

06

Роль жидкого подслоя Al в качестве катализатора направленного роста нанокристаллов ZnO

© И.С. Волчков, А.М. Ополченцев, Л.А. Задорожная, Ю.В. Григорьев, В.М. Каневский

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия
E-mail: Volch2862@gmail.com

Поступило в Редакцию 26 марта 2019 г.

В окончательной редакции 3 апреля 2019 г.

Принято к публикации 3 апреля 2019 г.

Исследованы поведение и влияние предварительно сформированного легирующего слоя Al, нанесенного на кремниевую подложку, на морфологию и ориентационный рост массивов нанокристаллитов ZnO:Al. Показаны этапы распада легирующего слоя Al на капли квазизидкой фазы под действием температурной обработки на начальном этапе процесса роста по механизму пар–жидкость–кристалл. Представлена схема этапов роста нанокристаллитов ZnO по механизму пар–жидкость–кристалл на подложке Si с предварительно нанесенным слоем легирующего металла.

Ключевые слова: оксид цинка, растровая электронная микроскопия, ориентированный рост, массив нанокристаллитов, металл-катализатор.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.13.47948.17808

Оксид цинка с энергией связи экситона 60 meV [1] и шириной запрещенной зоны 3.37 eV [2] является перспективным широкозонным полупроводником для создания лазеров и светодиодов в ультрафиолетовой области спектра, а также оптических датчиков, пьезоэлектрических генераторов [3] и газовых сенсоров [4]. Для использования ZnO в качестве широкозонного полупроводника необходимы отработанные методики получения оксида цинка, имеющего примесную проводимость *p*- и *n*-типов. Примесная проводимость *p*-типа (с концентрацией дырок более 10^{19} cm^{-3}) получается посредством легирования акцепторами пятой группы (N, P и As) [5–8]. Оксид цинка, имеющий примесную проводимость *n*-типа, получается за счет легирования донорными примесями Al, Ga [9,10]. Данные модификации ZnO используются в качестве низкоомных прозрачных контактов, характеризующихся высокой радиационной, химической и термической стойкостью.

Наличие высокой электронной и дырочной проводимости в сочетании с широкой прямой запрещенной зоной делает оксид цинка перспективным материалом для создания полупроводниковых источников видимого и ультрафиолетового света. Для практического использования оксида цинка в этом качестве представляются перспективными тонкопленочные [11] и нанокристаллические структуры ZnO. Нелегированные пленки оксида цинка обладают хорошей ультрафиолетовой фотолюминесценцией в области связанных экситонов [12]. Также при достижении высокого удельного сопротивления ($> 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$) легированные пленки ZnO можно использовать для изготовления эффективных приборных структур пьезо- и оптоэлектроники [13]. В связи с этим важной задачей становится подбор легирующей примеси таким образом, чтобы она не только обеспечивала необходимую величину и тип проводимости, но и не ухудшала оптические характеристики ZnO [14].

Легирование осуществляется нанесением на поверхность подложки тонкого слоя металла-катализатора с последующим ростом нанокристаллитов. При легировании металлами, имеющими температуру плавления, близкую к температуре роста оксида цинка, при нагреве может происходить нарушение предварительно сформированного сплошного металлического слоя, что может оказывать существенное влияние на морфологию выращиваемых нанокристаллитов ZnO. С учетом повышенных требований к ориентационному совершенству нанокристаллитов оксида цинка необходимы исследования поведения тонкого слоя легирующего металла и его влияния на ориентацию и морфологию выращиваемых нанокристаллитов. В результате целью настоящей работы является исследование поведения предварительно сформированного легирующего слоя Al, нанесенного на кремниевую подложку, в температурных условиях процесса роста оксида цинка, а также его влияния на морфологию и ориентационный рост массивов нанокристаллитов ZnO:Al.

В качестве исследуемого материала использовался оксид цинка, выращенный по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [15] на подложках (001) Si. Подложки имели качественную поверхность с шероховатостью $\sim 0.3 \text{ nm}$. Для получения металлического легирующего слоя на подложки наносился тонкий слой Al толщиной $\sim 100 \text{ nm}$. Нанесение Al осуществлялось методом термического испарения на установке ВУП ВН-2000, толщины слоев контролировались с помощью кварцевого датчика толщины КИТП-5. Наноструктуры оксида цинка выращивались методом газотранспортного синтеза по методике, описанной в работе [16]. Используемый в процессе роста порошок Zn обладал чистотой $\sim 99.9\%$.

После установки ампулы с источником цинка и подложками в реактор его вакуумировали с помощью фор-

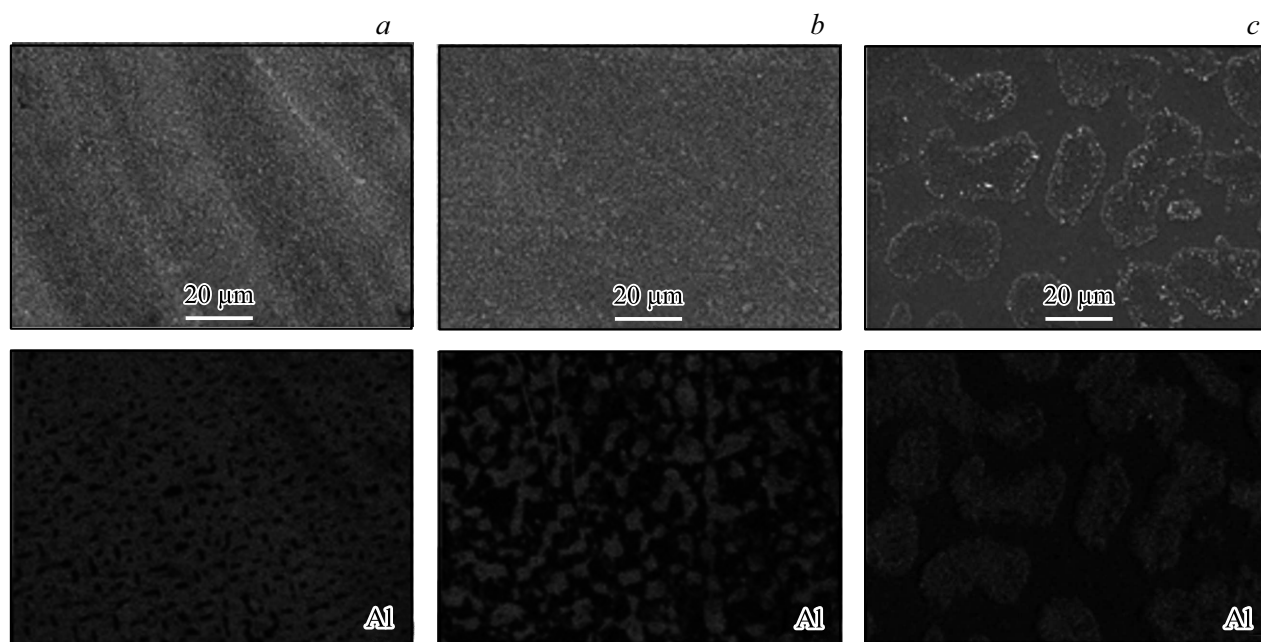


Рис. 1. РЭМ-изображения массива нанокристаллитов ZnO:Al и карты распределения элементов по Al на исследуемой области. *a* — тип *a*; *b* — тип *b*; *c* — тип *c*.

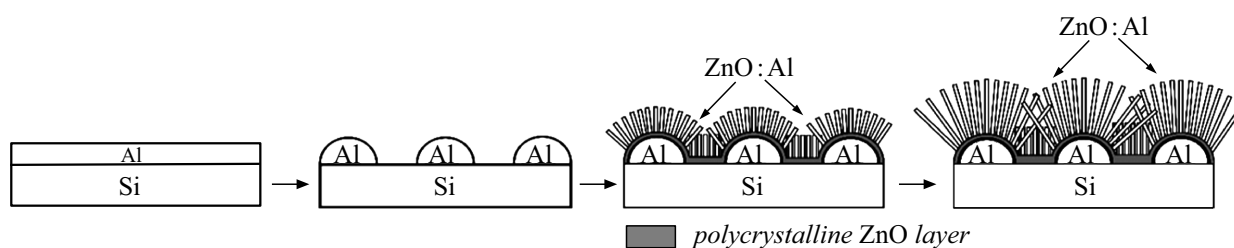


Рис. 2. Схематическое изображение этапов роста массива нанокристаллитов ZnO по механизму ПЖК на Si-подложке с предварительно нанесенным слоем Al.

вакуумного насоса в течение часа, остаточное давление составляло ~ 25 Па. Затем в камеру подавался Ar и производился нагрев подложек до температуры 923 К. Для роста оксида цинка было использовано несколько видов подложек, которые отличались друг от друга временем термической обработки:

- подложки типа *a* выдерживались в течение ~ 10 min;
- подложки типа *b* выдерживались в течение ~ 15 min;
- подложки типа *c* выдерживались в течение ~ 20 min.

На следующем этапе производилось увеличение температуры источника цинка до $T = 943$ К и осуществлялась подача кислорода в рабочий объем в соотношении $\text{Ar}^+/\text{O}_2 \approx 9/1$. В результате запускался процесс роста массива нанокристаллитов ZnO по механизму ПЖК. Давление в камере во время осаждения составляло 300 Па. Измерение и контроль температуры осуществлялись с помощью вольфрам-рениевой термопары.

Анализ и сравнение морфологии поверхности исследуемых образцов выполнялись методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием РЭМ Jeol JCM-6000 PLUS в режиме вторичных электро-

нов (10 kV), укомплектованного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром, а также с помощью двухлучевого электронно-ионного высокоразрешающего автоэмиссионного РЭМ FEI Scios (2–30 kV). Для получения более детальной информации о состоянии промежуточного слоя Al осуществлялось ионное травление образцов ZnO:Al на глубину $\sim 5 \mu\text{m}$ с использованием ионного источника РЭМ FEI Scios, а затем протравленные области изучались в режиме вторичных электронов. Определение элементного состава и построение карт распределения элементов в образце проводились с помощью РЭМ Jeol JCM-6000 PLUS.

На рис. 1 показаны РЭМ-изображения поверхности образцов массивов нанокристаллитов оксида цинка, а также карты распределения элементов по Al. Морфология поверхностей образцов типа *a* (рис. 1, *a*) и образцов типа *b* (рис. 1, *b*) схожа, они представляют собой гомогенный массив нанокристаллитов ZnO. Структура массива нанокристаллитов типа *c* существенно отличается (рис. 1, *c*): наблюдаются массивы нанокристаллитов ZnO, имеющие ярко выраженную островковую форму, вызы-

шающиеся над общим массивом нанокристаллитов на $1-2 \mu\text{m}$.

На картах распределения элементов исследуемых образцов (рис. 1) наглядно видна степень распада тонкого слоя Al в зависимости от типа подложки. Так, образцы типа *a* показывают незначительное нарушение слоя Al, в результате чего в образовавшихся разрывах металлической пленки наблюдается кремниевая подложка. На образцах типа *b* можно наблюдать значительный распад тонкого слоя Al со стремлением к образованию обособленных кластеров Al. Образцы типа *c* имеют обособленные кластеры Al островковой формы. Следует принять во внимание поведение предварительно нанесенного на подложки тонкого металлического слоя при нагреве до температур, близких к температурам плавления металла. В этом случае происходит формирование жидкого подслоя металла, в идеальном случае распадающегося на капли [16], являющиеся основными центрами зарождения и ориентации кристаллитов. Интересно также отметить, что существует схожий подход к выращиванию легированных металлом (в частности, Al) наноструктур ZnO по методу пар–кристалл–кристалл (ПКК) [17]. Однако в случае ПКК подложки Si с легирующим слоем Al проходили предварительную температурную обработку, необходимую для образования наноостровков Al, после чего извлекались из реактора, в результате этого наноостровки Al переходили в твердую фазу. И только после этого подложка с уже сформированными наноостровками помещалась в камеру роста. В настоящей работе нагрев и распад тонких пленок Al с последующим образованием островков металла происходили непосредственно в камере роста, без извлечения из нее и понижения температуры. Как следствие, Al присутствовал после распада тонкого сплошного слоя в жидкой фазе. В результате рост массива наностержней ZnO происходил как на поверхности кремниевой подложки, так и из жидкой фазы капель металла (Al) по механизму ПЖК [16].

Массив нанокристаллитов ZnO, выращиваемый в настоящей работе по механизму ПЖК на островках-каплях алюминия (рис. 1, *c*), будет иметь большую скорость роста за счет близости к источнику Zn. В результате к концу процесса роста происходит зарастание поверхности образца массивом наностержней ZnO, растущих из капли Al. Основной массив нанокристаллитов оказывается ориентированным перпендикулярно плоскости подложки за счет подавления неупорядоченных наностержней (рис. 2). При этом, как видно из рис. 1, процесс образования капель напрямую зависит от времени температурной обработки, что согласуется с результатами работы [18]. Плохо ориентированный поликристаллический слой ZnO (рис. 2), образующийся на начальной стадии, обладает большей дефектностью по сравнению с массивом нанокристаллитов ZnO.

Для уточнения состояния тонкого слоя Al после формирования массива нанокристаллитов ZnO был получен поперечный срез этого слоя с использованием

сфокусированного ионного пучка. В случае массива нанокристаллитов, выращенного на подложке типа *c*, область ионного травления соответствовала краю массива островковой формы, выращенного на капле Al. Слой Al, наблюдаемый на образцах всех типов, имеет разный вид для каждого типа образцов. В случае образцов *a* данный слой однороден и является сплошным. Образцы *b* обладают слоем Al, имеющим области утолщения, чередующиеся с областями утонения. На образцах *c* вместо слоя Al присутствует ярко выраженная капля Al. Данные, полученные с поперечного среза, совпадают с результатами, представленными на рис. 1.

Таким образом, с уверенностью можно сказать, что наличие тонкого легирующего слоя Al оказывает существенное влияние на морфологию массивов нанокристаллитов ZnO лишь при достаточно продолжительной температурной обработке. В этом случае происходит распад квазижидкого слоя на капли и последующий превалирующий рост нанокристаллов ZnO с их поверхности по механизму ПЖК. Данные результаты крайне информативны ввиду перспективности получения регулярно упорядоченных и структурированных массивов наностержней ZnO через упорядочение капель жидкой фазы металла-катализатора не только на кристаллических, но и на аморфных подложках.

Финансирование работы

Работа проводилась с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части исследований методами растровой электронной микроскопии и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-29-11763 офи-м) в части выращивания массивов нанокристаллитов ZnO: Al.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Bagnall D.M., Chen Y.F., Zhu Z., Yao T.* // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. N 17. P. 2230–2232.
- [2] *Srikant V., Clarke D.R.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. N 10. P. 5447–5451.
- [3] *Fang T.H., Kang S.H.* // Current Nanosci. 2010. V. 6. N 5. P. 1–7.
- [4] *Пронин И.А., Якушова Н.Д., Димитров Д.Ц., Красцева Л.К., Папазова К.И., Карманов А.А., Аверин И.А., Георгиева А.Ц., Мошников В.А., Теруков Е.И.* // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 18. С. 11–16.
- [5] *Yamamoto T., Katayama-Yoshida H.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. N 2B. P. L166–L169.
- [6] *Joseph M., Tabata H., Kawai T.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. N 11A. P. L1205–L1207.

- [7] Minegishi K., Koiwai Y., Kikuchi Y., Yano K., Kasuga M., Shimizu A. // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. N 11A. P. L1453–L1455.
- [8] Георгобидани А.Н., Грузинцев А.Н., Волков В.Т., Воробьев В.О. // ФТП. 2002. Т. 36. В. 3. С. 284–288.
- [9] Sernelius B.E., Berggren K.-F., Jin Z.-C., Hamberg I., Granqvist C.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 17. P. 10244–10248.
- [10] Yoon M.H., Lee S.H., Park H.L., Kim H.L., Jang M.S. // J. Mater. Sci. Lett. 2002. V. 21. N 21. P. 1703–1704.
- [11] Кукушкин С.А., Осипов А.В., Романычев А.И. // ФТП. 2016. Т. 58. В. 7. С. 1398–1402.
- [12] Zhang S.B., Wei S.-H., Zunger A. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. N 7. P. 075205 (1–7).
- [13] Исмаилов А.М., Эмирасланова Л.Л., Рабаданов М.Х., Рабаданов М.Р., Алиев И.Ш. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 12. С. 52–61.
- [14] Грузинцев А.Н., Волков В.Т., Якимов Е.Е. // ФТП. 2003. Т. 37. В. 2. С. 275–278.
- [15] Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. С. 42.
- [16] Редькин А.Н., Маковей З.И., Грузинцев А.Н., Дубонос С.В., Якимов Е.Е. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 3. С. 301–306.
- [17] Zandalazini C., Villafuerte M., Oliva M., Heluani S.P. // Mater. Sci. Eng. B. 2015. V. 195. P. 59–65.
- [18] Громов Д.Г., Гаврилов С.А. // ФТП. 2009. Т. 51. В. 10. С. 2012–2021.