

11. Ure R.W., Bowers J.R., Miller R.C. In: *Properties of Elemental and Compound Semiconductors* // *Metallurgical Society Conferences*. – 1960, New York, London: Interscience Publishers. – V. 5. – P. 254.
12. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. – 2008. – Т. 49, № 6. – С. 363–384.
13. Chattopadhyay T., Boucherle J.X., Schnering H.G. Neutron diffraction study on the structural phase transition in GeTe // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1987. – V. 20. – P. 1431–1440.

УДК 539.23

А.Т. Орлов, В.О. Ульянова, О.В. Богдан

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

## ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ГІДРОТЕРМАЛЬНОГО МЕТОДУ НА ФОРМУВАННЯ СТРИЖНЕВИХ НАНОСТРУКТУР ZnO

© Орлов А.Т., Ульянова В.О., Богдан О.В., 2013

A.T. Orlov, V.O. Ulyanova, O.V. Bohdan

## THE HYDROTHERMAL METHOD PARAMETERS' INFLUENCE ON THE ZnO NANOROD STRUCTURES FORMATION

© Orlov A.T., Ulyanova V.O., Bohdan O.V., 2013

Сформовано стрижневі наноструктури оксиду цинку гідротермальним методом на підкладках кремнію та ніобату літію при різних концентраціях розчинів. Встановлено, що з підвищенням концентрації розчину збільшується щільність розміщення та вертикальність таких структур. Отримані результати спрощують вибір технологічних параметрів синтезу стрижневих наноструктур ZnO потрібної геометрії для використання у якості чутливих елементів хімічних сенсорів на акустичних хвилях.

**Ключові слова:** стрижневі наноструктури ZnO, гідротермальний метод, золь-гель, зародковий шар, концентрація розчину.

Zinc oxide nanorods structures were formed on the silicon and lithium niobate substrates by hydrothermal method at different solution concentrations. It was ascertained, that the density and verticality of such structures have enhanced with increasing of the solution concentration. The obtained results simplify the selection of the desirable geometry ZnO nanostructures growing process parameters for application as the sensing element of acoustic wave sensors.

**Key words:** ZnO nanorods, hydrothermal method, sol-gel, seed layer, solution concentration.

### Вступ

Сьогодні оксид цинку (ZnO) став багатообіцяючим мультифункціональним матеріалом, який використовується у багатьох галузях техніки, зокрема, у частотно-селективних приладах для телекому-

нікації, хімічних і біомедичних сенсорах, пристроях збору енергії механічних коливань та оптичних приладах. Цікавість до цього матеріалу зумовлена його напівпровідниковими, механічними, п'єзоелектричними, оптичними та електричними властивостями, біосумісністю, нетоксичністю, хімічною та фотохімічною стабільністю, електрохімічною активністю тощо [1].

З іншого боку, ZnO має унікальну здатність утворювати численні форми наноструктур, серед яких нанодроти, нанострічки, нанокільця, наноквіти тощо [2]. Нанострижні ZnO мають перераховані для ZnO властивості та забезпечують високу ефективну площу поверхні, мініатюрні розміри і міцні центри зв'язування, що дозволяє створювати чутливі та надійні прилади. Крім того, виникла можливість точніше контролювати їх властивості й характеристики завдяки технологічному потенціалу до формування стрижнів потрібної геометрії.

Для формування впорядкованих стрижневих наноструктур використовують методи хімічного осадження з газової фази [3], MOCVD [4] та інші. Проте перелічені методи потребують високих температур синтезу та використання складного обладнання. В останні роки низькотемпературні методи, серед яких електрохімічне осадження [5, 6], золь-гель [7] та гідротермальний метод [8] набули значної популярності. Перевагами гідротермального методу є низька вартість, простота реалізації, можливість синтезу наноструктур різної форми залежно від таких технологічних параметрів, як склад та концентрація розчину, температура синтезу, рівень pH та час процесу. Встановлення та детальне вивчення останніх залежностей є актуальним питанням у галузі синтезу наноструктур, вирішення якого сприятиме спрощенню процедури розроблення та конструювання приладів, покращуючи їх якість.

У цій роботі проведено дослідження впливу концентрації розчину на геометричні параметри стрижневих наноструктур ZnO, сформованих гідротермальним методом на підкладках кремнію (Si) та ніобату літію ( $\text{LiNbO}_3$ ), що сприятиме удосконаленню процесу синтезу стрижневих наноструктур ZnO бажаної геометрії для подальшого використання у якості чутливих елементів сенсорів на акустичних хвилях.

### Методика отримання стрижневих наноструктур ZnO

Стрижневі наноструктури ZnO формувалися на підкладках Si та  $\text{LiNbO}_3$  у два кроки: 1) створення зародкового шару ZnO золь-гель методом, 2) ріст масиву наноструктур гідротермальним методом. Такі методи вибрані з міркувань простоти, гнучкості та невисокої вартості [8].

Перед формуванням стрижневих структур підкладки Si та  $\text{LiNbO}_3$  проходили очищення у 50 % розчині  $\text{H}_2\text{O}_2$  при температурі 30°C протягом 30 хв та у деіонізованій воді. Золь-гель на основі ацетату цинку та ізопропанолу використовувався для створення зародкового шару ZnO. Розчин моноетаноламіну додавався при кімнатній температурі у якості стабілізатора. Концентрація ацетату цинку становила 1,2 моль/л, а молярне співвідношення моноетаноламіну до ацетату цинку – 1,0. Отриману суміш перемішували за допомогою магнітного змішувача при температурі 65 °C до утворення однорідного розчину та охолоджували до кімнатної температури, після чого проводилося фільтрування за допомогою мембранного фільтра з діаметром пор 0,22 мкм. Золь-гель наносився методом центрифугування на очищені підкладки за кімнатної температури з частотою обертання 3000 об/хв. протягом 30 с. Після кожного нанесення плівку сушили при 100°C протягом 30 хв у пічці для спікання з метою остаточного випарювання органічних складових та формування кристалічної структури плівки ZnO [7]. Після нанесення п'яти шарів отриману плівку відпалювали за температури 500 °C протягом 30 хв для формування однорідної та стабільної структури.

Другий крок формування масиву наноструктур проводили за температури 65 °C протягом 90 хв на підкладках кремнію та ніобату літію з попередньо сформованими зародковими шарами ZnO. До складу розчину входили нітрат цинку та гексаметилентетрамін, розчинені у деіонізованій воді в однакових молярних концентраціях. Дослідження проводили для двох концентрацій нітрату цинку – 0,025 М та 0,05 М. Під час зростання для забезпечення однорідності розчину та температури у всьому об'ємі

використовувався магнітний змішувач. Після закінчення формування стрижневих наноструктур зразки декілька разів промивали деіонізованою водою та сушили за кімнатної температури.

Аналіз морфології сформованих структур проводили за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії (JCM-5000, NeoScope JEOL Ltd.). Кристалічність стрижневих структур та напрямок росту аналізували за допомогою рентгенографічних досліджень (Rigaku ULTIMA IV).

### Результати експерименту та їх обговорення

Технологічні параметри хімічного методу формування матеріалів істотно впливають на якість та форму отримуваних структур. Особливістю такого методу є можливість варіювання багатьма параметрами процесу. Концентрація розчинів є одним із найістотніших за своїм впливом параметрів. Проте, попередня підготовка підкладки, формування зародкового шару також мають важливе значення у синтезі наноструктур.

Формування зародкового шару ZnO на підкладках кремнію та ніобату літію забезпечило необхідні центри росту для стрижневих наноструктур. Діаметр зерна становив 50–60 нм [9].

Отримані на таких зародкових шарах стрижневі наноструктури зображено на рис. 1. Для обох типів підкладок спостерігається збільшення щільності розміщення стрижневих наноструктур при збільшенні концентрації розчину. Для стрижнів, сформованих на підкладках Si – це  $62 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$  та  $80 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$  при концентрації розчину 0,025 і 0,05 М, відповідно. Для стрижнів, сформованих на підкладках  $\text{LiNbO}_3$  – це  $66 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$  та  $90 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$  при концентрації розчину 0,025 і 0,05 М, відповідно. Діаметр структур становить 40–60 нм, що відповідає розміру зерна зародкового шару. Стрижні, сформовані при більших концентраціях розчину, мають вертикальну орієнтацію.

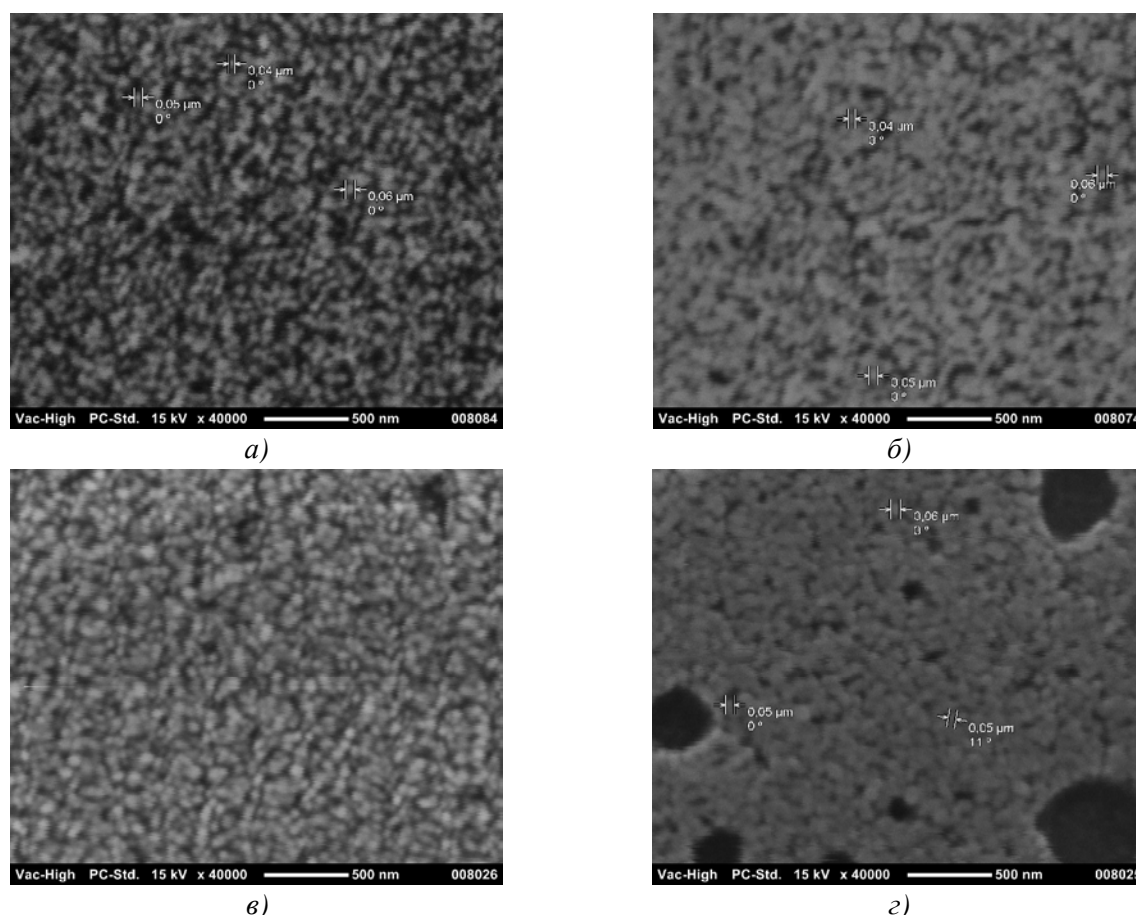


Рис. 1. СЕМ мікрофотографії сформованих на підкладках Si (а, б) та  $\text{LiNbO}_3$  (в, з) стрижневих наноструктур ZnO: а, в – концентрація розчину 0,025 М, б, з – концентрація розчину 0,05 М

З отриманих мікрофотографій видно, що стрижневі наноструктури сформовані рівномірно на поверхні підкладки. Деякі дефекти можуть бути зумовлені недостатньо високою якістю зародкового шару, зокрема товщиною та неоднорідністю.

Рентгенографічні дослідження проводили в асиметричному режимі, коли кут між падаючим променем і поверхнею зразка становить декілька градусів. Це дає змогу отримати інформацію про фазовий склад приповерхневого шару, підкладка при такому режимі вимірювання робить мінімальний внесок у рентгенівський спектр. Показано, що стрижні є монокристалами. Переважно вертикальна орієнтація стрижневих наноструктур вздовж осі  $c$  проявляється на дифрактограмі (рис. 2) у вигляді піків, що відповідають площині (002), менш інтенсивні піки є проявом нахилених стрижнів.

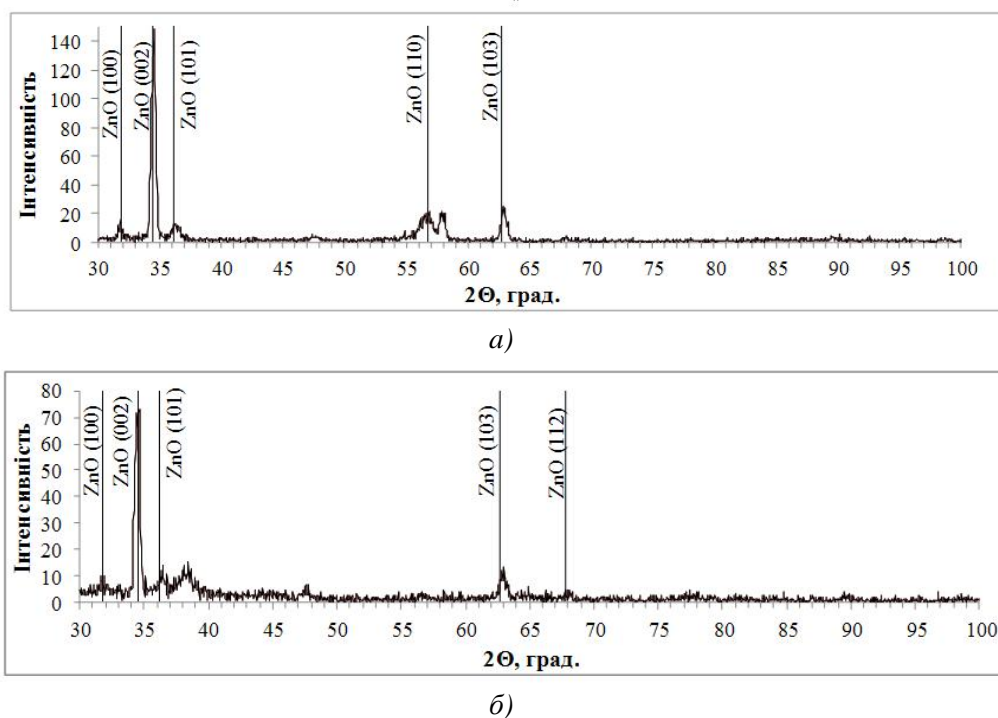


Рис. 2. Дифрактограми сформованих на підкладках (а) Si та (б)  $\text{LiNbO}_3$  стрижневих наноструктур ZnO (концентрація розчину 0,025 М)

### Висновки

У статті наведено результати формування монокристалічних стрижневих наноструктур ZnO гідротермальним методом на підкладках Si та  $\text{LiNbO}_3$  з попереднім осадженням зародкових шарів золь-гель методом. Переважно всі стрижні розміщені перпендикулярно до підкладки. Досліджено вплив концентрації розчину на щільність розміщення стрижневих наноструктур на поверхні підкладки. Встановлено, що зі збільшенням концентрації розчину збільшується щільність розміщення та вертикальність стрижневих структур ZnO.

Отримані результати сприятимуть вдосконаленню та спрощенню процесу синтезу стрижневих наноструктур ZnO, оскільки встановлено якісний та кількісний зв'язок між певними концентраціями розчину і геометричними параметрами синтезованих структур. Такі структури мають значний потенціал для застосування у конструкціях нових сенсорів на акустичних хвилях, фотоелектричних перетворювачів та пристроїв наноелектроніки, сприятимуть підвищенню точності та надійності таких приладів.

1. Özgür Ü., Hofstetter D., Morkoç H. ZnO devices and applications: A review of current status and future prospects. //Proc. IEEE 98. – 2010. – P. 1255–1268.

2. Yicheng L. Multifunctional Biosensor Based on ZnO Nanostructures. //Acoust. Soc. Am. – Vol. 131, Issue 2. – 2012. – P. 1667–1667.
3. Huang M. H., Wu Y. Y., Feick H., Tran N., Weber E., Yang P. D., Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. //Adv. Mater. 13. – 2001. – P. 113–116.
4. Park W. I., Kim D. H., Jung S. W., Yi G. C. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods. //Appl. Phys. Lett. – 80. – 2002. – P. 4232–4234.
5. Zeng H. B., Cui J. B., Cao B. Q., Gibson U., Bando Y., Golberg D. Electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays: Organization, doping, and properties. //Sci. Adv. Mater. – 2. – 2010. – P. 336–358.
6. Postels B., Bakin A., Wehmann H.-H., Suleiman M., Weimann T., Hinze P., Waag A. Electrodeposition of ZnO nanorods for device Application. //Appl. Phys. A. – 91. – 2008. – P. 595–599.
7. Ilıcak S. Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method. //Journal of optoelectronics and advanced materials. – Vol. 10. – 2008. – P. 2578 – 2583.
8. Shr-Nan Bai. Synthesis of ZnO nanowires by the hydrothermal method, using sol-gel prepared ZnO seed films //J Mater Sci: Mater Electron. – 22. – 2011. – P. 339–344.
9. Bogdan A., Orlov A., Ulianova V. Growing parameters and quality of ZnO seed-layer film (Part 2). //Electronics and Communications. – 2(37). – 2013. – P.16-21.