

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 535.37

### ZnO@Si(100) И ZnO@Si(111): ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И СПЕКТРАЛЬНО-ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2019 г. Л. Е. Ли<sup>1,\*</sup>, В. А. Сенина<sup>2</sup>, Г. Е. Горюнов<sup>2</sup>, Д. В. Костомаров<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\* E-mail: lyuli@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 15.05.2018 г.

После доработки 23.05.2018 г.

Принята к публикации 25.05.2018 г.

В “мягких” гидротермальных условиях получены микроstructures на подложках монокристаллического кремния разной кристаллографической ориентации – (111) и (100). На поверхности Si(111) получены хорошо ограненные микрокристаллиты ZnO, в то время как поверхность подложки Si(100) покрыта кристаллитами виллемита ( $Zn_2SiO_4$ ), и только в узкой области шириной  $\sim 1$  мм по краю подложки зафиксированы микрокристаллиты оксида цинка. Полученные результаты свидетельствуют о четком влиянии кристаллографической ориентации кремниевых подложек на процессы кристаллообразования и роста микроstructures в условиях низкотемпературного гидротермального синтеза. На хорошо ограненных кристаллитах оксида цинка при оптическом возбуждении зарегистрирована низкопороговая эффективная лазерная генерация.

DOI: 10.1134/S002347611902019X

#### ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка – широкозонный полупроводник ( $\Delta E \sim 3.37$  эВ), обладающий набором уникальных физических свойств, которые определяют широкий круг практического применения [1]. Экстремально высокое для полупроводников группы  $A^{II}B^{VI}$  значение энергии связи экситона (ZnO – 60, GaN – 26, ZnSe – 20 мэВ) обеспечивает существование УФ-люминесценции и лазерной генерации вплоть до температуры 550 К. Микроstructures на базе этого материала вызывают особый интерес исследователей в связи с наблюдением на них новых электрических, механических, химических и оптических свойств, отличных от свойств объемных кристаллов, связанных эффектами поверхностного и квантового пленения экситонов и фотонов при комнатной температуре [2, 3].

В [4] показано, что при гидротермальном синтезе выросшие на подложках микрокристаллиты обладают высоким оптическим качеством и в отличие от порошков, синтезированных в объеме автоклава, имеют эффективную лазерную генерацию. Отметим, что, несмотря на разнообразие способов получения микрокристаллических объектов ZnO, используемых исследователями, интерес к гидротермальному синтезу не угас [5–7].

Гидротермальный синтез относится к экономичному и энергосберегающему методу получе-

ния микроstructures оксида цинка и осуществляется в условиях, наиболее близких к равновесным. Синтез в таких условиях позволяет четко проявиться влиянию параметров структурообразующих элементов ростовой системы, в качестве которых в данном случае выступают подложки разной кристаллографической ориентации, на процессы зарождения и роста микроstructures оксида цинка.

#### ЭКСПЕРИМЕНТ

ZnO@Si(111) и ZnO@Si(100) были синтезированы в “мягких” гидротермальных условиях. В качестве Zn-прекурсора использовалась свежеприготовленная соль уксусной кислоты  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , растворителем-минерализатором служил водный раствор KOH. Пластинки из монокристаллического Si двух кристаллографических ориентаций – (100) и (111) – служили подложками, которые в процессе гидротермальной обработки находились в ростовой зоне кристаллизатора. Синтез проводился в течение  $\sim 144$  ч при температуре 180°C [4].

Исследования морфологии полученных образцов проводились с использованием оптического микроскопа высокого разрешения Neophot 32, оснащенного системой цифровой визуализации и анализа изображений “ImageScope Lite”, и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-5300LV. Рентгенографические исследова-

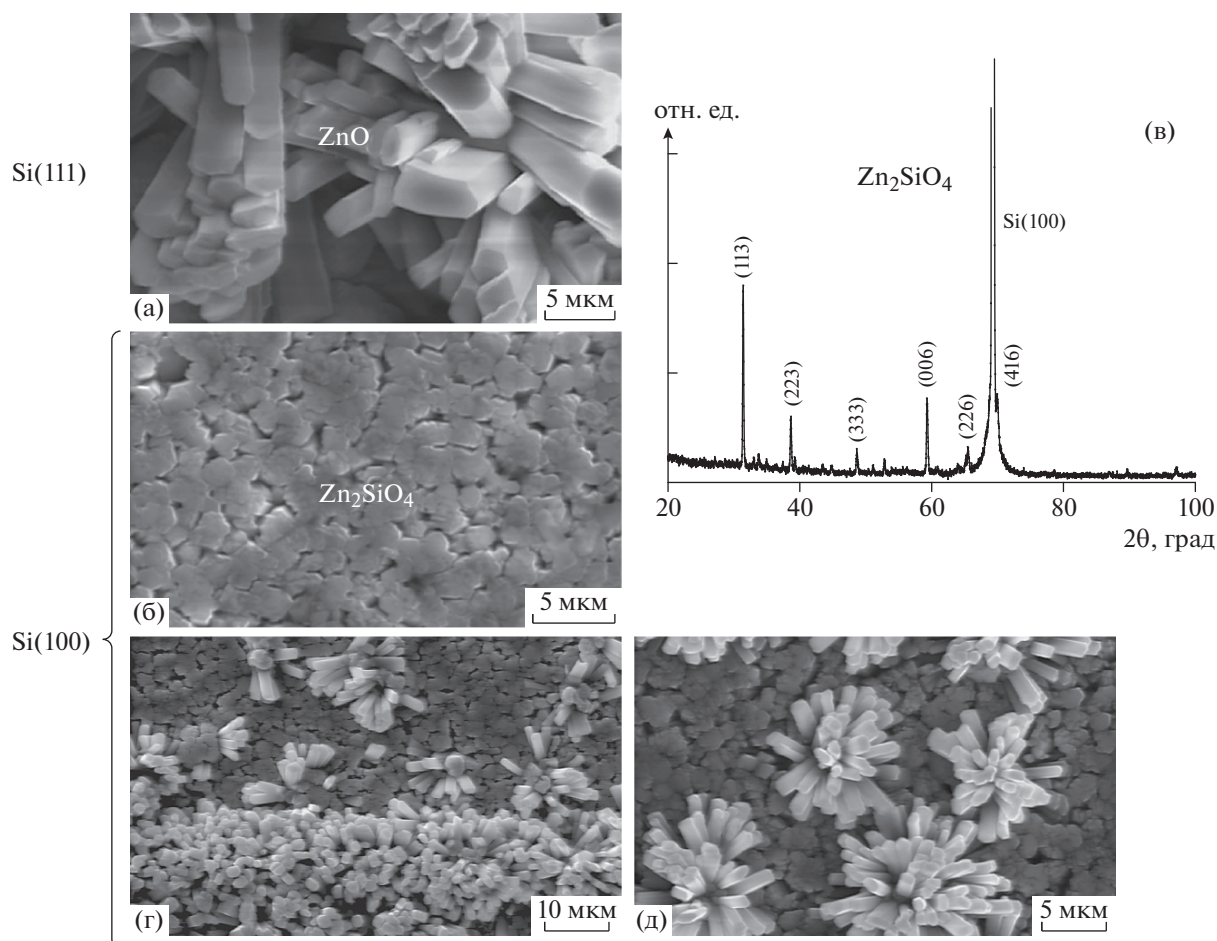
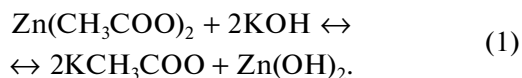


Рис. 1. СЭМ-изображения кристаллитов, выросших на подложках Si разной ориентации: Si(111) (а); по центру (б) и по краю подложки Si(100) (г, д); дифрактограмма, снятая по центру подложки Si(100) (в).

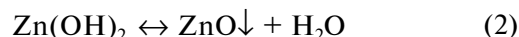
дования проводились в центре коллективного пользования физического факультета МГУ на дифрактометре "STOESTADI P", излучение  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ). Исследование люминесцентно-генерационных спектров микроструктур ZnO проводилось при оптическом возбуждении излучением третьей гармоники YLF:Nd лазера ( $\lambda \sim 351 \text{ нм}$ ,  $\tau \sim 10 \text{ нс}$ ). Регистрация спектров осуществлялась на спектрометре MC-300 (решетка 1800 шт./мм, спектральное разрешение 0.1 нм).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, 1б представлены СЭМ-изображения микрокристаллитов, синтезированных на поверхности подложек кремния двух кристаллографических ориентаций. Как видно из представленных СЭМ-изображений, на подложке Si(111) выросли типичные для ZnO микрокристаллиты призматического типа с аспектным отношением более 10 (рис. 1а). Синтез микрокристаллитов оксида цинка возможен за счет реакции вида

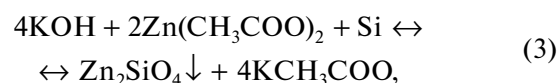


Образующийся гидроксид цинка представляет собой нестойкое соединение, склонное к разложению, в частности по реакции



проходит процесс синтеза кристаллитов цинкита на подложке Si(111). В силу спонтанного характера процессов зарождения и роста кристаллитов ZnO полученные на поверхности Si(111) микроструктуры представляют собой множество разориентированных микрокристаллитов призматической морфологии (рис. 1а).

На поверхности Si(100) наблюдаются кристаллиты пластинчатого типа (рис. 1б). Расшифровка снятых дифрактограмм (рис. 1в) показала, что полученные спектры соответствуют структуре ортосиликата цинка  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (виллемита, карта № [00-037-1485]). Образование виллемита преимущественно осуществлялось за счет реакции



в результате которой на подложке Si(100) выросли кристаллиты ортосиликата цинка. Такая возможность подтверждена в [8], где при гидро-

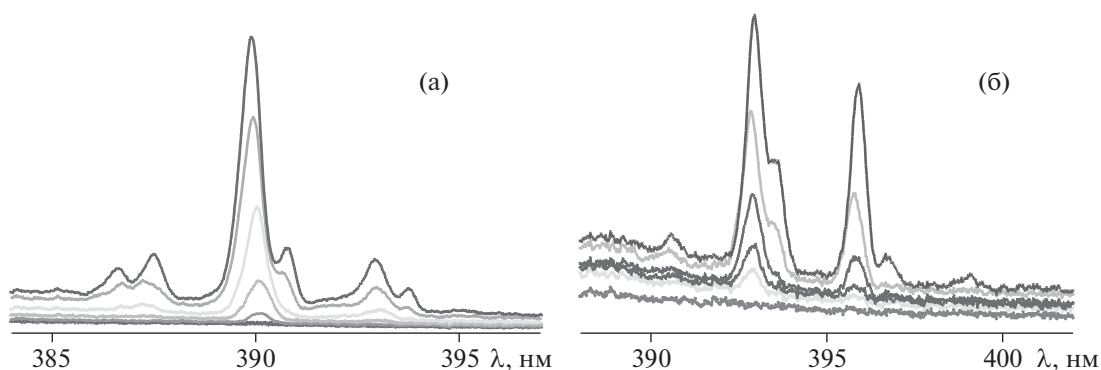


Рис. 2. Спектры лазерной генерации ZnO@Si: а – ZnO@Si(111), б – ZnO@Si(001) по краю подложки.

термальном синтезе  $Zn_2SiO_4$  использовались аналогичные рассматриваемому случаю температурные режимы и прекурсоры.

Более детальное изучение поверхности Si(100) позволило обнаружить в узкой зоне шириной  $\sim 1$  мм по всему краю подложки микрокристаллиты оксида цинка призматической формы. Причем совсем по краю подложки видим полностью заросшую полосу шириной 15–20 мкм (рис. 1г), чуть выше на полосе  $\sim 1$  мм видны цветоподобные структуры, состоящие из столбчатых кристаллитов призматической формы, растущих из одного центра (рис. 1д). Наблюдаемый эффект образования кристаллитов оксида цинка только по краю подложки вызван, возможно, более высоким пересыщением  $Zn(OH)_2$  в этой области.

Таким образом, кристаллографическая ориентация подложки оказала существенное влияние на химическую природу синтезированного на ее поверхности соединения:

- на Si(111) – ZnO призматической формы;
- на Si(100) –  $Zn_2SiO_4$  пластинчатой формы, только по краю подложки в узкой зоне шириной  $\sim 1$  мм были зафиксированы микрокристаллиты ZnO.

При возбуждении излучением третьей гармоники YLF:Nd-лазера в спектральной области экситонного излучения наблюдалась характерная для кристаллитов ZnO высокого оптического качества лазерная генерация, спектры которой представлены на рис. 2. Лазерная генерация наблюдалась на кристаллитах оксида цинка, выросших как на Si(111) по всей поверхности подложки, так и на Si(100) только по краю подложки. В отличие от модовой структуры, которая получается при лазерной генерации отдельного, изолированного кристаллита, в описанном эксперименте, скорее всего, наблюдались наложенные друг на друга спектры лазерной генерации от нескольких близких по геометрии кристаллитов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом гидротермального синтеза получены микроструктуры оксида цинка на подложках мо-

нокристаллического Si различной кристаллографической ориентации. На поверхности Si(111) синтезированы хорошо ограниченные микрокристаллиты ZnO призматической формы. Поверхность подложки Si(100) была покрыта микрокристаллитами пластинчатой формы другой химической природы – соединениями  $Zn_2SiO_4$ . Только в узкой области по краю подложки (100), шириной  $\sim 1$  мм, были зарегистрированы микрокристаллиты оксида цинка.

В условиях низкотемпературного гидротермального синтеза на процессы кристаллообразования и роста микроструктур выявлено четкое влияние кристаллографической ориентации подложек – основного кристаллообразующего элемента ростовой системы. На хорошо ограниченных кристаллитах оксида цинка зарегистрирована низкопороговая эффективная лазерная генерация, что подтверждает высокое оптическое качество синтезированного материала.

Авторы выражают благодарность В.Г. Галстяну за помощь в получении СЭМ-изображений.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 041301.
2. Lin K.F., Cheng H.M., Hsu H.C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 263177.
3. Baruah S., Dutta J. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2009. V. 10. P. 013001.
4. Dem'yanets L.N., Li L.E., Uvarova T.G. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 287. № 1. P. 23.
5. Yilmaz C., Unal U. // Appl. Nanosci. 2017. V. 7. P. 343.
6. Xu G., Wang X.L., Liu G.Z. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 329. P. 137.
7. Pimentel A., Rodrigues J., Duarte P. et al. // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 5777.
8. Зайцева Н.А., Красненко Т.И., Онуфриева Т.А., Самгуллина П.Ф. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 2. С. 173.