

ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ ГЕТЕРОСТРУКТУРОКСИД ЦИНКА/МЕТАЛЛ

Гребнев В.П., магистрант гр. 046801

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Республика Беларусь*

Чубенко Е.Б. – канд. техн. наук, доцент

Аннотация. В данной статье исследован процесс формирования структур оксид цинка/металл на подложках из монокристаллического кремния. Синтез оксида цинка гидротермальным методом проводился при температурах 75 – 95 °С в водных растворах нитрата цинка и гексаметилентетрамина. Полученные структуры обладают кристаллической структурой и демонстрируют экситонную и связанную с дефектами фотолюминесценцию на длине волны 380 нм и 580 нм соответственно. После нанесения металлических серебряных наночастиц на поверхность полученных структур иммерсионным методом, показана возможность их использования для качественного определения веществ методом рамановской спектроскопии на примере родамина Б.

Ключевые слова. Оксид цинка, гидротермальное осаждение, наноструктуры, фотолюминесценция.

Процессы синтеза оксида цинка (ZnO) активно исследовались еще в последние десятилетия XX века благодаря возможности применения этого полупроводника в акустических и оптических датчиках, преобразователях энергии и в качестве фотокатализатора. Однако в последние несколько десятилетий изучение именно одномерных структур из ZnO приобрело важное значение в сфере нанотехнологий и наноматериалов. С уменьшением размеров проявляются новые электрические, механические, химические и оптические свойства, обусловленные эффектами поверхностного и квантового ограничения. Наностержни и нанопроволоки из собственного и легированного ZnO привлекают интерес исследователей благодаря улучшенным электрическим, фотокаталитическим и поверхностным свойствам[1-3].

ZnO нанопроволоки обычно синтезируются с помощью вакуумных методов, таких как газофазные методы, послойного атомного осаждения, металлоорганическое химическое осаждение из паровой фазы и импульсное лазерное осаждение. Указанными способами могут быть получены высококачественные монокристаллические проволоки длиной несколько микрон. Однако эти методы создают множество ограничений для выбора подложки и, как правило, имеют низкий конечный выход продукта. ZnO также может быть легко получен в виде сплошных тонких пленок и массивов наноструктур такими жидкостными методами как электрохимическое и гидротермальное осаждение. Это является основным преимуществом технологии ZnO перед другими подобными широкозонными полупроводниковыми материалами – GaAs и GaN. Гидротермальный метод, может быть реализован при температурах ниже 200 °С, что дает возможность более простого получения нанопроволок высокой плотности и массивов наностержней. Возможно получение вертикально расположенных нанопроволок из ZnO на поверхности подложек с зародышевым слоем ZnO. Массив упорядоченных наноструктур из ZnO может быть использован в качестве подложки для формирования упорядоченных массивов наночастиц полупроводников и металлов, осаждаемых на его поверхность. Гетероструктуры ZnO/металл, в которых распределение металлических частиц задано расположением наноструктур ZnO на поверхности подложки, могут использоваться в качестве основы для сенсоров и подложек для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния[4].

В настоящей работе был исследован процесс формирования гетероструктур на основе упорядоченных массивов наноструктур из оксида цинка и наночастиц металлов для создания подложек для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния.

Гидротермальное осаждение нанокристаллов оксида цинка проводилось на подложках монокристаллического кремния электронного типа проводимости марки КЭС-0,01 с кристаллографической ориентацией (111). Для осаждения оксида цинка использовался водный раствор, содержащий нитрат цинка ($Zn(NO_3)_2$) и гексаметилентетрамин ($C_6H_{12}N_4$) в определенной концентрации. Кремниевые подложки перед проведением экспериментов обрабатывались в насыщенном растворе оксида хрома (VI) в концентрированной серной кислоте в течение 1 мин и длительно промывались в деионизованной воде. Далее они

помещались на 15 мин в 4,5 % водный раствор плавиковой кислоты при комнатной температуре. При этом происходило удаление оксида кремния с поверхности подложек, и формировался слой водородной пассивации. Наличие водородной пассивации контролировалось по углу смачивания поверхности кремния каплей деионизованной воды.

Процесс гидротермального осаждения оксида цинка проводился в стеклянном автоклаве с плотно притертой пластиковой крышкой. Внутренний объем автоклава составлял 40 мл. Для нагрева автоклава использовалась электрическая плитка, оснащенная термодатчиком, соединенным с ней обратной связью (рисунок 1). Термодатчик погружался в раствор, находящийся в автоклаве. Вырезанные из кремниевой подложки образцы квадратной формы площадью 1 см² помещались вертикально на дно автоклава в специальном фторопластовом держателе. Во всех экспериментах образцы помещались в реакционный раствор при комнатной температуре, нагревались до целевой температуры от 75 до 95 °С в течение 30 мин и выдерживались при данной температуре на протяжении 2 ч. В процессе осаждения происходило постоянное перемешивание раствора со скоростью 120 об./мин. После завершения процесса осаждения подложки извлекались из автоклава, промывались в деионизованной воде и сушились на воздухе [5]. Осаждение частиц металла на поверхность оксида цинка осуществлялось методом химического. Нанесение родамина Б на подложки осуществлялось иммерсионным методом из раствора с концентрацией красителя 10⁻⁶ М.

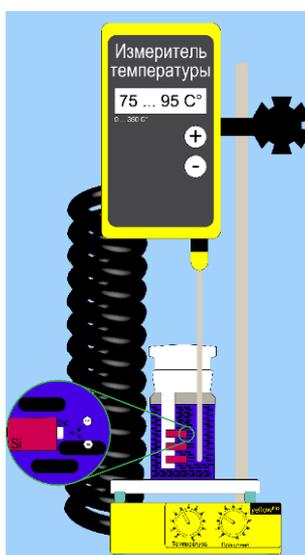


Рисунок 1 – Схематическое изображение установки для синтеза ZnO гидротермальным методом

Размер нанокристаллов оксида цинка и плотность их расположения на подложке существенно зависели от температуры реакционной среды в процессе осаждения (рисунок 2). При одинаковой продолжительности процесса осаждения, увеличение температуры приводило к уменьшению диаметра и увеличению высоты нанокристаллов, связанному с увеличением их скорости роста. При температуре 75 °С диаметр кристаллов достигал 800 нм. При температурах реакционной среды 85 °С и 95 °С средний диаметр кристаллов оксида цинка составлял приблизительно 600 и 500 нм соответственно. Плотность расположения кристаллов оксида цинка на подложке увеличивалась с ростом температуры. Это связано с увеличением количества активных центров зарождения кристаллов на поверхности кремниевой подложки при возрастании энергии системы.

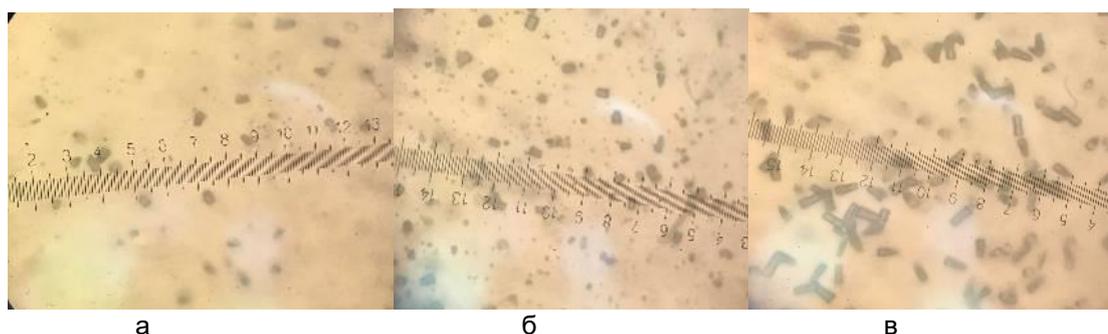


Рисунок 2 – Оптические фотографии поверхности подложек монокристаллического кремния со сформированными при температуре 75 (а), 85 (б) и 95 °С (в) нанокристаллами оксида цинка

Исследование спектров фотolumинесценции (рисунок 3) образцов показало, что кристаллы оксида цинка демонстрируют две полосы излучения. Максимум интенсивности одной из полос, связанной с дефектами кристаллической решетки – вакансиями кислорода и междоузельными атомами кислорода, расположен на длине волны – 580нм. Максимум второй полоса фотolumинесценции с меньшей интенсивностью расположен около 380 нм. Эта полоса соответствует рекомбинации свободных экситонов. Ее наличие указывает на достаточно низкую концентрацию дефектов кристаллической решетки оксида цинка.

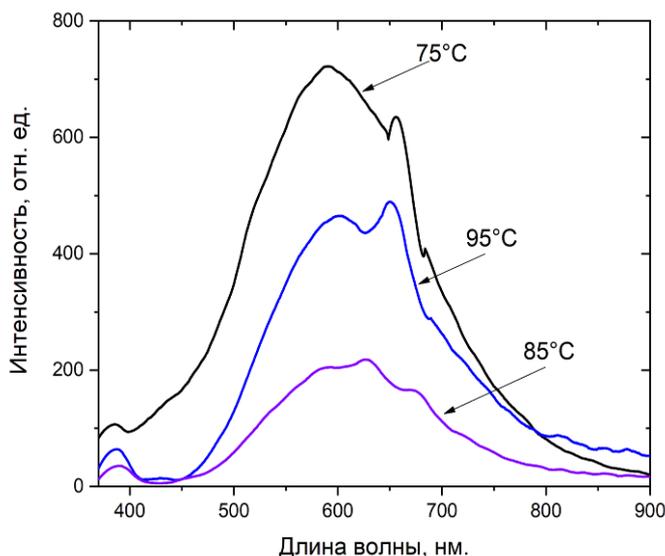


Рисунок 3 – Спектры фотolumинесценции образцов нанокристаллов оксида цинка, полученных при различных температурах

Исследование спектров рамановского рассеяния показало, наличие характерных для кристаллического оксида цинка полос (рисунок 4). В монокристаллическом ZnO с гексагональной решеткой типа вюрцита на элементарную ячейку приходится 4 атома, что приводит к возникновению 12 фононных мод: одной продольно-акустической (LA), двух поперечно-акустических (TA), трех продольно-оптических (LO) и шести поперечно-оптических ветвей (TO) [6]. Моды A_1 и E_1 проявляются в рамановской и ИК спектроскопии, в то время как неполярные E_2 моды можно увидеть только на рамановских спектрах. На полученных спектрах рамановского рассеяния образцов оксида цинка видны линии, соответствующие колебательным модам TO (A_1) 380 см^{-1} , LO (A_1) 574 см^{-1} и TO (E_1) 591 см^{-1} . Моде E_2^{low} отсутствует на спектрах вследствие того, что краевой оптический фильтр рамановского спектрометра обрезает данные на участке от 0 до 273 см^{-1} . В то же время мода E_2^{high} расположенная около 437 см^{-1} и связанная только с колебаниями атомов кислорода представлена на полученных спектрах.

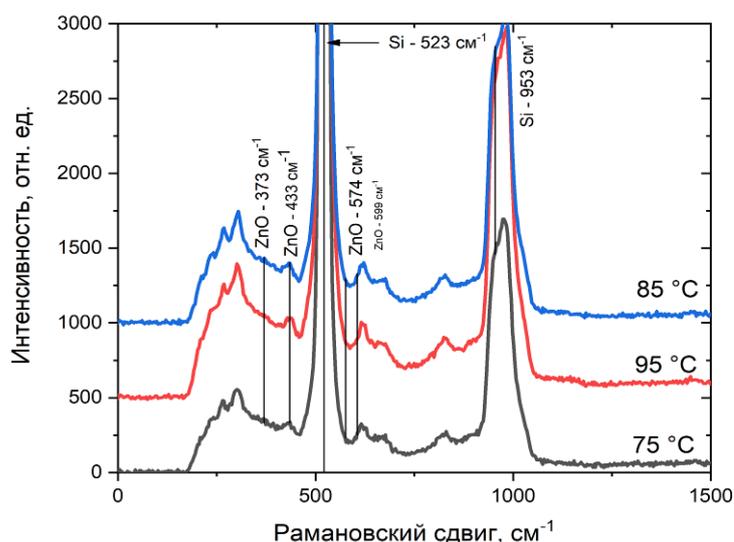


Рисунок 4 – Спектры рамановского рассеяния подложек оксида цинка с сформированным на нём оксида цинка и серебра

После нанесения частиц серебра и родамина Б также были исследованы спектры рамановского рассеяния полученных образцов (рисунок 5). После нанесения родамина Б в концентрации 10^{-6} М на спектрах рамановского рассеяния отчетливо виден набор линий, соответствующих колебательным модам, характерным для этого органического красителя: сжатие ксантеновых колец – 611 cm^{-1} , растяжение связей С–С – 1189 cm^{-1} , изгиб С–Н связей – 1278 cm^{-1} , скручивание С–С связей в ароматических кольцах – $1355, 1504, 1535 \text{ cm}^{-1}$, скручивание С–С и растяжение С=C связей в ароматических кольцах – 1644 cm^{-1} [7].

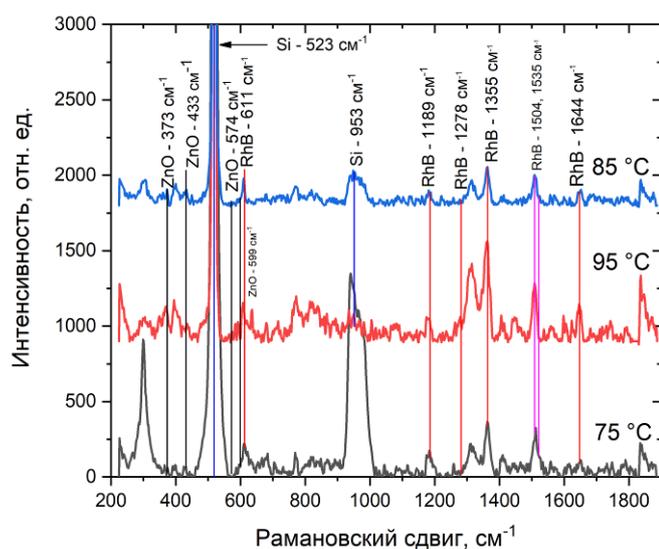


Рисунок 5 – Спектры рамановского рассеяния подложек оксида цинка с сформированным на нём оксида цинка, серебра и родамина В

Таким образом, в работе были получены массивы кристаллических наноструктур оксида цинка, обладающих гексагональной кристаллической решеткой типа вюрцита. Данные структуры проявляют фотолюминесценцию в видимом и ближней ультрафиолетовом диапазоне. Наличие экситонной фотолюминесценции указывает на достаточно высокое кристаллическое совершенство полученных структур. При нанесении на поверхность подложки частиц серебра и исследовании с их помощью раствора родамина Б с концентрацией 10^{-6} М методом рамановской спектроскопии удалось обнаружить набор полос, соответствующих данному органическому красителю. Таким образом, использованный подход может быть применен в разработке подложек для спектроскопии комбинационного рассеяния.

Данная работа выполнена в рамках задания 2.19 ГПНИ Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии».

Список использованных источников:

1. Emanetoglu N W, Gorla C, Liu Y, Liang S and Lu Y. // «Epitaxial ZnO piezoelectric thin films for saw filters» // *Mater. Sci. Semicond.* – 1999
2. Baxter J B, Walker A M, van Ommering K and Aydil E S. // «Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye sensitized solar cells» // *Nanotechnology*, V.17 - 2006.
3. Lin Y, Zhang Z, Tang Z, Yuan F and Li J. // «Characterization of ZnO-based varistors prepared from nanometer precursor powders» // *Adv. Mater. Opt. Electron* – 1999
4. Baruah S., Dutta J. // «Hydrothermal growth of ZnO nanostructures» // *Science and technology of advanced materials.* – 2009.
5. Е. Б. Чубенко. // «Гидротермальное осаждение нанокристаллов оксида цинка на кремниевой подложке» // БГУИР, 2012.
6. V.A. Coleman, C.Jagadish // «Basic properties and application of ZnO» // *Department of Electronic Materials Engineering, Research School of Physical Sciences and Engineering, The Australian National University, Canberra, ACT 0200, Australia, Ch.1 – 2006*
7. Shuang Lin, Wu-Li-Ji Hasi, Xiang Lin, Si-qin-gao-wa Han, Xiu-Tao Lou, Fang Yang, Dian-Yang Lin and Zhi-Wei Lu. // «Rapid and sensitive SERS method for determination of Rhodamine B in chili powder with paper-based substrates» // *Analytic Methods, Issue 12 - 2015*

UDC 543.4

FORMATION OF ZINC OXIDE HETEROSTRUCTURES BY HYDROTHERMAL METHOD/METAL

Grebnev V.P., master's degree student group 046801

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics¹, Minsk, Republic of Belarus

Chubenko E.B. – PhD in Technical Science

Annotation. In this paper, the process of forming zinc oxide/metal structures on single-crystal silicon substrates is studied. The synthesis of zinc oxide by hydrothermal method was carried out at temperatures of 75-95 °C in aqueous solutions of zinc nitrate and hexamethylenetetramine. The resulting structures have a crystalline structure and exhibit exciton and defect-related photoluminescence at wavelengths of 380 nm and 580 nm, respectively. After deposition of metallic silver nanoparticles to the surface of the obtained structures by immersion method, the possibility of their use for the qualitative determination of substances by Raman spectroscopy is shown on the example of rhodamine B.

Keywords. Zinc oxide, hydrothermal deposition, nanostructures, photoluminescence.