

Выращивание нанокристаллов ZnO импульсным лазерным напылением на сапфире и кремнии и их инфракрасные спектры

© А.В. Баженов[¶], Т.Н. Фурсова, М.Ю. Максимук, Е.М. Кайдашев*, В.Е. Кайдашев*, О.В. Мисочко

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

* Научно-исследовательский институт механики и прикладной математики Южного Федерального университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

(Получена 13 апреля 2009 г. Принята к печати 21 апреля 2009 г.)

Импульсным лазерным напылением выращены наностержни ZnO, образующие высокоориентированные структуры наностержней на подложках из сапфира и кремния. Выращенные при различных условиях наноструктуры охарактеризованы при помощи электронной микроскопии и фурье-спектроскопии инфракрасного отражения. В этих спектрах выделены вклады оптических фононов и свободных носителей заряда в слоях наностержней ZnO, а также выявлена зависимость степени ориентации наностержней ZnO относительно поверхности подложки от условий их роста. Обнаружено смягчение оптических фононов ZnO при уменьшении диаметра наностержней ZnO.

PACS: 63.22.-m, 61.82.Rx, 78.30.Fs, 68.35.Iv, 62.23.Pq

1. Введение

Среди потенциальных материалов для фотоники и спинтроники ZnO является многообещающим кандидатом, способным стать основой для многих инноваций следующих десятилетий [1]. Сочетание его уникальных оптических, механических и пьезоэлектрических свойств определяет перспективность данного материала при разработке новых устройств наноэлектроники. Применяемый в различных приложениях, в частности в пьезоэлектрических датчиках, солнечных батареях и сенсорных элементах, этот широкозонный ($E_g = 3.37$ эВ) полупроводник рассматривается и в качестве материала для коротковолновых источников света как альтернатива таким широко используемым соединениям, как GaN и SiC. В пленках ZnO была реализована лазерная генерация при комнатной температуре [1,2]. Это стимулировало создание различных наноструктур, улучшающих эффективность лазерной генерации и открывающих новые возможности их применения в фотонике. В нормальных условиях макроскопический ZnO кристаллизуется только в структуре вюрцита, которая переходит в структуру поваренной соли при гидростатическом сжатии (~ 8 ГПа). При гетероэпитаксиальном росте на подложках с кубической структурой удается вырастить ZnO в структуре сфалерита, которая также может быть реализована и для ряда морфологий наноструктур [3,4]. Поскольку рост наноструктур ZnO осуществляют на различных подложках с использованием разнообразных буферных и релаксационных слоев, необходимо тщательно изучить влияние наноструктурирования на напряжения, обусловленные различием параметров решеток ZnO и материала подложки.

Одним из методов исследования наноструктур, позволяющих контролировать их качество и структурное совершенство, является инфракрасная (ИК) спектроскопия. ИК спектроскопия дает информацию не только о молекулярном (атомарном) составе, но и о симметрии и внутренних напряжениях наноструктуры. Поэтому цель данной работы заключалась в выращивании высокоориентированных структур из нанокристаллов ZnO в различных режимах и исследовании их ИК спектров отражения.

2. Методы получения образцов и оптические измерения

Наностержни ZnO, образующие высокоориентированные структуры на сапфире или кремнии, получали методом импульсного лазерного распыления [5–7]. Напыления проводились в вакуумируемой кварцевой ячейке с внешним резистивным нагревателем. Излучение KrF-лазера ($\lambda = 248$ нм, $\tau_i = 30$ нс, $f_{rr} = 1–10$ Гц) фокусировалось на поверхность вращающейся керамической мишени ZnO таким образом, чтобы плотность энергии в импульсе на поверхности мишени составляла 2 Дж/см², а расстояние мишень–подложка варьировалось в пределах 5–35 мм. При синтезе наностержней температура подложки варьировалась в диапазоне 850–950° С, а поток аргона составлял 50 см³/мин при давлении 50–300 мм рт.ст. Монокристаллические подложки Al₂O₃ (11 $\bar{2}$ 0) размером 10 × 10 × 0.5 мм фирмы CrysTec располагались параллельно лазерному факелу. На них методом высокочастотного магнетронного напыления предварительно нанесли слой золота толщиной 2–3 нм, распадающийся на самоорганизованные наноклапты при температуре синтеза. Капли обеспечивали каталитический рост наностержней ZnO

[¶] E-mail: bazhenov@issp.ac.ru

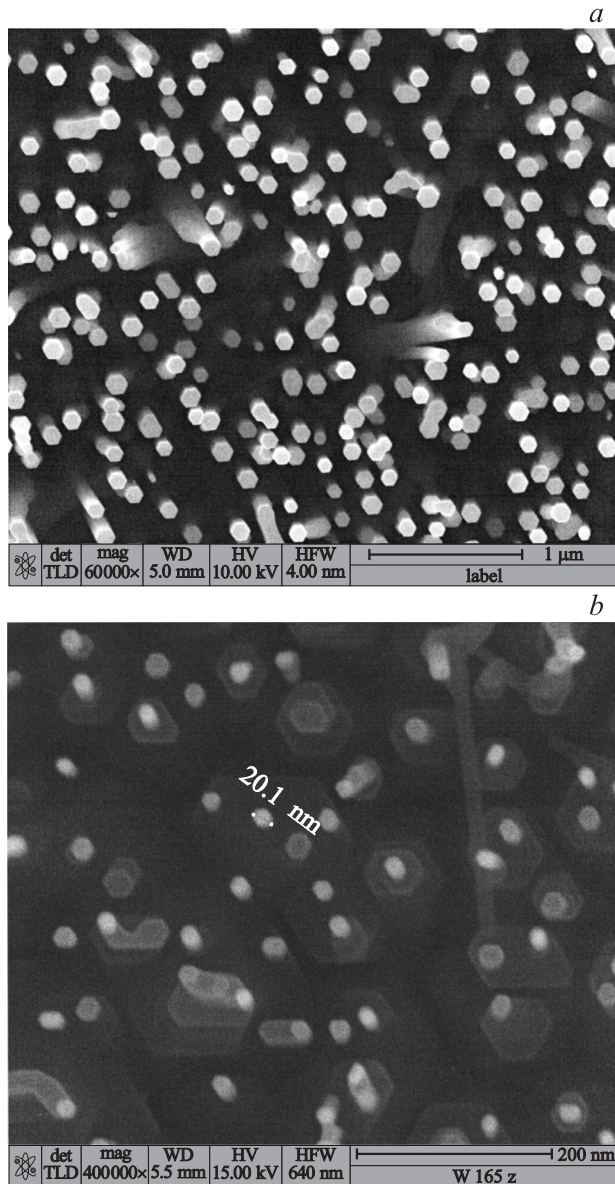


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения наностержней ZnO, выращенных на кремниевой подложке при высоко- (а) и низкотемпературном синтезе (b) (вид сверху, т.е. перпендикулярно поверхности подложки).

по механизму пар–жидкость–кристалл. Синтез наностержней осуществляли за 12 000 (образец 1) и 24 000 (образец 2) лазерных импульсов, распыляя мишень, легированную фосфором, ZnO : P₂O₅. Образец 3 был получен распылением мишени чистого ZnO за 18 000 лазерных импульсов при температуре роста 840°С, а в качестве катализатора роста наностержней ZnO в этом случае использовались коллоидные частицы Au (калиброванные частицы диаметром 10 нм фирмы Ted Pella), осажденные из раствора на поверхность подложки Al₂O₃, предварительно очищенную полилизинном. Для сушки применялся сухой азот. Электронная

микроскопия показала, что выращенные наностержни ZnO образуют достаточно регулярную структуру, имеют примерно одинаковую высоту, варьируемую от 1 до 2 мкм в зависимости от условий синтеза, и диаметр ~ 100 нм. Каждый отдельный наностержень имеет правильную призматическую огранку гексагональной симметрии.

Для сравнения с наноструктурированными образцами были также изготовлены эпитаксиальные пленки со структурой ZnO(1200 нм)/ZnO(30 нм)/ZnO(1200 нм)/ZnO(30 нм)/(11 $\bar{2}$ 0)Al₂O₃ (образец 4) методом многоступенчатого импульсного лазерного напыления с использованием сверхтонких буферных слоев ZnO и эпитаксиальных прослоек ZnO, осажденных при пониженной температуре. Расстояние мишень–подложка составляло в этом случае 55 мм, температура подложки при напылении была около 750°С, что типично для роста эпитаксиальных оксидных пленок. При осаждении тонкого релаксирующего слоя температура понижалась до 600°С. Парциальное давление кислорода поддерживалось между $2.5 \cdot 10^{-2}$ и $5.0 \cdot 10^{-2}$ Па, скорость осаждения составляла 0.1 нм за импульс. Низкотемпературные релаксационные и высокотемпературные слои были напылены за 300 и 12 000 импульсов соответственно. В четырехступенчатом процессе роста для низкотемпературного синтеза слоя зарождения на сапфире, а также внутренних релаксирующих слоев использовалась низкая частота следования лазерных импульсов (1 Гц) и *in situ* отжиг предыдущего слоя.

Кроме наностержневых структур ZnO, выращенных на сапфире, также исследовались аналогичные структуры, выращенные на кремнии Si (111) в условиях высоко- и низкотемпературного синтеза с использованием различных катализаторов. „Высокотемпературный“ образец 5 (рис. 1, а) был выращен при 840°С за 15 000 лазерных импульсов с использованием пленки золота, разбившейся за счет самоорганизации на наноклапты диаметром около 10 нм. Для уменьшения рассогласования параметров решеток Si и ZnO и снижения внутренних деформационных напряжений на кремний предварительно напыляли буферный подслой GaN. „Низкотемпературный“ образец 6 получен при 580°С. Катализатором роста наностержней для этого образца являлась пленка NiO, выращенная за 40 лазерных импульсов. Как и в предыдущем образце, катализатор наносился на промежуточную пленку GaN. При низкой температуре роста диаметр наностержней уменьшился до 20 нм (рис. 1, b).

Спектры отражения света измеряли при комнатной температуре с помощью фурье-спектрометра IFS-113v в спектральном диапазоне 150–5000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹. В эксперименте использовалась геометрия, близкая к нормальному падению света на поверхность образца. В качестве опорного использовался спектр отражения алюминиевого зеркала.

3. Симметрия фононных мод ZnO и правила отбора

Анализируя спектры отражения наноструктур ZnO, следует иметь в виду, что структура вюрцита является одной из простейших одноосных структур, принадлежащих пространственной группе $P6_3mc$ (C_{6v}^4). В ее примитивной ячейке содержится две формульные единицы и каждый из атомов расположен в позиции C_{3v} . Теория групп предсказывает существование 9 ветвей оптических фононов: $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$, из которых дважды вырожденная ветвь E_1 и полносимметричная A_1 активны как в комбинационном рассеянии (КР), так и в ИК спектрах. Моды E_2 активны только в КР, моды B_1 — „молчание“. В случае фононов симметрии A_1 и E_1 атомы колеблются вдоль и перпендикулярно оси z (ось 6-го порядка) соответственно. Эти моды полярны и расщепляются на поперечную (ТО) и продольную (ЛО) ветви макроскопическим электрическим полем, связанным с продольным возбуждением. Короткодействующие межатомные силы обуславливают анизотропию, которая проявляется как различие частот мод A_1 и E_1 . Поскольку в этих фононах электростатические силы преобладают, расщепление ТО–ЛО больше расщепления A_1 – E_1 . Частоты оптических мод $E_2 = 101$ и 444 , $A_1(\text{ЛО}) = 579$, $A_1(\text{ТО}) = 380$, $E_1(\text{ЛО}) = 591$, $E_1(\text{ТО}) = 413$, $B_1 = 261$ и 552 см^{-1} [8].

Для структуры сфалерита $F\bar{4}3m$ (цинковая обманка) в примитивной ячейке содержится одна формульная единица. В точке Γ зоны Бриллюэна сфалерита имеется трижды вырожденная оптическая фононная ветвь $F_2(\Gamma_{15})$ с частотами 403 (ТО) и 558 (ЛО) см^{-1} , тогда как в структуре поваренной соли $Fm\bar{3}m$ эти частоты понижаются до 235 (ТО) и 528 (ЛО) см^{-1} .

4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены спектры отражения эпитаксиальной пленки ZnO на подложке Al_2O_3 и спектр подложки Al_2O_3 (спектры 1 и 2 соответственно). Спектр подложки измерен от шероховатой поверхности Al_2O_3 , противоположной пленке ZnO. На вставке показан спектр отражения структуры ZnO/ Al_2O_3 в области 150 – 5000 см^{-1} . На нем видны интерференционные максимумы, из спектрального положения которых мы оценили толщину пленки ZnO по формуле $d = 1/2n\Delta\nu = 1.5$ – 2 мкм . Здесь $n \approx 1.9$ [1] — коэффициент преломления света в ZnO в диапазоне 1500 – 5000 см^{-1} , $\Delta\nu$ — расстояние между максимумами интерференционной картины.

Область спектра от 150 до 1000 см^{-1} представляет наибольший интерес, поскольку в ней расположены активные оптические фононы, дающие информацию о степени совершенства кристаллической структуры ZnO.

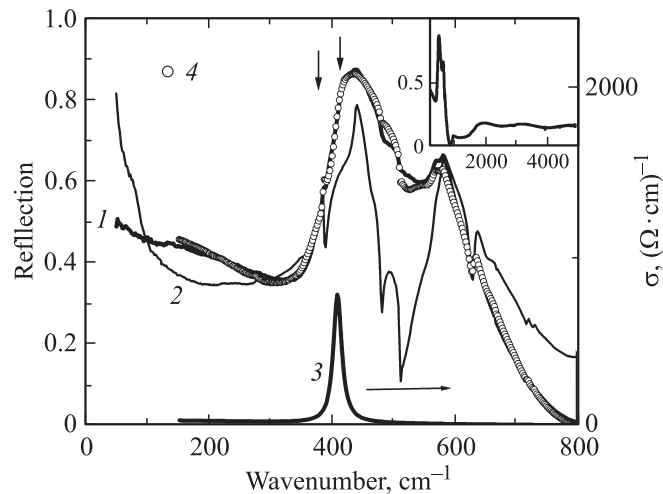


Рис. 2. Спектры отражения пленки ZnO на подложке Al_2O_3 , а также подложки Al_2O_3 (спектры 1 и 2 соответственно). На вставке — спектр структуры в широком спектральном диапазоне. Символы 4 — аппроксимация спектра пленки с помощью формул (1) и (2). Спектр 3 — оптическая проводимость пленки ZnO, выделенная из спектров 1 и 2.

Вертикальные стрелки на рис. 2 показывают спектральные положения ТО фононов в вюрцитной фазе монокристаллов ZnO. К сожалению, в этом диапазоне доминируют колебательные моды подложки Al_2O_3 (спектр 2 на рис. 2), существенно осложняющие анализ спектров. Мы аппроксимировали экспериментальный спектр отражения $R(\nu)$ эпитаксиальной пленки ZnO на Al_2O_3 , описывая комплексную диэлектрическую проницаемость $\epsilon(\nu)$ пленки суммой лоренцевых осцилляторов:

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_\infty - \frac{\nu_p^2}{\nu^2 + i\nu\gamma_0} + \sum_{j=1}^N \frac{S_j \nu_j^2}{\nu_j^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_j}, \quad (1)$$

где ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость пленки, определяемая вкладом высокоэнергетичных электронных переходов; ν_j , γ_j , S_j — частота, затухание и сила осциллятора, ν_p — плазменная частота свободных носителей. Отражение структуры пленка/подложка мы выражали обычной формулой [9]:

$$R(\nu) = \left| \frac{r_{01}e^{-2i\psi} + r_{12}}{e^{-2i\psi} + r_{01}r_{12}} \right|^2, \quad (2)$$

$$r_{12} = \frac{r_{01} - r_{02}}{r_{01}r_{02} - 1},$$

$$r_{01} = \frac{1 - \sqrt{\epsilon(\nu)}}{1 + \sqrt{\epsilon(\nu)}},$$

$$\psi = \frac{2\pi\nu}{c} h \sqrt{\epsilon(\nu)},$$

где h — толщина пленки; c — скорость света в вакууме; r_{01} , r_{12} , r_{02} — комплексные амплитуды отражения от границ раздела вакуум–пленка, пленка–подложка,

вакуум—подложка соответственно. При этом для моделирования вклада ZnO вводили три осциллятора: друдевский (второе слагаемое в (1)) и еще два, соответствовавших фононам A_1 и E_1 . Комплексная амплитуда отражения r_{02} подложки Al_2O_3 была фиксированной, вычисленной из измеренного спектра отражения подложки с помощью преобразования Крамерса—Кронига. Параметры лоренцевых осцилляторов, h и ϵ_∞ , варьировались до получения наилучшего соответствия между вычисленным и экспериментально измеренным $R(\nu)$ в диапазоне $150–800\text{ см}^{-1}$.

Кривая, обозначенная символами 4 на рис. 2, показывает результат аппроксимации спектров с помощью формул (1) и (2). Спектр 3 на рис. 2 — оптическая проводимость $\sigma(\nu)$ пленки ZnO, выделенная из спектра ZnO/ Al_2O_3 (спектр 1 на рис. 2). В этом спектре фонon A_1 отсутствует, а линия 412 см^{-1} , соответствующая фонону E_1 , доминирует в спектре. Его затухание составляет $\gamma = 15 \pm 7\text{ см}^{-1}$ (полуширина линии в спектре оптической проводимости), сила осциллятора — $S \approx 5$. Спектральное положение соответствующего ему продольного фонона ν_{LO} , вычисленное по формуле

$$\nu_{LO}^2 = \nu_{TO}^2 \left(1 + \frac{S}{\epsilon_\infty} \right) \approx 580\text{ см}^{-1} \quad (\epsilon_\infty \approx 5),$$

согласуется с положением продольного фонона E_1 в монокристалле ZnO. В сфалеритной фазе ТО частота этой моды — 403 см^{-1} . Отсутствие полносимметричного фонона A_1 (380 см^{-1}) свидетельствует, что ось z пленки ZnO перпендикулярна поверхности подложки.

Для плазменной частоты свободных носителей заряда мы получили оценку $\nu_p = 1000 \pm 200\text{ см}^{-1}$, их затухание $\gamma_0 = 400 \pm 200\text{ см}^{-1}$. В модели Друде $\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m$, где m — эффективная масса электронов в ZnO ($m \approx 0.29$ массы электрона [10]), n — концентрация электронов, e — заряд электрона. Тогда получаем оценку для пленки: $n \approx 3 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$.

Естественно предположить, что при частотах менее 1000 см^{-1} , когда расстояние между стержнями ZnO много меньше длины волны света, применимо приближение эффективной среды. Поэтому систему наностержней ZnO высотой 1–2 мкм на подложке можно рассматривать как однородную пленку. Спектр отражения такой структуры, казалось бы, должен быть подобен спектру эпитаксиальной пленки ZnO сравнимой толщины (спектр 1 на рис. 2). Однако спектры структур наностержней ZnO (спектры 1 и 2 на рис. 3) существенно отличаются от спектра эпитаксиальной пленки ZnO. В случае наностержней ZnO высотой 1 мкм (спектр 1 на рис. 3) доминирует отражение с максимумом 418 см^{-1} , соответствующим фонону E_1 монокристалла ZnO с $\nu_{TO} = 413\text{ см}^{-1}$. При этом отражение подложки Al_2O_3 около 600 см^{-1} , где ZnO прозрачен, практически не изменилось (ср. спектр 2 на рис. 2). Подавление отражения подложки в области 400 см^{-1} ,

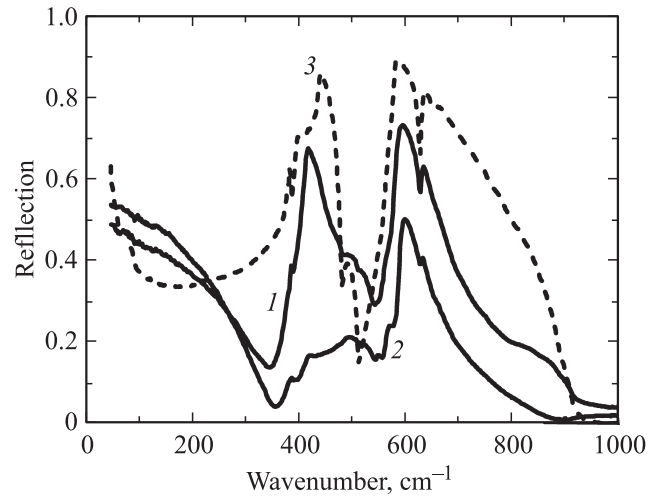


Рис. 3. Спектры отражения наностержней ZnO высотой ~ 1 и ~ 2 мкм (спектры 1 и 2 соответственно). Подложка — Al_2O_3 . Выращены из мишени ZnO:P $_2$ O $_5$. Спектр 3 — отражение наностержней ZnO высотой ~ 1 мкм, выращенных из мишени ZnO.

по-видимому, обусловлено поглощением и рассеянием света наностержнями ZnO, имеющими особенности в этом спектральном диапазоне.

Существенно, что наностержни ZnO высотой ~ 1 мкм демонстрируют высокую степень ориентации (ось z перпендикулярна поверхности подложки). Для образца 2 с наностержнями высотой 2 мкм в спектре появилась также линия 380 см^{-1} (спектр 2 на рис. 3). Таким образом, наличие моды $A_1(ТО)$ является хорошим показателем отклонения направления роста наностержней от перпендикулярного к подложке и предоставляет информацию об однородности ориентации стержней на подложке.

На рис. 3 коэффициент отражения в спектрах 1 и 2 возрастает с уменьшением ν при $\nu < 270\text{ см}^{-1}$. Контрольный эксперимент показал, что уменьшение концентрации донорной примеси фосфора в использованной для роста мишени существенно приблизило спектры отражения структур наностержней ZnO/ Al_2O_3 к диэлектрическому поведению (спектр 3 на рис. 3). Таким образом, с помощью ИК спектроскопии мы можем следить и за содержанием свободных носителей в наностержнях. Несомненно, статическая проводимость системы стержней в перпендикулярной им плоскости должна быть равна нулю. При низких частотах стержни успевают накопить достаточный поверхностный заряд, чтобы ток в них уже не протекал. В измеренных спектрах рост коэффициента отражения с уменьшением волнового числа ν от 270 до 50 см^{-1} свидетельствует об увеличении проводимости стержней. Это означает, что проводимость начнет уменьшаться лишь при $\nu < 50\text{ см}^{-1}$.

При частотах выше 1000 см^{-1} приближение эффективной среды для исследовавшихся нами стержней

ZnO не работает. Так, например, в спектре образца 5 (рис. 1, а) в диапазоне $2000\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ наблюдались интерференционные осцилляции, подобные осцилляциям на спектре пленки на вставке к рис. 2. При этом из периода этих осцилляций и экспериментальной толщины слоя наностержней следовало, что эта интерференция возникает в среде с показателем преломления, близким к показателю преломления объемного ZnO (показатель преломления эффективной среды из наностержней с плотностью 0.25 должен быть, конечно, существенно ниже). Таким образом, в области $2000\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ входящая световая волна расщепляется на волну, распространяющуюся между стержней, и волну, распространяющуюся в стержнях. Интерференцию именно последней волны мы и наблюдаем.

Спектры наностержней ZnO, выращенных на поверхности кремния (111) с промежуточным деформирующим слоем GaN, значительно проще для анализа, чем спектры наноструктур на подложках Al_2O_3 . Это обусловлено тем, что в ИК диапазоне для Si запрещены однофононные возбуждения оптических фононов и в области ТО фононов ZnO отсутствуют фононы GaN. Причем в этом случае применимо приближение эффективной среды, так как расстояние между стержнями много меньше длины волны света при $\nu < 1000\text{ см}^{-1}$.

Для аппроксимации спектров отражения наностержней на кремнии использовалась модель, аналогичная вышеизложенной модели для пленки, но учитывающая еще промежуточный слой GaN. Обозначим индексами 0, 1, 2 и 3 соответственно воздух (диэлектрическая проницаемость $\epsilon_0 = 1$), слой наностержней ZnO, пленку GaN и подложку. A_0, A'_0 — амплитуды падающей и отраженной волн для структуры в целом; A'_1, A_1 — амплитуды отраженной и преломленной волн в наностержнях на границе с воздухом; A'_2, A_2 — аналогичные амплитуды волн в пленке GaN на границе со слоем наностержней. Как и в задаче 4, §86 в книге [9], запишем граничные условия на поверхностях раздела:

граница 0–1: $A'_1 = \alpha(A'_0 - r_{01}A_0)$; $A_1 = \alpha(A_0 - r_{01}A'_0)$;
граница 1–2: $A'_2 = \beta(A'_1 e^{-i\psi} - r_{12}A_1 e^{i\psi})$;

$$A_2 = \beta(A_1 e^{i\psi} - r_{12}A'_1 e^{-i\psi}); \quad \varphi = 2\pi\nu h_1 \frac{\sqrt{\epsilon_1}}{c};$$

граница 2–3: $A'_2 e^{-i\psi} - r_{23}A_2 e^{i\psi} = 0$; $\psi = 2\pi\nu h_2 \frac{\sqrt{\epsilon_2}}{c}$.

Здесь α и β — коэффициенты, зависящие от оптических характеристик сред, примыкающих к поверхности раздела. Они выпадают из конечного ответа. Остальные обозначения — такие же, как в (2).

Исключая из этих уравнений амплитуды A'_1, A_1, A'_2, A_2 , получим коэффициент отражения структуры $R = |A'_0/A_0|^2$:

$$R = \left| \frac{r_{01} + r_{12}\xi_1 + r_{23}\xi_1\xi_2 + r_{01}r_{12}r_{23}\xi_2}{1 + r_{01}r_{12}\xi_1 + r_{01}r_{23}\xi_1\xi_2 + r_{12}r_{23}\xi_2} \right|^2,$$

$$r_{mn} = \frac{\sqrt{\epsilon_m} - \sqrt{\epsilon_n}}{\sqrt{\epsilon_m} + \sqrt{\epsilon_n}}, \quad \xi_m = \exp(4i\pi\nu h_m \frac{\sqrt{\epsilon_m}}{c}), \quad m, n = 0 \dots 3. \quad (3)$$

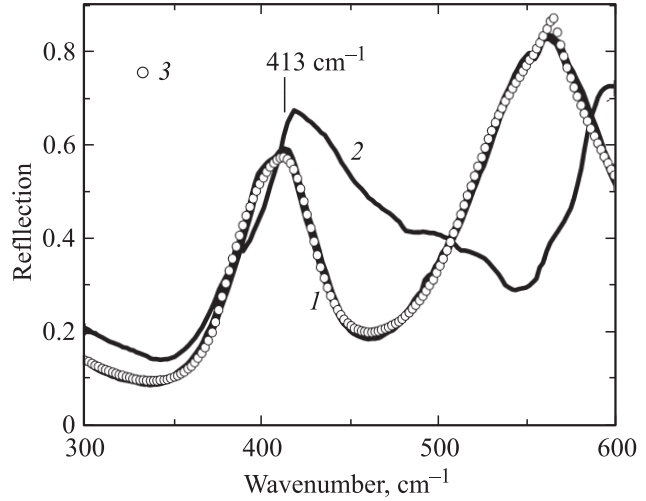


Рис. 4. Спектры отражения наностержней ZnO, выращенных на GaN/Si (низкотемпературный синтез) и на Al_2O_3 (спектры 1 и 2 соответственно). Символы 3 — аппроксимация спектра в соответствии с формулами (1), (3).

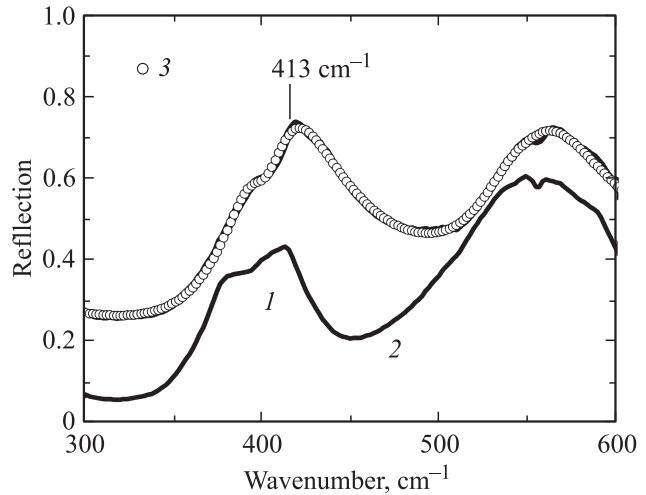


Рис. 5. Спектры отражения наностержней ZnO, выращенных на GaN/Si (высокотемпературный синтез): спектры 1, 2 измерены от блестящей и матовой поверхностей ZnO соответственно. Символы 3 — аппроксимация спектра в соответствии с формулами (1), (3).

Диэлектрические проницаемости подложки Si, подслоя GaN и слоя наностержней ZnO аппроксимировались суммами лоренцевых осцилляторов вида (1). При этом слой GaN описывался 3 осцилляторами, один из которых соответствовал друдевскому члену, второй — фонону A_1 (533 см^{-1}), а третий — фонону $E_1 = 560\text{ см}^{-1}$ [11]. На рис. 4, 5 спектральные линии в области $480\text{--}630\text{ см}^{-1}$ соответствуют ИК активным фононам GaN. В соответствии с [12] в вюрцитной модификации GaN ИК активными являются моды симметрии E_1 (560 см^{-1}) и A_1 (533 см^{-1}), проявляющиеся в поляризациях $\mathbf{E} \perp \mathbf{z}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{z}$ соответственно. Та-

ким образом, эта модель позволяет аппроксимировать спектры отражения наностержней ZnO на подложке GaN/Si (результат аппроксимации показан символами 3 на рис. 4 и 5).

Спектр оптических фононов наностержней, полученных методом низкотемпературного (580°C) синтеза с использованием наночастиц NiO в качестве катализатора, состоит из одиночной линии 409 см^{-1} (спектр 1 на рис. 4). Так же как и в случае сапфировой подложки, отсутствие ТО фонона при 380 см^{-1} свидетельствует о высокой степени ориентации наностержней перпендикулярно поверхности подложки GaN/Si. Спектральное положение линии 409 см^{-1} близко к частоте ТО фонона $\nu_{\text{ТО}} = 413\text{ см}^{-1}$ в объемном ZnO вюрцитной фазы [1] и в спектре наностержней диаметром 100 нм (спектр 2 на рис. 4). Однако линия 409 см^{-1} по крайней мере на 4 см^{-1} сдвинута в область малых энергий по сравнению со спектром наностержней диаметром $\sim 100\text{ нм}$, как видно из рис. 4. По нашему мнению, это смещение является результатом проявления размерного эффекта. Как видно из рис. 1, б, при низкой температуре роста (580°C) наностержней ZnO на подложке GaN/Si их диаметр уменьшается до 20 нм, что приводит к низкочастотному сдвигу фононов. Размерному эффекту посвящено много теоретических и экспериментальных работ (см., например, [13,14] или работу [15], в которой смягчение фононных мод объясняется влиянием поверхностного давления на свойства наночастиц). В пользу существования размерного эффекта свидетельствуют и спектры отражения наностержней ZnO, выращенных при высокой температуре (840°C) на подложке GaN/Si (рис. 5), катализатор роста — Au. Этот образец состоял из двух областей размером $\sim 1 \times 1\text{ см}$: блестящей (спектр 1 на рис. 5) и матовой (спектр 2 на рис. 5). Спектры отражения обеих областей показали наличие дублета около 400 см^{-1} , свидетельствующего о существенной разориентации наностержней ZnO вюрцитной фазы относительно поверхности подложки. При этом спектр 1 на рис. 5 близок к спектру объемного кристалла либо к спектру наностержней диаметром 100 нм (спектр 2 на рис. 4). Однако спектр 2 на рис. 5 сдвинут в низкоэнергетичную сторону, как минимум, на 8 см^{-1} . Поскольку при росте наностержней ZnO подложка располагалась параллельно лазерному факелу, эти две области подложки находились при различных условиях пересыщения „пара“ (продуктов эрозионной плазмы) при механизме роста пар—жидкость—кристалл. Видимо, спектры 1 и 2 на рис. 5 соответствовали системе наностержней ZnO большего и меньшего диаметров соответственно.

5. Заключение

Таким образом, в данной работе выращены наностержни ZnO диаметром 100 и 20 нм. Показано, что ИК спектроскопия позволяет получить важную информацию об

их фазовом составе и степени ориентации наностержней относительно поверхности подложки. Найдены условия синтеза наностержней ZnO, при которых реализуется высокая степень их ориентации перпендикулярно поверхности подложки. Обнаружено смягчение фононных мод ZnO при уменьшении диаметра наностержней до 20 нм, объяснимое размерным эффектом.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и аналитической ведомственной целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы“.

Список литературы

- [1] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. *J. Appl. Phys.*, **98**, 041 301 (2005).
- [2] T. Tanigaki, S. Kimura, N. Tamura, Ch. Kaito. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 5529 (2002).
- [3] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang. *Science*, **292**, 1897 (2001).
- [4] N. Ashkenov, B.N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E.M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann. *J. Appl. Phys.*, **93**, 126 (2003).
- [5] Е.М. Кайдашев, М. Lorenz, J. Lenzer, A. Ramm, M. Grundmann, К. Абдулвахидов. *Тез. докл. VIII Межд. междисциплинар. симп. „Порядок, беспорядок и свойства оксидов“ (ODPO-7)* (Ростов-на-Дону—п. Лоо, Россия, 2004) т. 1, с. 120.
- [6] M. Lorenz, E.M. Kaidashev, A. Rahm, Th. Nobis, J. Lenzer, G. Wagner, D. Spemann, H. Hochmuth, M. Grundmann. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 143 113 (2005).
- [7] E.M. Kaidashev, M. Lorenz, H. von Wenckstern, G. Benndorf, A. Rahm, H.-C. Semmelhack, К.-H. Han, H. Hochmuth, C. Bundesmann, V. Riede, M. Grundmann. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3901 (2003).
- [8] E.F. Venger, A.V. Melnichuk, L.Yu. Melnichuk, and Yu. Pasechnik. *Phys. Status Solidi B*, **188**, 823 (1995).
- [9] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред* (М., Наука, 1992).
- [10] W.S. Baer. *Phys. Rev.*, **154**, 785 (1967).
- [11] G. Mirjalili, T.J. Parker, S. Farjami Shayesteh, M.M. Bülbül, S.R.P. Smith, T.S. Cheng, C.T. Foxon. *Phys. Rev. B*, **57**, 4656 (1998).
- [12] C. Wetzel, I. Akasaki. In: *Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors*, eds. by J.H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano and C. Wetzel (Published by IET, 1998) p. 52.
- [13] R. Ruppini, R. Englman. *Rep. Progr. Phys.*, **33**, 149 (1970).
- [14] V.A. Fonoberov, A.A. Balandin. *Phys. Rev. B*, **70**, 233 205 (2004).
- [15] М.Н. Магомедов. *Письма ЖТФ*, **31**, 24 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

Growth of the ZnO nanorods on sapphire and silicon substrates by pulsed-laser deposition and their infrared reflection spectra

A.V. Bazhenov, T.N. Fursova, M.Yu. Maksimuk, E.M. Kaidashev, V.E. Kaydashev*, O.V. Misochko*

Institute of Solid State Physics,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

* South Federal University,
Mechanics and Applied Mathematics
Research Institute,
344090 Rostov-on-Don, Russia

Abstract Highly-oriented arrays of ZnO nanorods on sapphire and silicon substrates were grown by pulsed-laser deposition. Structures grown under different conditions were characterized by electron microscopy and infrared (IR) reflection Fourier-transform spectroscopy. Analysis of the IR spectra provided information about optical phonons and free carriers in the layers of ZnO nanorods, as well as about the average degree of vertical alignment of nanorods. We found that the decrease of the nanorod diameter was accompanied by softening of the phonon frequencies.