

05;07;12

## Способ получения нитевидных нанокристаллов оксида цинка

© А.М. Багамадова, Б.М. Атаев, В.В. Мамедов, А.К. Омаев,  
С.Ш. Махмудов

Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала  
E-mail: crystal@dinet.ru

Поступило в Редакцию 16 июля 2009 г.

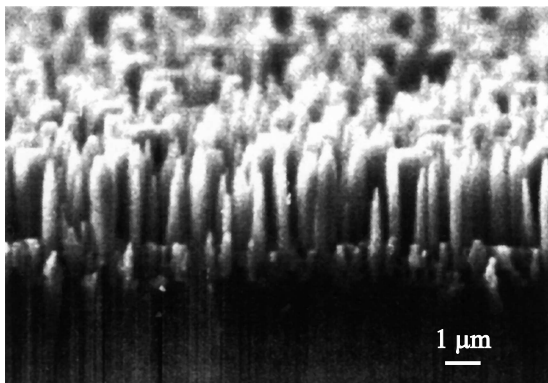
При использовании магнетронного подслоя ZnO методом взрывного лазерного напыления на подложках сапфира с ориентацией (0001), а также на неориентирующих подложках из кварца, поликора и стекла получены игольчатые нитевидные нанокристаллы оксида цинка, ориентированные перпендикулярно поверхности подложек. Изучены особенности экситонной люминесценции и проведены рентгеноструктурные исследования ансамблей нанокристаллов.

Оксид цинка относится к широкозонным полупроводникам ( $E_g \sim 3.37$  eV) со структурой вюрцита и обладает интересным набором физико-химических свойств, позволяющих использовать его во многих приложениях оптоэлектроники, таких как ультрафиолетовые низкобарьерные лазеры, полупроводниковые источники света, полевые эмиттеры и т.д. В этой области известны работы отечественных и зарубежных авторов [1–6]. Оксид цинка имеет тенденцию к формированию гексагональных игольчатых нитевидных кристаллов (ННК), вытянутых вдоль оси  $c$ . Для формирования ННК нанотрубок и наностержней на подложки наносился тонкий промежуточный слой металлических катализаторов либо в процессе роста на подложке формировался поликристаллический слой ZnO, на котором впоследствии агрегировались ансамбли игольчатых кристаллов. В работе [1] сообщалось, что нормальный рост гексагональных ННК идет только из части кристаллов с вертикальной ориентацией, в то время как остальные не растут. Ранее нами сообщалось о получении игольчатых кристаллов оксида цинка методом взрывного лазерного распыления [7]. При этом не все кристаллы имели нормальную ориентацию, и значительная их часть располагалась под разными углами по отношению к кратеру в таблетке. Введение металлических катализаторов (например, золота) в каче-

стве подслоя или формирование переходного поликристаллического слоя ухудшало структурные и оптические характеристики игольчатых кристаллов. Поэтому в настоящей работе нами предпринята попытка получения игольчатых ННК оксида цинка, минуя вышеуказанные способы выращивания, на подложках сапфира с ориентацией (0001) и на неориентирующих подложках из кварца, поликора и стекла.

Для получения методом взрывного лазерного напыления ННК оксида цинка, ориентированных перпендикулярно подложкам, независимо от их материала и ориентации, использовалась методика нанесения промежуточного подслоя из оксида цинка толщиной 100–200 Å, описанная в [8]. Предварительно на подложки из сапфира, поликора, плавного кварца и стекла Corning 1736 размером  $20 \times 15$  mm методом магнетронного распыления (ММР) на постоянном токе наносились промежуточные подслои ZnO. Для распыления использовались таблетки-мишени оксида цинка диаметром 4 cm и толщиной 2–3 mm. С целью обеспечения устойчивого разряда при магнетронном распылении на постоянном токе в атмосфере  $\text{Ar}:\text{O}_2 = 4:1$  в порошок оксида цинка чистоты ОСЧ добавлялся 1%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  по весу. Мишень отжигалась при 1400 K в течение 10 h. Толщина слоев составляла порядка 150–200 Å при токе разряда 200 mA, времени роста 12 min и температуре подложки 300°C.

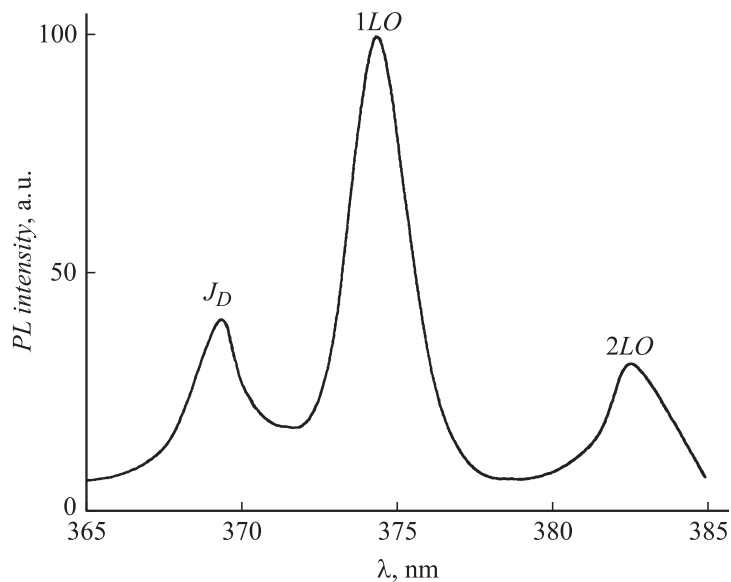
Подложки с ММР-подслоем оксида цинка располагали параллельно лазерному факелу. В результате лазерного испарения цилиндрической керамической мишени из оксида цинка непосредственно на подслое осаждался ансамбль вертикально ориентированных игольчатых ННК оксида цинка. Нами использовался серийный лазер непрерывного излучения ЛГ-25 на  $\text{CO}_2$  мощностью 25 W. Плотность мощности, обеспеченная за счет фокусировки германиевой линзой, составляла на поверхности мишени порядка  $10^5 \text{ W/cm}^2$ . Расстояние мишень–подложка составляло 10–15 mm, температура подложки 200–400°C. Исследование морфологии и поперечных сколов ННК, выращенных на ММР-подслое ZnO, в растровом электронном микроскопе LEO-1450 (рис. 1) показало, что их рост происходил строго вдоль направления оси  $c$ , перпендикулярно плоскости подложки, независимо от материала и ориентации подложки. В зависимости от температуры подложки изменялось поперечное сечение и длина наноигол (диаметр 200–300 Å, длина до 3000 Å). При этом наблюдалось как появление одиночных наноигол, так и срастание ННК между собой.



**Рис. 1.** Электронно-микроскопическое изображение ансамбля ННК оксида цинка.

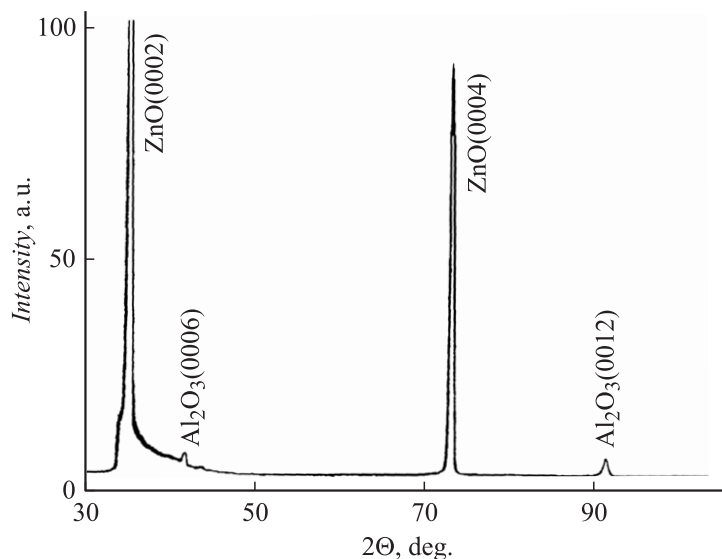
Спектр фотолюминесценции ансамбля ННК оксида цинка на сапфировой подложке представлен на рис. 2. Спектры ФЛ снимались с использованием He–Cd лазера мощностью 20 mW при температурах 77 и 300 К. Спектральное распределение интенсивности характерно для качественных кристаллов оксида цинка. Наблюдаются характерные для оксида цинка полосы излучения: 369.3, 374.3 и 382.6 nm. Особенностью игольчатых ННК является отсутствие излучения свободного экситона А1 на две волны 367.2 nm, слабое излучение экситона, связанного на нейтральном доноре  $J_d$ , и высокая интенсивность полосы 1LO. Отношение интенсивностей фоновых повторений 1LO/2LO и их полуширины свидетельствует о наличии дефектов в структуре ННК, обусловленных высоким градиентом температур и, как следствие, наличием механических напряжений в их структуре.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-2 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения, монохроматизированного с помощью кристалла пирографита. Типичные дифрактограммы (рис. 3) показали, что на исследуемых образцах оксида цинка наблюдались только дифракционные пики (0002) и (0004) базисного оксида цинка, свидетельствующие о том, что массив ННК ZnO обладает четко выраженной структурой вюрцита с преимущественной ориентацией вдоль оси  $c$ .



**Рис. 2.** Спектр люминесценции ННК оксида цинка.

Получение кристаллов оксида цинка, ориентированных перпендикулярно подложке (0001) сапфира, представляет определенные трудности из-за большого несоответствия параметров решетки ZnO и подложек (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ранее [8] для стабилизации соотношения (0001)ZnO/(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для эпитаксиальных пленок (ЭП) оксида цинка нами использовался промежуточный подслой, выращенный методом магнетронного распыления — ММР-подслой. Вместо хаотично образующихся затравочных кристалликов, как в случае [6], в нашем варианте методом ММР формировался тонкий слой оксида цинка толщиной порядка 100–200 Å в виде текстуры, который стабилизировал рост игльчатых ННК оксида цинка вдоль оси *c*, перпендикулярно плоскости подложки. Таким образом, введение тонкого промежуточного ММР-слоя оксида цинка не только „программирует“ перпендикулярный к плоскости подложки рост ННК ZnO, но и не вносит дополнительных чужеродных примесей, как это происходит в случае осаждения металлического катализатора в качестве подслоя. При изучении морфологии



**Рис. 3.** Дифрактограмма ННК оксида цинка на сапфировой подложке с ММР-подслоем ZnO.

промежуточного ММР-слоя ZnO на всех гексагональных вершинах фигур роста нами наблюдались темные частицы, контрастные по сравнению с остальной поверхностью пленки. Для оксида цинка характерно избыточное по сравнению со стехиометрией количество цинка. По-видимому, когда повышается температура подложки, происходит расплавление этого избыточного цинка и жидкая поверхность цинка более активно, чем остальная поверхность, адсорбирует компоненты газовой фазы. Образование нанокристалла происходит на границе ММР-подслой — газовая фаза, капля цинка выносится наверх, а под ней растет кристаллический столбик, продолжающий рост ММР-подслоя ZnO. Мы наблюдали, что с повышением температуры подложки увеличивался средний размер капель цинка. Мы предполагаем, что каждая капля дает начало росту нитевидного кристалла. Расстояние между каплями одинаковое, и поэтому нитевидные кристаллы растут примерно в одинаковых условиях. Вместо нанесения подслоя из чужеродного металла — катализатора, который может ухудшить структурные и иные

физические свойства оксида цинка, разумно реализовать автоэпитаксию на ММР-подслое ZnO, при этом роль металлического катализатора играют наноклапты расплавленного цинка. В нашем случае реализовался тот случай механизма роста системы пар–жидкость–кристалл, когда растворителем служит компонент самого кристаллизующего соединения [9].

Авторами предложен двухстадийный метод получения ансамблей гексагональных нанокристаллов оксида цинка на ММР-слое ZnO без использования металлических катализаторов. Использование тонкого 100–200 Å промежуточного ММР-подслоя ZnO вместо тонкого слоя металлического катализатора или самопроизвольно образующегося поликристаллического промежуточного слоя не только стабилизирует перпендикулярный к подложкам (сапфир, кварц, поликор, стекло) рост нановискеров, но и инициирует за счет включения механизма автоэпитаксии рост достаточно совершенных по структурным и оптическим свойствам игольчатых нановискеров оксида цинка без чужеродных металлических примесей.

## Список литературы

- [1] *Pilier H., Hauschild R., Zeller J. et al. // J. Luminesc. 2005. V. 112. P. 173.*
- [2] *Zhang B.P., Binh N.T., Segawa Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 586.*
- [3] *Ruda H.E., Shik A. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 115308.*
- [4] *Грузинцев А.Н., Редькин А.Н., Якимов Е.Е., Бартхоу К., Беналлул П. // Неорг. мат. 2006. Т. 42. С. 1.*
- [5] *Грузинцев А.Н., Редькин А.Н., Маковой З.И., Якимов Е.Е., Бартхоу К., Беналлул П. // ФТП. 2007. Т. 41. В. 6. С. 735.*
- [6] *Покровский В.В., Касумов М.М. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 1. С. 88.*
- [7] *Атаев Б.М., Мамедов В.В. // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2002. Т. 3. С. 59.*
- [8] *Ataev B.M., Kamilov I.K., Bagamadova A.M., Mamedov V.V., Otaev A.K., Rabadanov M.K. // Materials Science and Engineering: B. 1999. V. 68(1). P. 56.*
- [9] *Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 300 с.*