

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
КОНОТОПСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
Центр заочної та дистанційної форм навчання

Кафедра електронних  
приладів і автоматики

Дипломна робота

**СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛІВОК  
ОКСИДУ ЦИНКУ, ОТРИМАНИХ ХІМІЧНИМИ МЕТОДАМИ**

Студент гр. ЕПз-51к

Я.І. Путріс

Науковий керівник,  
к.ф.-м.н., ст. викладач

М.М. Іващенко

Конотоп 2020

## РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження дипломної роботи є структурні властивості плівок оксиду цинку, отриманих хімічними методами, такими як хімічне осадження з газової фази, хімічне осадження у ванні, тощо.

Мета роботи полягає у знаходженні загального впливу температури підкладки на структурні властивості конденсатів, отриманих хімічними методами.

Проаналізовані результати дозволили отримати оптимальні дані стосовно структурних властивостей плівок, та вплив такого важливого фізико-технологічного параметру їх отримання, як температура підкладки.

Робота викладена на 28 сторінках, у тому числі включає 10 рисунків, 1 таблицю, список цитованої літератури із 25 джерел.

ZnO, СТРУКТУРА, СУБСТРУКТУРА, ПЕРІОД КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	4
<b>РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....</b>	<b>5</b>
1.1. Базові властивості оксиду цинку .....	5
1.2. Кристалічна структура оксиду цинку.....	6
1.3. Базові фізичні параметри оксиду цинку.....	8
1.4 Синтез наноструктур оксиду цинку.....	10
<b>РОЗДІЛ 2.ХІМІЧНІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ СТРУКТУР.....</b>	<b>12</b>
2.1 Підготовка підкладки.....	12
2.2 Методика структурних досліджень.....	14
<b>РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ, ОТРИМАНИХ ХІМІЧНИМИ МЕТОДАМИ .....</b>	<b>20</b>
3.1. Дослідження морфології поверхні структур.....	20
3.2. Атомно-силова мікроскопія.....	22
3.3 Рентгеноструктурний аналіз.....	23
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>25</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>26</b>

## ВСТУП

У наш час продукція напівпровідникової промисловості поширилася по всьому світу і глибоко проникає у повсякденне життя людини. Відправним пунктом напівпровідникової промисловості став винахід першого напівпровідниковий транзистора у лабораторії Белла в 1947 році і з цього моменту напівпровідникова промисловість постійно зростала. У 1970-х рр інформаційна ера людської істоти була розпочата на основі поетапної дії появи кварцового оптичного волокна, сполук напівпровідників III-V та лазерів на основі арсеніду галію (GaAs). До сьогоднішнього дня кремній (Si) зберігає домінуюче місце на комерційному ринку, який використовується для виготовлення дискретних пристроїв та інтегральних схем для обчислень, зберігання даних та зв'язку. Оскільки у Si є непрямий зазор смуги, який не підходить для оптоелектронних пристроїв, таких як світлодіоди (світлодіоди) та лазерні діоди, GaAs з прямим зазором виділяється та заповнює нішу для цих напрямів. По мірі розвитку інформаційних технологій, вимоги до приладів з обробкою ультрафіолетового (УФ) / синього світла випромінювання стали сильнішими, що виходить за межі GaAs. Тому широкозонні напівпровідники, такі як SiC, GaN і ZnO, тобто напівпровідники третього покоління, виходять на передній план та привертають особливу увагу дослідників у галузі напівпровідникової електроніки та матеріалознавства.

## РОЗДІЛ 1.

### ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

#### 1.1 Базові властивості оксиду цинку

ZnO - ключовий технологічний матеріал. ZnO – є широкозонним (3,37 eV) композитним напівпровідником, який підходить для оптоелектронних приладів з короткою довжиною хвилі. Енергія зв'язування високого рівня екситону (60 мкВ) у кристалі ZnO може забезпечити ефективну екситонічну емісію при кімнатній температурі та ультрафіолетовій (УФ) люмінесценції кімнатної температури у нанопроводах та тонких плівках [1]. Крім того, відсутність центру симетрії у вюрциті в поєднанні з великим електромеханічним з'єднанням призводить до сильних п'єзоелектричних і піроелектричних властивостей і, як наслідок, використання ZnO в механічних приводах і п'єзоелектричних датчиках [2]. Крім того, ZnO є універсальним функціональним матеріалом, який має різноманітну групу морфологій росту, таких як нанотрубки [3], напівпровідники [4], нанодоти [5], нанорозмірні структури [6], тетраподи [7], нанорубки [8], нанокільця [9], наноспіралі [10], нанокмбіновані матеріали [11] та нановіскери [12]. Ці наноструктури ZnO легко утворюються навіть на дешевих підкладках, таких як скло, і тому вони мають багатообіцяючий потенціал у майбутньому нанотехнологій. Нарешті, також наноструктури ZnO є привабливими для сенсорного та біомедичного застосування завдяки своїй біобезпеці та великій площі поверхні [13]. Як ми знаємо, всі ці програми безумовно походять від його основних властивостей. Тому для того, щоб детально дослідити структурні властивості ZnO, необхідно детально розглянути фізичні властивості даного матеріалу, детально представлені в цій главі.

## 1.2 Кристалічна структура оксиду цинку

При атмосферному тиску і температурі ZnO кристалізується в структуру типу вюрциту (тип В4), як показано на рисунку 1.1 [20]. Це шестикутна решітка, що належить до просторової групи  $R\bar{3}m$  з параметрами ґратки  $a = 0,3296$  і  $c = 0,52065$  нм. Зазвичай її можна представити як кількість площин двох типів, тобто тетрадрально узгоджених  $O^{2-}$  і  $Zn^{2+}$  іонів, укладених по черзі вздовж осі  $c$  (рис. 1.1). Або по-іншому, його також можна охарактеризувати двома взаємозв'язаними підрешітками  $Zn^{2+}$  та  $O^{2-}$ , такими, що кожен іон Zn оточений тетраедрами іонів O, і навпаки. Без сумніву, така форма чотиригранної координації в ZnO буде утворювати нецентральну симетричну структуру з полярною симетрією вздовж шестикутної вісі, яка не тільки безпосередньо індукує характеристику п'єзоелектричності та спонтанної поляризації, але також відіграє ключовий фактор в процесі вирощування кристалів, травлення та утворення дефектів ZnO.

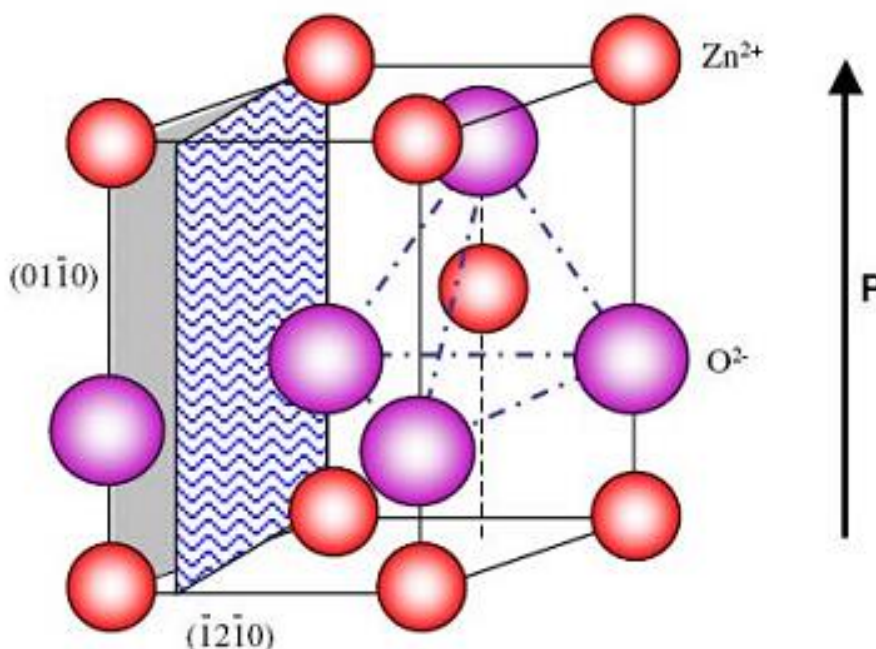


Рис. 1.1 – Модель структури типу «вюрцит» [20]

Полярна поверхня - ще одна важлива характеристика будови ZnO. Як добре відомо, вюрцит ZnO кристалізується та не має центру інверсії. Якщо кристали ZnO, такі як нанодропи та нанотрубки зростають уздовж осі  $c$ , то сформується дві різні полярні поверхні протилежні сторони кристала через раптове припинення дії структурних дефектів, тобто закінчену поверхню Zn- (0001) з катіоном Zn, зовнішньою і закінчена поверхня O- (000) із зовнішнім O-аніоном. Природно, що ці позитивно заряджені Zn- (0001) і негативно заряджені O- (000) поверхні - найпоширеніші полярні поверхні в ZnO, які згодом призводять до нормального дипольного моменту і спонтанної поляризації вздовж  $c$ -вісі, а також призводять до розбіжності поверхневої енергії. Взагалі полярні поверхні мають грані або демонструють масштабні реконструкції поверхні для того, щоб підтримувати стійку структуру. Однак ZnO-  $\pm$  (0001) є винятками: вони є атомно плоскими, стійкими та без реконструкції [21]. Для того, щоб зрозуміти таку стійкість полярних поверхонь ZnO  $\pm$  (0001), проводяться передові дослідження в області фізики поверхні [21]. Крім цих двох полярних поверхонь, дві інші найбільш часто спостережані грані для ZnO є 0112 та 0101, які є неполярними поверхнями з рівною кількістю атомів Zn і O. Вони мають меншу енергію, ніж {0001} грані.

Крім вюрцитової фази, також відомо, що оксид цинку кристалізується в кубічні сфалеритну та скельсальтову (NaCl) структури, які проілюстровані на рис. 1.2 [22]. Сфалеритний ZnO стабільний лише за рахунок кубічного росту, тоді як структура скельних солей з високим тиском утворює метастабільну фазу, що формується при  $P \sim 10$  ГПа, і не може бути епітаксially стабілізована [23]. Теоретичні розрахунки показують, що четверта фаза - кубічний цезій хлорид, можлива, при надзвичайно високих температурах, однак, ця фаза ще не спостерігається експериментально [24].

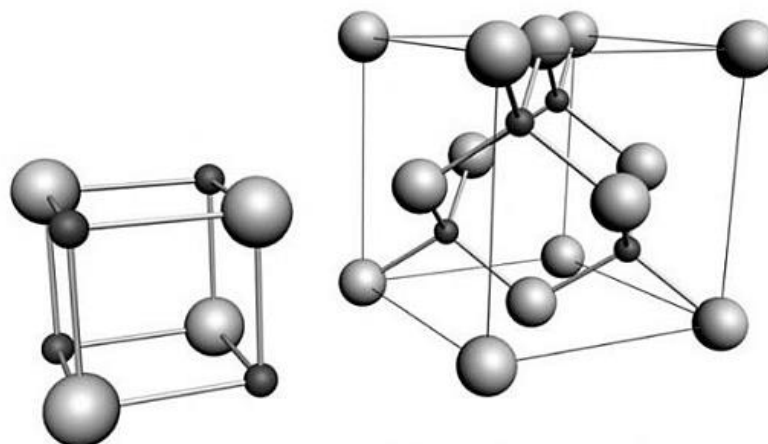


Рис. 1.2 – Структури типу «скельсальт» (зліва) та «сфалерит» (справа)

### 1.3. Базові фізичні параметри оксиду цинку

У таблиці 1.1 наведено зведені основні фізичні параметри для ZnO [17]. Слід зазначити, що в деяких країнах все ще існує невизначеність стосовно цих значень. Наприклад, мало повідомлень про р-тип ZnO та тому рухливість дірок та ефективна маса все ще дискутуються. Аналогічно, значення теплопровідності показують деяке поширення значень і це може бути наслідком впливу таких дефектів, як дислокації, як це було у випадку GaN. Значення для мобільності носіїв будуть безсумнівно, збільшуватися, оскільки отримується більший контроль над компенсацією та дефектами матеріалу.

Добре відомо, що смугова структура даного напівпровідника є ключовою у визначенні його потенційної корисності. Таким чином, точне знання про смугову структуру напівпровідника є досить критичним для дослідження та застосування та навіть стосовно підвищення продуктивності. Як ми знаємо, оптичні вимірювання та обчислення структури смуги дійсно доповнюють і взаємозалежать один одного для розуміння електронної смуги структури в напівпровідниках. Так як провідність, так і валентність смуги суттєво сприяють енергетичному діапазону, де оптичне збурення є наявним,



неможливо дати детальну інтерпретацію оптичного коефіцієнту відбиття без принаймні напівякісної смугової структури. Таким же чином надійність цих розрахунків залежить від правильної інтерпретації певних ключових ознак у оптичних даних. Очевидним виявляється метод проб і помилок, але це часто призводить до послідовного, кількісного, детального зображення смугової структури напівпровідників у обмеженому діапазоні енергій навколо фундаментальної прогалини.

Таблиця 1.1 – Фундаментальні фізичні характеристики оксиду цинку

Параметр	Значення
Параметри ґратки при кімнатній температурі (300 К)	
a	0,32495 нм
c	0,52069 нм
a/c	1,602
U	0,345
Густина	5,606 г/см <sup>3</sup>
Стабільна фаза при 300 К	Вюрцит
Точка плавління	1975 °С
Температурна провідність	0,6; 1-1,2
Коефіцієнт термічного розширення	a: $6,5 \cdot 10^{-6}$ ; c: $3,0 \cdot 10^{-6}$
Діелектрична стала	8,656
Коефіцієнт заломлення	2,029
Ширина забороненої зони	3,37 еВ, прямозонна
Концентрація носіїв заряду	$10^6$ см <sup>-3</sup>
Енергія екситона	60 меВ
Ефективна маса електрона	0,24
Рухливість електронів	200 см <sup>2</sup> /Вс
Ефективна маса дірок	0,59
Рухливість дірок	5-50 см <sup>2</sup> /Вс

#### 1.4 Синтез наноструктур оксиду цинку

Як було сказано раніше, ZnO є універсальним функціональним матеріалом. За винятком епіляра, він має багате сімейство наноструктур, таких як нанотрубки, нанопровідники, нанодроти, нанорубки, нанорізи, нанокабелі та нанопружини, так що їх можна виготовити різними методиками (див Рис 1.3).

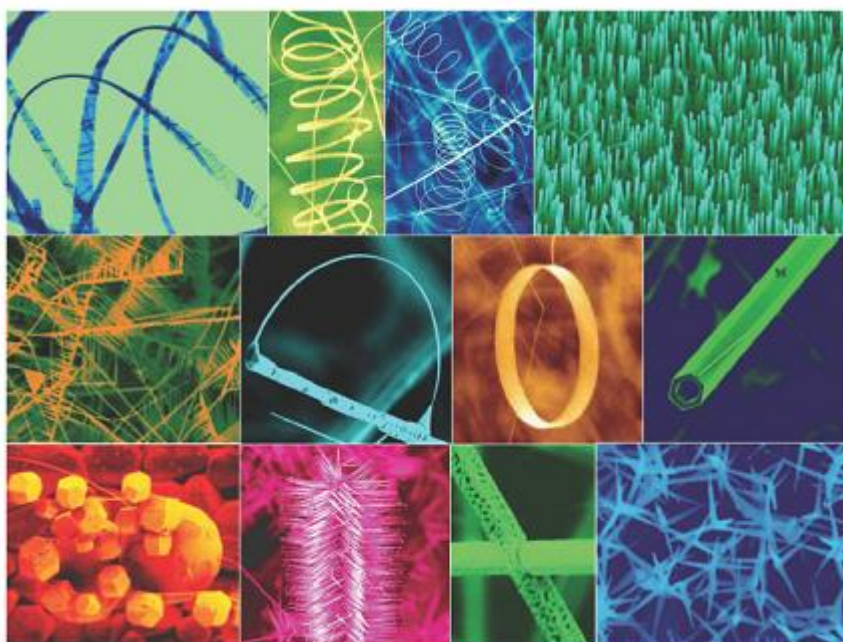


Рис. 1.3 – Наноструктури оксиду цинку

З структурної точки зору, порівняно з об'ємною частиною матеріалу, структура поверхні абсолютно відрізняється від зростання кристалів до раптового зникнення механізму росту. Тобто періодичність кристала решітки сильно залежить від поверхньої взаємодії. Добре відомо, що структурна досконалість наноструктур базується на суворій періодичності решітки. Так, структура смуги буде змінена поверхнею завдяки періодичності, що закінчується. Як результат, з'являться деякі додаткові електронні стани, які утворюються в межах забороненої зони в напівпровіднику, яка буде виконувати роль нерадіаційного центру для сильного зменшення люмінесцентної ефективності та інтенсивності матеріалів. Необхідно також зрозуміти формування цих додаткових електронних станів з хімічної точки зору.

Очевидно, що атоми в напівпровідниковій поверхні не можуть мати ту саму сполучну структуру, що і в об'ємних атомах через брак сусідніх атомів. Таким чином, будуть формуватися так звані протяжні зв'язки, оскільки деякі валентні орбіталі можуть бути лише частково заповнені, не утворюючи хімічного зв'язку.

## РОЗДІЛ 2

### ХІМІЧНІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ СТРУКТУР

#### 2.1 Підготовка підкладки

Було обрано три різних кристалічні шари, тобто шихта ZnO, порошок Zn та наночастинки ZnO. За шаром кристалізації порошку ZnO і порошку Zn, розчину етанолу 0,005M суспензії готували за допомогою ультразвукової техніки і наносили накручення на розчин за 4 рази. Швидкість віджиму - 2000 об / хв, а час віджиму - 30 с. Потім підкладки поміщали в духовку для нагрівання до 100° C протягом 10 хв, щоб матеріал не прилипав до підкладок. Для ростових шарів наночастинок ZnO, використовувався дигідрат ацетату цинку ( $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ ), які розчиняють у чистому етанолі з концентрацією 5мМ. Ці розчини кілька разів наносили на підкладки Si (100) зі спіновим покриттям зі швидкістю 2000 об / хв протягом 30 с. Покриті підкладки сушили при кімнатній температурі і потім відпалювали на повітрі при 250 ° C протягом 30 хв. Відпалена підкладка знаходилася за температури 250 ° C, яка є трохи вищою за температуру розкладання частинок ацетату. Далі всі підкладки були попередньо оброблені двічі для вищезазначених процесів до остаточного зростання нанодротів ZnO.

На рис. 2.2 показано SEM зображення з високою та малою роздільною здатністю зразків, вирощених на підкладці Si з різним ростовим шаром. Порівняно із зразком чистого Si, ростовий шар порошку ZnO лише складає зразок з більшою щільністю і вирівнювання майже однакові. Ростовий шар порошку Zn робить морфологію зразка у квіткоподібній формі. Тільки зразок, вирощений на підкладці Si з ростовим шаром наночастинок ZnO має найкраще вирівнювання та найменший діаметр.

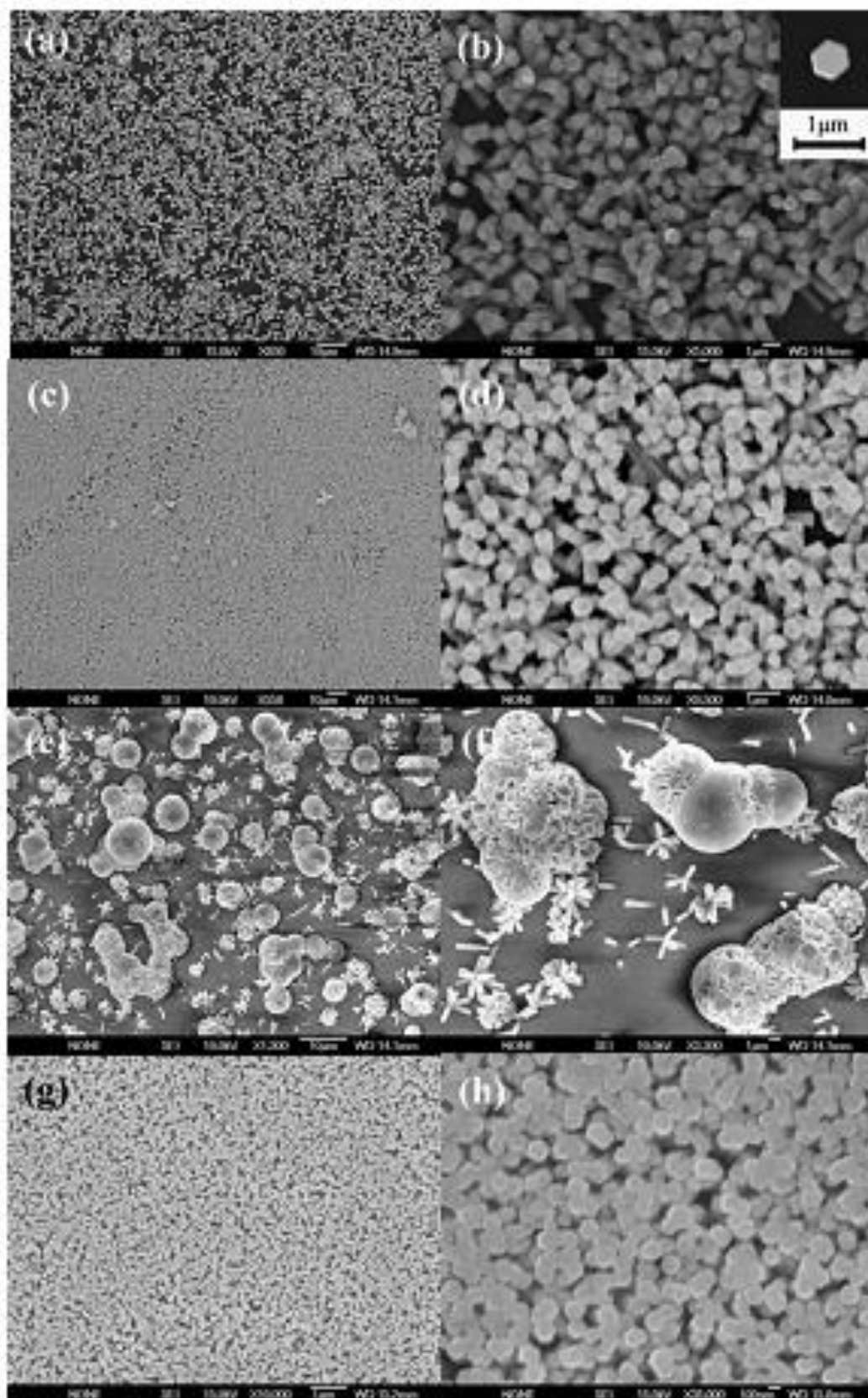


Рис. 2.2 – РЕМ зображення структур з малим та високим збільшенням, нанесених на кремнієву підкладку: а,б – чистий кремній; в,г – шихта оксиду цинку; д,е – шихта цинку; є,ж – наночастинки оксиду цинку.

## 2.2 Методика структурних досліджень

Структурні дослідження плівок ZnO були виконані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-07 у Ni-фільтрованому  $K_\alpha$  випромінюванні мідного анода при наступних параметрах роботи рентгенівської трубки:  $U = 30$  кВ;  $I = 20$  мА. Знімання проводилось в діапазоні кутів  $2\theta$  від  $20$  до  $80^\circ$ , де  $2\theta$  – брегівський кут. При дослідженнях проводилося фокусування рентгенівського проміння за Брегом-Брентано. Криві нормувалися: у випадку дослідження плівок ZnO – на інтенсивність піку (002) гексагональної фази, у випадку ZnO – на інтенсивність піку (111) кубічної фази. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона за методикою [16].

Якість текстури плівок оцінювалась за методом Харіса [15]. Даний метод є особливо прийнятний у випадку дослідження плоских зразків з віссю текстури, яка орієнтована нормально до їх поверхні. Полусна густина визначалась за такою формулою:

$$C_i = \frac{(I_i / I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i / I_{0i})}, \quad (2.1)$$

де  $I_i, I_{0i}$  – інтегральні інтенсивності  $i$ -го дифракційного піку для плівкового зразка та для еталону;

$N$  – кількість ліній, присутніх на рентгенограмі.

Ці кути розраховувався для кубічної та гексагональної ґраток за виразами, наведеними у [15]. Вісь текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення  $C_i$ .

Орієнтаційний фактор може бути визначений з наступного виразу:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_i - 1)^2}, \quad (2.2)$$

В якості еталону неструктурованого зразка використовувалася відпалена шихта ZnO.

Розрахунок сталих ґратки  $a$  і  $c$  гексагональної фази та  $a$  кубічної проводився по положенню  $K_{\alpha 1}$  складової усіх найбільш інтенсивних ліній матеріалів з використанням наступних співвідношень:

для кубічної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}, \quad (2.3)$$

де  $\lambda$  - довжина рентгенівського випромінювання;

для гексагональної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad (2.4)$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}, \quad (2.5)$$

де відношення  $c/a$  вважалося сталим і рівним значенню характерному для ідеальної ґратки вюртциту  $c/a = 1,633$ .

В подальшому значення цих сталих уточнювалося з використанням методів Нельсона – Райлі та Бредлі-Джея у відповідності з методикою [15]. При цьому будувалися залежності  $a(c) - 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$  та  $a(c) - \cos^2 \theta$ . Для визначення періоду ґратки гексагональної фази плівок ZnO використовувався графічний метод послідовних наближень. При цьому розраховувалися значення доданків у рівняннях (2.4)-(2.5) для кожної дифракційної лінії, та для подальшого знаходження параметрів кристалічної ґратки  $a$  та  $c$  відбиралися ті з них де внесок доданка з невідомою величиною ( $a/c$ ,  $c/a$ ) є мінімальним. Потім з графіків  $a(c) - 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$  знаходилися значення параметрів кристалічної ґратки  $a$  та  $c$  і розраховувалося їх відношення. Відповідні значення  $c/a$  ( $a/c$ ) використовувалися для нового розрахунку сталих з рівнянь (2.4) та (2.5). Після цього процедура повторювалася декілька разів (від трьох до п'яти), поки отримані значення  $a$ ,  $c$  та  $c/a$  не переставали змінюватися.

Рентгенографічний метод був також використаний для визначення середнього розміру ОКР  $L$  та рівня мікродеформацій  $\varepsilon$  у плівках сполук ZnO та ZnO за напівшириною дифракційних ліній. Для розділення уширення, зумовленого фізичними ( $\beta$ ) та інструментальними ( $b$ ) ефектами, були застосовані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса [140]. Подальше розділення внесків від дисперсності ОКР та мікродеформацій здійснювалося графічним методом Холла, оскільки ці параметри по різному залежать від кута дифракції. Виходячи з цього, будувалися графіки у координатах  $\beta \cos \theta / \lambda - (4 \sin \theta / \lambda)$  та  $(\beta \cos \theta / \lambda)^2 - (4 \sin \theta / \lambda)^2$ . Перетин прямих з віссю ординат дозволяє знайти значення  $1/L$  у випадку апроксимації Коші та  $1/L^2$  – апроксимації Гауса. Тангенс кута нахилу відповідних прямих до осі абсцис визначається рівнем мікродеформацій у плівках [19].

Таким чином, задача дослідження субструктури плівок халькогенідів зводиться до вимірювання фізичного уширення двох порядків відбивань від



площин з кратними індексами Міллера. У випадку ZnO проводилося визначення фізичного уширення дифракційних піків (100)-(200), (101)-(202) та (002)-(105), гексагональної фази. Це дозволило у подальшому знайти розмір ОКР у напрямі, паралельному (за уширенням ліній (002)-(105)), та перпендикулярному (за уширенням ліній (100)-(200)) вісі  $c$  кристалічної ґратки вюрциту. Оскільки для гексагональної фази складно знайти відбивання від сімейств кристалографічних площин, паралельних одна одній, вибиралися площини, розорієнтовані на малі кути ( $21^\circ$  для площин (002)-(105)).

У випадку плівок ZnO розрахунок параметрів субструктури проводився за уширенням дифракційних піків (111)-(222) та (200)-(400) кубічної фази.

Крім описаного, рівень мікрореформацій та розмір ОКР визначався методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрійною згорткою [14]. Параметри субструктури плівок у цьому випадку можуть бути визначені з використанням наступних співвідношень:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_1^2 - \beta_2^2}, \quad (2.6)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{c\beta_1^2 B_2 - \beta_2^2 B_1}{16tg^2 \theta_1 (cB_2 - tB_1)}, \quad (2.7)$$

де  $t = \frac{tg^2 \theta_2}{tg^2 \theta_1}$ ;  $c = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}$ ;  $\beta_i = \sqrt{(B_i)^2 - (b_i)^2}$ ;

$\theta_1$  та  $\theta_2$  – дифракційні кути пари ліній, що аналізуються;

$B$ ,  $b$ ,  $\beta$  – виміряне, інструментальне та фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

Згідно з [19], за величиною мікродеформації та середнім розміром ОКР можна оцінити середню густину дислокацій у плівках халькогенідів.

Усереднена густина дислокацій, що утворюють межі блоків, може бути визначена за наступного співвідношення:

$$\rho_L = \frac{3n}{L^2}, \quad (2.8)$$

де  $n$  – кількість дислокацій на кожній з шести граней блоку.

У випадку, коли дислокації розташовані переважно всередині субзерен, густину дислокацій можна отримати з виразу:

$$\rho_\varepsilon = \frac{4}{F} \left( \frac{2\varepsilon}{d_0} \right)^2, \quad (2.9)$$

де  $F$  – число, що враховує, у скільки разів зростає енергія дислокації при взаємодії з іншими дислокаціями;

$d_0$  – період ґратки матеріалу у відповідному напрямі.

Прийнявши  $n = F = 1$  за співвідношеннями (2.8), (2.9) можна оцінити нижню межу  $\varepsilon_L$  та верхню межу. Деяко інший вираз для оцінки загальної концентрації дислокацій у матеріалі наведено у [10]:

$$\rho = \frac{15\varepsilon}{d_0 L}. \quad (2.10)$$

Таким чином, співвідношення (2.8)–(2.10) дозволяють зробити оцінку концентрації дислокацій, які знаходяться в об'ємі ОКР, на їх межах та загальну концентрацію.

Всі процедури з обробки профілю дифракційних ліній: вилучення фону, згладжування, розділення  $K$  дублету – проводилися з використанням традиційного програмного забезпечення дифрактометра.

## РОЗДІЛ 3.

### СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ, ОТРИМАНИХ ХІМІЧНИМИ МЕТОДАМИ

#### 3.1 Дослідження морфології поверхні структур

Растрова електронна мікроскопія (РЕМ) дає інформацію про морфологію поверхні зразка, яка може допомогти перевірити, чи відбувся ріст чи ні. За допомогою РЕМ можливо отримати двомірне зображення та виявити топографічні особливості зразка, які дозволяють дослідити діаметр, довжину, форму та щільність наноструктур ZnO. Однак зображення з РЕМ не може остаточно довести, що отримані наноструктури насправді містять ZnO. Цю інформацію можна отримати енергетично-дисперсійним рентгенографом, який за часту являє собою приставку до РЕМ мікроскопа.

На Рис. 3.1 представлені типові зображення РЕМ ростових епітаксіальних шарів ZnO та ZnMgO. Відповідно до рисунка 3.1 (а), середній діаметр структур зростав на попередньо оброблених підкладках Si протягом 2 год приблизно 50 нм. І нанодропи рівномірно покрили всю поверхню з високою щільністю і всі поверхневі рівні нанодропів також мали гексагональну форму. На Рис. 3.1 (б) проілюстровано відповідне зображення поперечного перерізу. З рисунку видно, що довжини довжина структур складає близько 400 нм, якими можна керувати, змінюючи тривалість часу зростання. На рис. 3.1 (в) ми можемо спостерігати середнє значення діаметру структур, яке становить ~ 280 нм. На рисунку 3.1 (г) чітко видно, що всі нанодропи ZnO перетворюються на нанотрубки та середня товщина стінки нанотрубок складає ~ 40 нм. Як показано на рисунку 3.1 (д), ми можемо бачимо, що поверхня епітаксіального шару ZnO є рівною і гладкою. Хоча, поверхня епітаксіального шару ZnMgO, як показано на рисунку 3.1 (е), не є такою гладкою, як епітаксійний шар ZnO.

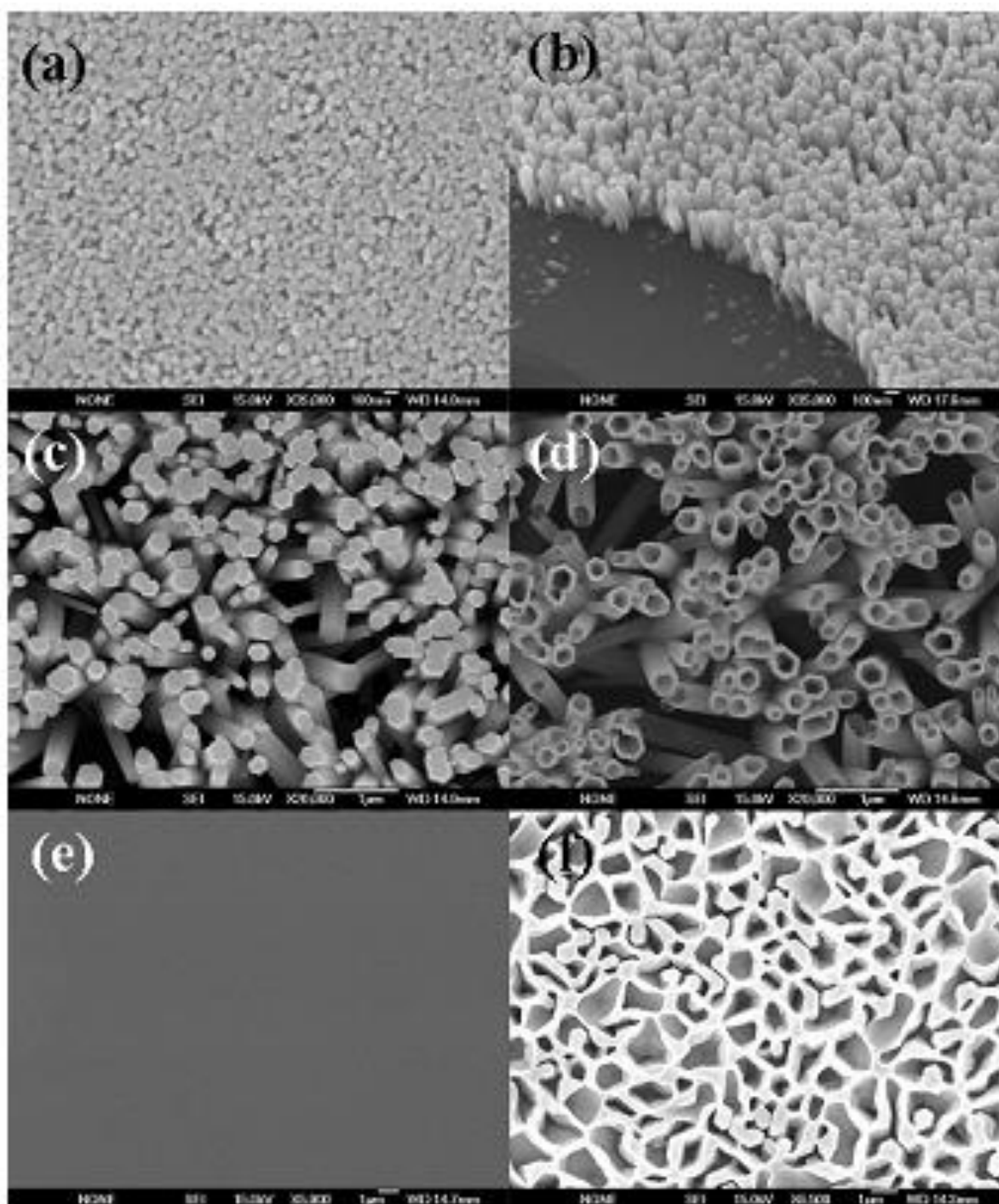


Рис. 3.1 – РЕМ зображення структур оксиду цинку трьох типів: а - зображення нанодотів, б – поперечних переріз структури з нанодротами, в – вид зверху проміжної структури, г – її поперечний переріз, д – вид зверху структури з нанотрубками, е – її поперечний переріз.

### 3.2 Атомно-силова мікроскопія

На рис. 3.2 показано зображення АСМ розміром 1 мкм×1 мкм ростового шару, який наносився на підкладки з Si для вирощування нанодротів оксиду цинку. З цього зображення видно, що дисперсія наночастинок ZnO є порівняно рівномірною у порівнянні з зернами, що утворюються на чистих підкладках, і середні діаметр і висота наночастинок ZnO на підкладках становить близько 20 нм і 3,5 нм відповідно. Порівнюючи ці зображення з результатами растрової електронної мікроскопії, нанодроти ZnO та АСМ зображення попередньо оброблених підкладок Si, добре видно, що вони корелюють між собою.

Рис. 3.3 ілюструє тривимірне АСМ зображення розміром 1 мкм × 1 мкм епітаксійного шару ZnMgO. Із рисунку видно, що плівка містить морфологічний рельєф і середня шорсткість поверхні складала 20,35 нм.

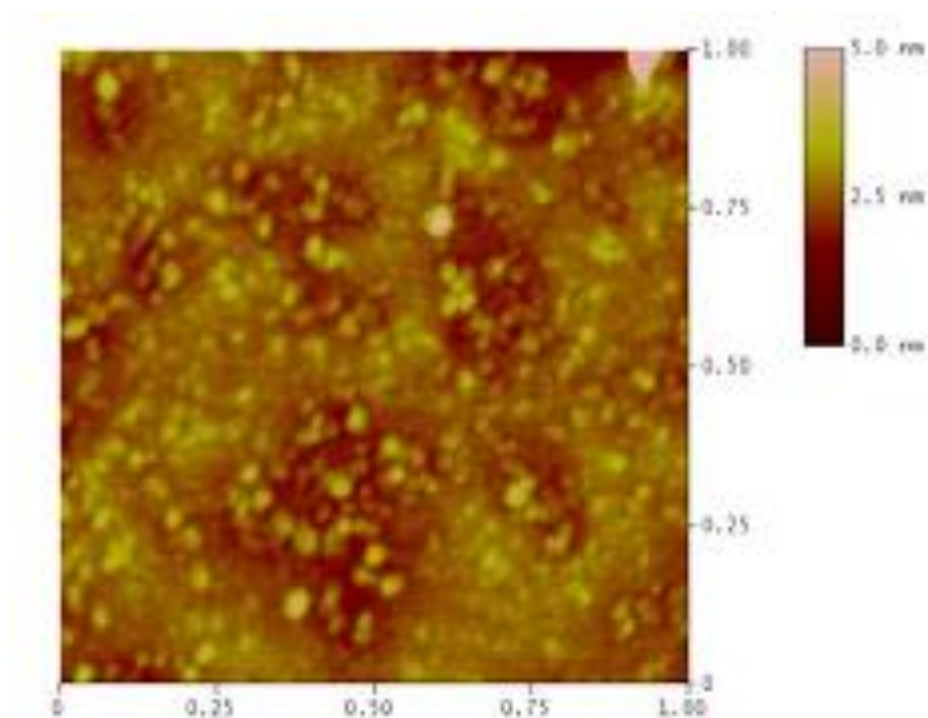


Рис. 3.2 – АСМ зображення структури з нанодротів

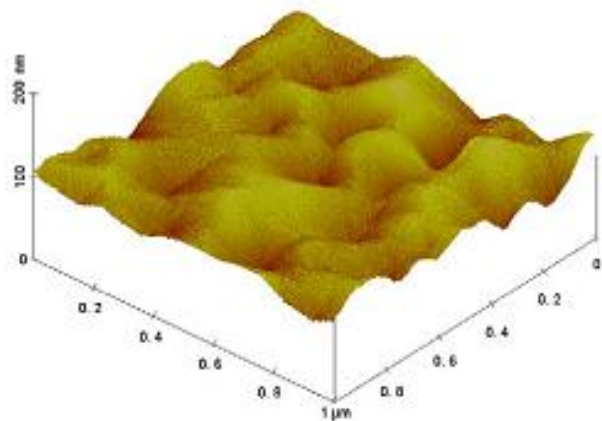


Рис. 3.3 – АСМ зображення епітаксійного шару

### 3.3. Рентгеноструктурний аналіз

На Рис. 3.4 показана типова рентгенівська картина нанодротів оксиду цинку, отриманих хімічним методом. Майже всі піки на дифракційному спектрі можна віднести до ZnO з модифікацією типу «вюрцит». У порівнянні зі стандартним еталоном монокристалу ZnO з гексагональною структурою (див. рис. 3.5), на дифракційному спектрі спостерігаються піки, які можна віднести до матеріалу підкладки, на яку наносилася дана структура.

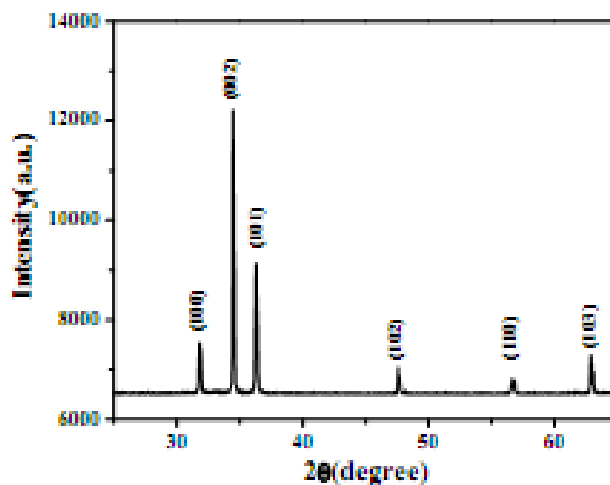


Рис. 3.3 – Дифракційний спектр наночастинок оксиду цинку

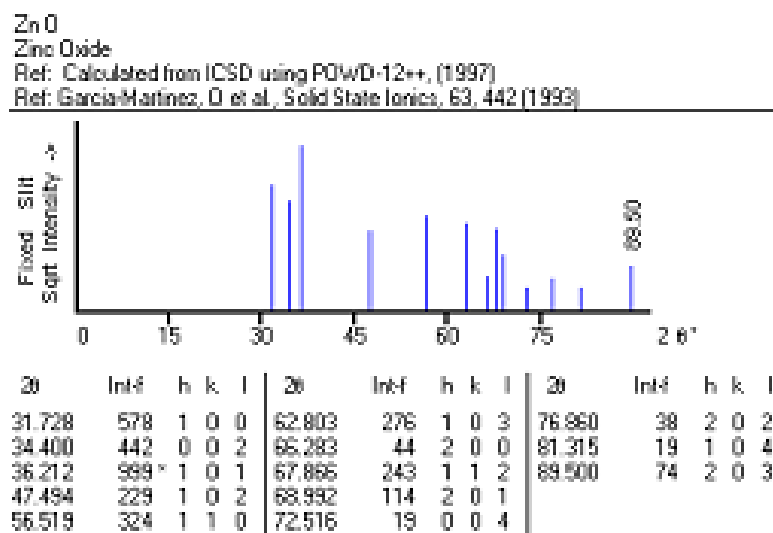


Рис. 3.5 – Типовий еталон, який використовувався для розшифровки піків



## ВИСНОВКИ

Був проведений комплексний аналіз літературних джерел стосовно основних структурних характеристик плівок оксиду цинку, отриманих хімічними методами. Було встановлено наступне:

- З внесенням такої домішки, як магній у структуру типу нанодротів оксиду цинку, структура змінюється на типову у вигляді нанотрубок, які можна використати у подальших дослідженнях;
- Зміна структура була підтверджена даними растрової електронної та атомно-силової мікроскопії;
- Дані рентгенівської дифракції підтвердили той факт, що досліджені структури не містили іншорідних домішок.

## ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] M. L. Fuller, A method of determining the axial ratio of a crystal from X-ray diffraction data: The axial ratio and lattice constants of zinc oxide, *Science* 70 (1929) 196.
- [2] C. W. Bunn, The lattice-dimensions of zinc oxide, *Proc. Phys. Soc* 47(1935)835-842.
- [3] P. Zu, Z.K.Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature, *Solid State Communications* 103(1997) 459-463.
- [4] Z. K. Tang, G. K. L. Wang, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, Room-temperature ultraviolet laser emission from selfassembled ZnO microcrystallite thin films. *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 3270.
- [5] L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt, and S.E. Linquist, Three-dimensional array of highly oriented crystalline ZnO microtubes, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 4395-4398.
- [6] H. D. Yu, Z. P. Zhang, M. Y. Han, X. T. Hao, and F. R. Zhu. A general lowtemperature route for large-scale fabrication of highly oriented ZnO nanorod/nanotube arrays. *J. Am. Chem. Soc.* 127(2005) 2378-2379.
- [7] L. F. Xu, Q. Liao, J. P. Zhang, X. C. Ai, and D. S. Xu. Single-crystalline ZnO nanotube arrays on conductive glass substrates by selective dissolution of electrodeposited ZnO nanorods. *J. Phys. Chem. C* 111(2007) 4549–4552.
- [8] G. W. She, X. H. Zhang, W. S. Shi, X. F. Jack, C. Chang, C. S. Lee, S.T. Lee, and C. H. Liu. Controlled synthesis of oriented single-crystal ZnO nanotube arrays on transparent conductive substrates. *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 053111.

- [9] Jamil Elias, Ramon Tena-Zaera, Guillaume-Yangshu Wang, and Claude Le'vyCle'ment, Conversion of ZnO nanowires into nanotubes with tailored dimensions *Chem. Mater.* 20 (2008) 6633–6637. 78 92
- [10] Q. J. Yu, W. Y. Fu, C. L. Yu, H. B. Yang, R. H. Wei, M. H. Li, S. K. Liu, Y. M. Sui, Z. L. Liu, M. X. Yuan, G. T. Zou, G. R. Wang, C. L. Shao, and Y. C. Liu. Fabrication and optical properties of large-scale ZnO nanotube bundles via a simple solution route. *J. Phys. Chem. C* 111(2007) 17521-17526.
- [11] Y. H. Tong, Y. C. Liu, C. L. Shao, Y. X. Liu, C. S. Xu, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, and X.W. Fan. Growth and optical properties of faceted hexagonal ZnO nanotubes *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 14714–14718.
- [12] Y. J. Xing, Z. H. Xi, Z. Q. Xue, X. D. Zhang, and J. H. Song R. M. Wang, J. Xu, Y. Song, S. L. Zhang, and D. P. Yua. Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth. *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1689.
- [13] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. G. Yan, Y.Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. D. Yang, Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers, *Science* 292 (2001) 1897.
- [14] L. Vayssieres, Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions. *Adv. Mater.* 15 (2003) 464-466.
- [15] Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, Nanobelts of semiconducting oxides, *Science* 291(2001) 1947-1949.
- [16] W. Z. Wang, B. Q. Zeng, J. Yang, B. Poudel, J. Y. Huang, M. J. Naughton, Z. F. Ren, Aligned ultralong ZnO nanobelts and their enhanced field emission, *Adv. Mater.*, 18 (2006) 3275-3278.
- [17] Y. Qiu, S. Yang. ZnO nanotetrapods: controlled vapor-phase synthesis and application for humidity sensing, *Adv. Func. Mater.* 17(2007) 1345-1352.

- [18] X. Fan, M. L. Zhang, I. Shafiq, W. J. Zhang, C. S. Lee, S. T. Lee. ZnS/ZnO heterojunction nanoribbons, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2393-2396.
- [19] M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li and W. Z. Shen, Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique, *Chem. Phys. Lett.* 363 (2002) 123-128.
- [20] C. H. Liu, J. A. Zapien, Y. Yao, X. M. Meng, C. S. Lee, S. S. Fan, Y. Lifshitz and S. T. Lee, High-density, ordered ultraviolet light-emitting ZnO nanowire arrays, *Adv. Mater.* 15(2003) 838-841.
- [21] Q.F. Zhang, C. S. Dandeneau, X.Y. Zhou, G.Z. Cao, ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells, *Adv. Mater.* 21 ( 2009) 4087-4108. 79 93
- [22] J. S. Lee, K. Park, M. I. Kang, I. W. Park, S. W. Kim, W. K. Chom, H. S. Han and S. Kim, ZnO nanomaterials synthesized from thermal evaporation of ballmilled ZnO powders, *J. Cryst. Growth* 254 (2003) 423-431.
- [23] Q. X. Zhao, P. Klason and M. Willander, Growth of ZnO nanostructures by vapor–liquid–solid method, *Appl. Phys. A*, 88 (2007) 27-30.
- [24] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber and P. Yang, Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport, *Adv. Mater.* 13 (2001) 113-116.
- [25] Y. Sun, G. M. Fuge and M. N. R. Ashfold, Growth of aligned ZnO nanorod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition methods, *Chem. Phys. Lett.* 396 (2004) 21-26.