

## ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ОТРИМАННЯ НАНОСТРУКТУР ОКСИДУ ЦИНКУ З ПАРОВОЇ ФАЗИ

**В.Б. Капустяник, Б.І. Турко, Г.О. Лубочкова, Р.Я. Серкіз,  
Д.Л. Вознюк, Н.В. Лень, А.П. Васьків**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень,  
Науково-навчальний центр "Фрактал"  
Україна*

Надійшла до редакції 04.01.2010

Вперше методом вирощування з парової фази в атмосфері повітря отримано цілу низку різно-типних наноструктур оксиду цинку: нанонитки, наностержні, нанопояси, наногребінці, тетраподи, нанотрубки. Досліджено вплив температури росту, матеріалу підкладки і металічних частинок-каталізаторів на морфологію наноструктур на основі ZnO. Визначені оптимальні параметри росту з парової фази для різних типів наноструктур оксиду цинку. Розглянуто механізми утворення і росту наноструктур ZnO.

**Ключові слова:** наноструктури, оксид цинку, парофазний синтез, моделі росту.

Впервые методом роста из паровой фазы в атмосфере воздуха получено целый ряд разнотипных наноструктур окиси цинка: нанонити, наностержни, нанопояса, наногребешки, тетраподы, нанотрубки. Исследовано влияние температуры роста, материала подложки и металлических частиц-катализаторов на морфологию наноструктур на основе ZnO. Определены оптимальные параметры роста из паровой фазы для разных типов наноструктур окиси цинка. Рассмотрены механизмы формирования и роста наноструктур ZnO.

**Ключевые слова:** наноструктуры, окись цинка, парофазный синтез, модели роста.

The number of manifold zinc oxide nanostructures including nanowires, nanorods, nanobelts, nanocombs, tetrapods and nanotubes were synthesized for the first time by vapor-phase synthesis at atmospheric pressure. Effect of growth temperature, substrate material and metal particles of catalyst on the morphology of ZnO nanostructures has been investigated. The optimal parameters of the vapor-phase growth for different nanostructures have been defined. The mechanisms of ZnO nanostructures formation and growth were proposed.

**Keywords:** nanostructures, zinc oxide, vapor-phase synthesis, growth models.

### ВСТУП

Матеріали, які мають у своїй структурі нанорозмірні елементи, виявляють специфічні, нехарактерні для масивних зразків властивості [1 – 4], котрі можна використати для створення нових приладів і покращення роботи вже існуючих. Наприклад, зменшення часів випромінювання дозволяє застосовувати матеріал для більш високочастотних приладів; збільшення інтенсивності випромінювання покращує чутливість детекторів тощо. Виявлення природи цих явищ, взаємозв'язку між ними та розміром і особливостями структури потенційно може стати основою для розробки ефективних матеріалів для оптоелектроніки та сенсорної електроніки.

Методи отримання наноструктур є доволі різноманітними і постійно удосконалюються.

Особливої уваги на етапі розробки технології наносистем заслуговують питання відтворюваності результатів, релаксації нерівноважних меж розподілу в наноструктурах, забезпечення часової стабільності наносистем та нанокомпозитів. Вирішення цих наукових та технологічних питань дозволить створити нові мікро- і наноелектронні пристрої на основі біфункціональних і багатофункціональних матеріалів [5].

Наноструктури на основі ZnO мають великий потенціал практичних застосувань, зокрема, для проектування короткохвильових нанолазерів, світлодіодів, газових сенсорів, польових транзисторів, нановаг і польових емітерів [6]. Морфологія наноматеріалів на основі ZnO надзвичайно різноманітна – розроблені технології створення нанокілець, на-

носпіралей, нанопоясів, нанониток, тетраподів тощо [7]. Механізми утворення і росту наноструктур ZnO поки-що вивчені недостатньо, у зв'язку з чим викликають значне зацікавлення науковців і технологів. Серед широкого набору методів синтезу наноструктур на основі ZnO [6] вирощування з парової фази вважається одним з найпростіших і найдешевших методів.

В роботі досліджено вплив температури росту, матеріалу підкладки і металічних частинок-каталізаторів на морфологію наноструктур на основі ZnO. Визначені оптимальні параметри росту з парової фази для різних типів таких наноструктур.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ УСТАТКУВАННЯ

Наноструктури ZnO отримували вирощуванням з парової фази [8, 9]. Вихідним матеріалом для випаровування є суміш порошоків оксиду цинку (ZnO) високої чистоти та графіту (C) у пропорціях 1:1 та 1:2. Вихідний матеріал і підкладки поміщалися в кварцову трубку. Суміш порошоків розміщували в запаяному кінці трубки, натомість підкладки – поблизу отвору. Кварцова трубка поміщалася в горизонтальну піч. Суміш порошоків нагрівалася до температури 1050 – 850 °С, а підкладки, на які відбувалося осадження, розміщували в зоні температур 900 – 600 °С. Такий розподіл температур підтримувався на протязі однієї години, після чого пічка вимикалася і відбувалося самовільне охолодження до кімнатної температури (рис. 1).

Вивчення морфології поверхні та локальний хімічний аналіз отриманих зразків проводили за допомогою растрового електрон-

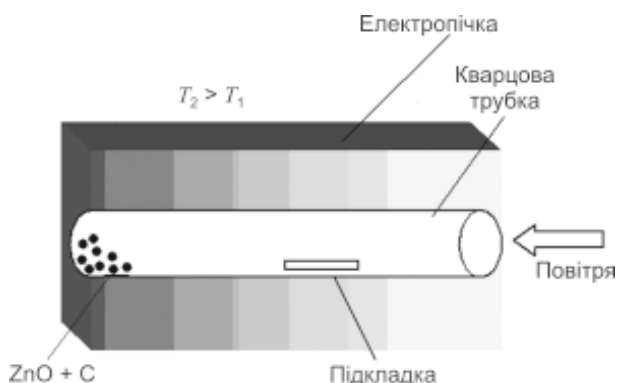


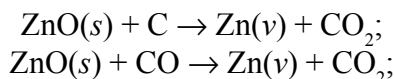
Рис. 1. Схематичне зображення методики вирощування ZnO наноструктур з парової фази.

ного мікроскопа РЕММА-102-02 виробництва ВАТ “SELMI” (Україна).

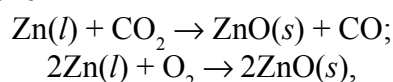
### РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

Механізм формування наноструктур ZnO в методі вирощування з парової фази (рис.1) можна описати за допомогою таких реакцій [10]:

1) в області температур  $T_2$  відбуваються реакції відновлення



2) в області температур  $T_1$  відбуваються реакції окиснення



де  $v, l, s$  – позначення агрегатних станів: пари, рідини і твердого тіла відповідно.

Реакції відновлення відбуваються з вихідним матеріалом при високій температурі. В результаті утворювалася пара Zn, яка переміщалася в бік відкритого кінця кварцової трубки з меншою температурою та вищим парціальним тиском кисню, де конденсувалася в рідкі крапельки на поверхні підкладок та кварцової трубки. Далі крапельки поступово окиснювалися і кристалізувалися.

Нами було вирощено велику групу наноструктур оксиду цинку (рис. 2) на різних типах підкладок (сапфір, кварц, кремній) та за різних технологічних умов.

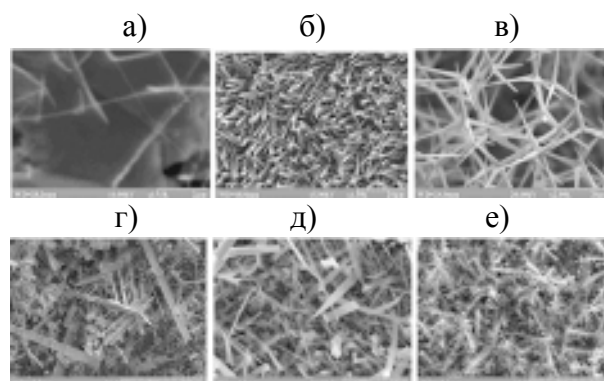


Рис. 2. Мікрофотографії ZnO наноструктур, вирощених з парової фази: а) нанодрооти; б) наностержні; в) тетраподи; г) наногребінці; д) нанопояси; е) нанотрубки.

Апробовані оптимальні технологічні умови для отримання кожного типу наноструктур ZnO наведені у табл. 1.

## Технологічні режими росту наноструктур ZnO

Тип наноструктур ZnO	Тип підкладки	Технологічний режим
Нанонитки діаметром $d = 50 \div 100$ нм	кремній (100)	на кремнієві пластини було нанесено острівкові плівки Au або Ag магнетронним напиленням, $T_2 = 800$ °C, $T_1 = 700$ °C, ZnO/C – 1 ÷ 2.
Наностержні, $d < 1$ мкм	кремній (100)	$T_2 = 850$ °C, $T_1 = 600$ °C, ZnO/C – 1 ÷ 2.
Трубки, $d < 5$ мкм	кварц аморф.	$T_2 = 1050$ °C, $T_1 = 600$ °C, ZnO/C – 1 ÷ 1.
Нанопояси	сапфір (0112)	на сапфір було нанесено острівкові плівки Au магнетронним напиленням, $T_2 = 1050$ °C, $T_1 = 600$ °C, ZnO/C – 1 ÷ 2.
Наногребінці	сапфір (0112)	на сапфір було нанесено острівкові плівки Au магнетронним напиленням, $T_2 = 900$ °C, $T_1 = 600$ °C, ZnO/C – 1 ÷ 2.
Тетраподи	кремній (100)	$T_2 = 1050$ °C, $T_1 = 600$ °C, ZnO/C – 1 ÷ 2.

Структурно ZnO має три напрями швидкого росту:  $[2110]$ ,  $[0110]$  і  $[0001]$ . Разом з полярною поверхнею ці кристалічні напрями визначають тип наноструктур ZnO.

Оксид цинку має гексагональну кристалічну структуру (рис. 3). В кристалографічному напрямі  $[0001]$  (вісь  $c$ ) спостерігається чергування площин, утворених з іонів  $Zn^{2+}$  та іонів  $O^{2-}$ , тоді як в напрямках, перпендикулярних до осі  $c$ , площини формуються рівною кількістю позитивних та негативних іонів. Цим зумовлена тенденція росту ZnO вздовж осі  $c$ , викликана необхідністю мінімізації високої енергії системи внаслідок наявності полярної поверхні [11].

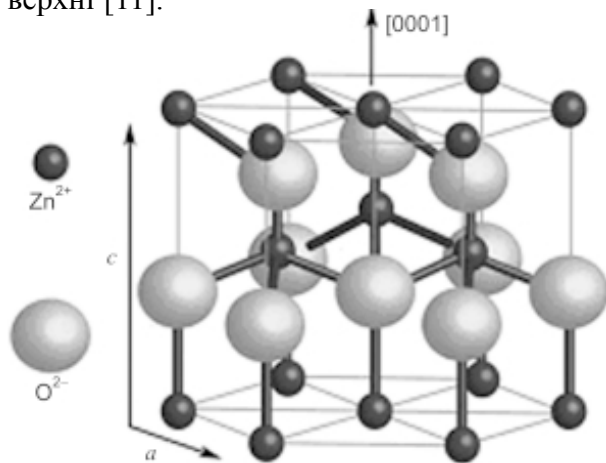


Рис. 3. Гексагональна кристалічна структура ZnO. Площини, перпендикулярні до напрямку  $[0001]$ , є полярними. Площини, паралельні до напрямку  $[0001]$ , містять однакову кількість іонів цинку та кисню, внаслідок чого є неполярними.

Нанонитки оксиду цинку ростуть вздовж кристалографічного напрямку  $[0001]$ . Для їхнього росту як каталізатор використовують частинки золота. Просторовий розподіл каталітичних частинок визначає шаблонний роз-

мір основи для росту нанониток. Його можна задати за допомогою різного роду “маскових” технологій. Нанонитки починають рости з рідкого стану і ростуть до того моменту, поки шар каталізатора перебуває в рідкому стані і є наявними реактанти. В кінцевому рахунку на верхньому кінці нанониток утворюється шар кластерів AuZn [7]. Вибором оптимального співвідношення сталих ґратки підкладки і ZnO та текстури підкладки можна задати орієнтований ріст нанониток (наностержнів) в напрямі, нормальному до підкладки. Розміри частинок каталізатора визначають діаметр нанониток.

Нанопояси ZnO ростуть вздовж кристалографічного напрямку  $[01\bar{1}0]$  з передньою і задньою плоскими поверхнями  $\pm(2\bar{1}\bar{1}0)$  і боковою поверхнею  $\pm(0001)$  [12]. Вони володіють полярною поверхнею  $(0001)$ , і можуть також рости при легуванні In чи Li [13]. В цьому випадку нанопояси ростуть вздовж напрямку  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  (вісь  $a$ ) зі своїми передньою і задньою великими поверхнями  $\pm(0001)$  і боковою поверхнею  $\pm(01\bar{1}0)$ . Полярні нанопояси схильні до закручування в незамкнуті кільця чи спіралі, що зумовлено необхідністю мінімізації електростатичної енергії. У випадку, коли поверхневий заряд не є скомпенсованим під час росту, закручування нанопоясів у кільце мінімізує або нейтралізує загальний дипольний момент, зменшуючи спонтанну поляризацію, яка індукує електростатичну енергію. Мінімізація повної енергії, яка містить внесок від спонтанної поляризації, а також еластичність, зумовлюють згин і визначають стабільну форму нанопоясів.

В роботі [14] повідомлялося, що поверхня (0001) нанопояса ZnO, завершена атомами цинку, є хімічно активною, а поверхня завершена атомами кисню, є інертною. Це й визначає ріст наногребінців тільки з хімічно активних граней нанопояса.

Вважається, що кристалізація починається на межі розподілу краплинок і поверхні підкладки [15], і формування трубок ZnO є таким: кожна краплина Zn починає кристалізуватися на краях контактної області з поверхнею підкладки, утворюючи ядро майбутньої трубки. Схематично процес формування ZnO трубок зображений на рис. 4.

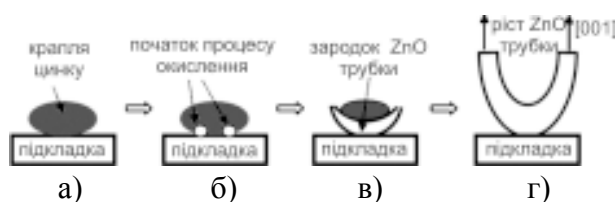


Рис. 4. Схематичне зображення процесу формування ZnO трубок: (а) – конденсація пари цинку на підкладку; (б) – початок процесу окиснення на межі дотику краплини з підкладкою та навколишнім кисневмісним середовищем; (в) формування чашоподібного зародка трубки ZnO; (г) – ріст ZnO трубки вздовж напрямку [0001].

Згідно з моделлю “окта-двійників” [16], зародки ZnO, сформовані в кисневмісній атмосфері, є окта-двійниковими зародками і складаються з восьми кристалів пірамідальної форми. Кожен кристал має три бокових грані  $(11\bar{2}2)$  та одну грань – основу  $(0001)$  (рис. 5а). Вісім чотиригранних кристалів сполучаються до купи боковими пірамідальними гранями, формуючи восьмигранник. Поверхня окта-двійника повністю формується з площин-основ чотиригранних кристалів. Важливим є також те, що усі двійники є інверсійного типу, тобто полярність здвоєних кристалів не є дзеркально-симетричною щодо контактних граней, а є антисиметричною. Таким чином, поверхня окта-двійника складається з восьми по чергово розміщених додатних  $(+c)$   $(0001)$  та від’ємних  $(-c)$  площин  $(000\bar{1})$  (рис. 5б). Як вже було сказано при розгляді механізму росту нанониток та нанопоясів, кристалографічний напрям  $[0001]$  є напрямом найшвидшого росту при формуванні наноструктур ZnO. Окта-двійник має чотири позитивно заряджені поверхні  $(0001)$  і чотири негативно

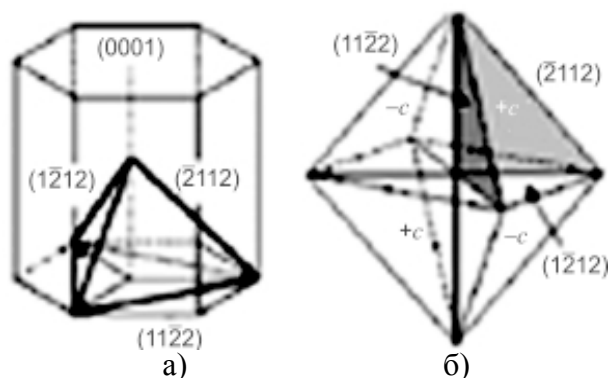


Рис. 5. Поверхня окта-двійника.

заряджені поверхні  $(000\bar{1})$ . Позитивно заряджені поверхні закінчуються іонами цинку, які можуть відігравати роль центрів конденсації пари. Це в результаті приводить до росту “ніжок” майбутнього тетрапода вздовж чотирьох напрямів  $[0001]$  з геометричною конфігурацією, аналогічною за виглядом до конфігурації хімічних зв’язків в кристалічній ґратці алмазу [17].

## ВИСНОВКИ

Методом вирощування з парової фази в атмосфері повітря вперше отримано різноманітні наноструктури оксиду цинку: нанонитки, наностержні, нанопояси, наногребінці, тетраподи.

Вивчено механізми утворення і росту наноструктур ZnO, досліджено вплив температури росту, матеріалу підкладки і металічних частинок-каталізаторів на морфологію наноструктур на основі ZnO. Визначені оптимальні параметри росту з парової фази для різних типів наноструктур оксиду цинку.

Отримані наноструктури володіють дуже розвинутою поверхнею, яка може ефективно поглинати різні гази, що і передбачає можливість застосування такого роду матеріалів в хімічних сенсорах.

Робота виконана при підтримці Міністерства освіти і науки України.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Turko V.I., Kapustianyk V.B., Rudyk V.P., Lubochkova G.A., Simkiv B.A. Investigation of the intrinsic absorption edge in nanostructured polycrystalline zinc oxide thin films//Journal of Applied Spectroscopy. –2006. – Vol. 73, № 2. – P. 222-226.
2. Турко В.І., Капустяник В.Б., Рудык В.П., Партика М.В., Квасницья М.В., Васьків А.П.

- Проявление размерного эффекта в поведении края собственного поглощения наноструктурированных поликристаллических тонких пленок оксида цинка//Журн. прикл. спектроскопии. – 2007. – Т.74, № 2. – С. 274-276.
3. Kapustianyk V., Turko B., Kostruba A., Saharaoui B., Sofiani Z., Dabos-Seignon S., Barwinski B., Eliyashevskiy Yu. Influence of size effect and sputtering conditions on the crystallinity and optical properties of ZnO thin films//Optics Communications.–2007.–№269 (2).–P. 346-350.
  4. Kapustianyk V., Panasiuk M., Lubochkova G., Turko B., Rudyk V., Partyka M., Serkiz R., Voznyuk D. Exciton spectra of the nanostructured zinc oxide//J. of Phys. Studies.–2008. – Vol. 12, № 2. – P. 2602-1-2602-6.
  5. Фреїк Д.М., Яцишин Б.П. Технологічні аспекти нанокластерних і нанокристалічних структур//Фізика і хімія твердого тіла.–2007.– Т. 8, № 1. – С. 7-24.
  6. Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J. ZnO – nanostructures, defects and devices//Materials Today. – 2007. – № 10. – P. 40-48.
  7. Ozgur U., Alivov Y., Liu C., Teke A., Reshchikov M., Dogan S., Avrutin V., Cho S., Morkoc H. A comprehensive review of ZnO materials and devices//J. of Appl. Phys. – 2005. – № 98. – P. 041301-1-041301-103.
  8. Canha T., Hoaa T., Longa N., Tuyena N., Anha H., Nghiab N. Synthesis of ZnO nanowires using a vapor transport method//Proceedings of The Second International Workshop on Nanophysics and Nanotechnology (IWONN'04). – 2004. – P. 169-172.
  9. Капустяник В.Б., Панасюк М.Р., Турко Б.І., Лубочкова Г.О., Серкіз Р.Я., Дубов Ю.Г. Природа фотолюмінесценції наноструктур на основі оксиду цинку//Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – № 1. – С. 112-116.
  10. Wang D.D., Yang J.H., Yang L.L., Zhang Y.J., Lang J.H., Gao M. Morphology and photoluminescence properties of ZnO nanostructures fabricated with different given time of Ar//Cryst. Res. Technol. – 2008. – Vol. 43, № 10. – P. 1041-1046.
  11. Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications//J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. –№ 16. – R829-R858.
  12. Pan Z.W., Dai Z.R., Wang Z.L. Nanobelts of semiconducting oxides//Science. – 2001. – № 291. – P. 1947-1949.
  13. Kong X.Y., Wang Z.L. Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings, and nanorings of piezoelectric nanobelts//Nano Lett. – 2003. – №3. – P. 1625-1631.
  14. Wang Z.L., Kong X.Y., Zuo J.M. Induced growth of asymmetric nanocantilever arrays on polar surfaces//Phys. Rev. Lett.–2003.– Vol. 91, № 18. – P. 185502-1-185502-4.
  15. Yao B.D., Chan Y.F., Wang N. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation// Appl. Phys. Lett. – 2002. – № 81. – P. 757-760.
  16. Dai Y., Zhang Y., Wang Z.L. The octa-twin tetraleg ZnO nanostructures//Solid State Communications.–2003. – Vol. 126, № 11. – P. 629-633.
  17. Iwanaga H., Shibata N., Nittono O., Kasuga M. Crystal growth in c direction and crystallographic polarity in ZnO crystals//J. Cryst. Growth. – 1978. – Vol. 45. – P. 228-232.
  18. Takeuchi S., Iwanaga H., Fujii M. Octahedral multiple-twin model of tetrapod ZnO crystals//Philos. Mag. 1994. – Vol. A 69. – P. 1125-1129.

© Капустяник В.Б., Турко Б.І., Лубочкова Г.О., Серкіз Р.Я., Вознюк Д.Л., Лень Н.В., Васьків А.П., 2010