b) растут из центральной части в самом быстром и энергетически выгодном направлении $[0001]$ в соответствии с картиной электронной дифракции (рис. 3c). Направление

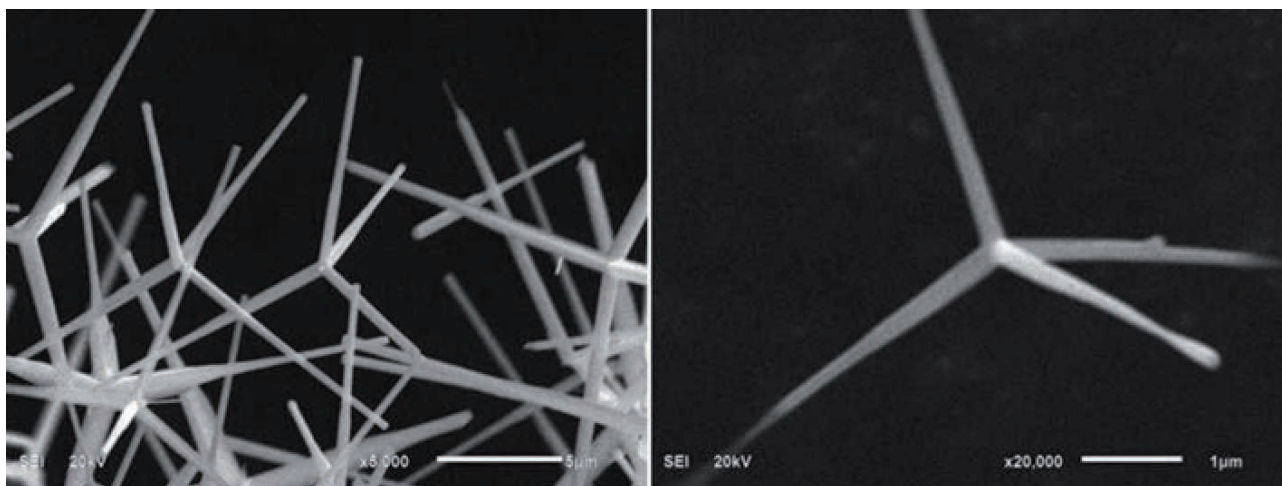


Рис. 2. Микрофотографии СЕМ тетраподов оксида цинка

роста [0001] вдоль с-оси кристалла имеет наименьшую поверхностную энергию по сравнению с другими возможными направлениями роста, определяя высокую вероятность зарождения и роста нанотетраподов. Межплоскостное расстояние плоскостей, перпендикулярных направлению роста, на основе данных высокоразрешающих ПЭМ микрофотографий (рис. 3d), составляет 0.272 нм.

Оптические свойства

Оптические свойства полупроводников связаны как с внутренними, так и с внешними эффектами. Измерение фотолюминесценции является подходящим инструментом для определения совершенства кристаллов и наличия дефектов в материале, а также изучения природы экситонной эмиссии в случае ее наличия. Оптические свойства наноструктур ZnO представляют особый интерес из-за возможности широкого применения в лазерах, светодиодах, резонаторах Фабри-Перо.

Нами были измерены спектры ФЛ нанотетраподов при различных температурах: 300 К и 77 К. Как видно из рис. 4a, ФЛ спектр состоит из двух эмиссионных спектров: полосы в ультрафиолетовом диапазоне (УФ) и доминирующего излучения в зелено-желтой видимой области (550 нм). Интенсивность полосы видимого излучения примерно на три порядка выше излучения в УФ-области.

УФ эмиссионный пик (~380 нм) в нанокристаллах порождается связанной экситонной рекомбинацией и относится к ближнему краевому излучению вблизи запрещенной зоны. Его наличие на спектре ФЛ отражает высокое качество выращенных структур и расширяет спектр применения нанотетраподов для моделирования различных оптических устройств. Связанные экситоны вписываются в эту категорию электронных состояний и сильно зависят от материала полупроводника, в частности, его зонной структуры. Теоретические исследования показывают, что экситоны могут быть связаны с нейтральными или заряженными донорами и акцепторами. Так, на рис. 4b представлен увеличенный участок спектра ФЛ, измеренного в низкотемпературных условиях (77 К) с мно-

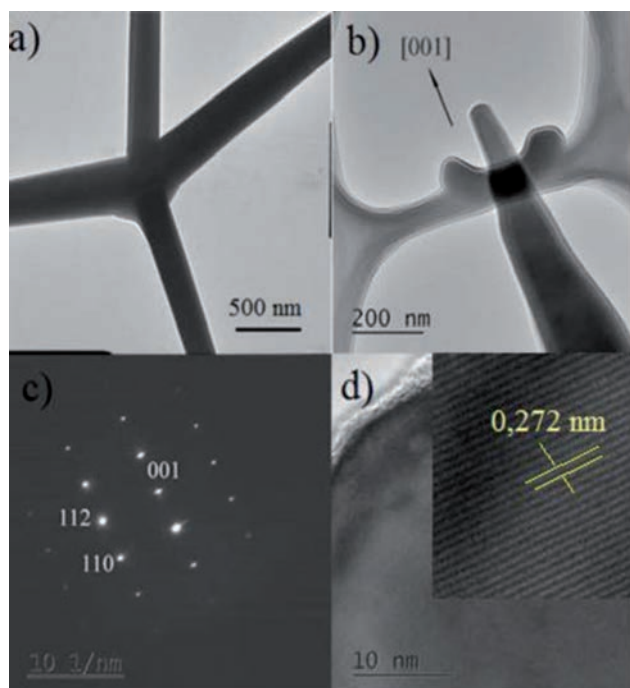


Рис. 3. a, b — ПЭМ изображение нанотетрапода ZnO; c — соответствующая картина электронной дифракции; d — высокоразрешающее ПЭМ изображение кристаллографических плоскостей «ноги» нанотетрапода, перпендикулярных к направлению роста

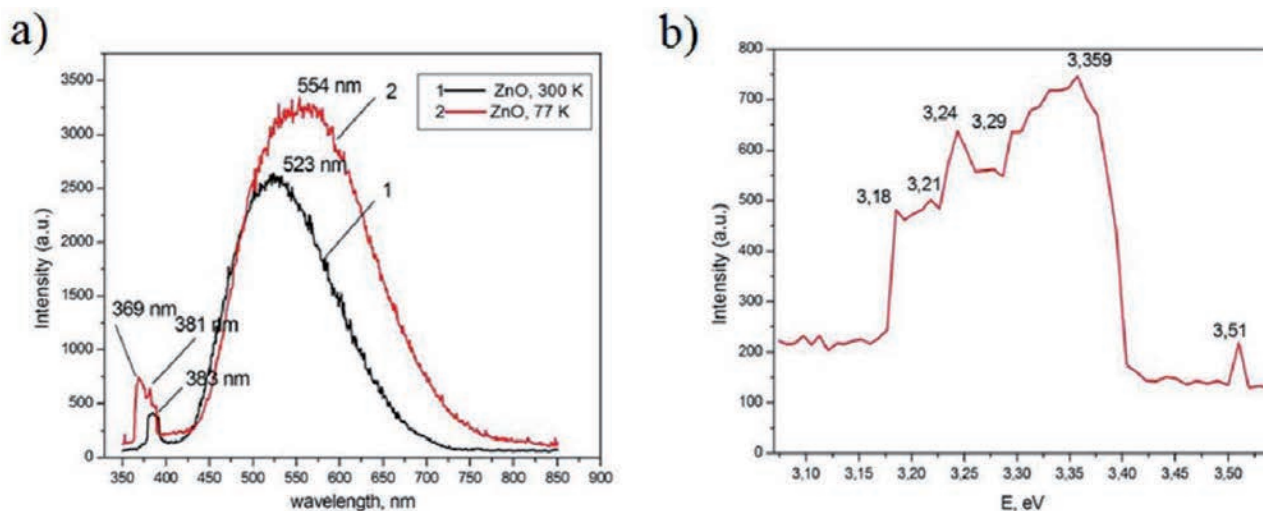


Рис. 4. *a* — Спектры ФЛ тетраподов ZnO, измеренные при различных температурах, *b* — увеличенное изображение спектра, снятого при 77 К, в диапазоне энергий 3.1—3.5 эВ

жеством резких донорно- и акцепторно-связанных экситонных линий в узком энергетическом диапазоне (3.16—3.4 эВ). Однако определение природы и энергии связи основных донорных и акцепторных атомов требует дальнейших специальных исследований.

Предполагается, что преобладающее значение пика 3.359 эВ соответствует аннигиляции свободного экситона A1, а ряд последующих пиков относится к фоновым повторениям A1 (1LO, 2LO) и переходам донорно-акцепторных пар.

Широкая полоса видимого зелено-желтого излучения (550 нм) может быть связана с влиянием ионизированных одно- и двукратно-заряженных кислородных вакансий, локализованные состояния которых расположены в запрещенной зоне. Ее появление и доминирующее положение можно отнести к непосредственному влиянию условий синтеза, а именно количеству кислорода в составе газа-носителя и скорости его потока. В пользу такой интерпретации свидетельствует тот факт, что отжиг в кислороде снижает интенсивность примесной полосы, увеличивая интенсивность максимума в УФ-области [6].

ИК-спектроскопия основана на поглощении инфракрасного излучения молекулами исследуемых образцов. При поглощении излучения в «среднем» инфракрасном спектральном диапазоне происходит возбуждение колебаний молекул. На рис. 5 представлен характерный ИК-Фурье спектр пропускания нанотетраподов оксида цинка в диапазоне 500—4000 cm^{-1} . Минимум пропускания 569 cm^{-1} относится к Zn-O валентным колебаниям.

Пик 1012 cm^{-1} может быть отнесен к C=C валентным колебаниям. Колебания 2156 и 2357 cm^{-1} указывают на наличие CO₂ молекул в воздухе. Полоса 3858 cm^{-1} характерна для колебаний O-H групп на поверхности образца.

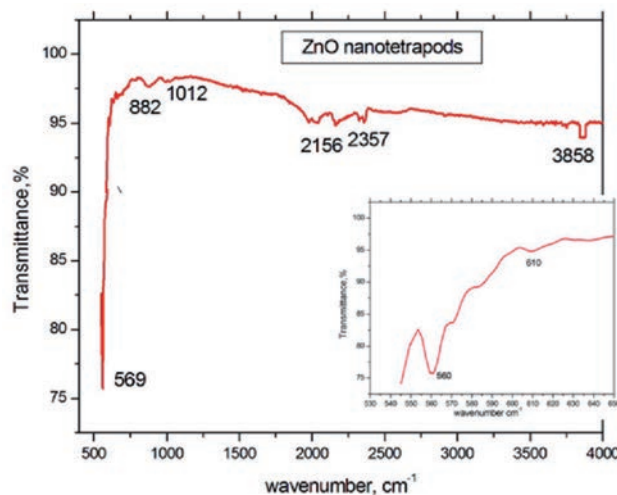


Рис. 5. ИК-Фурье спектр пропускания нанотетраподов ZnO, на вставке — увеличенное изображение диапазона 550—700 cm^{-1}

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате данной работы были найдены оптимальные технологические условия, позволившие синтезировать 3D- наноструктуры оксида цинка доступным, относительно дешевым и хорошо воспроизводимым методом химического осаждения из газовой фазы без использования катали-

заторов. Разработан новый подход к газофазному синтезу нанотетраподов, обеспечивающий контролируемый рост, высокую чистоту, кристаллическое совершенство и стехиометрический состав выращенных структур. Стержни тетраподов представляют собой монокристаллы вюрцитной структуры, растущие в направлении [0001] к вершинам тетраэдра.

Нанотетраподы ZnO обладают интенсивной фотолюминесценцией в зелено-желтой области, обусловленной влиянием ионизированных кислородных вакансий.

УФ эмиссия на спектрах ФЛ объясняется экситонной рекомбинацией и относится к ближнему краевому излучению вблизи запрещенной зоны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lupan Oleg, Chow Lee et al.* // Sensors and Actuators. 2009. V. 141. P. 511—517.
2. *Ying Dai, Yue Zhang et al.* // Solid State Communications. 2003. V. 126. P. 629—633.
3. *Chia Ying Lee, Tseung Yuen Tseng et al.* // Journal of Science and Engineering. 2003. V. 6. № 2. P. 127—132.
4. *Gudixsen M. S., Lauhon L. J. et al.* // Nature. 2002. V. 415. P. 617.
5. *Lautenschlaeger S., Eisermann S. et al.* // Phys. Status Solidi. 2009. RRL.3. P. 16.
6. *Lyapina O. A., Baranov A. N. et al.* // Inorg. Mater. 2008. V. 8. P. 958—965.
7. *Liu F., Cao P. J., Zhangl H. R. et al.* // Nanotechnology. 2004. V. 15. P. 949—952.
8. *Dai Y., Zhang Y., Wang Z. L. et al.* // Solid State Communications. 2003. V. 126. P. 629.
9. *Zheng M. J., Zhang L. D., Li G. H. et al.* // Chemical Physics Letters. 2002. V. 363. P. 123—128.
10. *Nicolas Pohardy.* Influence of growth parameters on the optical properties of ZnO nanowires, PHD disser., PHOTONICSBCN. 2010.
11. *Teke A., Özgür Ü. et al.* // Physical Review B. 2004. V. 70. P. 195207.

Аль Рифаи Самира Алексеевна — аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: j.alrifai@yandex.ru

Кульницкий Борис Арнольдович — д. ф.-м. н., Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, тел.: (499) 4006225; e-mail: boris@ntcstm.troitsk.ru

Рябцев Станислав Викторович — д. ф.-м. н., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна — д. ф.-м. н., профессор, зав. кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Al Rifai S. A. — postgraduate student, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: j.alrifai@yandex.ru

Kulnitskiy B. A. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials; tel.: (499) 4006225; e-mail: boris@ntcstm.troitsk.ru

Ryabtsev S. V. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Domashevskaya E. P. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru