

07;11;12

Использование различных катализаторов роста для лазерного напыления микро- и наностержней ZnO

© Н.В. Лянгузов,¹ В.Е. Кайдашев,¹ И.Н. Захарченко,² Ю.А. Куприна,²
О.А. Бунина,² Ю.И. Юзюк,³ А.П. Киселев,⁴ Е.М. Кайдашев¹

¹ Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт механики и прикладной математики, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

² Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

³ Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

⁴ Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская область, Россия

e-mail: n.lianguzov@mail.ru

(Поступило в Редакцию 4 августа 2010 г. В окончательной редакции 5 июля 2011 г.)

С помощью метода импульсного лазерного напыления получены микро- и наностержни ZnO с использованием различных катализаторов роста при температурах, близких к оптимальным для каждого типа катализатора. Сравнительный анализ оптических и структурных свойств полученных образцов показал, что при снижении температуры роста при использовании подложек Al₂O₃ (11–20) уменьшаются внутренние напряжения в стержнях, что приводит к улучшению структуры и оптических свойств. При использовании подложек GaN/Si такой эффект не наблюдается из-за сильных напряжений, вносимых разностью параметров решеток. При повышении температуры синтеза увеличиваются внутренние напряжения и концентрация точечных дефектов решетки, происходит релаксация правил отбора, и наблюдаются множественные обертоны фонона A₁(LO). Получено качественное соответствие результатов расчетов деформаций кристаллической решетки, произведенных по параметру *a* элементарной ячейки и по сдвигу частоты фонона A₁(LO). Исследование фотолюминесценции образцов показало, что снижение температуры синтеза уменьшает дефектность стержней ZnO и позволяет улучшить их оптические свойства для УФ-приложений.

Введение

В настоящее время значительный интерес представляет разработка методов самоорганизованного роста полупроводниковых нитевидных нанокристаллов и гибридных структур на их основе, а также исследование их оптических, электрических и структурных свойств. Сочетание высоких оптических, механических и пьезоэлектрических свойств ZnO определяет перспективность данного материала при разработке новых устройств нанoeлектроники, нанофотоники и наномеханики. Гибридные структуры на основе высокоориентированных микро- и наностержней ZnO и пленок перспективны как базовые элементы ультрафиолетовых (УФ) ZnO нанолазеров [1], светоизлучающих диодов [2], УФ-фотоприемников [3], нанотранзисторов [4], эмиттеров электронов [5], преобразователей солнечной энергии [6], наносенсоров химических веществ [7], а также в качестве элементов устройств наномеханики [8] и спинтроники [9]. ZnO является прямозонным полупроводником со структурой вюрцита с шириной запрещенной зоны ~ 3.37 eV при комнатной температуре. Большая энергия связи экситона ZnO (63 meV), низкая пороговая мощность при оптической накачке и возможность изменения ширины запрещенной зоны при легировании позволяют считать ZnO перспективным материалом для создания новых светоизлучающих и лазерных структур

УФ-диапазона. Выбор типа катализатора роста полупроводниковых нитевидных кристаллов является одним из основных параметров, определяющих структурное совершенство, а следовательно, их электрические и оптические свойства. Тип катализатора диктует выбор оптимальной температуры синтеза, которая является основным параметром роста. Поэтому в последние годы ведется активный поиск новых более низкотемпературных катализаторов и исследование новых методик получения полупроводниковых микро- и наностержней с более совершенной структурой [10]. С технологической точки зрения при изготовлении сложных гибридных структур снижение температуры синтеза на отдельных стадиях уменьшает взаимную диффузию слоев и является предпочтительным, но не всегда возможным. Таким образом, анализ влияния температуры синтеза на структурное и оптическое качество наностержней ZnO представляет значительный интерес.

В настоящей работе представлен сравнительный анализ оптических и структурных свойств микро- и наностержней, полученных с использованием различных катализаторов роста, при температурах роста, близких к оптимальным для каждого типа катализатора. Проведено сравнение фотолюминесцентных и структурных свойств стержней, полученных с использованием следующих катализаторов роста: сверхтонкой пленки золота (1–3 nm) на подложках GaN/Si (111), коллоидных частиц золота

(средний диаметр 10 nm) на подложках $a\text{-Al}_2\text{O}_3$, сверхтонкой пленки NiO (4 nm) на подложках GaN/Si (111).

Экспериментальная часть

Синтез микро- и наностержней ZnO осуществлялся в вакуумируемой кварцевой трубе с внешним резистивным нагревателем. В качестве подложек использовался Si (111) с буферным пленочным подслоем GaN, полученным по методу химического осаждения из газовой фазы металлоорганических соединений, а также Al_2O_3 (11–20). Подслой GaN в случае роста на Si применялся для уменьшения различия параметров решеток и уменьшения внутренних напряжений наностержней. Лазерное излучение импульсного KrF-лазера ($\lambda = 248$ nm) с энергией 500 mJ фокусировалось на поверхность вращающейся керамической мишени ZnO. Плотность мощности на поверхности мишени составляла ~ 2 J/cm². Расстояние мишень–подложка устанавливалось равным 2.5 см. Частота следования лазерных импульсов составляла 10 Hz. Синтез стержней осуществляли за 12 000–18 000 лазерных импульсов. Продукты эрозионной плазмы переносились потоком аргона к подложке, нагретой до температуры 830°C в случае синтеза стержней ZnO с использованием пленки и коллоидных частиц золота, 570°C в случае пленки NiO. Скорость прокачки аргона составляла 50 cm³/min при давлении 75 Torr. Подложки располагались в центральной области нагревателя параллельно лазерному факелу.

Морфология синтезированных образцов изучалась с помощью метода сканирующей электронной микроскопии на приборе Zeiss SUPRA 25. Рентгенографические исследования выполнялись на дифрактометре Rigaku ULTIMA IV Theta-Theta Type (Cu $K_{\alpha 1}$ -излучение) с высоко разрешающей оптической схемой, включающей многослойное параболическое зеркало и двухкристальный монохроматор Ge (220). Фотолуминесценция образцов исследовалась при возбуждении излучением азотного лазера (337.1 nm) при комнатной температуре. Спектральное разрешение не хуже 0.1 nm. Спектры комбинационного рассеяния (КР) при возбуждении излучением Ar⁺ (514 nm)- и HeCd (325 nm)-лазеров регистрировались с помощью рамановского спектрографа Renishaw. Спектральное разрешение не хуже 1 cm⁻¹. Образцы возбуждались в направлении, перпендикулярном к подложке, и спектры комбинационного рассеяния регистрировались в обратном направлении без анализатора.

Результаты и их обсуждение

Для образцов, полученных с использованием подложек GaN/Si (111), были сделаны снимки сколов, выполненных перпендикулярно поверхности в целях более детального исследования степени ориентации стержней в направлении нормали и границы раздела с пленочным подслоем нитрида галлия. Средний диаметр стержней в

образце, полученном на подложке GaN/Si (111) с использованием тонкой пленки золота в качестве катализатора, составил 85 nm, их длина — 1.8 μm , поверхностная плотность — $2 \cdot 10^9$ cm⁻². Стержни имели хорошо различимую шестиугольную огранку в плоскости основания и ориентированы боковыми гранями параллельно друг другу (рис. 1, *a, b*), что свидетельствует об их взаимной параллельной кристаллографической ориентации. Отдельные стержни соединены друг с другом в плоскости основания образованиями в виде стенок, высота которых меньше длины стержней, а ширина сопоставима с диаметром последних. Образец имел хорошую степень однородности вдоль поверхности. На изображении скола, приведенного на рис. 1, *c*, четко различимы границы раздела между стержнями ZnO, пленочным подслоем GaN и подложкой Si (111). Оси стержней лежат в узком телесном угле около направления нормали к поверхности. Основания кристаллов не имеют определенной формы и не представляют собой сплошного слоя, покрывающего поверхность пленки GaN. Общий объем, занимаемый материалом ZnO, был примерно равен объему, занимаемому подслоем GaN.

В образце, полученном на подложке GaN/Si (111) с использованием сверхтонкой пленки NiO, средний диаметр наностержней составил ~ 40 nm, их длина — 1 μm , поверхностная плотность — $3 \cdot 10^9$ cm⁻² (рис. 1, *d, e*). На изображении скола, представленного на рис. 1, *f*, наблюдается четко различимая граница между подслоем GaN и наностержнями ZnO. Стержни имели массивные основания пирамидальной формы (рис. 1, *f*), покрывающие поверхность пленки GaN сплошным слоем толщиной ~ 350 nm. Отношение объема, занимаемого наностержнями, к объему пирамидальных оснований составило величину ~ 0.2 , а отношение общего объема ZnO к объему, занимаемому подслоем GaN, ~ 1 . В плоскости поверхности просматривается шестиугольная огранка оснований. Стержни преимущественно ориентированы в перпендикулярном к поверхности направлении. Однако также наблюдался рост в боковом направлении, в том числе и повторный рост на боковых гранях наностержней.

В образце, полученном на подложке Al_2O_3 с использованием в качестве катализатора коллоидных частиц золота, средний диаметр стержней составил ~ 200 nm, их длина — 2 μm , поверхностная плотность — $5 \cdot 10^8$ cm⁻² (рис. 2). На изображении различимы массивные основания, имеющие неправильную форму. В образце присутствуют сросшиеся стержни. Боковые грани кристаллов параллельны друг другу.

На $\theta/2\theta$ -рентгеновских дифрактограммах образцов, синтезированных на пленочных подслоях нитрида галлия на подложках Si (111), присутствуют интенсивные отражения от семейства плоскостей $\{00l\}$ GaN и ZnO, что свидетельствует о кристаллографической ориентации оси *c* подслоя и стержней в направлении нормали к поверхности Si (111) (рис. 3, *a, b*). Кроме того, были зарегистрированы слабые по интенсивности

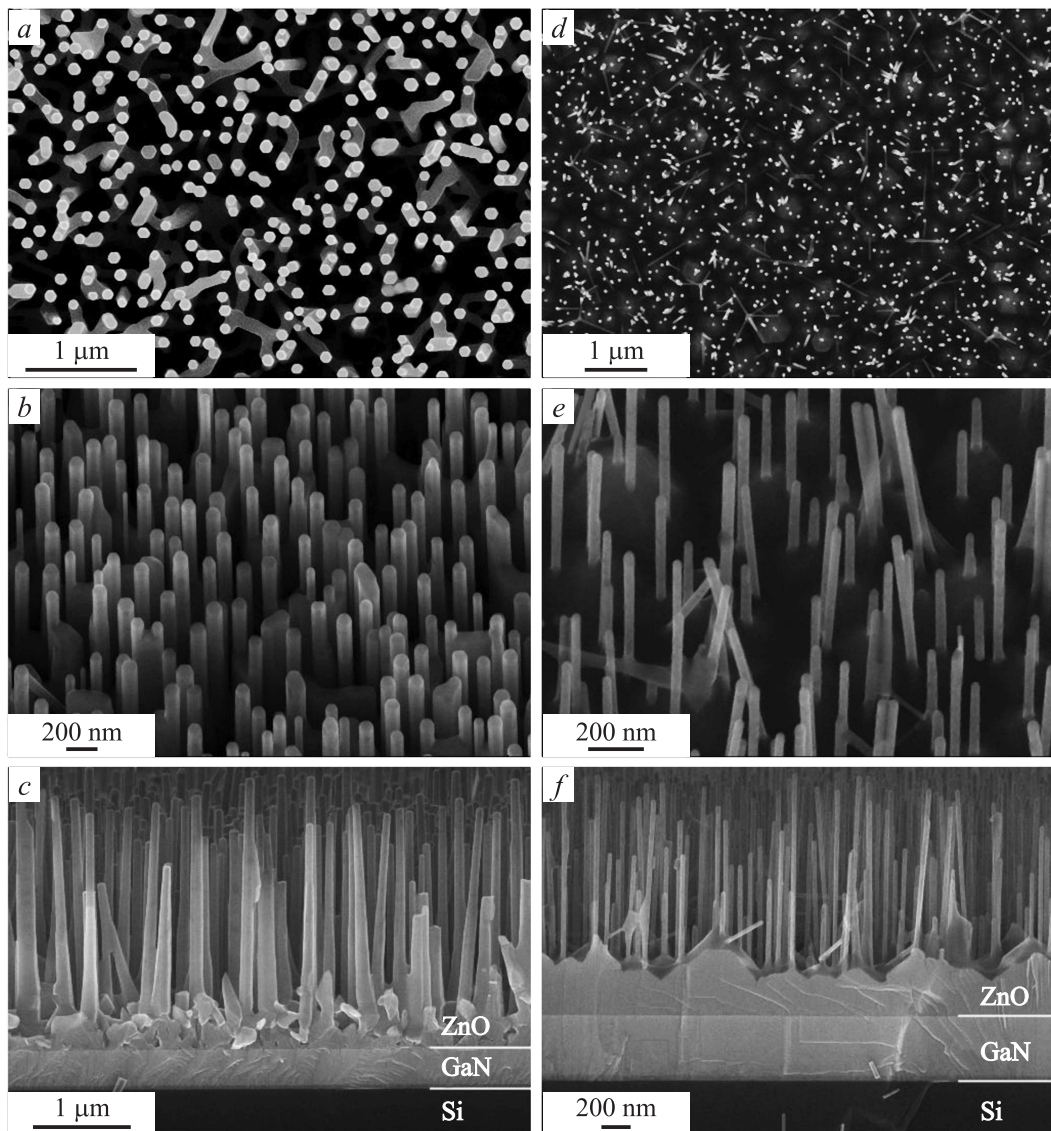


Рис. 1. SEM-изображения образцов ZnO-стержни/Au(1–3 nm)/GaN/Si (*a, b, c*) и ZnO-стержни/NiO(4 nm)/GaN/Si (*d, e, f*) под углом 90° (*a, d*), 30° (*b, e*) и 0° (*c, f*).

рефлексы $(101)_{\text{ZnO}}$. Ввиду близких межплоскостных расстояний d_{002} и d_{004} для ZnO и GaN рефлексы $(002)_{\text{ZnO}}$, $(002)_{\text{GaN}}$ и $(004)_{\text{ZnO}}$, $(004)_{\text{GaN}}$ от пленочного подслоя и стержней на дифрактограммах образцов, полученных с использованием подложек GaN/Si(111), не всегда разрешаются как отдельные. Однако математическая обработка отражений позволила разделить вклады от пленочного подслоя и стержней в суммарную дифрагированную интенсивность. На $\theta/2\theta$ -дифрактограмме образца, полученного с использованием подложки Al_2O_3 , относительная интенсивность отражения $(101)_{\text{ZnO}}$ существенно выше соответствующих значений для образцов, полученных на подложках GaN/Si (рис. 3, *c*). На дифрактограммах всех исследуемых образцов также присутствуют отражения $(100)_{\text{ZnO}}$, наличие которых, вероятнее всего, связано с наличием лежащих стержней,

утративших кристаллическую связь с подложкой из-за механических повреждений в ходе подготовки экспериментов.

На основании измеренных интегральных интенсивностей рефлексов $(002)_{\text{ZnO}}$ и $(101)_{\text{ZnO}}$, интенсивностей данных рефлексов в дифрактограмме порошка ZnO [11] и соответствующих факторов повторяемости была произведена оценка процентного соотношения количества стержней, ориентированных параллельно поверхности плоскостями $\{h0h\}$, к количеству стержней, ориентированных параллельно поверхности плоскостями $\{00l\}$. В образце, полученном с использованием в качестве катализатора сверхтонкой пленки Au, данная величина составляет $\sim 0.5\%$, а в образце, полученном с использованием катализатора NiO, $\sim 0.2\%$. С точки зрения интегральной интенсивности рентгеновских отражений об-

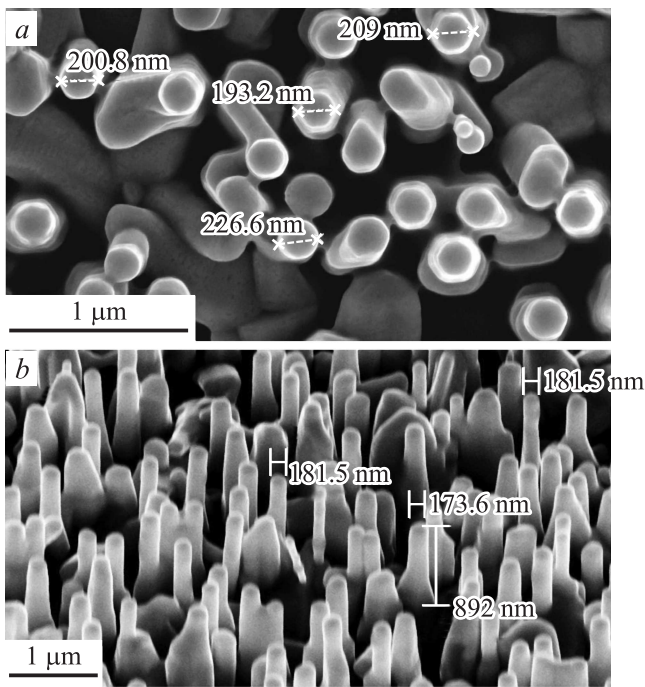


Рис. 2. SEM-изображения образца ZnO-стержни/Au(коллоид)/Al₂O₃ под углом 90° (a) и 30° (b).

разец, полученный с использованием катализатора NiO, проявляет большую степень ориентации оси *c* оксида цинка в направлении нормали к плоскости поверхности. Однако вклады в интенсивность вносят как стержни, так и пьедесталы, и их разделение затруднено. В образце, синтезированном на подложке Al₂O₃ с использованием в качестве катализатора коллоидных частиц золота, доля стержней, ориентированных плоскостями $\{h0h\}$ параллельно поверхности, значительно больше, чем при использовании подложки GaN/Si и пленок Au и NiO в качестве катализаторов. Она составляет $\sim 7\%$ по отношению к количеству стержней, ориентированных осью *c* перпендикулярно подложке, что проявляется в возрастании относительной интенсивности отражений (101)_{ZnO} и (202)_{ZnO} (рис. 3, c).

Для определения степени мозаичности кристаллической структуры пленочного подслоя GaN и стержней ZnO в направлении нормали к плоскости подложки производилась регистрация кривых качания рефлекса (002)_{ZnO} (рис. 4). Угол нормальной разблокировки кристаллитов, определяемый как полная ширина на середине высоты кривой качания, для подслоя GaN составляет $\sim 0.4^\circ$. Для стержней ZnO в образце, полученном с использованием пленки Au в качестве катализатора, соответствующая величина составила $\sim 0.8^\circ$ (рис. 4, a), а в образце, синтезированном с применением катализатора NiO, $\sim 0.4^\circ$ (рис. 4, b). Наибольшее значение ширины кривой качания для стержней ZnO наблюдалось в образце, полученном на подложке Al₂O₃ с использованием в качестве катализатора коллоидных частиц золота,

и составило $\sim 1^\circ$ (рис. 4, c). Таким образом, степень кристаллографической ориентации материала ZnO в образце, полученном с использованием катализатора NiO, выше, чем с использованием Au. Однако, как и в случае $\theta/2\theta$ -дифрактограммы, разделение вкладов от наностержней и пьедесталов в суммарную интенсивность затруднено.

Характерная картина φ -сканирования образцов, выращенных на GaN/Si, приведена на рис. 5. При φ -сканировании отражений (114)_{ZnO}, (114)_{GaN} и (440)_{Si} были установлены ориентационные соотношения между подслоем GaN, стержнями ZnO и подложкой Si(111) в плоскости сопряжения. Из рис. 5, a, b видно, что максимумы рефлексов (114)_{ZnO} и (114)_{GaN} повторяются на φ -скане через каждые 60° и наблюдаются при одних и тех же значениях азимутального угла. Это свидетельствует о монокристаллическом состоянии GaN и ZnO и об их взаимной параллельной ориентации в плоскости сопряжения, а также о взаимной параллельной кристаллографической ориентации отдельных стержней между собой. Максимумы рефлекса (440)_{Si} смещены на угол $\Delta\varphi$, кратный 30° относительно максимума (114)_{GaN} и (114)_{ZnO} (рис. 5, c). Таким образом, между пленочным подслоем, стержнями и подложкой Si(111) наблюдается взаимная ориентация $[001]_{\text{ZnO, GaN}} \parallel [111]_{\text{Si}}$, $\langle 110 \rangle_{\text{ZnO, GaN}} \parallel \langle 112 \rangle_{\text{Si}}$ при полной параллельной ориентации между ZnO и GaN. φ -сканирование рефлексов (100)_{ZnO} и (3–30)_{Al₂O₃} показало, что в плоскости сопряжения стержней ZnO с подложкой

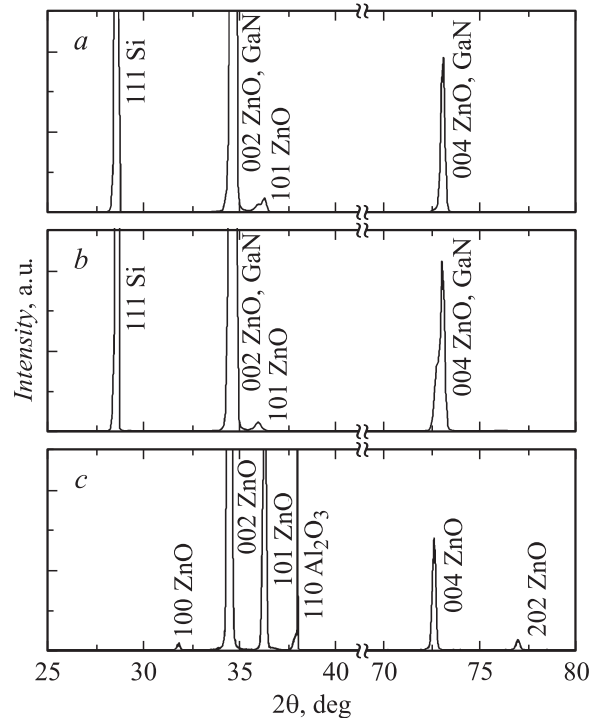


Рис. 3. $\theta/2\theta$ -дифрактограммы образцов ZnO-стержни/Au(1–3 нм)/GaN/Si (a), ZnO-стержни/NiO(4 нм)/GaN/Si (b) и ZnO-стержни/Au(коллоид)/Al₂O₃ (c).

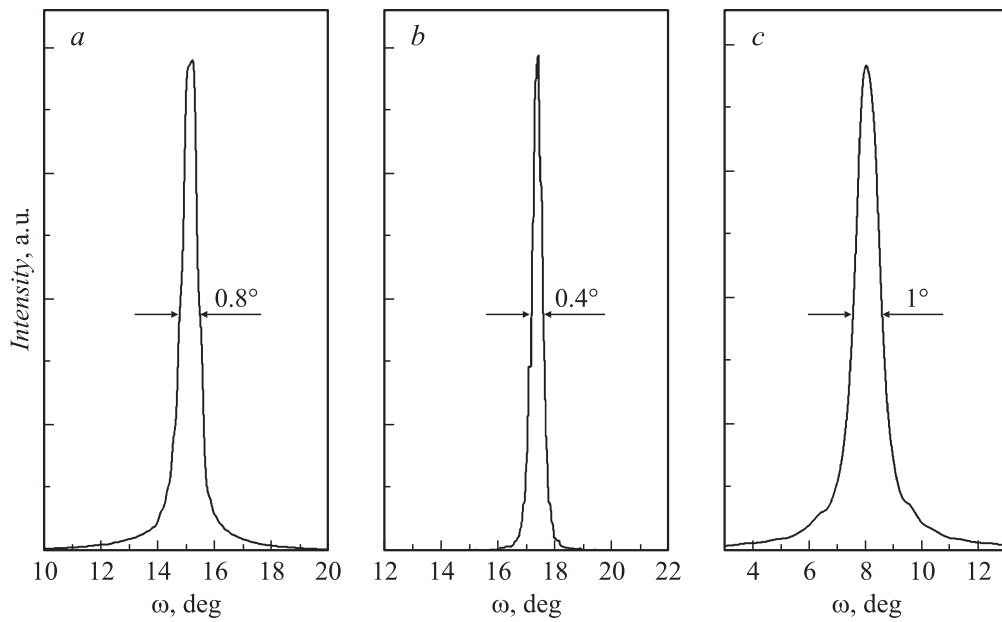


Рис. 4. Кривые качания образцов ZnO-стержни/Au(1–3 nm)/GaN/Si (a), ZnO-стержни/NiO(4 nm)/GaN/Si (b) и ZnO-стержни/Au(коллоид)/Al₂O₃ (c).

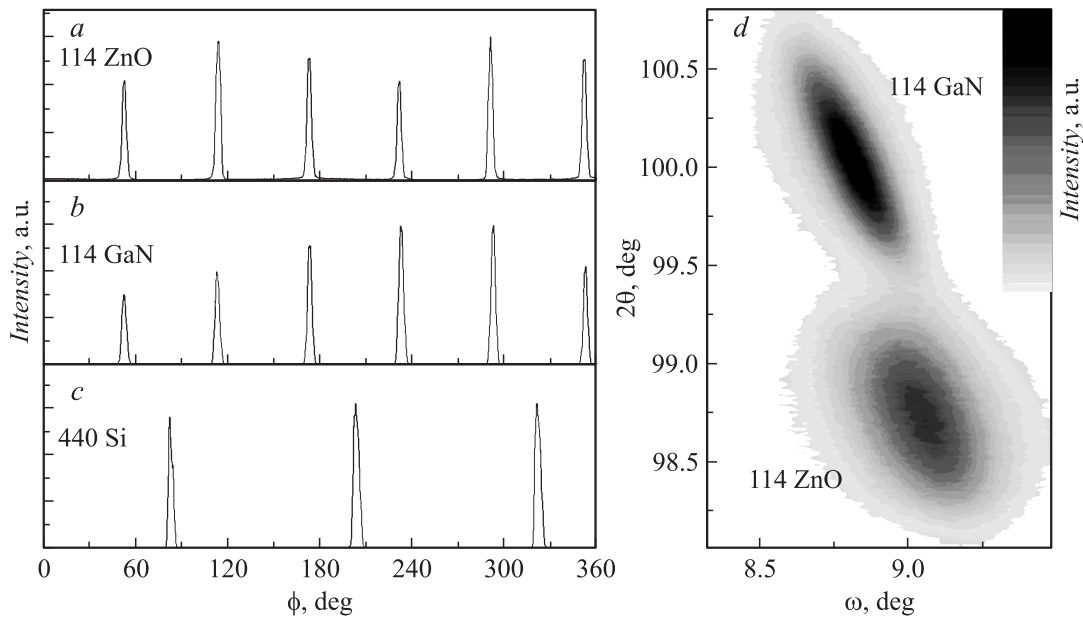


Рис. 5. ϕ -сканы отражений (114)_{ZnO} (a), (114)_{GaN} (b), (440)_{Si} (c) и сечения узлов (114)_{ZnO} и (114)_{GaN} в обратном пространстве (d) для образца ZnO-стержни/Au(1–3 nm)/GaN/Si.

a -Al₂O₃(110)_{ZnO} || [001]_{Al₂O₃}. Отдельные стержни развернуты на угол $\Delta\varphi = 30^\circ$ относительно большинства, что видно из φ -скана отражения (114)_{ZnO}, представленного на рис. 6, и изображения стержней (вставка на рис. 6).

Рассчитаны параметры решетки a и c . Параметры c ZnO и GaN определялись с учетом угловых положений 2θ -рефлексов (002) и (004). Расчет параметра a производился по отражению (114). Для обеспечения точности при определении параметра решетки a произ-

водилась регистрация сечений узлов (114)_{ZnO} и (114)_{GaN} в обратном пространстве, что дало возможность установить угловые координаты 2θ -центров данных узлов. Сечения узлов приведены на рис. 5, d. Вычисленные значения параметров элементарной ячейки приведены в таблице. Они отличаются от соответствующих значений для ненапряженных монокристаллов ZnO и GaN. Данные различия могут быть обусловлены механическими напряжениями, вызванными разностью коэффициентов

Параметры элементарных ячеек полученных образцов, соответствующие значения для монокристаллов. Деформации, рассчитанные из данных рентгеновской дифракции ($\epsilon_{xx}^{(\theta)}$) и сдвигов частоты фонона $A_1(LO)$ ($\epsilon_{xx}^{(\Delta\omega)}$), а также соответствующие рассчитанная (ω_{calc}) и измеренная (ω_{exper}) частоты фонона $A_1(LO)$

Образец	Параметры решетки				(ZnO) $\epsilon_{xx}^{(\theta)}$	(ZnO) $\epsilon_{xx}^{(\Delta\omega)}$	$\omega_{calc}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{exper}, \text{cm}^{-1}$
	ZnO		GaN					
	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$				
Монокристалл	5.206	3.249	5.178	3.186	–	–	–	576 [14]
ZnO/Au(1 nm)/GaN/Si	5.196	3.256	5.174	3.192	0.002	0.004	575	574
ZnO/NiO(4 nm)/GaN/Si	5.194	3.262	5.177	3.199	0.004	0.012	574	570
ZnO/Au(колл.)/Al ₂ O ₃	5.210	3.236	–	–	–0.004	–0.012	578	582

теплового расширения и несоответствием параметров кристаллической решетки материалов стержней и подложки. Как видно из таблицы, наиболее близкие значения параметров решетки к аналогичным значениям для монокристалла наблюдались для стержней, выращенных на подложках Al₂O₃, что свидетельствует о меньших механических напряжениях в кристаллической структуре стержней.

Сравнительная картина КР-спектров, полученных при возбуждении излучением Ar⁺ (514 nm) и HeCd (325 nm) лазеров, приведена на рис. 7 и 8 соответственно. Для сравнения на рис. 7, 8 также представлены спектры наностержней ZnO, полученных без катализатора роста [10]. В спектрах всех исследуемых образцов при возбуждении излучением Ar⁺-лазера присутствуют моды, характерные для ZnO, со структурой вюрцита в геометрии рассеяния $z(-)z'$: разностный фон $E_2^{(high)} - E_2^{(low)}$, $E_2^{(high)}$, $A_1(LO)$, $2A_1(LO)$. В образце, полученном без катализатора при 550°C на подложке Al₂O₃ (рис. 7, a), фон $A_1(LO)$ и его гармоника $2A_1(LO)$ наблюдаются при 576 и 1152 см⁻¹ соответственно, что характерно для ненапряженного состояния объемного монокристалла ZnO. Линия 333 см⁻¹ относится к моде

$E_2^{(high)} - E_2^{(low)}$, линия 437 см⁻¹ — к моде $E_2^{(high)}$. В образце ZnO-стержни/Au(коллоид)/Al₂O₃, полученном при 830°C, частота фонона $A_1(LO)$ смещена на 6 см⁻¹ в область больших волновых чисел (рис. 7, b) относительно значения для монокристалла ZnO, что говорит об увеличении деформаций кристаллической решетки при повышении температуры роста. Моды $E_2^{(high)} - E_2^{(low)}$ и $E_2^{(high)}$ наблюдаются при 332 и 437 см⁻¹ соответственно. Линии 379, 417, 645 и 760 см⁻¹ (рис. 7, a, b) принадлежат модам Al₂O₃. Для образцов, выращенных на подложке GaN/Si, интенсивность колебательных мод решетки Si и GaN гораздо больше интенсивности мод решетки ZnO (рис. 7, c, d). При значениях 565 и 736 см⁻¹ наблюдались моды нитрида галлия $E_2^{(high)}$ и $A_1(LO)$ соответственно [12]. Самая интенсивная линия 520 см⁻¹, а также линии 302, 943 и 983 см⁻¹ принадлежат модам Si (рис. 7, c, d). Интенсивность моды продольного фонона $A_1(LO)$ ZnO при возбуждении излучением Ar⁺-лазера мала, и она не видна на фоне пика $E_2^{(high)}$ GaN. В образцах ZnO/NiO/GaN/Si и ZnO/Au/GaN/Si мода $E_2^{(high)}$ наблюдается при 437 и 436 см⁻¹ соответственно.

В спектрах, полученных при резонансном возбуждении излучением HeCd-лазера, присутствуют только моды оксида цинка (рис. 8). Частота фонона $A_1(LO)$ смещена относительно значения для монокристалла в область меньших волновых чисел на 2 и 6 см⁻¹ для образцов ZnO/Au/GaN/Si (830°C) и ZnO/NiO/GaN/Si (570°C) соответственно (рис. 8, a, b). В образце, полученном на подложке Al₂O₃ без катализатора при 550°C (рис. 8, c), фон $A_1(LO)$ и его гармоника $2A_1(LO)$ наблюдаются при тех же частотах, что и в монокристалле ZnO: 576 и 1152 см⁻¹ соответственно. Таким образом, при снижении температуры роста и использовании подложек Al₂O₃ уменьшаются механические напряжения, что приводит к улучшению структуры и оптических свойств. При использовании подложек GaN/Si даже при пониженной температуре роста такой эффект не наблюдается из-за сильных напряжений, вносимых разностью параметров решеток и коэффициентов теплового расширения. Резонансное рамановское рассеяние (рис. 8) также показало, что повышение температуры синтеза приводит к увеличению напряжений и количества

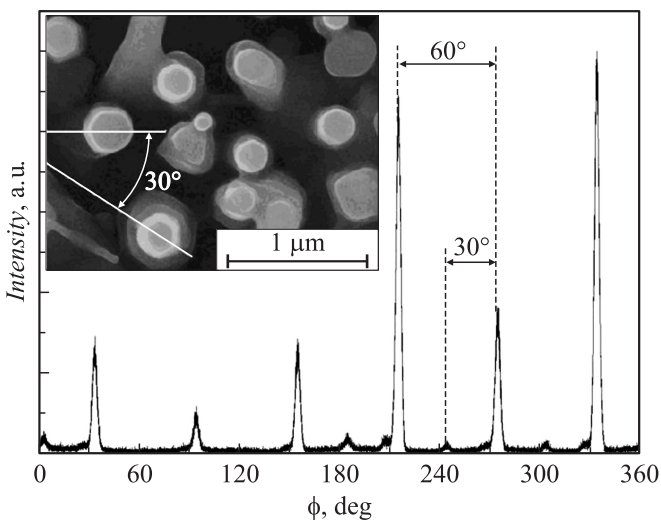


Рис. 6. ϕ -скан отражения $(114)_{\text{ZnO}}$ для образца ZnO-стержни/Au(коллоид)/Al₂O₃.

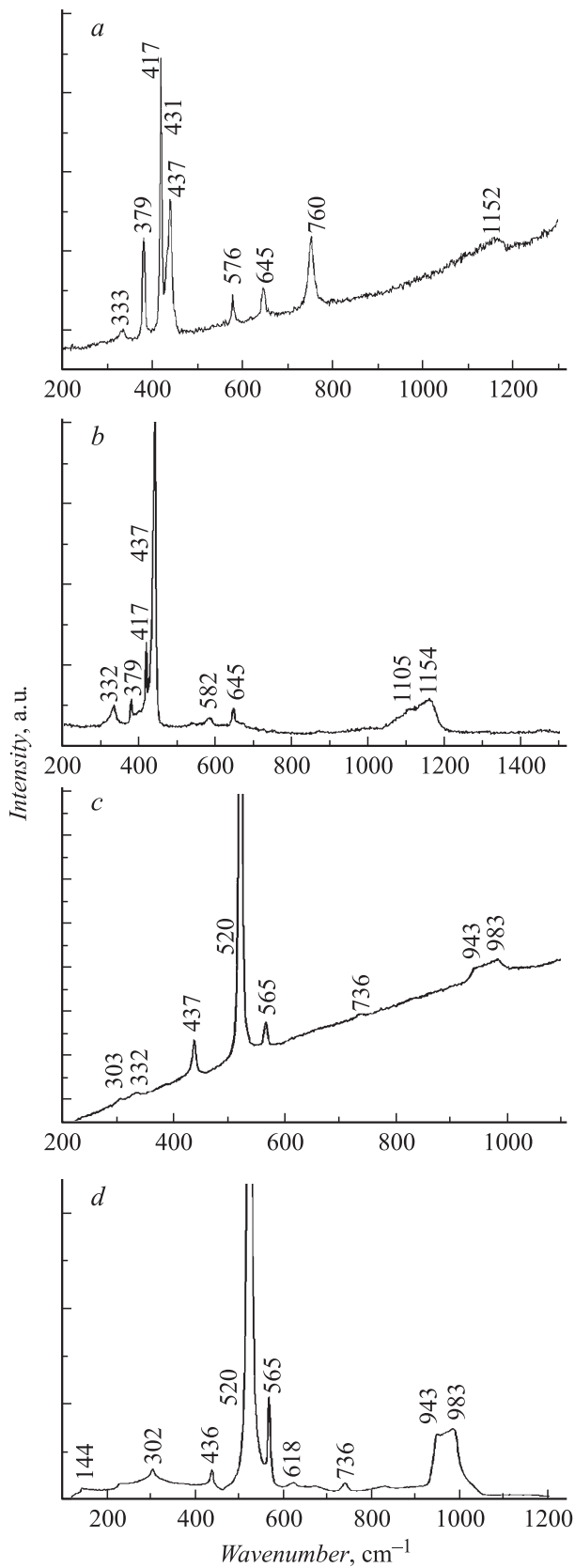


Рис. 7. Спектры комбинационного рассеяния образцов ZnO-стержни/ Al_2O_3 без катализатора (a), ZnO-стержни/Au(коллоид)/ Al_2O_3 (b), ZnO-стержни/Au(1–3 nm)/GaN/Si (c), а также ZnO-стержни/NiO(4 nm)/GaN/Si (d) при возбуждении излучением Ar^+ -лазера (514 nm).

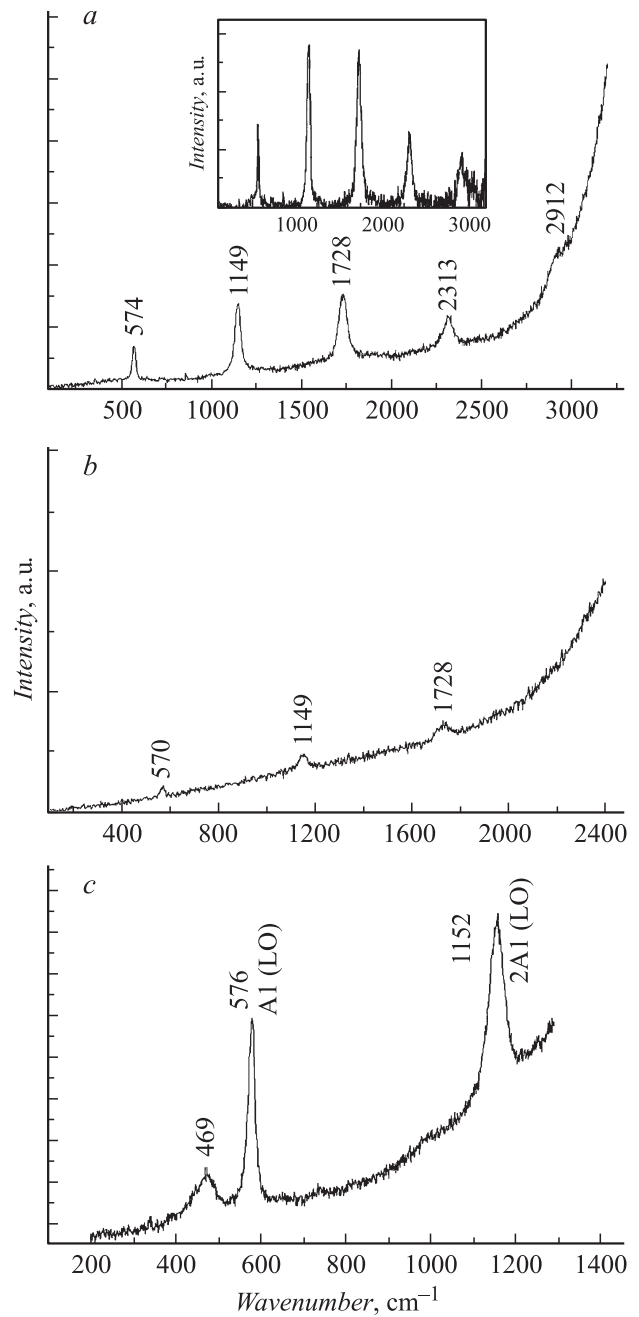


Рис. 8. Спектры комбинационного рассеяния образцов ZnO-стержни/Au(1–3 nm)/GaN/Si (a), ZnO-стержни/NiO(4 nm)/GaN/Si (b) и ZnO-стержни/ Al_2O_3 без катализатора (c) при возбуждении излучением HeCd-лазера (325 nm).

точных дефектов решетки. Это видно из наблюдаемой релаксации правил отбора и появления обертонов фона $A_1(\text{LO})$. Усиление многофононного рассеяния также свидетельствует об увеличении фреilihовского электрон-фононного взаимодействия в ZnO. Аналогичный эффект многофононного рассеяния наблюдался нами для резонансного рамановского рассеяния в ZnO, допированном переходными металлами [13,14].

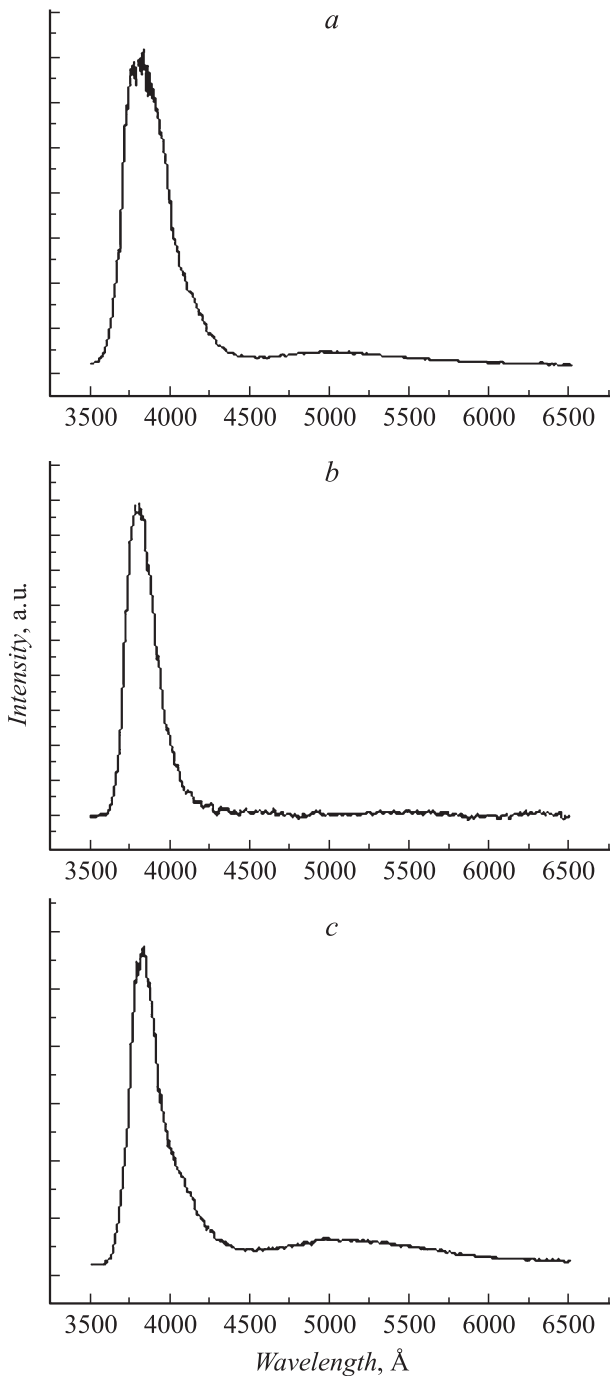


Рис. 9. Спектры фотолюминесценции стержней ZnO/Au(1 nm)/GaN/Si(111) (a), ZnO/NiO(4 nm)/GaN/Si(111) (b), ZnO/Au(коллоид)/Al₂O₃ (11–20) (c) при возбуждении излучением азотного лазера (337.1 nm).

На основании вычисленного из данных рентгенографии параметра элементарной ячейки a стержней ZnO (см. таблицу) были рассчитаны деформации кристаллической структуры в плоскости подложки

$$\varepsilon_{xx}^{(\theta)} \equiv \frac{a - a_0}{a_0}, \quad (1)$$

где a_0 — параметр элементарной ячейки ненапряженного монокристалла ZnO. Механические деформации

также были рассчитаны, исходя из смещения частоты фонона $A_1(\text{LO})$ [15]

$$\varepsilon_{xx}^{(\Delta\omega)} = \frac{\omega - \omega_0}{2 \left(a_\lambda - b_\lambda \frac{C_{13}}{C_{33}} \right)}, \quad (2)$$

где $\omega_0 = 576 \text{ cm}^{-1}$ — частота фонона $A_1(\text{LO})$ в ненапряженном монокристалле [16], $a_\lambda = -690 \text{ cm}^{-1}$ и $b_\lambda = -940 \text{ cm}^{-1}$ — параметры фононного деформационного потенциала [17], $C_{13} = 90 \text{ GPa}$ и $C_{33} = 196 \text{ GPa}$ — упругие постоянные для монокристалла ZnO [18]. Погрешность в определении значения частоты ω может быть оценена как величина разрешающей способности используемого спектрометра, составляющая 1 cm^{-1} . Исходя из этого абсолютная погрешность в определении величины деформаций составляет $\Delta\varepsilon = \pm 0.002$. Приравняв правые части соотношений (1) и (2), получим формулу для расчета частоты фонона $A_1(\text{LO})$

$$\omega_{\text{calc}} = 2\varepsilon_{xx}^{(\theta)} \left(a_\lambda - b_\lambda \frac{C_{13}}{C_{33}} \right) + \omega_0. \quad (3)$$

Результаты расчетов величин по соотношениям (1)–(3) приведены в таблице. Существенные различия между наблюдаемым значением частоты ω_{exper} и значением ω_{calc} , рассчитанным из соотношения (3), а также различия в величинах $\varepsilon_{xx}^{(\theta)}$ и $\varepsilon_{xx}^{(\Delta\omega)}$ могут быть связаны с отличием используемых в расчетах значений параметров a_λ , b_λ , C_{13} и C_{33} для объемного монокристалла ZnO от соответствующих значений для микро- и нанокристаллов.

Как видно из спектров фотолюминесценции (рис. 9), образцы, полученные при температуре 830°C с использованием пленки или коллоидных частиц золота в качестве катализаторов, имели слабую зеленую полосу уровней дефектов. Образец, полученный при температуре 570°C с использованием NiO, дефектов не обнаружил. Таким образом, снижение температуры синтеза уменьшает дефектность стержней ZnO и позволяет улучшить их оптические свойства для приложений в оптических устройствах регистрации и излучения в УФ-диапазоне.

Заключение

Установлено, что образцы стержней, полученные с использованием подложек GaN/Si(111), имеют кристаллографическую ориентацию $[001]_{\text{ZnO, GaN}} \parallel [111]_{\text{Si}}$, $\langle 110 \rangle_{\text{ZnO, GaN}} \parallel \langle 112 \rangle_{\text{Si}}$ при полной параллельной ориентации между ZnO и GaN. В случае использования подложки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается преимущественная кристаллографическая ориентация $[001]_{\text{ZnO}} \parallel [110]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $\langle 110 \rangle_{\text{ZnO}} \parallel [001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ с незначительной долей стержней, имеющих ориентацию $[001]_{\text{ZnO}} \parallel [110]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $\langle 120 \rangle_{\text{ZnO}} \parallel [001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. Все образцы проявляют хорошую степень ориентации кристаллографической оси c , угол нормалью разблокировки кристаллитов не превышает 1° . Получено качественное соответствие результатов расчетов деформаций кристаллической решетки,

произведенных по параметру a элементарной ячейки и по сдвигу частоты фонона $A_1(LO)$. Отсутствие количественного соответствия, по всей вероятности, связано с отличием используемых в расчетах коэффициентов упругости и параметров фононного деформационного потенциала для ненапряженного монокристалла от соответствующих значений, характерных для микро- и нанокристаллов. Исследования комбинационного рассеяния показали, что при снижении температуры роста при использовании подложек Al_2O_3 (11–20) уменьшаются внутренние напряжения в стержнях, что приводит к улучшению структуры и оптических свойств. При использовании подложек GaN/Si такой эффект не наблюдается из-за сильных напряжений, вносимых разностью параметров решеток. Повышение температуры синтеза приводит к увеличению напряжений решетки. Это видно из наблюдаемой релаксации правил отбора и появления обертонов фонона $A_1(LO)$. Усиление многофононного рассеяния также свидетельствует об увеличении фрелиховского электрон-фононного взаимодействия в ZnO. Исследование фотолюминесценции образцов показало, что снижение температуры синтеза уменьшает дефектность стержней ZnO и позволяет улучшить их оптические свойства для УФ-приложений.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 09-02-13530 „Исследование возможности применения массивов углеродных нанотрубок и полупроводниковых наностержней с высокой проводимостью в качестве антенн СВЧ- и миллиметрового диапазона“ и проекта № 2.1.1.6758 „Исследование процессов роста и свойств наноструктур на основе оксида цинка“ аналитической ведомственной целевой программы „развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011 гг)“.

Список литературы

- [1] Huang M.H. et. al. // Science. 2001. Vol. 292. P. 1897–1899.
- [2] Bao J., Zimmer M.A., Capasso F. // Nano Lett. 2006. Vol. 6. N 8. P. 1719–1722.
- [3] Jeong I.S., Kim J.H., Ima S. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. N 14. P. 2946–2948.
- [4] Heo Y.W., Tien L.C., Kwon Y., Norton D.P., Pearton S.J. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. N 12. P. 2274–2276.
- [5] Jo S.H., Lao J.Y., Rena Z.F. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. N 238. P. 4821–4823.
- [6] Yuhas B.D., Yang P. // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 3756–3761.
- [7] Huang F.C., Chen Y.Y., Wu T.T. // Nanotechnology. 2009. Vol. 20. P. 065 501.
- [8] Wang Z.L., Song J. // Science. 2006. Vol. 312. N 14. P. 242–246.
- [9] Heo Y.W., Norton D.P., Tien L.C., Kwon Y., Kang B.S., Ren F., Pearton S.J., LaRoche J.R. // Mater. Sci. Eng. 2004. Vol. 47. P. 47.
- [10] Кайдашев В.Е., Кайдашев Е.М., Перес М., Монтейро Т., Коррейя М.Р., Соболев Н.А. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 11. С. 45–49.
- [11] Davydov V.Yu., Kitaev Yu.E., Goncharuk I.N., Smirnov A.N., Graul J., Semchinova O., Uffmann D., Smirnov M.B., Mirgorodsky A.P., Evarestov R.A. // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. P. 12 899.
- [12] Kaydashev V.E., Kaidashev E.M., Peres M., Monteiro T., Correia M.R., Sobolev N.A., Alves L.C., Franco N., Alves E. // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 106. P. 093 501-1–093 501-4.
- [13] Кайдашев В.Е., Мусочко О.В., Коррейя М.Р., Перес М., Монтейро Т., Соболев Н.А., Кайдашев Е.М. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Vol. 23. С. 32–39.
- [14] Mcmurdie H., Morris M., Evans E., Paretzkin B., Wong-Ng W., Ettlinger L., Hubbard C. // Powder Diffr. 1986. Vol. 1. P. 76.
- [15] Loudon R. // Adv. Phys. 1964. Vol. 13. P. 423.
- [16] Wagner J.-M., Bechstedt F. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 77. P. 346.
- [17] Gruber Th., Prinz G.M., Kirchner C., Kling R., Reuss F., Limmer W., Waag A. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 96. P. 289.
- [18] Azuhata T., Takesada M., Yagi T., Shikanai A., Chichibu S.F., Torii K., Nakamura A., Sota T., Cantwell G., Eason D.B., Litton C.W. // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 94. P. 968.