

05;06;07;12

Нитевидные кристаллы оксида цинка

© Б.М. Атаев, И.К. Камиллов, В.В. Мамедов

Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

Поступило в Редакцию 29 апреля 1997 г.

Сообщается о первых экспериментах по получению нитевидных кристаллов оксида цинка на воздухе — без кристаллизационных камер и реакторов — с использованием излучения CO₂-лазера. Изучены особенности их экситонной люминесценции и проведено сравнение с объемными монокристаллами и эпитаксиальными слоями ZnO.

Интерес к нитевидным кристаллам обусловлен рядом их необычных свойств, в частности механической прочностью, близкой к теоретической, возможностью получения субмикронных структур и изучения механизмов и кинетики роста кристалла вообще в приближении одномерного случая [1]. Известна тенденция оксида цинка к формированию игольчатого габитуса нитевидных монокристаллов, вытянутых вдоль оси *C* и, в зависимости от технологических параметров, достигающих длины от нескольких микрометров до нескольких сантиметров (см., например, [2,3]). Известно также, что использование лазерного излучения позволяет выращивать монокристаллы бестигельным способом в произвольной атмосфере, включая вакуум [4,5]. Кроме того, простота метода, малая тепловая инерционность, свободный доступ для наблюдения за фронтом кристаллизации расширяют экспериментальные возможности для исследования процессов кристаллизации, в том числе и в условиях внешних полевых воздействий.

В данной работе мы сообщаем о первых экспериментах по получению нитевидных кристаллов оксида цинка на воздухе — без кристаллизационных камер и реакторов — с использованием лазерного излучения. Представлялось также интересным изучение особенностей экситонной люминесценции нитевидных микрокристаллов и их сравнение с объемными монокристаллами и эпитаксиальными слоями оксида цинка.

В экспериментах использовался серийный лазер непрерывного излучения ЛГ-25 на CO₂ мощностью 25 W. При фокусировке Ge линзой с $f = 20$ см плотность мощности на поверхности таблетки достигала

10^5 W/cm^2 . Предварительно спрессованные из порошка оксида цинка марки ОСЧ таблетки диаметром и высотой около 1 см отжигались в муфельной печи при температуре 800°C в течение 1 часа для обеспечения механической прочности. Процедура облучения занимала 1–3 min. За короткое время (около 10 s) в локальной области облучения температура достигает величины (непосредственные измерения затруднены как размерами области, так и существенным градиентом температур), необходимой для разложения оксида цинка — $T_{\text{раз}} \geq 1800^\circ$. Начало разложения материала в области фокуса и гомогенное образование ZnO на расстоянии 1 см от фокальной области можно видеть невооруженным глазом — по струе белого дыма, направленного вертикально вверх. На холодную стеклянную подложку, помещенную в струю дыма на расстоянии 1–3 см от фокальной точки, конденсировался чистый мелкодисперсный порошок оксида цинка размером зерна не более 10 nm, в то время как исходный порошок обладал размером зерна $1 \mu\text{m}$. Образование жидкой фазы ($T_{\text{пл}} \geq 1950^\circ\text{C}$), по-видимому, происходит по истечении некоторого времени, необходимого для достижения $T_{\text{пл}}$ с учетом всех тепловых потерь и углубления кратера, способствующего их уменьшению.

В [6] отмечалась возможность вымывания жидкости из мелкого кратера силой отдачи паров при достаточно длительных воздействиях и малых размерах зоны облучения, что соответствует нашему случаю. При формировании края кратера вымывание жидкости наряду с выносом вещества в газовой фазе может играть заметную роль, если интенсивность излучения не превышает порога развитого испарения. На возможность плавления в условиях эксперимента, по крайней мере внутри кратера, указывает и остеклованность внутренних поверхностей кратера и отверстия, наблюдавшаяся под микроскопом после раскалывания таблетки. Мы специально интересовались этим вопросом, поскольку из-за существенного различия в температурах разложения и плавления оксида цинка его плавление в обычных условиях считается проблематичным. В то же время наличие хотя бы квазизжидкой, близкой к состоянию плотного газа, фазы, содержащей относительно активные участки роста, является существенным в ПЖК-модели роста нитевидных кристаллов [1].

Размер кратера в области облучения в зависимости от времени и исходной плотности мощности достигал 3–4 mm. На краях кратера образуются бугорки — утолщения, видимые невооруженным глазом.

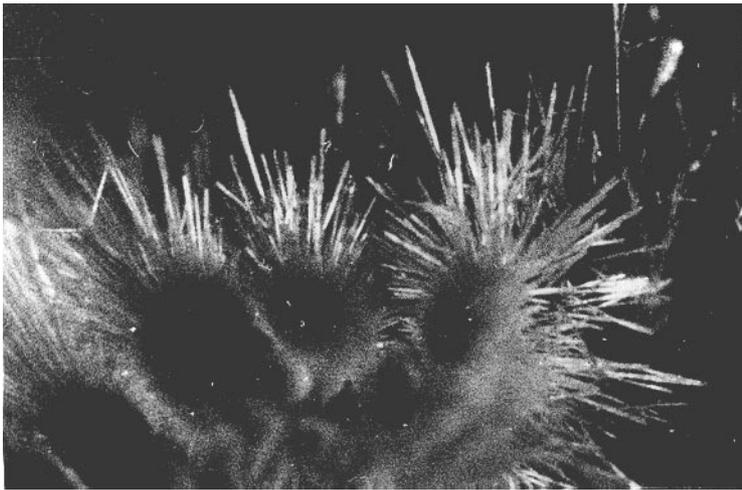


Рис. 1. Микрофотография фрагмента края кратера, иллюстрирующая радиальное направление роста нитевидных кристаллов оксида цинка.

При наблюдении под микроскопом с небольшим увеличением (10–100) отчетливо видно, что край кратера состоит из дискретных яйцевидных образований размерами порядка 1 мм, отстоящих друг от друга на таком же расстоянии. Фрагмент края кратера приведен на рис. 1. Можно видеть, что нитевидные кристаллы растут в радиальных направлениях на каждом из таких образований, исключая их внутреннюю коническую поверхность, близкую к зоне облучения. Размеры этих кристаллов вдоль оси C достигали нескольких миллиметров, а в перпендикулярных к оси C направлениях — нескольких микрометров. Рентгеноструктурные измерения были затруднены размерами образцов.

Длина игольчатых кристаллов позволяла возбуждать фотолюминесценцию погружением таблетки с кристаллами непосредственно в жидкий азот. Для контроля, чтобы исключить регистрацию излучения самих таблеток, изучалась также экситонная люминесценция отдельных нитевидных кристаллов, зажатых между двумя прозрачными сапфировыми подложками. Источник возбуждения экситонной люминесценции — линия 313 nm ртутной лампы и N_2 — лазер. Регистрация спектров

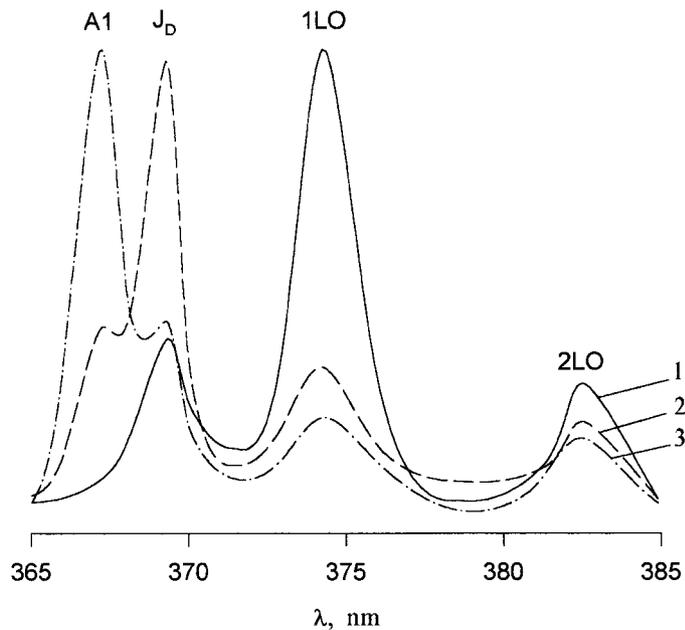


Рис. 2. Спектры экситонной люминесценции нитевидных кристаллов (1), текстурированных пленок (2), монокристаллов и эпитаксиальных слоев оксида цинка при 77 К.

производилась с использованием синхронного детектирования и монохроматора SPM-2 с фотоумножителем.

Характерный спектр экситонной люминесценции нитевидных кристаллов оксида цинка, полученный при 77 К, приведен на рис. 2, кривая 1. Там же для сравнения приведены спектры экситонной люминесценции текстурированных слоев, монокристаллов и экситонной люминесценции ZnO (соответственно кривые 2 и 3). Видно, что основные полосы эпитаксиальных слоев, наблюдаемые в нитевидных кристаллах, расположены вблизи 369.3, 374.3 и 382.6 nm. В то же время в спектрах монокристаллов и совершенных эпитаксиальных слоев оксида цинка преобладающим является излучение пика 367.2 nm, соот-

ветствующее аннигиляции свободного экситона Al (см., например, [7]), а ряд последующих эквидистантных полос — фононные повторения Al.

Полоса с $\lambda_{\max} = 369.3$ nm идентифицирована ранее как излучение экситона, связанного на нейтральном доноре J_D [8]. Особенностью экситонной люминесценции нитевидных кристаллов является отсутствие излучения свободного экситона Al, относительно слабое излучение в полосе J_D и аномально высокая интенсивность полосы 1LO. Поскольку объемные монокристаллы и эпитаксиальные слои высокого качества обладают преобладающим излучением в полосе Al и наименьшим значением отношения интенсивностей 1LO/2LO [7], то указанные выше особенности нитевидных кристаллов, как и уширение полос фононных повторений, по нашему мнению, свидетельствуют об их значительной дефектности.

В [1] высокая по сравнению с объемными монокристаллами механическая прочность нитевидных кристаллов объясняется их большим структурным совершенством (для толщин менее $1 \mu\text{m}$), связанным с уменьшением вероятности захвата фронтом кристаллизации жидких включений, приводящих при затвердевании к росту дислокаций. По видимому, это справедливо для нитевидных кристаллов, полученных в специальных — более стационарных условиях. В нашем случае при градиентах температур, превышающих $10^3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$, очевидно наличие существенных механических напряжений, с которыми связана дефектность, и, как следствие, наблюдаемые особенности экситонной люминесценции нитевидных кристаллов оксида цинка.

Авторы выражают благодарность А.Х. Абдуеву за помощь в проведении эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 02—4554.

Список литературы

- [1] Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 300 с.
- [2] Park Y.S., Reynolds D.C. // J. of Appl. Phys. 1967. V. 38. N 2. P. 756–760.
- [3] Ishii M., Hashimoto H. // Jap. J. of Appl. Phys. 1969. V. 8. N 9. P. 1107–1113.
- [4] Реди Дж. Действие мощного лазерного излучения. М.: Мир, 1974. 450 с.

- [5] *Рябченков В.В.* Синтез тугоплавких монокристаллов в условиях лазерного нагрева. Автореф. канд. дис. М.: ИКАН, 1987. 18 с.
- [6] *Федоров В.Б.* Квазистационарные оптические разряды на твердых мишенях. М.: Наука, Тр. ИОФАН, 1988. Т. 10. С. 75–126.
- [7] *Абдуев А.Х., Адуков А.Д., Атаев Б.М.* и др. Опт. и спектр. 1981. Т. 50. В. 6. С. 1137–1141.
- [8] *Бутхузи Т.В., Георгобиани А.Н., Зада-Улы Е.* и др. Ультрафиолетовая люминесценция монокристаллических слоев оксида цинка, полученных квазиэпитаксиальным методом. М.: Наука, Тр. ФИАН, 1987. 182. 140. С. 164–187.