

05;06;07;12

Оптические и структурные свойства наностержней ZnO, полученных методом импульсного лазерного напыления без катализатора

© В.Е. Кайдашев,¹ Е.М. Кайдашев,¹ М. Peres,² Т. Monteiro,² М.Р. Correia,² N.A. Sobolev²

¹ Южный федеральный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: kaidashev_mst@mail.ru

² Departamento de Física e I3N, Universidade de Aveiro,
3810-193 Aveiro, Portugal

(Поступило в Редакцию 26 января 2009 г.)

Методом импульсного лазерного напыления без использования катализатора на сапфире получены наностержни ZnO диаметром менее 10 nm. Исследованы структурные особенности наностержней методом комбинационного рассеяния при возбуждении в видимом и УФ-диапазонах. Изучены температурные зависимости экситонных спектров, а также поведение зеленой люминесценции в диапазоне 10–280 К. Интенсивность люминесценции полученных наностержней ZnO в экситонной области превышала зеленую люминесценцию в 7.8 раза при комнатной температуре.

PACS: 81.07.-b, 81.15.Fg, 81.10.-h, 71.35.-y

Введение

В последние годы резко возрос интерес к новым возможностям, которые предоставляют полупроводниковые нанопровода и наностержни для устройств наноэлектроники, сенсорных приложений, фотоники и спинтроники. ZnO, будучи широкозонным полупроводником с энергией связи экситона 60 meV при комнатной температуре, рассматривается как перспективный материал для оптических применений.

Важным методом получения нанокристаллов ZnO является метод импульсного лазерного напыления (ИЛН) при высоком давлении инертного газа. Morales A.M. и Lieber C.M. [1] использовали метод ИЛН для каталитического синтеза ряда полупроводниковых нанопроволок (CdS, CdSe, GaN, GaP, GaAs). Кайдашев Е.М. и Lorenz M. [2] использовали метод ИЛН для селективного роста высокоориентированных решеток микро- и наностержней ZnO на сапфире. Основу метода составляет механизм пар–жидкость–кристалл (ПЖК), впервые разработанный в работах Wagner R.S. и Ellis W.C. [3] и Гиваргизова Е.И. [4]. Lorenz M. и Кайдашев Е.М. [5] предложили схему, позволяющую создавать наностержни со сложной внутренней структурой, используя только метод ИЛН. Проведенные нами эксперименты по росту наностержней на основе ZnO со сложной внутренней структурой показали, что при температуре роста 900°C (катализатор — золото) наблюдается взаимная диффузия слоев. Аналогичные проблемы возникают при росте наностержней на многослойных тонкопленочных структурах. Поэтому актуальным направлением исследований является разработка низкотемпературных методов ИЛН наностержней ZnO. В работе [6] исследовался метод ИЛН при относительно низком давлении аргона (10 Pa), низкой температуре роста (500°C) без использования катализатора. Однако диаметр полученных наностержней

составлял 500–700 nm при энергии лазерных импульсов 125 mJ и понижался до 100 nm при понижении энергии импульсов до 100 mJ. Вместе с тем для ряда практических применений в наноэлектронике и нанопотонике представляет значительный интерес разработка технологий получения наностержней диаметром менее 10 nm.

В настоящей работе исследовался низкотемпературный рост, структурные и оптические свойства решеток наностержней ZnO на сапфире, полученных методом импульсного лазерного напыления при высоком давлении аргона без использования катализатора.

Экспериментальная часть

Напыление проводили в вакуумируемой кварцевой ячейке с внешним резистивным нагревателем. Лазерное излучение KrF-лазера ($\lambda = 248$ nm) с энергией 500–650 mJ фокусировалось на поверхность вращающейся керамической мишени ZnO. Плотность мощности на поверхности мишени составляла 2 J/cm². Расстояние мишень–подложка устанавливалось равным 2 см. Частота следования лазерных импульсов составляла 1–10 Hz. Синтез наностержней осуществляли за 4800–12 000 лазерных импульсов. Продукты эрозионной плазмы переносились потоком аргона к подложке, нагретой до температуры 550–580°C. Скорость прокачки аргона составляла 0.2 l/min при давлении 75–300 mm Hg. Монокристаллические подложки *a*-сапфира Al₂O₃ ориентации (11–20) размером 10 × 10 × 0.5 mm располагались параллельно лазерному факелу.

Атомы Zn, осаждающиеся на подложку, нагретую выше температуры плавления Zn (429°C), предположительно образовывали жидкую фазу в виде нанокпель и сами служили центрами зародышеобразования по механизму ПЖК [4]. Данная схема имеет ряд преимуществ перед

схемами каталитического типа. Отсутствие катализатора (обычно Au или Ni), а также низкие значения температуры роста позволяют получать наностержни ZnO малого диаметра, очень высокого структурного качества и улучшить их эмиссионные оптические свойства.

Результаты и их обсуждение

Рост наностержней без использования специальных катализаторов происходит при давлении аргона 100 mm Hg только на расстояниях, не превышающих 2 cm от поверхности мишени. По-видимому, это совпадает с расстоянием разлета нанокластеров и субоксидов цинка при лазерном испарении ZnO в атмосфере аргона. Именно нанокластеры и субоксиды цинка, имея низкую температуру плавления (около 419°C), являются центрами трехмерного зарождения нанокристаллов ZnO по механизму Странского–Крастанова [6].

При низкой частоте следования лазерных импульсов $f_{\text{гер}} = 1$ Hz, энергии импульса 650 mJ и давлении аргона 100 mm Hg растут наностержни с большим разбросом диаметров (100–500 nm) и невысокой плотностью. Увеличение плотности пара ZnO (увеличение $f_{\text{гер}}$ до 10 Hz) приводит к понижению диаметра наностержней до 100–150 nm и повышению их плотности на поверхности до $2.5 \cdot 10^9/\text{cm}^2$ [7]. При понижении энергии импульсов с 650 до 500 mJ средний диаметр полученных наностержней уменьшился до 30–35 nm (рис. 1, а). При дальнейшем снижении температуры роста до 550°C получены вертикальные наностержни диаметром 8–15 и длиной 250–300 nm (рис. 1, б).

Наностержни имеют гексагональную огранку. Однако на концах наностержней не наблюдается застывших капель, характерных для механизма ПЖК, описанного в [3,4]. Нами также не наблюдалось образования застывших капель расплавленного катализатора Au или NiO на вершинах наностержней ZnO, выращенных методом ИЛН при высоком давлении аргона [8]. Данная особенность этого метода особенно важна при изготовлении новых устройств нанопотоники.

Полученные наностержни диаметром 30–35 nm исследовались методами комбинационного рассеяния света (КР) и фотолюминесценции (ФЛ). Структура вюрцита ZnO принадлежит к пространственной группе C_{6v}^4 с двумя формульными единицами, приходящимися на примитивную ячейку, причем все атомы занимают позиции C_{3v} . Каждый атом Zn тетраэдрически окружен 4 атомами O и наоборот. Для фононов теория групп предсказывает существование 9 оптически активных мод $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$, из которых дважды вырожденная E_1 и полносимметричная A_1 являются активными как в КР, так и в ИК-спектрах. Моды E_2 активны только в КР, а моды B_1 — молчашие. Моды A_1 и E_1 являются полярными и расщепляются на поперечную (TO) и продольную (LO) оптические ветви. Моды E_2 имеют

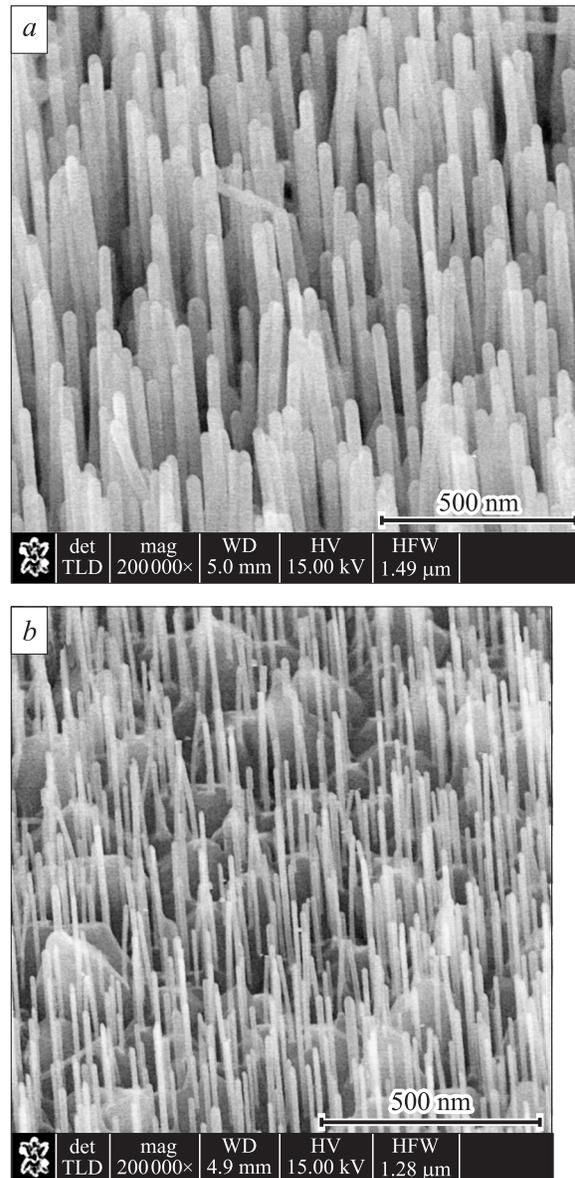


Рис. 1. Изображение во вторичных электронах ZnO наностержней, полученных при давлении аргона 100 mBar, расстоянии мишень–подложка 20 mm, энергии лазерного импульса 500 mJ на подложке $(11-20)\text{Al}_2\text{O}_3$ и $T = 580^\circ\text{C}$ (диаметр наностержней 30–35 nm) (рис. 1, а) и на подложке $(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ и $T = 550^\circ\text{C}$ (диаметр наностержней 8–15 nm) (рис. 1, б).

2 частоты, $E_2(\text{high})$ и $E_2(\text{low})$, связанные с движением подрешеток атомов O и Zn соответственно [9].

Спектры КР при возбуждении Ag+ лазером (514 nm) регистрировались с помощью рамановского спектрометра nVia Renishaw. Спектральное разрешение составляло 1 cm^{-1} . При возбуждении образца перпендикулярно подложке и регистрации спектра комбинационного рассеяния в обратном направлении наблюдались пики 333, 379, 417, 431, 437, 576, 645, 760, 1152 cm^{-1} и широкая полоса

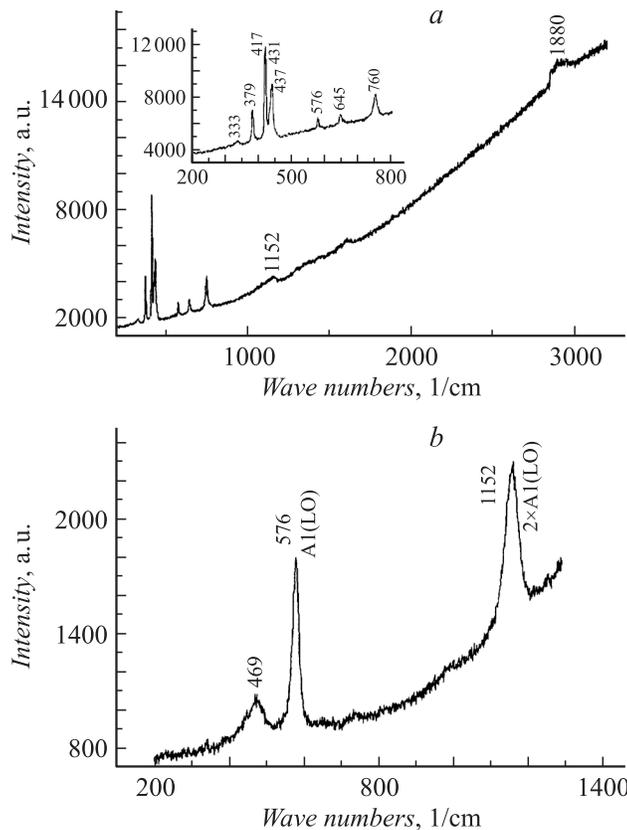


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния наностержней ZnO/Al₂O₃ при возбуждении Ar⁺-лазером (514 nm) (a) и HeCd-лазером (325 nm) (b).

вблизи 1880 cm⁻¹. Вблизи 417 и 645 cm⁻¹ расположены моды сапфира A_{1g}, а вблизи 379, 430, 450, 578 и 751 cm⁻¹ — моды E_g, что сильно усложняет разделение фононов ZnO и (11–20)Al₂O₃. Линия 437 cm⁻¹ соответствует фонону E₂ (верхняя ветвь), 576 и 1152 cm⁻¹ — полярному A₁(LO) и его гармонике 2 × A₁(LO) [10]. Линия 333 cm⁻¹ отнесена авторами [9,11] к многофононному рассеянию E₂(high)–E₂(low). Полученные наностержни ZnO имели наклон до 30° относительно нормали к подложке a-Al₂O₃, что отразилось на спектре КР появлением фонона ZnO A₁(TO) 379 cm⁻¹. Наличие этой линии может рассматриваться как один из показателей перпендикулярной ориентации стержней относительно подложки и может успешно применяться для анализа однородности образца при рамановском двумерном сканировании поверхности. Особенно эффективно этот способ может быть использован при исследовании ориентации наностержней, полученных на подложках Si, у которых нет мод КР на этой частоте.

Спектры КР при возбуждении HeCd лазером регистрировались с использованием рамановского спектрометра Horiba Jobin-Yvon HR 800 UV. Линия излучения 325 nm HeCd-лазера фокусировалась на образец при помощи микроскопа, диаметр анализируемого пятна составлял 1 μm. Спектральное разрешение составля-

ло 1 cm⁻¹. В спектре КР наблюдались полярный фонон A₁(LO) 576 cm⁻¹, его 2-я гармоника 2 × A₁(LO) 1152 cm⁻¹, а также линия 469 cm⁻¹.

Спектры ФЛ измерялись при возбуждении HeCd-лазером (325 nm) с плотностью мощности менее 0.6 W/cm² ФЛ исследовалась в диапазоне температур от 10 до 280 K с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла. Образцы возбуждались под углом 15° к нормали, эмиссия регистрировалась в нормальном к образцу направлении. Люминесценция разрешалась монохроматором Spex 1704 (1 m, 1200 mm⁻¹) и регистрировалась охлаждаемым ФЭУ Hamamatsu R928.

Температурная зависимость экситонной части спектра ФЛ полученных наностержней приведена на рис. 3, a. Наиболее интенсивный пик 3.370 eV (Γ₆) в спектре ФЛ при температуре 10 K отнесен нами к вращательному уровню нейтрального донора и A-экситона (3.359 eV) [12,13]. В спектре наблюдались линия свободного экситона FX_Aⁿ⁼¹ (Γ₆) 3.375 eV и линия 3.385 eV, близкая к FX_Bⁿ⁼¹ [12]. Широкая линия 3.323 eV близка к линии двухэлектронного комплекса, определенной в работе Reynolds et al. [13]. Линия вблизи 3.342 eV

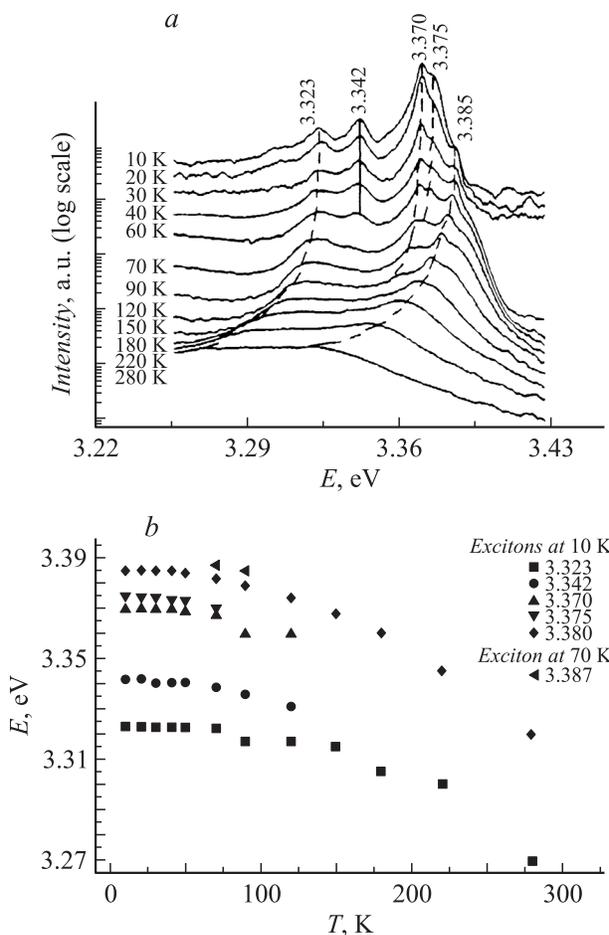


Рис. 3. Зависимость экситонной области спектра фотолуминесценции (a) и интенсивности экситонных линий (b) от температуры.

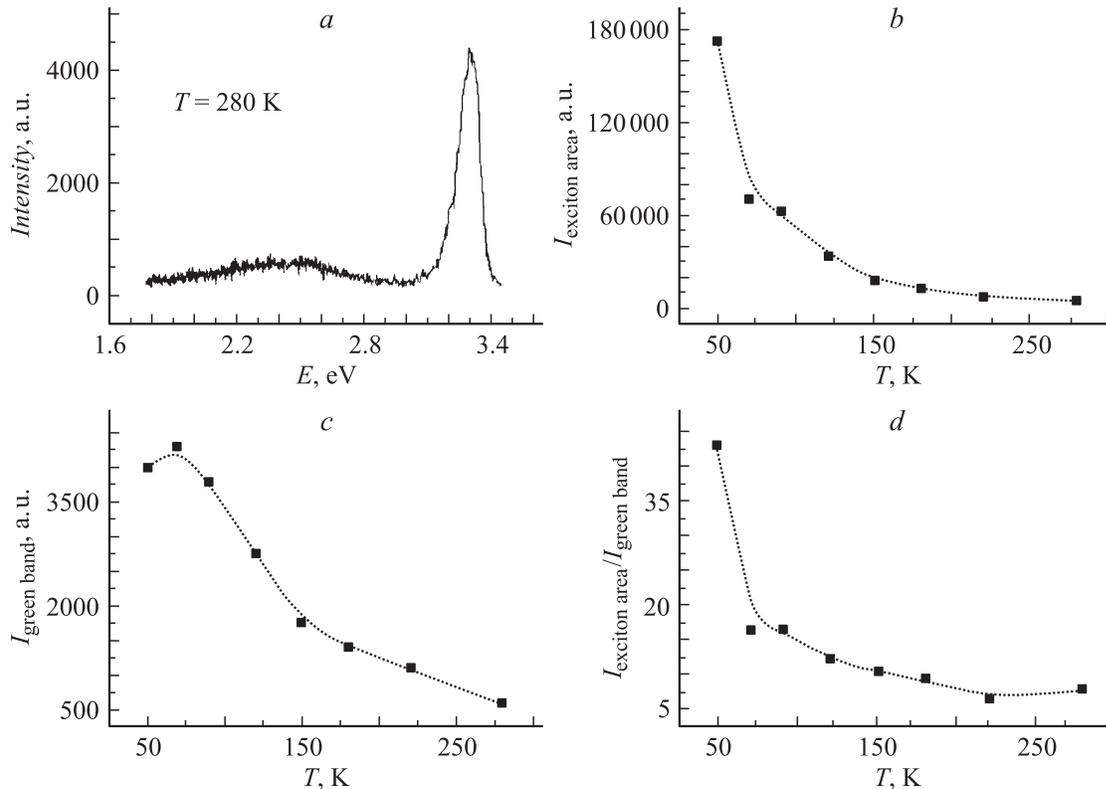


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции при 280 К (*a*), температурная зависимость интенсивности экситонной (*b*) и зеленой (*c*) области спектра и их соотношение (*d*).

также определена нами как двухэлектронный комплекс.

Как видно из графика температурной зависимости положения наблюдаемых экситонных пиков на рис. 3, *b*, вращательный уровень 3.370 eV (Γ_6) расщепляется при 120 К. Положение пика свободного экситона $FX_A^{n=1}(\Gamma_6)$ 3.375 eV слабо меняется с температурой. Он исчезает при ~ 70 К. В диапазоне 70–90 К наблюдается слабая линия 3.387–3.385 eV, а линия 3.342 eV, положение которой практически неизменно с ростом температуры, наблюдается до 50 К. Линия свободного экситона $FX_B^{n=1}$ (3.385 eV) и двухэлектронный комплекс 3.323 eV наблюдаются во всем диапазоне температур 10–280 К и движутся с ростом температуры в глубь запрещенной зоны, как показано на рис. 3.

Полный спектр ФЛ при температуре 280 К представлен на рис. 4, *a*. Как видно из рисунка, в спектре практически отсутствует зеленая полоса глубоких уровней, а интенсивность экситонной области больше, чем зеленой, в 7.8 раза. Это свидетельствует о высоком структурном и оптическом совершенстве образца.

На рис. 4, *b* и *c* приведены температурные зависимости интенсивностей экситонной и зеленой областей спектра соответственно, а на рис. 4, *d* — температурная зависимость их соотношения. Зеленая область становится различимой только при 50 К, интенсивность ее незначительно растет вплоть до температуры 70 К,

а затем падает вплоть до комнатной температуры по закону, близкому к линейному. Интенсивность экситонной области спектра ФЛ падает по экспоненциальному закону. Таким образом, соотношение интенсивностей, приведенное на рис. 4, *d*, уменьшается с ростом температуры по закону, близкому к экспоненциальному, и имеет незначительный рост в диапазоне 220–280 К.

Заключение

Методом импульсного лазерного напыления при относительно низкой температуре роста (550°C) получены высокоориентированные перпендикулярно подложке решетки вертикальных наностержней оксида цинка диаметром менее 10 и длиной 300 nm. Проведенные методами комбинационного рассеяния и фотолюминесценции исследования показывают высокое оптическое качество полученных наностержней. При комнатной температуре интенсивность люминесценции наностержней ZnO в экситонной области превышала зеленую люминесценцию в 7.8 раза.

Работа выполнена при поддержке SANDiE Network of Excellence of the EU and by the FCT of Portugal (project PTDC/FIS/72843/2006).

Список литературы

- [1] *Morales A.M., Lieber C.M.* // Science. 1998. Vol. 279. P. 208.
- [2] *Kaidashev E.M., Lorenz M., Hochmuth H., Natusch D., Nobis T., Rahm A., Lenzner J., Grundman M.* // DPG-Frühjahrstagung. Regensburg, Germany. 2004. Poster. HL 12.71.
- [3] *Wagner R.S., Ellis W.C.* // Appl. Phys. Lett., 1964. Vol. 4. P. 89.
- [4] *Givargizov E.I.* // J. Crystal Growth. 1975. Vol. 31. P. 20.
- [5] *Lorenz M., Kaidashev E.M., Rahm A., Nobis Th., Lenzner J., Wagner G., Spemann D., Hochmuth H., and Grundmann M.* // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 143 113.
- [6] *Choopun S., Tabata H., Kawai T.* // J. Crystal Growth. 2005. Vol. 274. P. 167.
- [7] *Кайдашев Е.М., Lorenz M., Lenzner J., Ramm A., Nobis T., Grundmann M., Козаков А.М., Шевцова С.И., Абдулвахидов К.Г., Кайдашев В.Е.* // ODPO-2005. Россия. С. 158–160.
- [8] *Кайдашев Е.М., Lorenz M., Lenzner J., Ramm A., Nobis T., Grundmann M., Zakharov N., Козаков А.Т., Шевцова С.И., Абдулвахидов К.Г., Кайдашев В.Е.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 8. С. 1195.
- [9] *Damen T.C., Porto S.P.S., Tell B.* // Phys. Rev. 1966. Vol. 142. P. 570.
- [10] *Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H.* // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. P. 041 301.
- [11] *Umar A., Kim S.H., Lee Y.-S., Nahm K.S., Hahn Y.B.* // J. Crystal Growth. 2005. Vol. 282. P. 131.
- [12] *Teke A., Özgür Ü., Dogan S., Gu X., Morkoc H., Nemeth B., Nause J., Everitt H.O.* // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70. P. 195–207.
- [13] *Reynolds D.C., Look D.C., Jogai B., Litton C.W., Collins T.C., Harsch W., Cantwell G.* // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 57. P. 12 151.