КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2024, том 69, № 2, с. 252–258

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.5

ЛЕГИРОВАНИЕ ЗОЛОТОМ КРИСТАЛЛОВ ZnO ПРИ ИХ РОСТЕ ПО МЕХАНИЗМУ ПАР–ЖИДКОСТЬ–КРИСТАЛЛ

© 2024 г. П. Л. Подкур[1], И. С. Волчков[1,*], Л. А. Задорожная[1], В. М. Каневский[1]

[1]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия*

**E-mail: volch2862@gmail.com*

Поступила в редакцию 19.12.2023 г.
После доработки 29.12.2023 г.
Принята к публикации 09.01.2024 г.

Выращены массивы микрокристаллов ZnO методом газофазного осаждения по механизму пар–жидкость–кристалл, где жидкая фаза – золото, на кремниевой подложке (111). Описаны различия в полученных кристаллах при времени роста 5, 10 и 15 мин. Рассчитаны параметры решеток микрокристаллов по мере увеличения времени роста: a = 3.316, c = 5.281; a = 3.291, c = 5.270; a = 3.286, c = 5.258 Å. Установлено изменение содержания Au в микрокристаллах по мере их роста, от 0.520 ат. % у подложки до 0.035 ат. % на поверхности кристаллов, после 15 мин роста. Приведены карты распределения элементов, дано объяснение различия параметров решеток полученных кристаллов с эталонными значениями.

DOI: 10.31857/S0023476124020088, **EDN:** YTCCGC

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка является перспективным материалом для применения в разнообразных областях [1–6] благодаря своим выдающимся свойствам. К важным особенностям ZnO относится то, что это широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3.34 эВ [7], обладающий высокой энергией связи экситонов (60 мэВ) [8], что благотворно сказывается на возможности возбуждения экситонной люминесценции. Кроме того, одно из самых примечательных преимуществ ZnO заключается в его возможности образовывать огромное количество микро- и наноструктур, таких как квантовые точки [9], микро- и нанонити [10], тетраподы [11], тонкие пленки [12], микро- и нанокристаллы [13, 14], поликристаллы [15] и другие. При этом технология получения этих структур проста и хорошо апробирована. Широкое применение при росте структур ZnO получили, например, различные методы осаждения из газовой фазы [11], в том числе по механизму пар–жидкость–кристалл (**ПЖК**) [12], магнетронное распыление [14] и другие [9, 12]. Благодаря всем указанным выше качествам данный материал можно использовать для создания прозрачной электроники [2], газовых сенсоров [3], солнечных элементов [4], а также большого количества оптических элементов [5, 6].

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} см$^{-3}$) получается посредством легирования акцепторами пятой группы (N, P и As) [16–19]. Оксид цинка, имеющий примесную проводимость n-типа, получается за счет легирования донорными примесями Al, Ga [20, 21]. Данные модификации ZnO используются в качестве низкоомных прозрачных контактов, характеризующихся высокой радиационной, химической и термической стойкостью. Кроме того, интерес представляют оптические применения ZnO. 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. Известно, что легирование благородными металлами при использовании тонких пленок благородных металлов вместо затравочного слоя ZnO позволяет повысить интенсивность фотолюминесценции [22] и величину плазмонного резонанса [23].

Легирование может осуществляться как добавлением примесного компонента к исходному материалу или реагенту [24–26], так и нанесением на поверхность подложки тонкого слоя металла-катализатора с последующим ростом нанокристаллитов [27, 28]. При легировании металлами, имеющими температуру плавления, близкую к температуре

процесса роста оксида цинка, при нагреве может происходить нарушение предварительно сформированного сплошного металлического слоя, что оказывает существенное влияние на морфологию выращиваемых нанокристаллитов ZnO. При этом даже в случае металлов, имеющих температуру плавления значительно выше ZnO, нарушение предварительно сформированного слоя также может наблюдаться при использовании крайне тонких слоев металла-катализатора [28]. Легирование путем предварительного нанесения слоя металла-катализатора может приводить к неравномерному распределению примесной компоненты по объему кристаллитов и, как следствие, к локальным различиям как структуры, так и свойств микрокристаллов. В связи с этим настоящая работа посвящена изучению динамики процесса легирования благородными металлами полупроводниковых микрокристаллов ZnO с помощью предварительного нанесения тонкого слоя металла-катализатора, в данном случае золота.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые образцы оксида цинка были выращены методом газофазного осаждения по механизму ПЖК на установке газофазного синтеза по методике, описанной в [29], в качестве паровой фазы использовали газообразный цинк и газовую смесь кислорода с аргоном в соотношении 1:9. Температура испарения Zn составляла 640–660°C, температура в зоне роста всегда была ниже, чем в зоне испарения, на 50–100°C. Расход аргона варьировали в зависимости от условий синтеза в пределах 4–8 л/ч. После выхода на рабочий режим в реактор подавали кислород. Расход кислорода варьировали в зависимости от условий синтеза в пределах 0.4–0.8 л/ч. Оксид цинка получался в результате химической реакции цинка с кислородом в условиях избытка цинка. Жидкая фаза расплавленного золота являлась катализатором реакции образования микрокристаллов оксида цинка. Продолжительность синтеза составляла от 5 до 15 мин.

Подложками выступали полированные пластины кремния с ориентацией (111), на которые предварительно была нанесена тонкая пленка золота толщиной 20–30 нм методом магнетронного распыления с помощью установки “Магнетрон” (Россия) с вращающимся держателем подложек барабанного типа и протяженным распылительным магнетроном, расположенным вдоль оси барабана. Нагрев подложек осуществляли с помощью блока ИК-нагрева, установленного снаружи барабана, параллельно его образующей. Скорость вращения барабана составляла 30 об./мин, а минимальное расстояние от мишени до подложки в момент ее прохождения над магнетроном – 150 мм.

Фазовый состав полученных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (**РФА**) на рентгеновском порошковом дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (Rigaku, Япония) с медным излучением (CuK_α = 1.54 Å). Съемку проводили в геометрии по Брэггу–Брентано. Диапазон углов 2θ: 20°–80°. Расшифровку рентгенограмм осуществляли в программе High Score Plus с использованием базы данных ICSD PDF-4. Морфологию выращенных микрокристаллов определяли с помощью растрового электронного микроскопа (**РЭМ**) JSM-6000+ (Jeol, Япония) со встроенной приставкой для энерго-дисперсионной спектроскопии (**ЭДС**) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ. Анализ распределения золота проводили с помощью режима картрирования ЭДС-анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризацию кристаллов при различном времени роста проводили методом РЭМ. При пятиминутном росте (рис. 1а) наблюдаются малые кристаллы различной огранки, расположенные на подложке в 1–2 слоя. ЭДС-анализ показал, что золото сконцентрировано именно в областях, занятых кристаллами, что говорит о том, что центром зарождения кристаллов служат именно капли золота.

При десятиминутном росте (рис. 1б) наблюдаются более крупные кристаллы, расположенные хаотично, навалом, подложка не просматривается. Увеличение кристаллов, вероятно, происходит также за счет протекания вторичной кристаллизации, так как значительная часть наблюдаемых кристаллических структур отличается небольшими размерами, даже в сравнении с кристаллами, полученными при росте в течение 5 мин. ЭДС-анализ показал равномерное распределение золота по области исследования, что говорит о встраивании золота в структуру кристаллов оксида цинка.

При 15-минутном росте (рис. 1в) наблюдаются массивные кристаллы с выраженной огранкой. Наряду с крупными кристаллами присутствуют ограненные кристаллы значительно меньших размеров – развившиеся кристаллы, возникшие при вторичной кристаллизации. Грани кристаллов подвергли травлению, в результате чего на них отчетливо выступили слои роста. ЭДС-анализ, как и в случае с 10-минутным ростом, не показал областей концентрации золота, что говорит о равномерном распределении золота в кристаллах оксида цинка в качестве легирующей примеси. РЭМ-изображения, а также результаты ЭДС представлены на рис. 1.

Дифрактограммы образцов приведены на рис. 2. Видно, что для образца микрокристаллов ZnO:Au, росшего в течение 5 мин, присутствуют пики Si

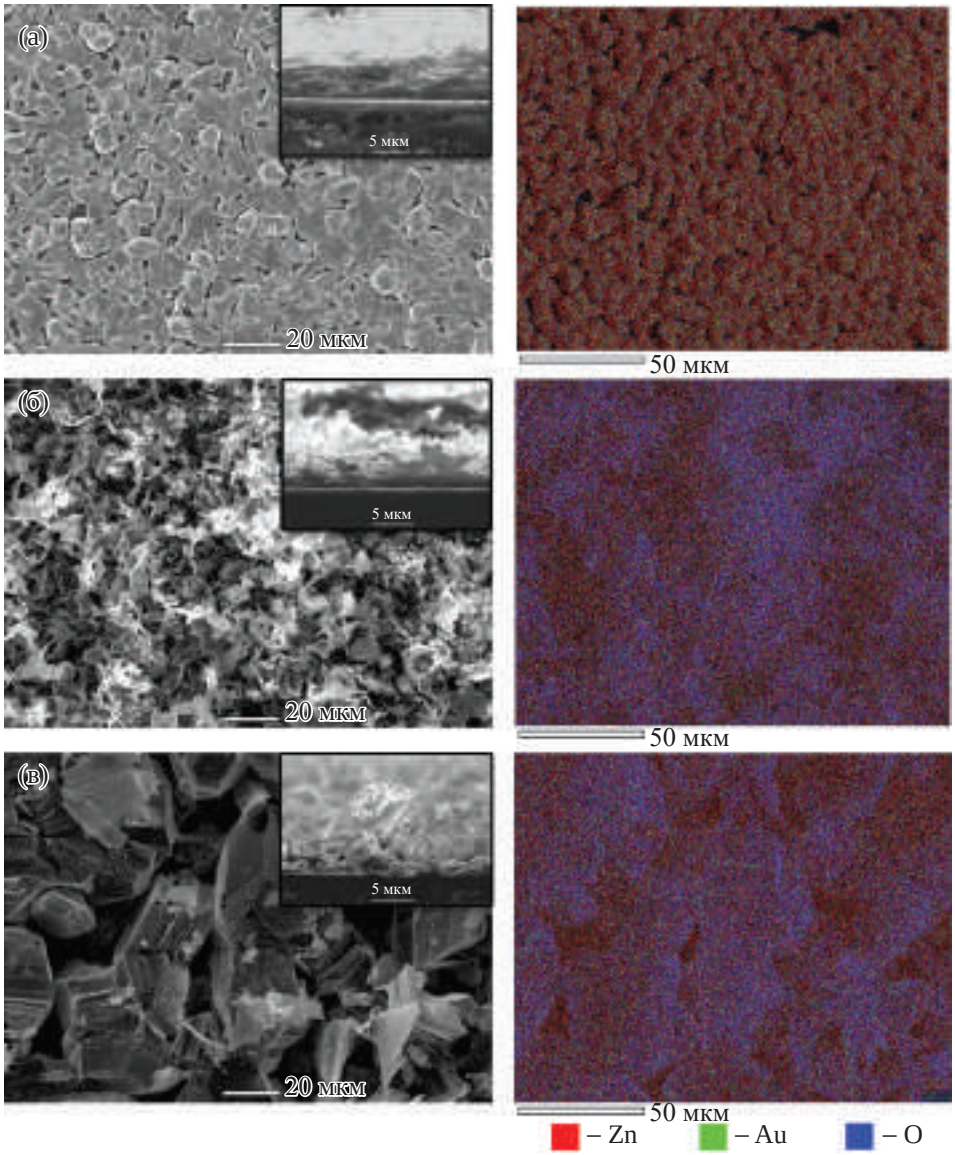

Рис. 1. РЭМ-изображения микрокристаллов ZnO:Au и карта распределения элементов (Zn, Au, O) при времени роста 5 (а), 10 (б), 15 мин (в). На врезках – РЭМ-изображения поперечных сечений образцов.

и Zn, а также незначительные пики ZnO. Связано это с недостаточным временем роста данного образца, в результате чего происходит образование лишь поликристаллического слоя Zn, содержащего незначительное количество ZnO [27] из-за нехватки кислорода на начальном этапе роста.

На дифрактограмме образца, время роста которого составляло 10 мин, уже заметны ярко выраженные пики ZnO, однако их интенсивность незначительна ввиду малой толщины массива микрокристаллов. Присутствует пик Zn, характеризующий поликристаллический слой, образованный на начальном этапе роста. Наиболее интенсивным среди пиков ZnO является пик (002), характерный для микрокристаллов ZnO, выращенных методом ПЖК на подложках Si (111) [30]. Присутствие иных пиков ZnO объясняется различием кристаллической решетки гексагональной сингонии ZnO и кубической сингонии подложки, что осложняет ориентированный рост микрокристаллов. Стоит отметить присутствие незначительных рефлексов, относящихся к фазе SiO_2, что говорит об окислении материала подложки. Данные пики отсутствовали на рентгенограмме образца, время роста которого составляло 5 мин. Это подтверждает недостаток кислорода на начальном этапе роста.

На дифрактограмме образца со временем роста 15 мин присутствует большое количество рефлексов, относящихся к фазам Zn, ZnO, SiO_2 и Si. Наиболее интенсивными являются пики ZnO (100),

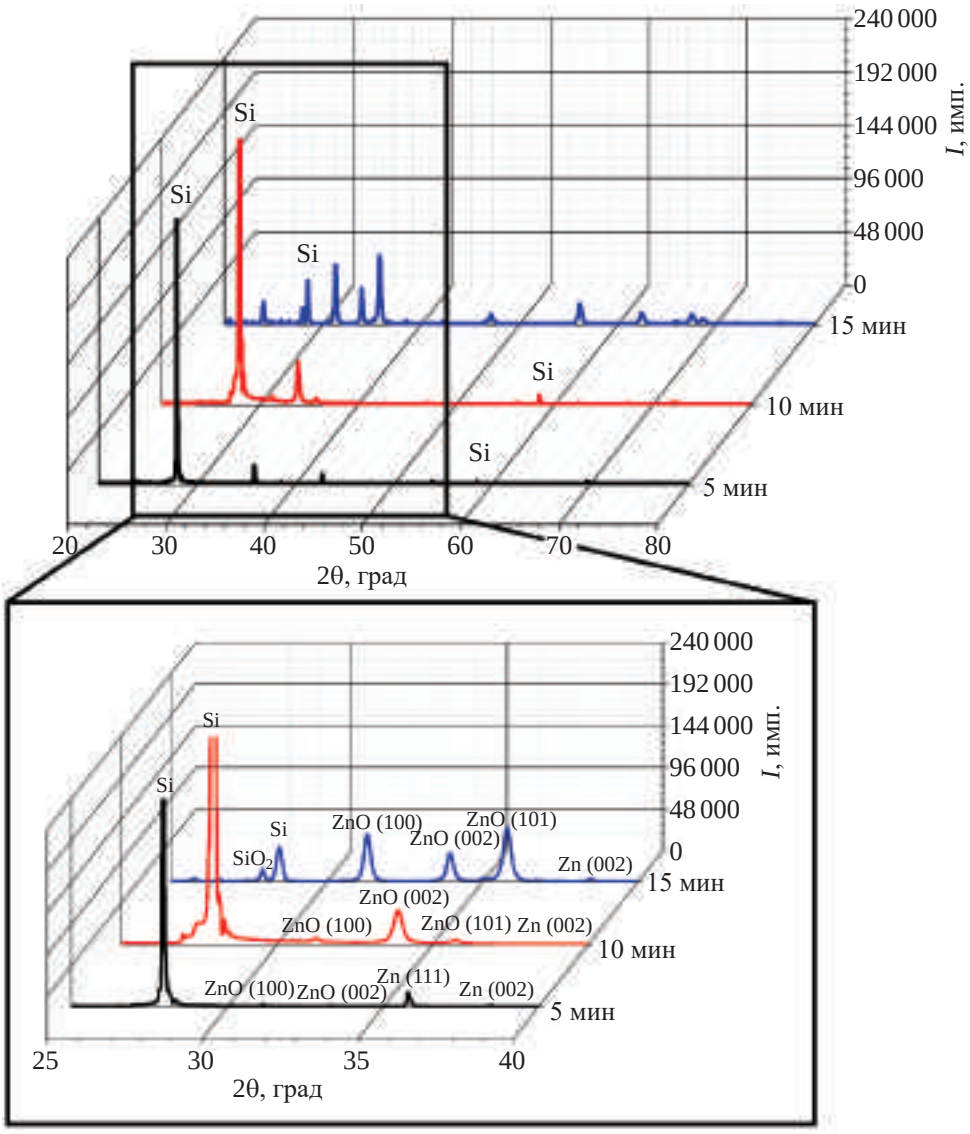

Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы микрокристаллов ZnO:Au.

(002), (101). Присутствие высокоинтенсивных пиков ZnO, отличных от (002), говорит о вторичной кристаллизации, подтверждающейся РЭМ-изображениями. Пики SiO_2 также являются крайне интенсивными, что говорит о более активном процессе окисления подложки в результате воздействия кислорода. Присутствие малоинтенсивной фазы Zn объясняется наличием поликристаллического слоя, образующегося в начале роста.

У образцов всех трех типов наблюдается смещение пиков ZnO (рис. 3). Данное отклонение может объясняться встраиванием золота в структуру получаемых микрокристаллов оксида цинка. Смещение в сторону меньших углов относительно нелегированного ZnO (PDF № 01-079-0208) свидетельствует об увеличении параметра элементарной ячейки в соответствии с правилом Вегарда, поскольку атомный радиус Zn (0.139 нм) меньше радиуса Au (0.144 нм).

Исходя из данных, полученных при обработке дифрактограмм трех исследованных образцов, были рассчитаны параметры решетки полученных структур ZnO. Расчет параметров решетки проводили по трем пикам ZnO (100), (002) и (101) для образцов, время роста которых составляло 10 и 15 мин и по двум пикам ZnO (100) и (002) для образца, время роста которого составляло 5 мин. Погрешность расчета параметров решетки составляла ±0.0004 Å.

Выявлено, что параметры решетки ZnO для образцов с различным временем роста различались: для образца со временем роста 5 мин – a = 3.316,

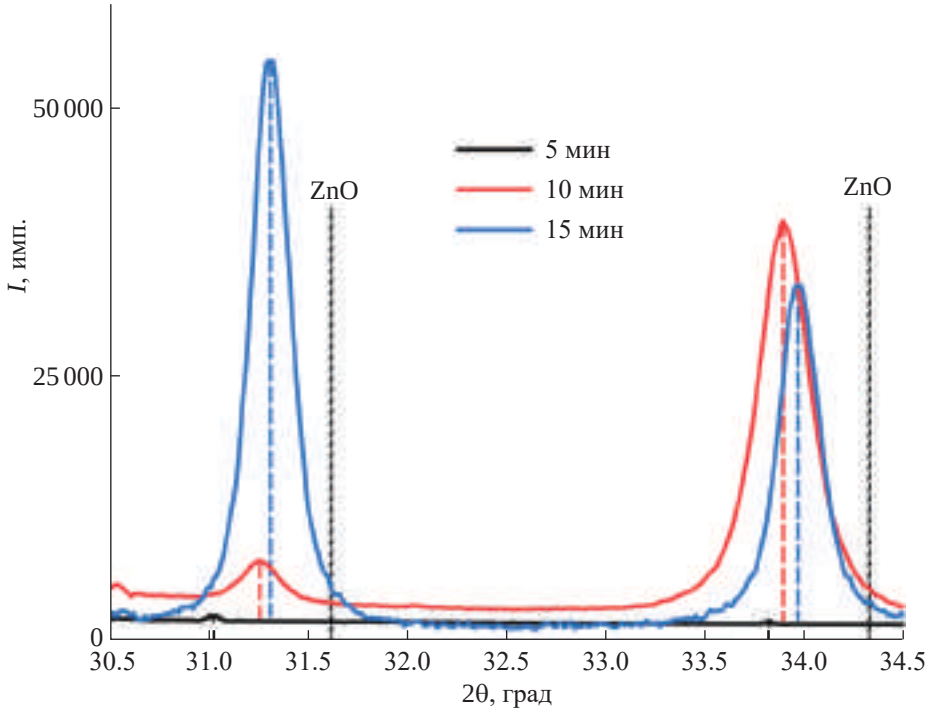

Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы микрокристаллов ZnO:Au в диапазоне углов 2θ = 30.5°–34.5°.

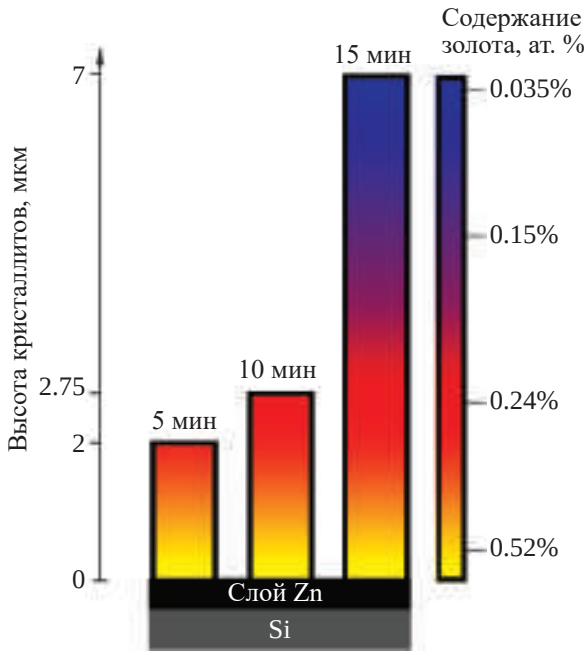

Рис. 4. Изменение содержания золота в микрокристаллах ZnO по мере увеличения их размеров.

c = 5.281 Å; для образца со временем роста 10 мин – a = 3.291, c = 5.270 Å; для образца со временем роста 15 мин – a = 3.286, c = 5.258 Å. Таким образом, отклонение рассчитанных параметров решетки ZnO от эталонных (a = 3.2498, c = 5.2066 Å) составляло не более 1.99% для образцов со временем роста 5 мин, не более 1.26% для образцов со временем роста 10 мин и не более 1.11% для образцов со временем роста 15 мин. Смещение пиков в сторону больших углов с увеличением времени роста связано с уменьшением относительной концентрации Au в микрокристаллах по мере их разрастания (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом газофазного осаждения по механизму ПЖК выращены образцы оксида цинка на предварительно нанесенном легирующем слое золота в течение 5, 10 и 15 мин. Полученные образцы были исследованы методами РЭМ-, ЭДС- и РФА-анализов. Исследована концентрационная зависимость содержания золота в кристаллах в процессе роста. Показано, что золото сконцентрировано в областях, занятых кристаллами, что говорит о том, что центром зарождения кристаллов служат именно капли золота. Рост микрокристаллов в течение 5 мин не приводит к образованию массива кристаллитов ZnO, образуется лишь поликристаллический слой Zn с небольшими вкраплениями ZnO. При увеличении времени роста до 10 мин наблюдается образование кристаллитов ZnO одновременно с началом вторичной кристаллизации и окисления свободных областей подложки. При времени роста 15 мин наблюдается травление крупных

кристаллитов ZnO за счет увеличения количества кислорода в зоне роста, а также образования кристаллов иных ориентаций, что видно по результатам РФА. Показано, что концентрация легирующей добавки золота уменьшается по мере роста кристаллов ZnO, при этом Au входит в структуру кристаллов, что подтверждается смещением пиков ZnO согласно правилу Вегарда. Таким образом, варьируя время роста структур можно получать микрокристаллы ZnO с управляемым градиентом легирующего Au, что перспективно для фотокаталитических и оптических применений, а также газовых сенсоров.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jayaprakash N., Suresh R., Rajalakshmi S. et al.* // Mater. Technol. 2019. V. 35. P. 112. https://doi.org/10.1080/10667857.2019.1659533
2. *Абдуев А.Х., Ахмедов А.К., Асваров А.Ш.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. С. 71.
3. *Наумов А.В., Плеханов С.И.* // Энергия: экономика, техника, экология. 2013. Т. 7. С. 14.
4. *Rai P., Raj S., Ko K.-J. et al.* // Sens. Actuators B Chem. 2013. V. 178. P. 107. https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.031
5. *Zhao X., Lou F., Li M. et al.* // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 5507. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.140
6. *Pagano R., Ingrosso C., Giancane G. et al.* // Materials. 2020. V. 13. P. 2938. https://doi.org/10.3390/ma13132938
7. *Ohtomo A., Kawasaki M., Ohkubo I. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 980. https://doi.org/10.1063/1.124573
8. *Брискина Ч.М., Маркушев В.М., Задорожная Л.А. и др.* // Квантовая электроника. 2022. Т. 52. С. 676.
9. *Грузинцев А.Н., Волков В.Т., Емельченко Г.А. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 37. С. 330.
10. *Li Z., Wang C.* One-Dimensional Nanostructures Electrospinning: Technique and Unique Nanofibers. New York, Dordrecht, London: Springer Berlin Heidelberg, 2013. 141 p. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36427-3
11. *Ляпина О.А., Баранов А.Н., Панин Г.Н. и др.* // Неорган. матер. 2008. Т. 44. С. 958.
12. *Islam M.R., Rahman M., Farhad S.F.U. et al.* // Surf. Interfaces. 2019. V. 16. P. 120. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.05.007
13. *Тарасов А.П., Брискина Ч.М., Маркушев В.М. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. С. 750. https://doi.org/10.1134/S0370274X19230073
14. *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
15. *Абдуев А.Х., Ахмедов А.К., Асваров А.Ш. и др.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. С. 489. https://doi.org/10.31857/S0023476120030029
16. *Yamamoto T., Katayama-Yoshida H.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. P. L166. https://doi.org/10.1143/JJAP.38.L166
17. *Joseph M., Tabata H., Kawai T.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. P. L1205. https://doi.org/10.1143/JJAP.38.L1205
18. *Minegishi K., Koiwai Y., Kikuchi Y. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. P. L1453. https://doi.org/10.1143/JJAP.36.L1453
19. *Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Волков В.Т. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 36. С. 284.
20. *Sernelius B.E., Berggren K.-F., Jin Z.-C. et al.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 10244. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.10244
21. *Yoon M.H., Lee S.H., Park H.L. et al.* // J. Mater. Sci. Lett. 2002. V. 21. P. 1703. https://doi.org/10.1023/A:1020841213266
22. *Nan T., Zeng H., Liang W. et al.* // J. Cryst. Growth. 2012. V. 340. P. 83. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.12.047
23. *Liu M., Qu S.W., Yu W.W. et al* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 231906. https://doi.org/10.1063/1.3525171
24. *Khalid A., Ahmad P., Alharthi A.I. et al.* // Materials. 2021. V. 14. P. 3223. https://doi.org/10.3390/ma14123223
25. *Асваров А.Ш., Ахмедов А.К., Муслимов А.Э. и др.* // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. С. 51. https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.02.51914.19001
26. *Alsaad A.M., Ahmad A.A., Qattan I.A. et al.* // Crystals. 2020. V. 10. P. 252. https://doi.org/10.3390/cryst10040252
27. *Волчков И.С., Ополченцев А.М., Задорожная Л.А. и др.* // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. С. 7. https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.13.47948.17808
28. *González-Garnica M., Galdámez-Martínez A., Malagón F. et al.* // Sens. Actuators B Chem. 2021. V. 337. P. 129765. https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129765
29. *Редькин А.Н., Маковей З.И., Грузинцев А.Н. и др.* // Неорган. матер. 2007. Т. 43. С. 301.
30. *Zadorozhnaya L.A., Tarasov A.P., Volchkov I.S. et al.* // Materials. 2022. V. 15. P. 8165. https://doi.org/10.3390/ma15228165

GOLD ALLOYING OF ZnO CRYSTALS DURING THEIR GROWTH VIA THE VAPOR-LIQUID-SOLID MECHANISM DOPING ZnO CRYSTALS WITH GOLD DURING THEIR GROWTH BY THE VAPOR-LIQUID-CRYSTAL METHOD

© 2024 P. L. Podkur, I. S. Volchkov*, L. A. Zadorozhnaya, V. M. Kanevskii

Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," Moscow, Russia

** Correspondence to: volch2862@gmail.com*

Arrays of ZnO microcrystals were grown on a silicon substrate (111) by applying the vapor deposition method with the vapor-liquid-crystal mechanism, where the liquid phase was gold. Differences in the obtained crystals at growth times of 5, 10, and 15 minutes are described. The lattice parameters of the microcrystals were calculated as the growth time increased: a = 3.316, c = 5.281; a = 3.291, c = 5.270; a = 3.286, c = 5.258 Å. The change in Au content in the microcrystals as they grew was determined, from 0.520 at. % at the substrate to 0.035 at. % on the crystal surfaces after 15 minutes of growth. Maps of the atomic elements distribution are presented, and an the differences in lattice parameters of the obtained crystals compared to standard values are explained.