

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 535-37, 548-52

### РОСТ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ZnO НА Si-ПОДЛОЖКАХ С ВИСКЕРАМИ

© 2022 г. А. П. Тарасов<sup>1,\*</sup>, Б. В. Набатов<sup>1</sup>, Л. А. Задорожная<sup>1</sup>, В. Н. Яшков<sup>1</sup>, В. М. Каневский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*E-mail: tarasov.a@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 07.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 15.06.2022 г.

Впервые на примере микрокристаллов ZnO продемонстрирован способ создания регулярных полупроводниковых микроструктур с помощью синтеза по механизму пар–жидкость–кристалл на кремниевых подложках с массивом вискеро́в. Показано, что на вершине каждого вискера формируется единственный микрокристалл ZnO, обеспечивая таким образом получение структуры с периодичностью Si-вискеро́в. Слабая вариабельность фотолюминесцентных свойств в зависимости от удаленности зон образца от источника цинка при синтезе вместе с данными электронной микроскопии подтвердила высокую степень однородности образца.

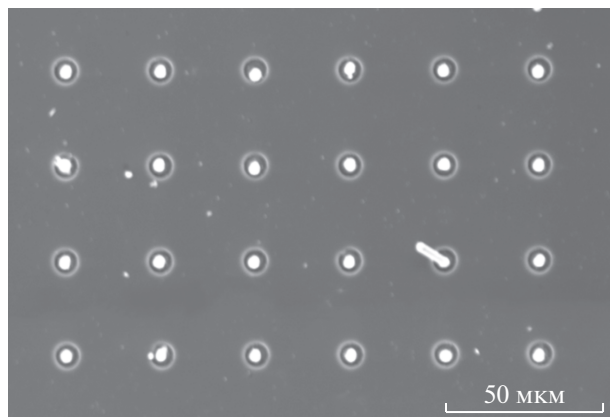
DOI: 10.31857/S0023476122060261

#### ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка (ZnO) – прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны ~3.4 эВ при комнатной температуре (КТ) и высокой энергией связи экситонов (60 мэВ), позволяющий эффективно возбуждать люминесценцию в ближнем УФ-диапазоне при КТ. Для многих задач оптоэлектроники и квантовой физики, включая разработку миниатюрных лазеров, сенсоров, автоэмиссионных и пьезоэлектрических устройств, интересны массивы упорядоченных нано- и микрокристаллов ZnO [1–4]. Такие структуры могут быть упорядочены в смысле направления кристаллов в пространстве, что особенно актуально для нано- и микрокристаллов с выраженной анизотропией свойств (стержней, вискеро́в, стенок, листов) [5–8]. С другой стороны, они могут характеризоваться определенной геометрией (регулярностью) в расположении кристаллов, например обладать одинаковой периодичностью расположения кристаллов на подложке. Регулярность структуры важна для практических применений, учитывая возможность получения однородных по структуре физических свойств. Разработка технологий упорядоченного синтеза способствует развитию методов воспроизводимого получения кристаллов с требуемыми морфологией, размерами и свойствами. Достижение воспроизводимости и однородности при синтезе нано- и микрообъектов – чрезвычайно важная задача физики и материаловедения в области микроструктур и

структур пониженной размерности, которую сложно переоценить.

Благодаря простоте и эффективности при выращивании соединений, кристаллизующихся в гексагональной структуре вюрцита, синтез по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК), предложенный в 1960-х гг. [9, 10], часто применяется при изготовлении упорядоченных структур ZnO. Однако при использовании этого механизма не всегда удается достичь однородности в формированиях кристаллов ZnO на подложке, так как в разных ее частях морфология полученной структуры может различаться [11, 12]. Как следствие, различаются и физические свойства в пределах массива. Для создания заданной геометрии в расположении кристаллов при ПЖК-синтезе может использоваться либо селективный слой затравочных частиц, либо металлический катализатор [13–16]. В этом контексте при использовании катализатора/затравок воспроизводимость синтеза определяется контролем его стационарных условий и обеспечением идентичного каталитического/затравочного слоя. Для создания определенной геометрии и регулярной системы из нано- или микрокристаллов ZnO на подложке могут применяться методы электронной и ионной литографии [17, 18]. Эти технологии позволяют создавать наномасштабные рисунки, однако они остаются малодоступными ввиду своей дороговизны. Поэтому распространение получили такие методы, как фотолитография [15, 19], литография с помощью нано/микро́сфер [16, 20, 21],



**Рис. 1.** Электронно-микроскопическое изображение кремниевой подложки с регулярной системой Si-вискеро́в одинаковой высоты с глобулами Si–Au на вершинах.

технологии мягкой литографии [22], часто используются теньевые маски и сетки [15, 23, 24].

В предлагаемой работе для изготовления методом ПЖК регулярной структуры кристаллов ZnO с однородными свойствами использовали кремниевые подложки с регулярной системой Si-вискеро́в. Отметим, что возможность применения подобных подложек для синтеза массивов кристаллов ZnO продемонстрирована в [25]. Однако в [25] кристаллы были разупорядочены друг относительно друга, и на каждом Si-вискере формировалось множество кристаллов. В настоящем исследовании на вершине каждого вискера удалось сформировать единственный микрокристалл ZnO, обеспечивая таким образом получение структуры с периодичностью Si-вискеро́в. Были исследованы фотолюминесцентные свойства полученной структуры. Показана, в частности, их слабая вариабельность в зависимости от удаленности зон образца от источника цинка при синтезе, что вместе с данными электронной и оптической микроскопии подтверждает в целом высокую степень однородности образца.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Выращивание образцов ZnO проводили методом газотранспортного синтеза из паров цинка и кислорода по механизму ПЖК, в котором каталитическую роль играет жидкая фаза [26]. В качестве подложек использовали пластины кремния ориентации (111) со сформированными на них вискерами кремния по методике, описанной в [27]. Размер подложек –  $10 \times 10$  мм. Вискеры были расположены периодически на подложке с интервалом 30 мкм, определяемым фотошаблонном при использовании фотолитографии. При росте Si-вискеро́в в качестве катализатора ис-

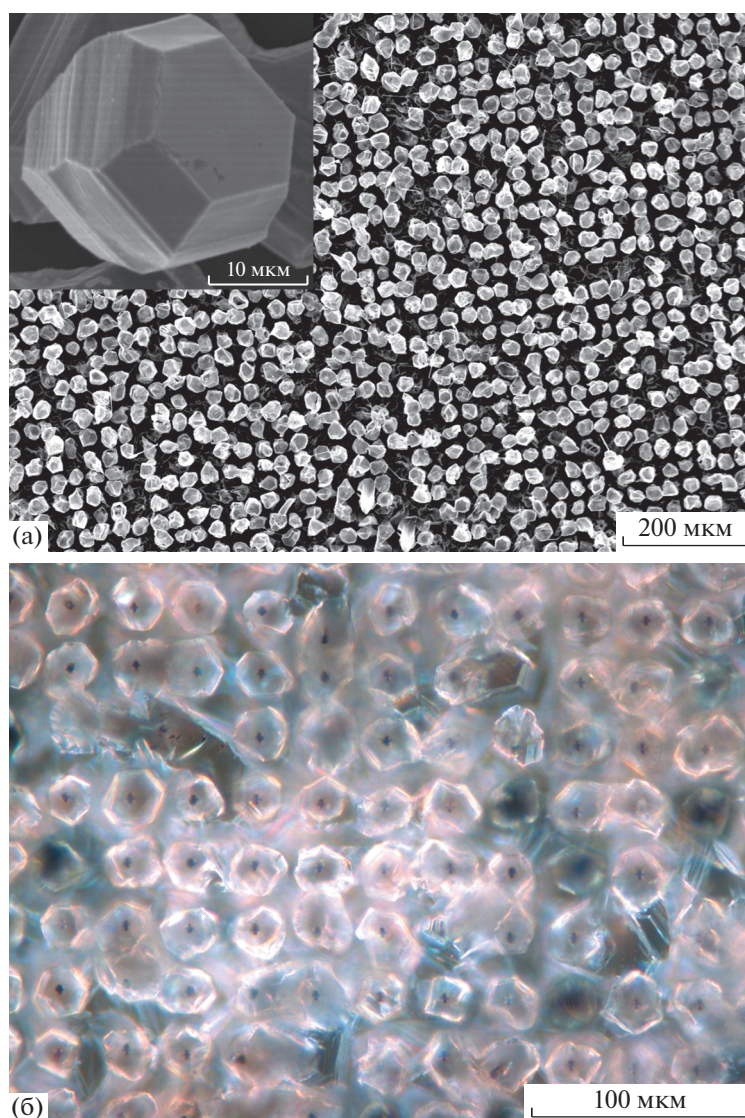
пользовался тонкий слой золота, образующий легкоплавкую эвтектику с кремнием. Примененная методика [27] обеспечивает сохранение эвтектического сплава Si–Au в виде глобул только на вершинах Si-вискеро́в. Форма глобулы близка к полусферической. Типичная картина регулярных систем нитевидных кристаллов кремния с Si–Au-глобулами на вершинах показана на рис. 1. Перед процессом кристаллизации ZnO подложки прогревали до температуры  $600^\circ\text{C}$ . Затем последовательно доводили до рабочего значения температуру в зоне испарения ( $670^\circ\text{C}$ ) и в зоне роста ( $620^\circ\text{C}$ ), после чего в реактор подавали кислород (марки ОСЧ). Микроскопические исследования проводили с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6000PLUS и оптического микроскопа Olympus BX61.

Фотолюминесценцию (ФЛ) структуры исследовали при КТ с использованием низкоинтенсивного непрерывного возбуждения с помощью ксеноновой лампы и относительно мощного оптического возбуждения, создаваемого импульсным лазерным источником. В первом случае использовали спектрофлуориметр Varian Cary Eclipse, оборудованный ксеноновой лампой и фотоэлектронным умножителем, при этом для возбуждения ФЛ использовали излучение с длиной волны 315 нм. Для повышения его спектральной чистоты были последовательно установлены оптические фильтры ЖЗС-3 и УФС-2.

Высокоинтенсивное возбуждение осуществлялось в результате воздействия излучением третьей гармоники Nd:YAG-лазера, обеспечивающего импульсное излучение с длиной волны 355 нм, частой повторения 15 Гц и длительностью импульсов 10 нс. В этом случае излучение образца регистрировали с помощью охлаждаемой ПЗС-камеры “Видеоскан”, совмещенной с монохроматором МДР-206.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотографии синтезированной структуры ZnO, полученные с помощью растрового электронного и оптического микроскопов, представлены на рис. 2а и 2б соответственно. Хорошо видно, что эта структура представляет собой упорядоченный ансамбль микрокристаллов ZnO, сформированных на пьедестале из кремниевых вискеро́в. На рис. 2б отчетливо видны вершины вискеро́в (черные точки), просвечивающие через прозрачные в видимом свете микрокристаллы ZnO. Таким образом, на вершине каждого вискера формируется единственный микрокристалл ZnO, по большей части изолированный от подложки, что обеспечивает получение структуры с периодичностью Si-вискеро́в. Средний размер микрокристаллов ZnO составляет около 25 мкм. Электронно-микроскопические исследования



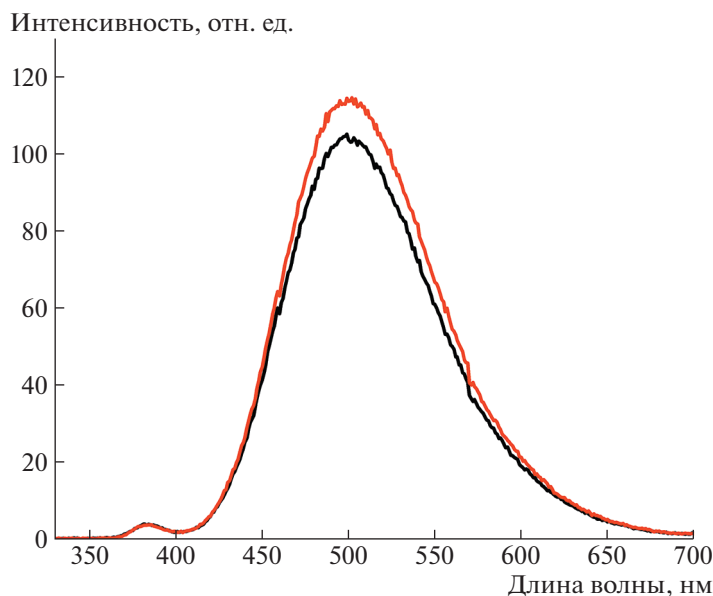
**Рис. 2.** Электронно-микроскопическое изображение (а) и изображение, полученное с помощью оптического микроскопа (б), синтезированного ансамбля микрокристаллов ZnO (вид на обоих снимках – по нормали к подложке).

показывают хорошую регулярность расположения кристаллов в полученной структуре в пределах подложки.

Золото образует с кремнием легкоплавкую эвтектику, следовательно, при температуре кристаллизации оксида цинка глобула на вершине вискера представляет собой расплав кремния в золоте. Поверхность квазизидкой глобулы можно считать идеально шероховатой, благодаря чему барьер на пути конденсации вещества и создания пересыщения в растворе снижается. Существенно, что рост ZnO происходит только на участке, “затравленном” жидкой фазой Si + Au. Поверхность жидкой фазы состоит из активных центров конденсации, поэтому даже при самом слабом пересыщении скорость конденсации пара на такой поверхности следует кривой идеальной

скорости роста, т.е. соответствует коэффициенту конденсации, равному единице [28]. Рассматриваемый ПЖК-процесс вполне подходит под понятие каталитического, т.е. незначительное расходование металла-растворителя (Au) на легирование растущего кристалла можно не учитывать. Для данного процесса основную каталитическую роль играет жидкая фаза как таковая, а не природа образующего ее металла.

Таким образом, рост ZnO по механизму ПЖК на кремниевых вискерах с золотом позволяет получить ансамбль микрокристаллов ZnO, обладающий периодичностью системы вискеро-кристаллов. Отметим, что полученная многогранная форма микрокристаллов соответствует равновесному состоянию, характерному для данного типа решетки [29]. Такое состояние может быть достигнуто при малых пересыще-



**Рис. 3.** Спектры ФЛ микрокристаллов ZnO, зарегистрированные при низком уровне возбуждения в двух противоположных частях образца, соответствующих различным расстояниям от источника цинка при синтезе.

ниях цинка (в паровой фазе). При больших пересыщениях может иметь место слишком интенсивное образование зародышей в раствор-расплаве Si-Au и, как следствие, неупорядоченная кристаллизация, которая наблюдалась в [25].

Синтез такой структуры был проведен несколько раз в разных опытах, в результате получены хорошая воспроизводимость и однородность образцов, что важно в практических приложениях, а также при изучении их физических, в частности оптических, свойств. Так, в [11] показано, что в спектрах люминесценции структур ZnO, сформировавшихся на различных расстояниях от источника Zn в результате газотранспортного синтеза с использованием механизма ПЖК, соотношение спектральных полос, в частности краевого и видимого излучений, может значительно различаться.

На рис. 3 показаны спектры ФЛ микрокристаллов ZnO, зарегистрированные при низком уровне возбуждения в двух противоположных частях образца, соответствующих различным расстояниям от источника Zn при синтезе. Оба спектра состоят из двух основных частей: УФ- и видимой компонент. УФ-компонента представляет собой краевое излучение ZnO. Для обеих частей образца ее максимум находится на длине волны 383 нм ( $\sim 3.24$  эВ), а полуширина (ширина полосы на половине ее высоты) равна 24 нм (0.2 эВ). Учитывая эти параметры, а также ширину запрещенной зоны массивного ZnO при КТ (3.37 эВ [30]), можно предположить, что при данном типе возбуждения эта компонента образована главным образом фоновыми повторениями из-

лучения свободного экситона (энергия LO-фонона в ZnO  $\sim 72$  мэВ). Широкая видимая компонента характеризуется положением максимума 500 нм (2.48 эВ) и полушириной 103 нм (0.5 эВ). Она известна как зеленая люминесценция (ЗЛ) ZnO, обусловленная собственными дефектами материала, в частности, вакансиями кислорода [11]. При низкоинтенсивном возбуждении ЗЛ преобладает, она более чем в 130 раз ярче УФ-компоненты (по интегральной интенсивности) и отчетливо видна невооруженным глазом.

Заметим, что интенсивности полос люминесценции между двумя частями образца несильно различаются. В частности, в случае краевой полосы между интенсивностями в максимуме различий нет, а в случае ЗЛ они различаются на 9%. Примерно на это же значение различаются и интегральные интенсивности по всему спектру. Это говорит о хорошей однородности излучательных свойств образца по его поверхности, что позволяет изучать их без привязки к конкретному месту.

При относительно высоком уровне возбуждения соотношение между УФ- и видимой компонентами спектра сильно отличается от случая слабого возбуждения. Это видно из рис. 4, где представлен спектр ФЛ микрокристаллов ZnO, зарегистрированный при лазерном возбуждении с плотностью мощности  $p_p \approx 150$  кВ/см<sup>2</sup>. Отношение интегральных интенсивностей ЗЛ и УФ-компоненты существенно снизилось и составляет теперь  $\sim 2.5$ . Относительный рост УФ-компоненты по сравнению с ЗЛ наблюдался и ранее при изучении нано- и микроструктур ZnO [31, 32]. Вероятно, такой эффект есть результат двух процессов:

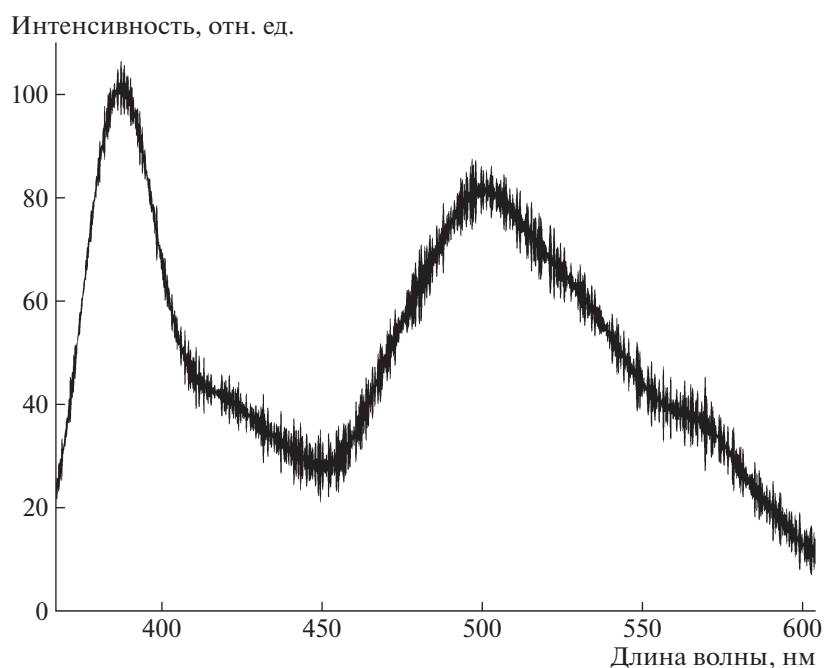


Рис. 4. Спектр ФЛ микрокристаллов ZnO, зарегистрированный при лазерном возбуждении и плотности мощности  $p_p \approx 150 \text{ кВ/см}^2$ .

первый — насыщение центров ЗЛ [31], второй — спрямление запрещенной зоны ZnO вследствие интенсивного образования электрон-дырочных пар под действием относительно высокого уровня фотовозбуждения. При этом избыточный отрицательный заряд, имеющийся на поверхности кристаллов при отсутствии интенсивного освещения, частично или полностью нейтрализуется в результате движения электрона в глубину кристалла, а дырки — к поверхности [33]. Такой процесс, очевидно, сопровождается увеличением вероятности межзонной рекомбинации.

Более того, видоизменение формы полосы ЗЛ при значительном увеличении уровня фотовозбуждения позволяет обнаружить ее сложную структуру. Становится очевидно, что ЗЛ образца состоит из нескольких компонент (рис. 4). По-видимому, эти компоненты по-разному реагируют на изменение уровня фотовозбуждения, что также может быть связано с изменением степени изгиба запрещенной зоны. Более детальное исследование этого эффекта может способствовать решению вопроса природы ЗЛ в различных структурах ZnO.

Отметим, что дальнейшее изучение синтезированной микроструктуры будет полезно при интерпретации природы краевого излучения (спонтанного и вынужденного) в ZnO. В частности, это касается лазерных микрокристаллов ZnO, обладающих схожими степенью изометричности и размерами [34].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые продемонстрирована возможность создания регулярной структуры микрокристаллов ZnO в результате роста из газовой фазы по механизму пар—жидкость—кристалл на кремниевых подложках с предварительно сформированным массивом Si-вискерев. Регулярность структуры образца подтверждена методами электронной и оптической микроскопии. Исследованы фотолюминесцентные свойства полученной структуры как при низкоинтенсивном непрерывном уровне возбуждения, так и при относительно мощном импульсном лазерном возбуждении, показана их слабая вариабельность в зависимости от удаленности зон образца от источника цинка при синтезе, что подтверждает в целом хорошую однородность оптических свойств образца. При переходе от слабого к относительно мощному фотовозбуждению наблюдался значительный рост интенсивности УФ-полосы по отношению к интенсивности полосы видимой люминесценции. Кроме того, обнаружено влияние уровня возбуждения на соотношение интенсивностей компонент полосы видимой люминесценции.

Однородность физических, в частности оптических, свойств полупроводниковых нано- и микроструктур в пределах размеров образца или подложки — необходимое условие для решения многих прикладных задач, в том числе в оптоэлектронике. Предложенный в работе способ формирования регулярных полупроводниковых

микроструктур может быть использован в рамках решения таких задач.

Авторы выражают благодарность И.С. Волчкову (ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН) за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” (в части исследования методов роста) и гранта Президента Российской Федерации МК-3140.2022.1.2 (в части исследования оптических свойств).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arnold M.S., Avouris Ph., Pan Z.W., Wang Z.L.* // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 659. <https://doi.org/10.1021/jp0271054>
2. *Huang M.H., Mao S., Feick H. et al.* // *Science.* 2001. V. 292. P. 1897. <https://doi.org/10.1126/science.106036>
3. *Liu C., Zapien J.A., Yao Y. et al.* // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 838. <https://doi.org/10.1002/adma.200304430>
4. *Bai X.D., Wang E.G., Gao P.X., Wang Z.L.* // *Nano Lett.* 2003. V. 3. P. 1147. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.35.001708>
5. *Ardakani A.G., Rafieipour P.* // *JOSA B.* 2018. V. 35. P. 1708. <https://doi.org/10.1021/nl034342p>  
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.35.001708>
6. *Tarasov A.P., Briskina Ch.M., Markushev V.M. et al.* // *Opt. Mater.* 2020. V. 102. P. 109823. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109823>
7. *Kim Y., Deshmukh P.R., Shin W.G.* // *Mater. Lett.* 2021. V. 297. P. 129871. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129871>
8. *Тарасов А.П., Лавриков А.С., Задорожная Л.А., Каневский В.М.* // *Письма в ЖЭТФ.* 2022. Т. 115. С. 554. <https://doi.org/10.31857/S1234567822090026>
9. *Wagner R.S., Ellis W.C.* // *Appl. Phys. Lett.* 1964. V. 4. P. 889. <https://doi.org/10.1063/1.1753975>
10. *Wagner R.S.* // *J. Appl. Phys.* 1967. V. 38. P. 1554. <https://doi.org/10.1063/1.1709722>
11. *Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Козловский В.И. и др.* // *Неорган. материалы.* 2006. Т. 42. С. 830.
12. *Редькин А.Н., Маковей З.И., Грузинцев А.Н. и др.* // *Неорган. материалы.* 2007. Т. 43. С. 301.
13. *Плахова Т.В., Шестаков М.В., Баранов А.Н.* // *Неорган. материалы.* 2012. Т. 48. С. 549.
14. *Briskina Ch.M., Tarasov A.P., Markushev V.M., Shiryaev M.A.* // *J. Nanophotonics.* 2018. V. 12. P. 043506. <https://doi.org/10.1117/1.JNP.12.043506>
15. *Wu Y., Yan H., Huang M. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2002. V. 8. P. 1260. DOI: <1260: AID-CHEM1260>3.0.CO;2-Q [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20020315\)8:6](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20020315)8:6)
16. *Wang X., Summers C.J., Wang Z.L.* // *Nano Lett.* 2004. V. 4. P. 423. <https://doi.org/10.1021/nl035102c>
17. *Volk J., Nagata T., Erdélyi R. et al.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2009. V. 4. P. 699. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9302-1>
18. *Diao K., Zhang J., Zhou M. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 317. P. 220. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.088>
19. *Tak Y., Yong K.* // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 19263. <https://doi.org/10.1021/jp0538767>
20. *Yılmaz S., Garry S., McGlynn E., Bacaksız E.* // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. P. 7753. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.117>
21. *Lin B.C., Ku C.S., Lee H.Y., Wu A.T.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 414. P. 212. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.042>
22. *Yan M., Koide Y., Babcock J.R. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 1709. <https://doi.org/10.1063/1.1402959>
23. *Huang M.H., Mao S., Feick H. et al.* // *Science.* 2001. V. 292. P. 1897. <https://doi.org/10.1126/science.1060367>
24. *Fan J.H., Lee W., Hauschild R. et al.* // *Small.* 2006. V. 2. P. 561. <https://doi.org/10.1002/smll.200500331>
25. *Briskina C.M., Markushev V.M., Zadorozhnaya L.A. et al.* // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2021. V. 23. P. 150.
26. *Ополченцев А.М., Задорожная Л.А., Брискина Ч.М. и др.* // *Оптика и спектроскопия.* 2018. Т. 125. С. 501. <https://doi.org/10.21883/OS.2018.10.46702.142-18>
27. *Givargizov E.I.* // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1993. V. 11. P. 449. <https://doi.org/10.1116/1.586882>
28. *Brewer L., Kane J.S.* // *J. Phys. Chem.* 1955. V. 59. P. 105. <https://doi.org/10.1021/j150524a003>
29. *Гиваргизов Е.И.* Искусственная эпитаксия – перспективная технология элементной базы микроэлектроники. М.: Наука, 1988. 176 с.
30. *Wang L., Giles N.C.* // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94. P. 973. <https://doi.org/10.1063/1.1586977>
31. *Djurišić A.B., Choy W.C.H., Roy V.A.L. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2004. V. 14. P. 856. <https://doi.org/10.1002/adfm.200305082>
32. *Тарасов А.П., Веневцев И.Д., Муслимов А.Э. и др.* // *Квантовая электроника.* 2021. Т. 51. С. 366.
33. *Zhang Z., Yates Jr J.T.* // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 5520. <https://doi.org/10.1021/cr3000626>
34. *Тарасов А.П., Задорожная Л.А., Муслимов А.Э. и др.* // *Письма в ЖЭТФ.* 2021. Т. 114. С. 596. <https://doi.org/10.31857/S1234567821210035>