

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования*
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

ЛЯНГУЗОВ Николай Владимирович

**СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА И
ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических
наук, доцент **КАЙДАШЕВ Е.М.**

Ростов-на-Дону

2014

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1 Объекты исследования, методы их синтеза и характеристики.....	8
1.1 Нитевидные нанокристаллы и механизм роста «пар-жидкость-кристалл».....	8
1.2 Методы синтеза наностержней оксида цинка.....	16
1.3 Динамика кристаллической решетки и оптические свойства оксида цинка.....	20
1.4 Синтез и методики исследования экспериментальных образцов наноструктур на основе оксида цинка.....	25
2 Кинетика формирования массивов стержней ZnO и их морфология.....	35
2.1 Моделирование кинетики паровой фазы для метода карботермического синтеза массивов стержней ZnO.....	35
2.2 Морфология массивов стержней ZnO.....	41
2.3 Кинетика роста массивов стержней ZnO.....	56
3 Структура и динамика решетки массивов стержней ZnO.....	61
3.1 Кристаллическая структура массивов стержней ZnO.....	61
3.2 Особенности динамики решетки массивов стержней ZnO.....	70
4 Особенности оптических свойств и динамики решетки массивов стержней ZnO, покрытых наночастицами металлов.....	86
Заключение.....	94
Список литературы.....	95
Список основных публикаций автора.....	103

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Массивы полупроводниковых вискероов представляют собой ансамбли вертикально ориентированных микро- и наноразмерных монокристаллических стержней с высоким отношением длины к диаметру (до 100). Благодаря такой морфологии, квантово-размерные эффекты, большая удельная поверхность, изменение свободной энергии сильно искривленной поверхности и электродинамические интерференционные эффекты позволяют рассматривать такие структуры в качестве функциональных материалов для наиболее перспективных базовых элементов нано- и микроэлектроники, фотоники, медицины и хемосенсорики.

Для практического применения таких наноструктур при их синтезе требуется воспроизводимость параметров и свойств образцов, следовательно, необходимо фундаментальное понимание процессов их роста. Этим требованиям наиболее удовлетворяют методики газофазной эпитаксии, в частности, карботермический синтез. Для теоретического описания и характеристики процессов роста наностержней, синтезируемых методиками газофазной эпитаксии существенную значимость имеют ранее разработанные кинетические модели роста стержней, приготовленных прецизионными методиками, такими, как молекулярно-пучковая эпитаксия.

Дополнительный потенциал для использования массивов наностержней в качестве элементной базы функциональных устройств дает модифицирование их физических свойств, что может осуществляться, например, путем нанесения на их поверхность наночастиц металлов. Новые физические свойства, формируемые у массивов наностержней ZnO, интересны как для физики конденсированного состояния, так и для их практического применения. Электронная микроскопия, рентгенография, спектроскопия комбинационного рассеяния света являются наиболее информативными для исследования наноструктур. Таким образом, тема диссертации является **актуальной**.

Цель работы: выявить особенности кинетики формирования массивов наностержней ZnO, в том числе покрытых наночастицами металлов (Ag, Cu или Ti), определить их структурные характеристики, особенности динамики решетки и оптических свойств.

Для реализации цели решались следующие основные **задачи:**

- теоретически рассчитать кинетических параметров паровой фазы, формируемой при карботермическом синтезе массивов стержней ZnO и синтезировать массивы стержней ZnO на кристаллических подложках Si и Al₂O₃ с использованием тонкопленочных подслоев и/или катализаторов роста;
- определить морфометрические параметры синтезированных массивов посредством обработки изображений сканирующей электронной микроскопии данных объектов и исследовать экспериментальные корреляции длин стержней с их диаметрами на предмет соответствия аналогичным теоретическим зависимостям для различных моделей, описывающих кинетику роста массивов вискероидов;
- определить структурные характеристики синтезированных массивов стержней ZnO методом рентгенографии;
- выявить особенности динамики решетки отдельных стержней и массивов стержней ZnO методом спектроскопии КРС;
- методами спектроскопии КРС и фотолюминесценции изучить изменения оптических свойств массивов стержней после нанесения на их поверхность наночастиц металлов.

Объекты исследований: массивы вертикально ориентированных микро- и наностержней ZnO и массивы стержней ZnO, покрытые наночастицами Ag, Cu или Ti.

Научная новизна основных результатов. В диссертации впервые:

- осуществлен теоретический анализ кинетики паровой фазы, формируемой при карботермическом синтезе массивов стержней ZnO в

- конфигурации квазизамкнутого реакционного объема;
- подтверждена для случая бескаталитического роста массивов стержней ZnO по механизму «пар-кристалл» справедливость кинетических моделей, разработанных для случая каталитического роста массивов вискероидов по механизму «пар-жидкость-кристалл»;
 - проведен комплексный экспериментальный анализ особенностей спектров КРС массивов стержней ZnO и выявлены причины появления запрещенных фононных мод и особенностей частотной зависимости наклонных фононов от угла распространения оптического излучения.

Практическая значимость. Результаты исследований позволяют понять фундаментальные процессы, имеющие место при формировании из паровой фазы массивов полупроводниковых вискероидов - стержней ZnO. Предложена методика анализа как ростовых процессов, так и физических свойств массивов стержней ZnO, которая может быть рекомендована для практического применения при получении новых наноматериалов наноэлектроники и фотоники.

Положения, выносимые на защиту

1. Скорость гетерофазной реакции окисления паров Zn в процессе карботермического синтеза определяет интенсивность формирования массивов стержней ZnO, играя роль параметра пересыщения паровой фазы: для больших скоростей окисления имеет место адсорбционно-стимулированный рост массивов стержней ZnO, а для малых скоростей окисления – комбинированный адсорбционно-диффузионный рост.

2. В поляризованных спектрах КРС массивов стержней ZnO присутствие запрещенных для монокристалла в определенных геометриях рассеяния фононных мод, а также наклонных фононов ТО- и ЛО-типов, обусловлено не нарушением правил отбора, а распространением возбуждающего оптического излучения в широком интервале углов благодаря рассеянию на оптических неоднородностях.

3. В спектрах КРС массивов стержней ZnO, покрытых наночастицами металлов (Ag, Ti, Cu), возможно наблюдение фононных состояний с ненулевым волновым вектором, что может быть обусловлено как инжекцией электронов из металлических наночастиц в полупроводник, так и концентрацией электромагнитного поля возбуждающего оптического излучения вблизи наночастиц.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO (Сочи, 2010), Международной школе «Nanodesign: Physics, Chemistry, Computer Modeling» (Ростов-на-Дону, 2010), Международных конференциях «Актуальные проблемы биологии, нанотехнологии и медицины» (Ростов-на-Дону, 2011, 2013), Региональных конференциях «Базовых кафедр Южного научного центра РАН» (Ростов-на-Дону, 2011, 2012, 2013), Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» ФХУДС 2012 (Анапа, 2012), Международном симпозиуме «Nanostructures: physics and technology» (Санкт-Петербург, 2013) и Международном симпозиуме International Symposium on Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Application» PHENMA 2013 (Тайвань, 2013).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 17 работах, из них в 7 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, и 10 в тезисах докладов на международных, всероссийских и региональных конференциях. Список основных публикаций приведен в конце диссертации.

Личный вклад автора в разработку проблемы. Определение темы и задач исследования, формулирование основных результатов, выводов и научных положений, выносимых на защиту, выполнены автором совместно с научным руководителем Кайдашевым Е.М. Синтез образцов массивов стержней ZnO, получение и обработка изображений сканирующей

электронной микроскопии, регистрация и обработка спектров КРС произведены лично автором, а разработка, монтаж и настройка оборудования для синтеза образцов - при его непосредственном участии. Рентгенографические исследования выполнены совместно с кандидатами физ.-мат. наук Захарченко И.Н. и Буниной О.А. Обсуждение отдельных результатов проводились с доктором физ.-мат. наук Широковым В.Б и доктором физ.-мат. наук Юзюком Ю.И. и другими соавторами.

1 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДЫ ИХ СИНТЕЗА И ХАРАКТЕРИЗАЦИИ

Приведен обзор основных существующих кинетических моделей роста массивов вискеро́в (стержней) полупроводниковых материалов, а также методик их синтеза. Представлено подробное описание применяемых в настоящей диссертации методик синтеза экспериментальных массивов стержней ZnO, а также методик определения их морфологических, структурных, оптических свойств, динамики решетки.

1.1 Нитевидные нанокристаллы и механизм роста «пар-жидкость-кристалл»

Вискеры: нитевидные микро-, нанокристаллы, микро-, наностержни и их массивы, как объект физики конденсированного состояния появились в середине XX века, а интерес к ним, как со стороны фундаментальной науки, так и со стороны их практического использования к настоящему времени продолжает возрастать. Эмпирический опыт и теоретические представления в данной области обширны и разнообразны и поэтому, считаю необходимым провести их краткую систематизацию.

Возможность синтеза нитевидных кристаллов была впервые продемонстрирована в работе Вагнера и Эллиса 1964 года [1], по росту вискеро́в Si из паров SiCl₄ на поверхности кремния, активированной каплями катализатора Au. В то время, как в точках расположения частиц Au происходил вертикальный рост кристалла, рост на неактивированной поверхности практически не наблюдался. В результате на подложке перпендикулярно поверхности формировался массив нитевидных кристаллов с радиусами, примерно равными первоначальному радиусам частиц Au, а длина вискеро́в определялась скоростью и временем осаждения. Позднее, большой вклад в развитие направления внесли работы группы отечественных ученых под руководством Гиваргизова Е.И. [2, 3], а в середине 1970-х годов появилась первая базовая модель «пар-жидкость-кристалл» (ПЖК), или

«vapor-liquid-solid» в англоязычной литературе, весьма правдоподобно описывающая процессы роста вискеро́в. В начальный период развития направления (1960 - 70 годы) характерный латеральный размер таких структур находился в микрометровом диапазоне.

В дальнейшем, развитие ростовых технологий и методов диагностики привело к созданию нитевидных кристаллов с характерной длиной до нескольких десятков мкм и радиусом в нанометровом диапазоне: $R = 10 \dots 100$ нм, что продемонстрировано в работах Hiruma K. с соавторами [4], Kamins T.I. с соавторами [5], Finniec P. с соавторами [6], Perssonc M.P. с соавторами [7]. Связанный также с работами групп Либеры [8, 9] и Самуэльсона [10, 11] новый виток развития интереса к полупроводниковым нитевидным нанокристаллам (ННК) стартовал в начале XXI века. К этому времени были разработаны воспроизводимые технологии подготовки поверхностей, ростовые и диагностические методики, что сделало возможным синтез ННК с контролируемой морфологией. Кроме этого, качественное изменение претерпели теоретические представления о росте вискеро́в, «эволюционировав» из полуэмпирической модели ПЖК в разнообразные кинетические модели, описывающие поведение сложной системы, состоящей из пара, бинарного или трёхкомпонентного жидкого раствора капли, кристаллического вискера и подложки. Был предложен также ряд качественно новых, перспективных применений ННК в различных приборах и устройствах микроэлектроники.

Процесс роста вискеро́в на активированной поверхности и базовая модель роста ПЖК состоят в следующем. Вначале на поверхность подложки наносят слой вещества – катализатора роста (например, частицы Au). Этот процесс осуществляют стандартными методиками напыления металлов, с возможным применением различных вариантов литографии для создания капель одинаковых размеров, находящихся в заданных точках подложки. Далее в камере синтеза вискеро́в поверхность подложки нагревают выше

температуры эвтектики раствора материала катализатора с осаждаемым материалом.

На третьем этапе осуществляется осаждение материала вискером с задаваемой скоростью осаждения в течение определенного промежутка времени при фиксированной температуре поверхности. Поступление материала в расплав катализатора происходит двумя путями. Во-первых, частицы поступают в каплю катализатора непосредственно из газовой фазы: пара или молекулярного пучка, в зависимости от метода. Во-вторых, частицы диффундируют в каплю с боковых поверхностей вискера, и этот диффузионный поток формируется частицами, адсорбированными непосредственно на боковой поверхности вискера и частицами, поступающими на боковую поверхность при диффузии с поверхности подложки. В результате непрерывного поступления вещества в каплю катализатора происходит кристаллизация на границе раздела жидкость-кристалл. Движущей силой этого процесса является пересыщение газовой

фазы, приводящее к пересыщению жидкого раствора в капле $\zeta = \frac{c - c_0}{c_0}$,

где c – фактическая концентрация раствора, c_0 – равновесная концентрация раствора при температуре роста.

Величина пересыщения раствора определяется соотношением скорости поступления вещества и скорости его кристаллизации на границе раздела жидкость – твердое тело. Таким образом, под каплей происходит рост вискера с радиусом, равным радиусу капли, а сама капля движется вверх со скоростью роста вискера, которая зависит от ее радиуса. Значением радиуса определяется кинетика трех следующих процессов: *изменения эффективного химпотенциала у вершины (эффект Гиббса-Томсона), формирования кристаллического слоя на границе раздела жидкость – твердое тело, диффузии адсорбированных частиц к вершине вискера.* К настоящему времени созданы различные модели роста, представляющие на том или ином

уровне строгости рассмотрения кинетику трех перечисленных процессов. Рассмотрим соответствующие представления и созданные на их основе модели роста вискеро́в.

Изменение эффективного химпотенциала вблизи сильно искривленной поверхности, то есть неровной поверхности с характерным радиусом искривления в микро- нанометровом диапазоне, или *эффект Гиббса-Томпсона* заключается в уменьшении эффективной разности химпотенциалов

в газообразной и кристаллической фазе, равном $\Delta\mu_v = \Delta\mu_0 - \frac{2\Omega_s\gamma_{sv}}{k_B TR}$,

где $\Delta\mu_0$ – разности химпотенциалов пара и кристалла над плоской поверхностью, Ω_s – удельный объема атома в кристалле, γ_{sv} – удельная поверхностная энергия на границе кристалл-пар на единицу площади, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, R – радиус искривления капли катализатора. Гиваргизов Е.И. и Чернов А.А. предположили модель, в которой скорость роста вискеро́в dL/dt зависит от эффективной разности химпотенциалов пара и кристалла по квадратичному закону

$$dL/dt = K \Delta\mu_v^2 = K \left(\Delta\mu_0 - \frac{R}{R_0} \right)^2, \quad (1.1)$$

где K – некоторый неизвестный коэффициент кристаллизации, а $R_0 = 2\Omega_s\gamma_{sv} \times (k_B T)^{-1}$ – характерная величина размерности радиуса, получившая название «*радиус Гиваргизова-Чернова*». Из выражения (1.1) следует, что скорость роста вискера́ возрастает по мере увеличения радиуса с нулевого значения при минимальном значении радиуса капли $R_{min} = R_0/\Delta\mu_0$.

Формирование кристаллического слоя на границе раздела пересыщенный расплав – твердое тело, в соответствии с теорией Колмогорова, есть рост сверхкритических зародышей. Их рост описывается выражением для свободной энергии образования двумерного островка, которая складывается из удельной энергии формирования границы, разности химпотенциалов в жидкой и твердой фазе и энтропийной поправки, характеризующей распределение атомов по адсорбционным местам. Эти

вклады должны определяться также изменением эффективного химпотенциала вблизи искривленной поверхности вследствие эффекта Гиббса-Томсона.

В соответствии с теорией Колмогорова, в полицентрическом режиме зарождения скорость формирования монослоя $V = \left(\frac{c}{3} I v^2 \right)^{1/3}$ определяется константой формы островка c (для квадратного островка $c = 4$, для круглого $c = \pi$), скоростью нуклеации I и скоростью латерального роста островков v . Скорость формирования монослоя в данном рассмотрении определяет скорость вертикального роста вискера, а выражение

$$dL/dt \propto \Delta\mu_v^{1/6} \exp\left(-\frac{a}{3\Delta\mu_v}\right) \quad (1.2)$$

является обобщением модели Гиваргизова-Чернова. Здесь константа a – энергетический параметр $a = \pi\sigma(\varepsilon_{ls}/k_B T)^2$ (ε_{ls} – межфазная энергия жидкость-кристалл, σ – удельная площадь атома на поверхности). Выражение (1.2) как и выражение для начальной модели Гиваргизова-Чернова, дает возрастающую зависимость скорости роста с радиусом вискером, однако крутизна такого возрастания различна в этих моделях. Для зависимости (1.2) характерно резкое возрастание скорости роста при малых значениях радиуса с переходом к пологой асимптотической зависимости при больших значениях радиуса. В классической модели Гиваргизова-Чернова асимптотическая область отсутствует. Такие различия связаны с учетом в выражении (1.2) возможности полицентрического зарождения.

Конечность размера грани вершины вискера, на которой происходит послыйный рост, без учета эффекта Гиббса-Томсона рассматривается в модели Кациева Д. [12 - 15]. В этой модели учитывается отношение времени, необходимого для зарастания грани радиусом R , ко времени между последовательными процессами зарождения. Первое определяется как R/v , второе – как $1/(\pi I R^2)$, а их отношение – $\beta = \pi I R^3 / v$. При $\beta \ll 1$ скорость

вертикального роста равна $\pi IR^2 h$, где h – высота монослоя. При $\beta \gg 1$ скорость вертикального роста равна $h(\pi v^2 I/3)^{1/3}$ и не зависит от R . Предложена интерполяция выражений для скорости вертикального роста в случаях малого и большого размера грани

$$dL/dt = h \frac{\pi IR^2}{1 + \left(\frac{\sqrt{3}\pi I}{v} \right)^{2/3} R^2}, \text{ или } dL/dt = h \frac{k_1 R^2}{1 + k^2 R^2}, \quad (1.3)$$

где величины $k_1 k_2$ определяются значениями I и v , зависящими от $\Delta\mu_v$. Следовательно, в неявном виде выражение (1.3) все же учитывает эффект Гиббса-Томсона. Модель Кащиева дает возрастающую зависимость скорости роста от радиуса вискеро́в.

Процесс диффузии адсорбированных атомов учитывается моделью, разработанной научной группой под руководством Дубровского В.Г. [16 -22], рассматривающей формирование массивов вискеро́в в процессе молекулярно-пучковой эпитаксии. В этой модели ограничение скорости роста за счет эффекта Гиббса-Томсона и одноцентрического режима зарождения полагается пренебрежимо малым, а вследствие незначительного поступления атомов из газообразной фазы непосредственно на боковую поверхность вертикальных вискеро́в, скорость роста описывается соотношением

$$dL/dt = \frac{\Omega_s}{\pi R^2} \left[\left(\frac{V - V_s}{\Omega_s} - \frac{2Cr_l}{\tau_l} \right) \pi R^2 + j_{\text{diff}}(L) \right] \quad (1.4),$$

где V – скорость осаждения материала, V_s – скорость роста неактивированной поверхности, C – концентрация раствора в капле, r_l – межмолекулярное расстояние в растворе, τ_l – время жизни растворенных атомов в приповерхностном слое расплава, Ω_s – объем атома в твердой фазе, а $j_{\text{diff}}(L)$ – диффузионный поток к вершине вискеро́в. Определяется диффузионный поток решением соответствующего уравнения с граничными условиями у основания и вершины вискеро́в. Зависимость скорости роста от радиуса вискеро́в для диффузионной модели является убывающей.

Научной группой Дубровского также разработана кинетическая модель *комбинированного роста вискеро́в по механизму ПЖК*, учитывающая как процесс диффузии, так и процессы адсорбции и нуклеации [23-28]. Теоретические представления в рамках данной модели приводят к выражению для скорости роста вискеро́в

$$dL/dt = v_{\infty} V \left(\frac{q}{r^2} + \frac{p}{r} + 1 \right), \quad (1.5)$$

где r – безразмерная величина, определяемая как $R\Delta\mu_0/R_0$, v_{∞} – коэффициент скорости роста бесконечно толстых вискеро́в, V – скорость осаждения материала, q и p – величины, определяемые через диффузионную длину адсорбированных атомов, скорость осаждения и пересыщение газовой фазы. Зависимость скорости роста от радиуса вискеро́в в рамках данной модели может быть как монотонно убывающей, так и иметь экстремум. Систематизируя перечисленные выше модели, учитывая место каждой из них с точки зрения учета тех или иных физических процессов на подложке можно составить схему (рис. 1.1).

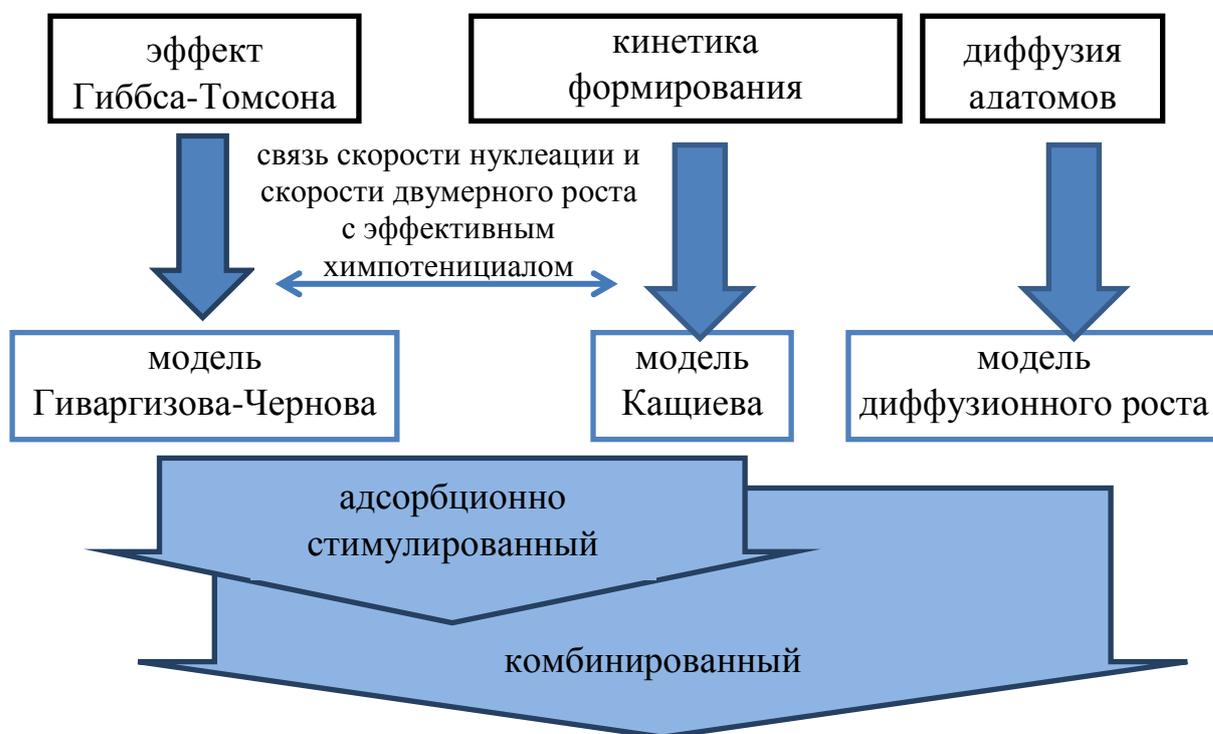


Рисунок 1.1 – Схематическое представление моделей роста вискеро́в относительно учитываемых в них процессов

В рассмотренных выше моделях роста предполагается наличие затравочных капель катализатора роста. Однако, процессы адсорбции, диффузии и кристаллизации, несомненно, должны происходить и без него. Возможность выращивания вискеро́в без внешнего катализатора экспериментально подтверждена к настоящему времени в работах Calleja E. с соавторами [29] и Meijers R. с соавторами [30].

Например, вискеры GaN были синтезированы в работе Debnath R.K. с соавторами [31] на поверхности кремния методом молекулярно-пучковой эпитаксии в потоке ионизированного азота при температуре ~ 1100 К. Предполагалось, что осаждаемый на подложку материал формировал жидкие металлические капли Ga, которые выступали в качестве катализатора роста, формируя центры преимущественной адсорбции, пересыщаясь атомами галлия и азота из газовой фазы. Но микроскопические исследования приготовленных образцов не подтвердили наличия металлических частиц Ga, что объяснялось их нитридизацией при выдержке в потоке ионизированного азота после прекращения ростового процесса. Поскольку точка кипения металлического галлия $T = 2477$ К, то предположение наличия жидких капель этого металла в процессе синтеза вискеро́в GaN при температуре $T \sim 1100$ К представляется правомочным.

Вертикальный рост вискеро́в возможен, только если химпотенциал адатомов на вершине больше химпотенциала кристалла, что может обеспечиваться эффектом Гиббса-Томсона. Адсорбированные атомы диффундируют к вершине с боковых поверхностей вискера, попадая туда непосредственно из паровой фазы, или мигрируя с поверхности подложки, вне зависимости от наличия катализатора. Поэтому физические первопричины роста вискеро́в без катализатора аналогичны рассматриваемым в моделях ПЖК.

В случае роста вискеро́в бинарных соединений (например, III-V вискеро́в, как GaAs) моделями ПЖК рассматривается поступление вещества III в каплю, как лимитирующий процесс, а жидкий раствор в капле

полагается двухкомпонентным. Здесь возникает вопрос о справедливости всех теоретических выкладок. Неочевидными представляются как возможность растворения мышьяка для вискероов GaAs, азота для вискероов GaN или кислорода для вискероов ZnO в золоте, так и вид трехкомпонентных фазовых диаграмм. Для бескаталитического роста двухкомпонентных вискероов ответ на данный вопрос заключается в возможности образования и существования при температуре роста тонкого слоя расплава металла на поверхности, который кристаллизуется при охлаждении. Состав этого расплава, в свою очередь, также представляется спорным.

Возможно наличие как расплава металлической компоненты, пересыщаемого атомами второй компоненты, так и бинарного расплава. В любом из двух случаев, движущей силой роста вискера, как и в случае классического механизма ПЖК, должна являться эффективная разность химпотенциалов. К 2012 году группой Дубровского В.Г. опубликованы [32 - 35] теоретические и экспериментальные исследования относительно вопроса о применении различных кинетических моделей роста массивов вискероов GaAs или GaN по ПЖК-механизму, но без использования внешнего катализатора.

1.2 Методы синтеза нитевидных нанокристаллов оксида цинка

Современные технологии синтеза ННК включают различные варианты газофазной эпитаксии, молекулярно-пучковую эпитаксию, магнетронное распыление, импульсное лазерное напыление (ИЛН). В большинстве случаев применяется активация поверхности частицами (каплями) металлического катализатора роста.

В работах [36, 37] Lorenz M. с соавторами исследовали селективный рост массивов нанокристаллов ZnO на подложках сапфира методом ИЛН при повышенном давлении аргона – 75...300 мм. рт. ст. Напыление проводили в вакуумируемой кварцевой ячейке с внешним резистивным нагревателем. Температура подложки варьировалась в диапазоне 1120...1220 К.

Монокристаллические подложки сапфира располагались параллельно лазерному факелу. В качестве катализатора роста использовался слой золота толщиной $t = 2...3$ нм. В методике ИЛН двумерный механизм роста эпитаксиальных пленок, протекающий при давлении $\sim 5 \times 10^{-2}$ мм. рт. ст. изменяется на смешанный двумерно-одномерный рост слившихся микрокристаллов диаметром 300 нм при давлении 10 мм. рт. ст., и на преимущественно одномерный рост нанокристаллов при давлении 100 мм. рт. ст. Такая специфика ИЛН связана с процессами в плазменном факеле, резко уменьшающемся в размерах при повышении давления аргона. При этом происходит резкое остывание эрозионной плазмы, и газовая фаза формируется не ионами, а атомами, имеющими низкую энергетику. При давлении аргона 100 мм. рт. ст. диаметр ZnO кристаллов уменьшается от 1 – 3 мкм на расстоянии 5 мм от поверхности мишени до 30...100 нм на расстоянии 30...35 мм от мишени. Высота нанокристаллов составляет 1.5... 3 мкм для нанокристаллов диаметром 30...100 нм и 20...100 мкм для микрокристаллов диаметром 1...3 мкм (рис. 1.2). На рисунке 1.2 представлены исследования морфологии нанокристаллов.

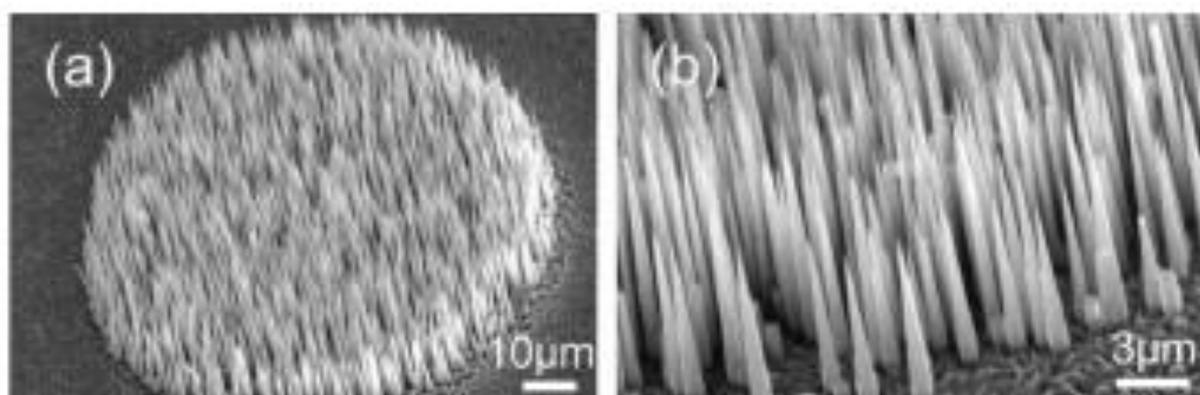


Рисунок 1.2 – SEM-изображения наностержней ZnO, выросших на подложке $Al_2O_3(110)$, предварительно покрытой тонким слоем золота через маску (диаметр отверстий составляет 100 мкм), полученных методом ИЛН при повышенном давлении аргона на подложке сапфира (указаны размерные шкалы)

Одномерному росту нанокристаллов ZnO способствует повышенная скорость адсорбции над расплавленными нанокляпями Au. Однако при использовании тонкой пленки золота, имеющей достаточно высокую температуру образования расплава с Zn, по сравнению с температурой начала ориентированного роста пленки ZnO, наблюдается не только одномерный селективный рост нанокристаллов, но самопроизвольный трехмерный рост пленки ZnO на участках, свободных от катализатора.

Перед ростом нанокристаллов часто применяется нанесение буферного подслоя такого же материала. Это позволяет изменять энергетические условия на поверхности, в результате чего изменяется поверхностная плотность наностержней. В методе, описанном в упомянутой выше работе [37], рост структур делился на два этапа. Вначале стандартной методикой ИЛН на подложки Al₂O₃(110) напыляли слой ZnO толщиной 250 нм при давлении кислорода $2 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст. и температуре ~ 920 К. Затем, образцы переносились в камеру высокого давления для получения наностержней при температуре 1170 К и давлении аргона 100 мм. рт. ст. Плотность нанопроводов уменьшается от 10...100 мкм⁻² на Al₂O₃ до 0,1 мкм⁻² на пленке ZnO (рис. 1.3).

Снижение температуры синтеза нанопроводов ZnO значительно улучшает их внутреннюю структуру и оптические свойства, поэтому ведутся поиски более низкотемпературных режимов роста, как с использованием различных катализаторов роста, так и без них. Вопросы промышленного производства устройств на основе наностержней требуют удешевления технологического процесса. В этом смысле методики газофазной эпитаксии являются экономичнее. Основным недостатком их перед такими методами, как молекулярно-пучковая эпитаксия и импульсное лазерное напыление, является сложность точного контроля параметров и их повторяемости.

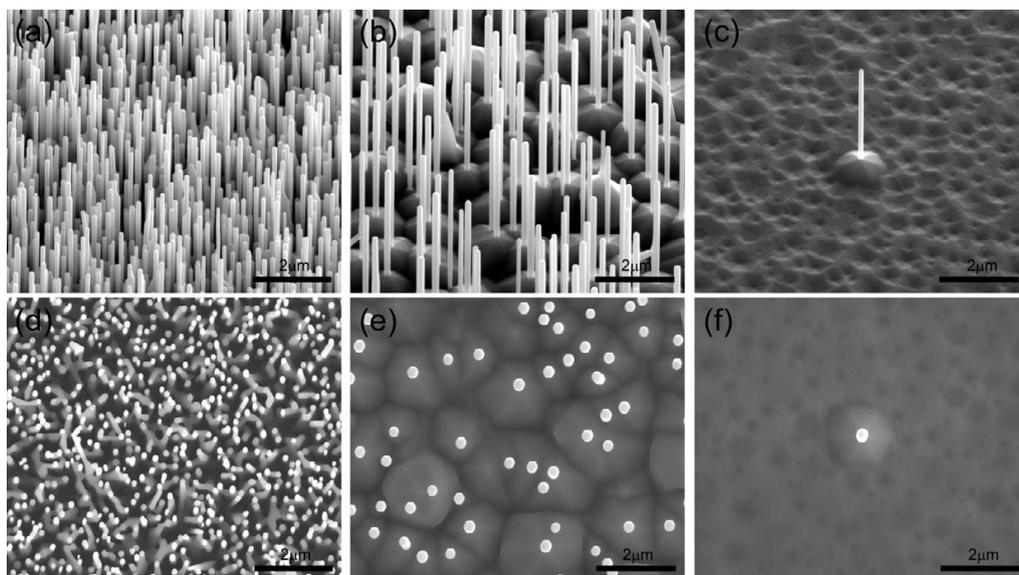


Рисунок 1.3 – SEM-изображения массивов наностержней, синтезированных в работе [37] М. Lorenz с соавторами (верхние – под углом наблюдения 45° , нижние – под углом наблюдения 0°): (a) и (d) – массив ННКZnO, синтезированных на сапфире, (b), (c), (e) и (f) – на пленке ZnO

К классу методик газофазной эпитаксии относится карботермический синтез. В нем источником паров служит смесь порошков оксида цинка и графита, которая при нагревании до ~ 1100 К разлагается с выделением угарного, углекислого газов и паров цинка, как было показано в работах Huang М.Н. с соавторами [38], Yao В.Д. с соавторами [39], Yang Р. с соавторами [40]. Далее, пары Zn потоком инертного газа переносятся к подложке, где происходит их адсорбция на каплях катализатора, соединение с остаточным кислородом и рост ННК (рис. 1.4).

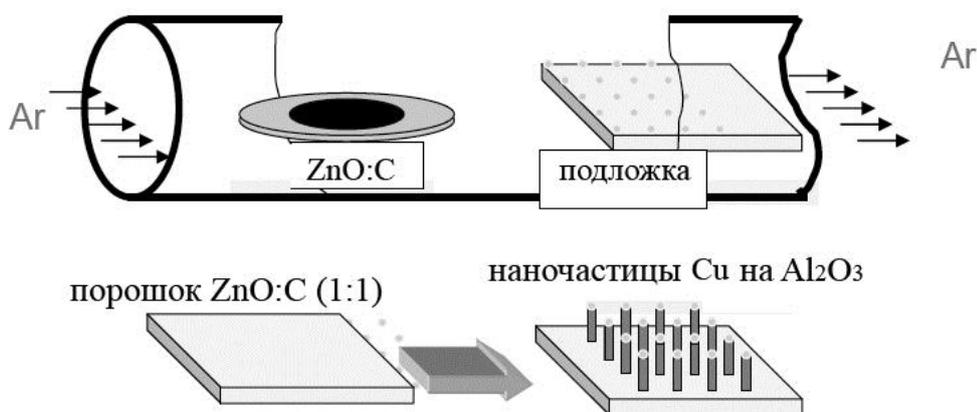


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение метода карботермического синтеза в потоке аргона

Конфигурация реакционного объема в методике карботермического синтеза может быть различной. В работах Li S.Y. с соавторами [41, 42], Zhao Q.X. с соавторами [43], Prete P. с соавторами [44], Song J. [45], Suhac D.-I. с соавторами [46], применялась классическая проточная схема, описанная выше [38-40], с переносом паров к подложке потоком инертного газа. В работах Li C. с соавторами [47], Yousefi R. с соавторами [48], Fan H.J. с соавторами [49], Meng G. с соавторами [50 - 52], Wu W. с соавторами [53] использовалась модифицированная горизонтальная конфигурация квазизамкнутого объема, в которой перенос паров Zn к подложке осуществлялся, благодаря процессу диффузии. Диффузионный транспорт паров в работах Li S.Y. с соавторами [42], Wang D. с соавторами [54], Yuan G.D. с соавторами [55] осуществлялся в горизонтальной схеме с расположением подложки над источником вещества лицевой стороной вниз.

Таким образом, во многих цитированных работах продемонстрирована возможность получения из паровой фазы методом карботермического синтеза массивов вертикально ориентированных нано- и микростержней ZnO с различающимися морфометрическими параметрами. Однако сравнивая данные результаты, невозможно сформировать полного и однозначного представления хотя бы на эмпирическом уровне о влиянии температуры синтеза, концентрации паровой фазы, рабочего давления, наличия и типа катализатора роста на морфологию получаемых продуктов.

1.3 Динамика кристаллической решетки и оптические свойства оксида цинка

Оксид цинка со структурой вюрцита принадлежит к пространственной группе C_{6v}^4 . Нитрид галлия принадлежит к той же пространственной группе, что и оксид цинка, и все нижеизложенные утверждения справедливы и для данного соединения в кристаллическом состоянии со структурой вюрцита. Оптические фононы центра зоны Бриллюэна в Γ -точке описываются набором

неприводимых представлений: $\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1$. Все моды, кроме «молчащих» B_1 , активны в комбинационном рассеянии (КР). Моды E_1 и A_1 расщепляются в Γ -точке на поперечную ТО и продольную LO. Колебания A_1 параллельны кристаллографической оси c , а E_1 — перпендикулярны ей. неполярные моды E_2 имеют две частоты: E_2^{low} и E_2^{high} , связанные с колебаниями подрешеток Zn и O, как показали Loudon R. в работе [56], Arguello C.A. с соавторами [57], Calleja J.M. и Cardona M. [58]. В соответствии с правилами отбора в поляризованных спектрах монокристалла ZnO возможно наблюдение вышеперечисленных мод.

Таблица 1.1 – КР-моды монокристалла оксида цинка, разрешенные в различных геометриях рассеяния из работы R. Cusco с соавторами [59]

Scattering geometry	Raman active modes				
	E_2	$A_1(\text{LO})$	$A_1(\text{TO})$	$E_1(\text{LO})$	$E_1(\text{TO})$
$z(xx)\bar{z}$	A	A			
$z(xy)\bar{z}$	A				
$x(yy)\bar{x}$	A		A		
$x(zy)\bar{x}$					A
$x(zy)y$				A	A

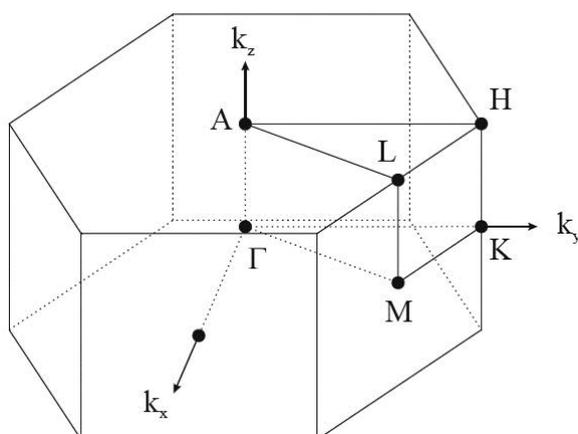


Рисунок 1.5 – Зона Бриллюэна и направления волновых векторов для оксида цинка

Современное развитие техники спектроскопии комбинационного рассеяния света позволило определить частоты нормальных колебаний в структуре оксида цинка с точностью до 1 см^{-1} и исследовать внутреннюю структуру КР-мод. Наиболее полное и подробное изложение особенностей комбинационного рассеяния в оксиде цинка представлено в работе Cusco R. с соавторами [59]. Были изучены КР-спектры монокристалла ZnO в различных геометриях рассеяния. Установлено наличие многофононных процессов (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – КР-моды монокристалла оксида цинка и соответствующие им фононные процессы и позиции в зоне Бриллюэна. частоты мод нормальных колебаний, зарегистрированных в работе [59]

Frequency (cm^{-1})		Symmetry	Process	Brillouin zone points/lines
Our data	Ref. 13			
99	101	E_2	E_2^{low}	Γ
203	208	$A_1, (E_2)$	$2TA; 2E_2^{\text{low}}$	$L, M, H; \Gamma$
284		A_1	$B_1^{\text{high}} - B_1^{\text{low}}$	Γ
333	332	$A_1, (E_2, E_1)$	$E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$	Γ
378	380	A_1	$A_1(\text{TO})$	Γ
410	408	E_1	$E_1(\text{TO})$	Γ
438	437	E_2	E_2^{high}	Γ
483		A_1	$2LA$	$M-K$
536	541	A_1	$2B_1^{\text{low}}; 2LA$	$\Gamma; L, M, H$
574	574	A_1	$A_1(\text{LO})$	Γ
590	584	E_1	$E_1(\text{LO})$	Γ
618		A_1	$TA+TO$	H, M
657		E_1, E_2	$TA+LO$	L, H
666		A_1	$TA+LO$	M
700		A_1	$LA+TO$	M
723		A_1	$LA+TO$	$L-M$
745		A_1	$LA+TO$	$L-M$
773		A_1	$LA+TO$	M, K
812		A_1	$LA+LO$	L, M
980	990	A_1	$2TO$	$L-M-K-H$
1044		A_1	$TO+LO$	A, H
1072	1080	A_1	$TO+LO$	M, L
1105		A_1	$2LO$	H, K
1158	1160	A_1	$2A_1(\text{LO}), 2E_1(\text{LO}); 2LO$	$\Gamma; A-L-M$

Каждому колебанию поставлен в соответствие определенный фононный процесс и позиция в зоне Бриллюэна (рис. 1.5). Во втором столбце таблицы 1.2 приведены данные, полученные в работе [58].

Оксид цинка является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $\sim 3,4$ эВ, как показали Zhu J. с соавторами [60] и Chen J.-J. с соавторами [61]. Благодаря своему зонному строению, ZnO проявляет фотолюминесцентные свойства, имея в соответствующем спектре пик межзонной рекомбинации при длине волны ~ 380 нм, и пик глубоких внутрезонных состояний, связанный с наличием точечных дефектов, расположенный в спектральном диапазоне 450...600 нм. Изучение фотолюминесцентных свойств наностержней ZnO имеет прикладное значение, выраженное в установлении наличия или отсутствия дефектной полосы в зеленой области спектра, а также зависимости положения максимума ультрафиолетовой люминесценции от морфологии образцов. Так, в работе [62] Shih H.Y. с соавторами исследовали соответствующие спектры наностержней оксида цинка различного диаметра. Образцы были синтезированы карботермическим методом на подложках Al_2O_3 с использованием Au в качестве катализатора роста. Исследовали морфология наностержней (рис. 1.6) и спектры фотолюминесценции при возбуждении излучением He-Cd лазера на длине волны 325 нм (рис. 1.7 и 1.8)

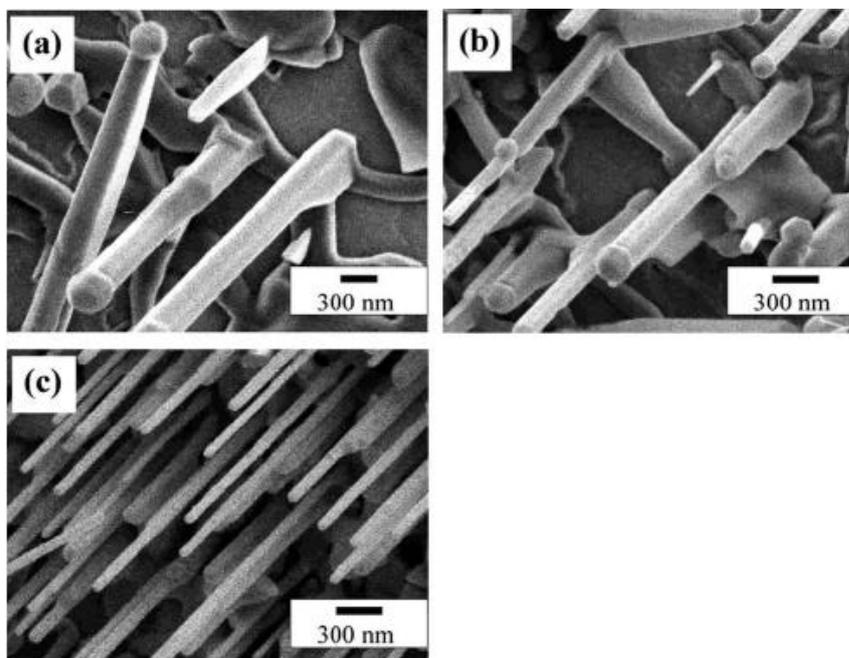


Рисунок 1.6 – SEM-изображения наностержней различного диаметра:– 300 – 350 нм (a), 150 – 250 нм (b), 70 – 100 нм(c)

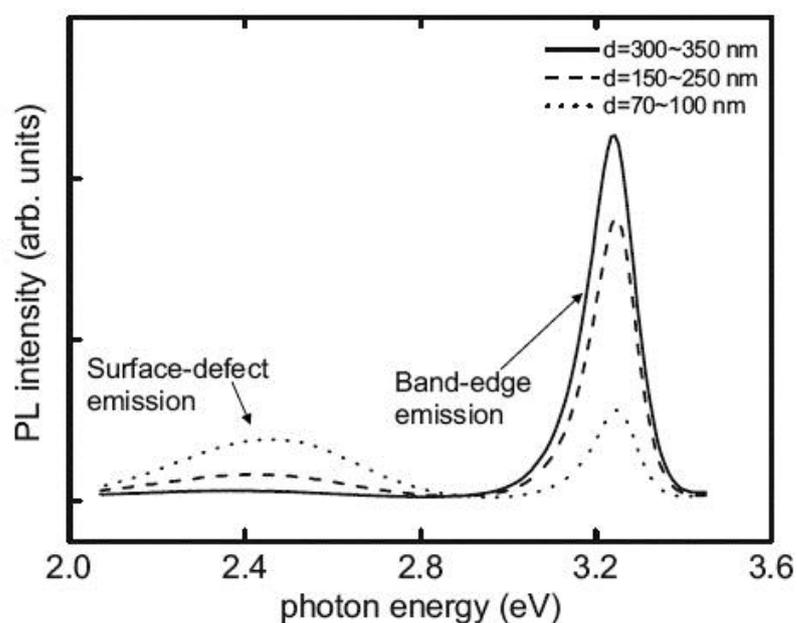


Рисунок 1.7 – Изменение относительной интенсивности ультрафиолетовой люминесценции и люминесценции зеленой области в спектрах фотолюминесценции наностержней различного диаметра

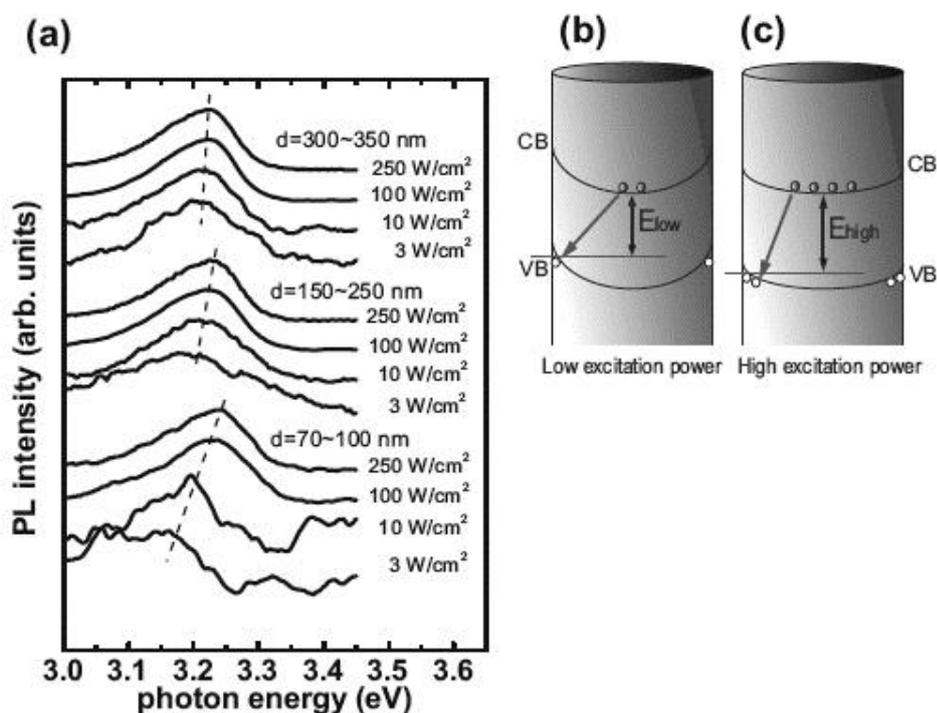


Рисунок 1.8 – Зависимость положения пика ультрафиолетовой фотолюминесценции наностержней различного диаметра от плотности мощности оптической накачки (а), продемонстрированная в работе [62]. Схематическое изображения количественных изменений в зонной структуре наностержней при разных уровнях оптической накачки (b, c)

Также, интерес вызывают фотолюминесцентные свойства поверхностно-модифицированных наноструктур оксида цинка продемонстрированные в работах Cheng P. с соавторами [63], Fang Y.J. с соавторами [64], Richters J.P. с соавторами [65], Wu K. с соавторами [66].

1.4 Синтез и методики исследования экспериментальных образцов наноструктур на основе оксида цинка

Массивы стержней оксида цинка выращены методикой карботермического синтеза в проточной конфигурации и в конфигурации квазизамкнутого объема. В качестве подложек использовались монокристаллические пластины Al_2O_3 среза (110) и Si среза (001) размерами $10 \times 10 \text{ мм}^2$ или $5 \times 10 \text{ мм}^2$. Перед процессом синтеза стержней для ряда экспериментов на подложки методом ИЛН наносились пленочные подслои ZnO. Методами магнетронного распыления или ИЛН проводилось также нанесение несплошных сверхтонких пленок меди или золота, выступающих, как предполагалось, в роли катализатора при росте стержней. Расстояние мишень – подложка устанавливалось равным 50 мм. Лазерное излучение импульсного KrF-лазера с $\lambda = 248 \text{ нм}$, $\tau = 15 \text{ нс}$ и энергией 300 мДж фокусировалось на поверхность вращающейся мишени кварцевой линзой. Плотность энергии излучения на поверхности мишени равнялась $\sim 2 \text{ Дж/см}^2$. Напыление тонких пленочных подслоев ZnO происходило в атмосфере кислорода при давлении $1,5 \times 10^{-2} \text{ мм. рт. ст.}$ Подложки нагревались до температуры $\sim 950 \text{ К}$ (Al_2O_3), или до $\sim 770 \text{ К}$ (Si).

Медь или золото распылялись на подложки в вакууме при комнатной температуре и давлении остаточных газов $\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ мм. рт. ст.}$ (рис. 1.9). Толщина покрытий ZnO и Cu контролировалась по числу импульсов. Вычисление средней скорости напыления за импульс проводилось по длительности напыления и толщине более толстых пленок, определяемой на сколах образцов методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 1.10).

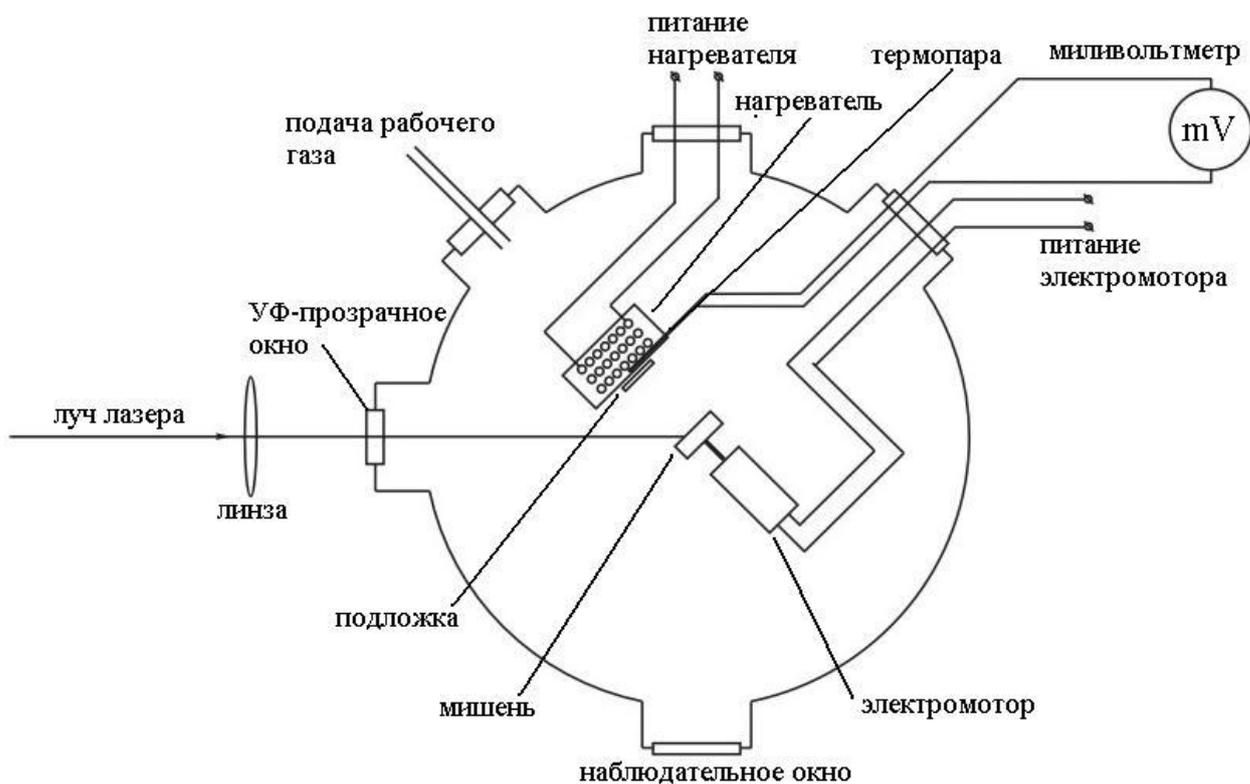


Рисунок 1.9 – Схематическое изображение камеры синтеза тонких пленок методом импульсного лазерного напыления.

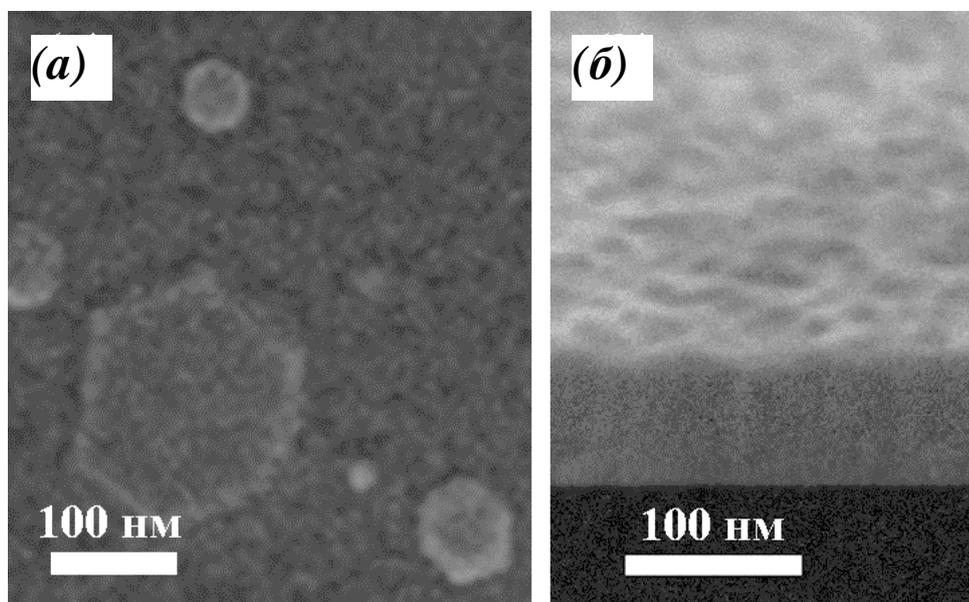


Рисунок 1.10 – SEM-изображения пленок ZnO: пленка толщиной 20 нм (а) на поверхности Al_2O_3 (изображение под углом 0°); пленка толщиной 80 нм (б) на поверхности Si (изображение под углом $\leq 90^\circ$)

При карботермическом синтезе образцов стержней ZnO в качестве источника вещества (прекурсора) применялась смесь порошков оксида цинка и графита квалификации не хуже «чда» в массовом соотношении 1:1. В качестве буферного газа (или газа-носителя) применялся аргон, в качестве реакционного газа – кислород марки не хуже «осч». Синтез производился в герметизируемом кварцевом реакторе, то есть трубе с внутренним диаметром 40 мм, помещенном в трубчатую резистивную печь (рис. 1.11). Смесь буферного и реакционного газов подавались в реактор через систему контроля и управления потоков газов. Синтез структур осуществлялся при температуре прекурсора $T = 1220$ К, а значения температур подложек, при этом лежали в диапазоне 1150...1210 К, ввиду неизбежного наличия градиента температур в трубчатой печи.

В проточной конфигурации реактора подложки располагались в большинстве случаев на расстоянии $L = 1$ см от прекурсора. Проведен отдельный эксперимент с несколькими подложками для расстояний $L = 2, 4$ и 6 см. В конфигурации квазизамкнутого объема подложки располагались на расстояниях $L = 3, 4, 5, 6, 8, 10$ и 12 см. Для обеих конфигураций сумма парциальных давлений буферного (Ar) и реакционного (O_2) газов устанавливались либо равными атмосферному без откачки форвакуумным насосом, либо равными 15, 50 или 150 мм. рт. ст. - с откачкой. Соотношения объемных расходов аргона и кислорода составляло 98:2. Проведены были также эксперименты без дополнительного введения кислорода, то есть в чистом аргоне. Свойства массивов стержней ZnO, выращенных методом карботермического синтеза сравнивались со свойствами, характерными для массивов стержней, синтезированных методом ИЛН при повышенном давлении. Здесь, в качестве подложек использовались Si (111) с буферным подслоем GaN толщиной 450 нм, осажденным из паров металлоорганических соединений, и $Al_2O_3(110)$. В качестве катализаторов роста по механизму ПЖК на подложках GaN/Si использовалась сверхтонкая плёнка Au ($h \sim 1$ нм), или плёнка NiO ($h \sim 3$ нм).

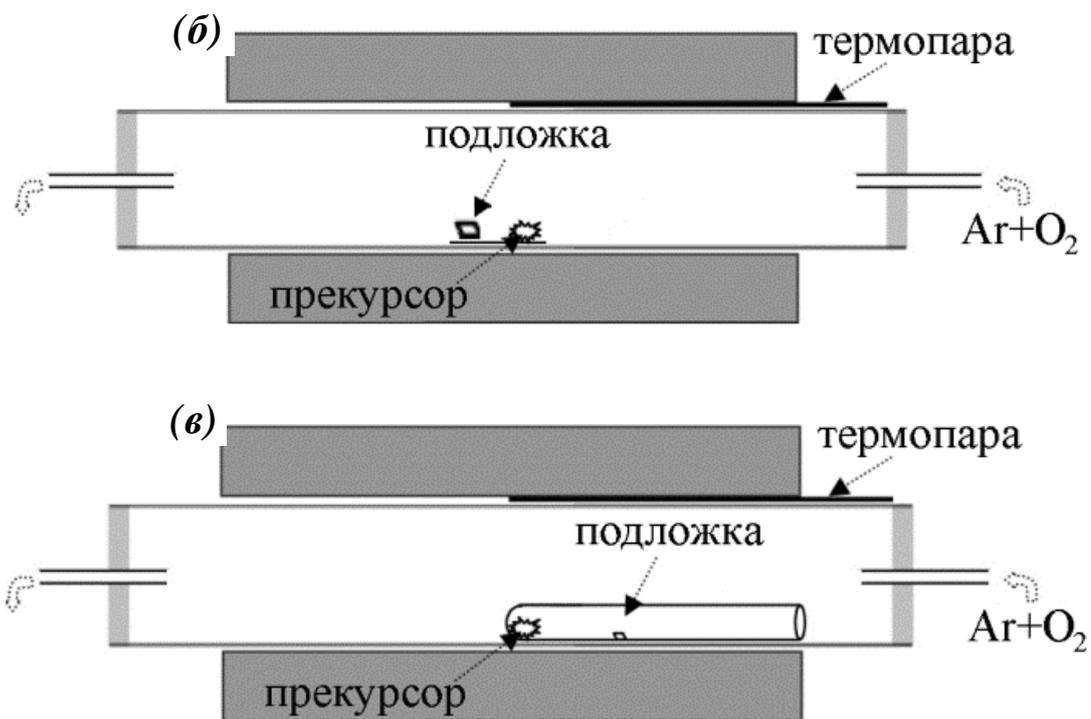
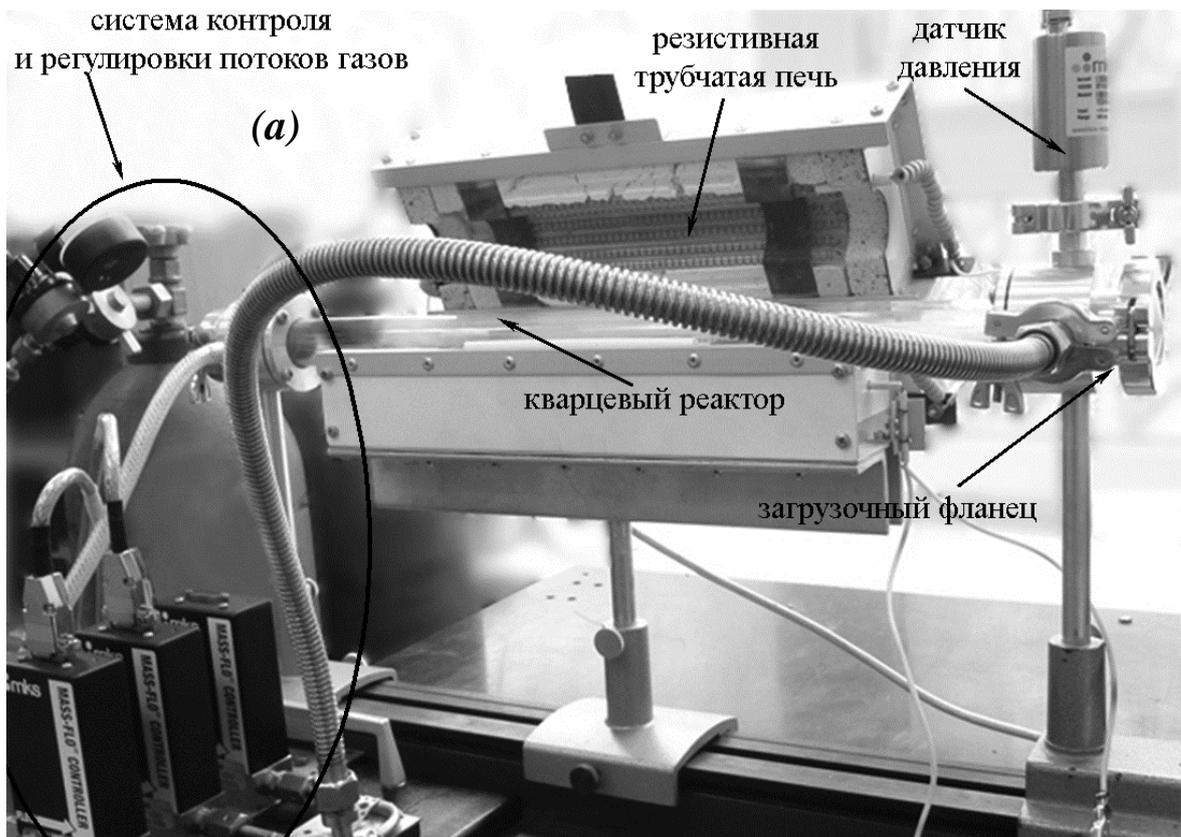


Рисунок 1.11 –Фотография экспериментальной установки карботермического синтеза массивов стержней ZnO(a):
схематические изображения проточной конфигураций реактора (б)
и квазизамкнутой конфигураций реактора (в)

В случае синтеза методом ИЛН на подложках $\text{Al}_2\text{O}_3(110)$ применялась пленка Au толщиной ~ 1 нм. Синтез массивов стержней методом ИЛН производился в Т-образном вакуумируемом кварцевом реакторе круглого сечения с внутренним диаметром 30 мм и внешним резистивным нагревателем (рис. 1.12). Лазерное излучение KrF-лазера с $\lambda = 248$ нм и энергией 500 мДж фокусировалось на боковую поверхность вращающейся цилиндрической керамической мишени ZnO. Плотность мощности на поверхности мишени составляла ~ 2 Дж/см². Частота следования лазерных импульсов составляла 10 Гц. Синтез наностержней осуществляли за 12000-18000 лазерных импульсов. Расстояние мишень - подложка устанавливалось равным 25 мм. Подложки располагались параллельно лазерному факелу в области нагревателя. Транспорт вещества эрозионной плазмы осуществлялся потоком аргона с объёмным расходом 50 см³/мин при давлении 75 мм. рт. ст. Подложки нагревались до температуры 1170 К в случае синтеза стержней ZnO с использованием катализатора роста Au, или 840 К в случае использования катализатора NiO.

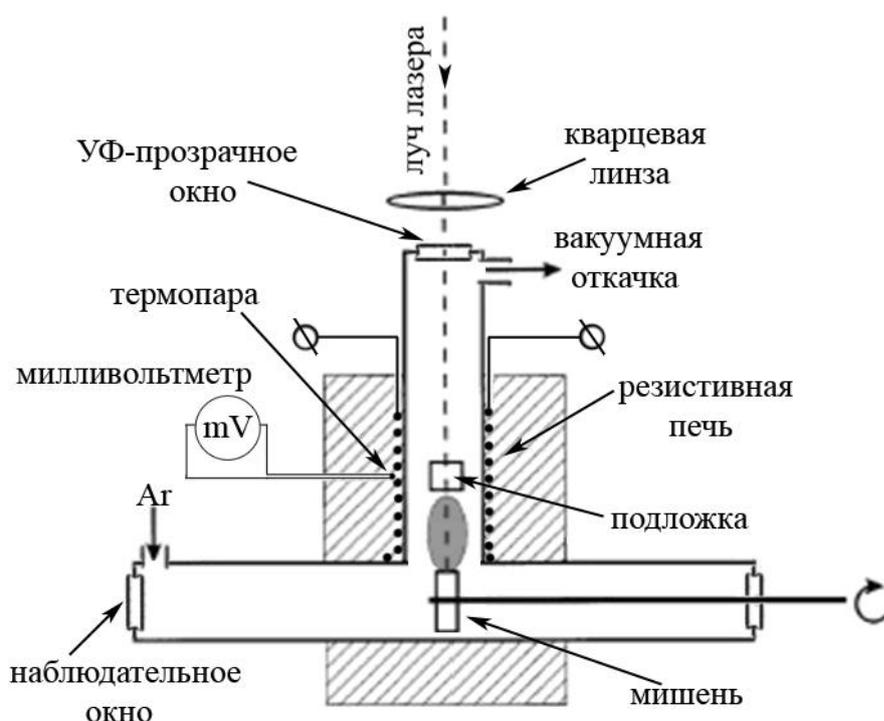


Рисунок 1.12—Схематическое изображения ячейки для проведения синтеза наностержней методом импульсного лазерного напыления

Морфология синтезированных образцов изучалась методом сканирующей электронной микроскопии на приборе FE-SEM Zeiss SUPRA 25. Значения средней длины стержней определялись по микрофотографиям сколов образцов при съемке в торец то есть под углом 90° к оси стержней. Для определения среднего диаметра стержней регистрировались микрофотографии при съемке параллельно поверхности то есть сверху, под углом 0° к оси стержней. Далее, микрофотографии обрабатывались в компьютерной программе анализа изображений ImageJ. В качестве диаметра выбирался диаметр окружности площадью, равной площади поперечного сечения стержня. На основании полученных данных строились гистограммы статистического распределения стержней по длинам и диаметрам, аппроксимируемые функцией логнормального распределения. В качестве средней длины или диаметра стержней в каждом образце принималось положение максимума соответствующего распределения. Строились также корреляционные диаграммы, связывающие длину стержней с их диаметром для одних и тех же стержней каждого образца.

Нанесение наночастиц Ag, Cu, Ti или Al на синтезированные наноструктуры оксида цинка осуществлялось методом магнетронного распыления металлических мишеней на постоянном токе. Технологический процесс формирования покрытий из металлических наночастиц предварительно изучен нами [A1] на плоских подложках Si или пленках ZnO. С точки зрения получения изолированных наночастиц интерес представляют начальные стадии формирования пленок. На этих стадиях в ходе напыления в центрах конденсации происходит формирование и рост зародышей. До тех пор, пока такие зародыши не начинают сливаться друг с другом, пленка не является сплошной, а состоит из отдельных наночастиц. По мере увеличения времени напыления разрастающиеся зародыши начинают сливаться, образуя перколяционную структуру (рис. 1.13, а и б).

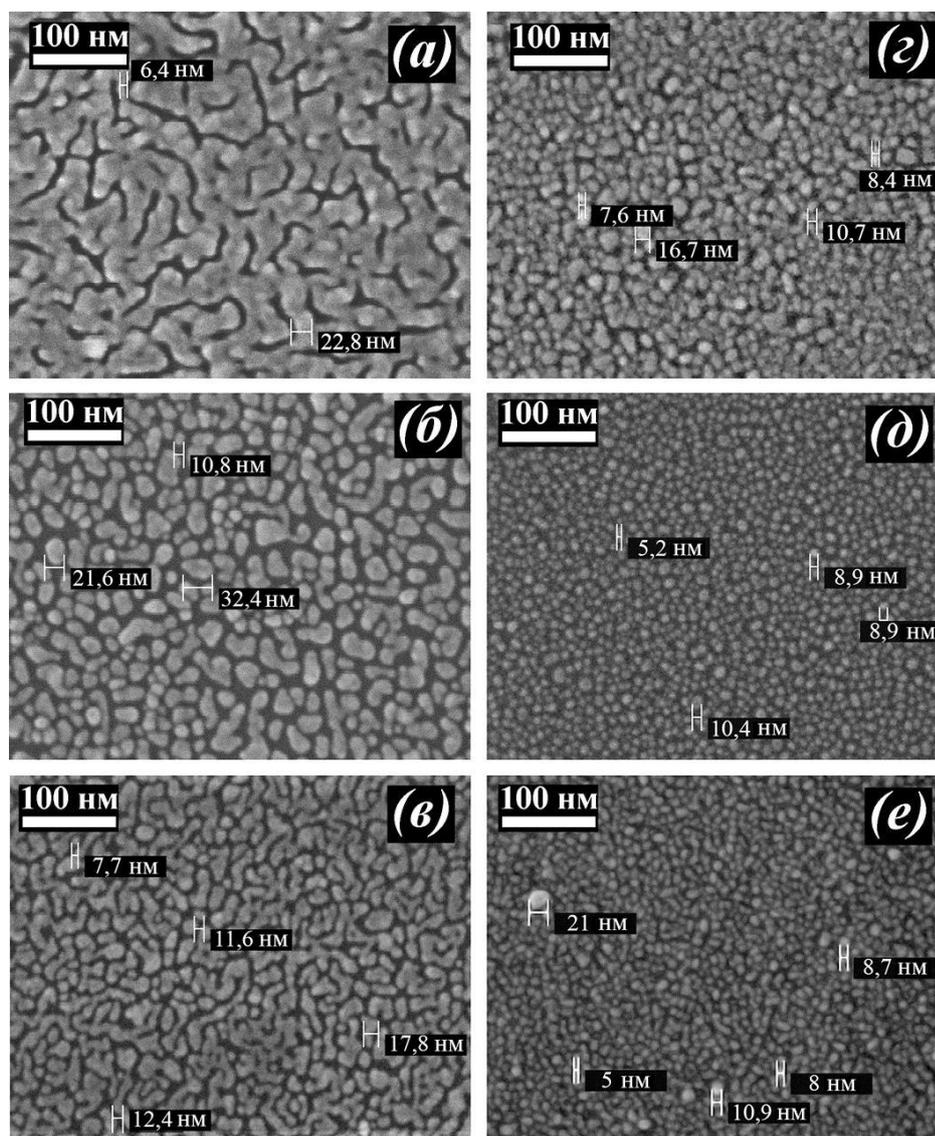


Рисунок 1.13. SEM-изображения поверхности образцов с наночастицами Ag разной эквивалентной толщины ($h_{\text{эквив.}}$), синтезированными на подложке Si (а...д) и пленке ZnO/Al₂O₃ (е) при различных условиях: $h_{\text{эквив.}} = 5$ нм, $U = 200$ В, $P_{\text{Ar}} = 2,5 \times 10^{-2}$ мм. рт. ст.(а); $h_{\text{эквив.}} = 3$ нм, $U = 200$ В, $P_{\text{Ar}} = 2,5 \times 10^{-2}$ мм. рт. ст.(б); $h_{\text{эквив.}} = 3$ нм, $U = 200$ В, $P_{\text{Ar}} = 2,7 \times 10^{-4}$ мм. рт. ст. (в); $h_{\text{эквив.}} = 5$ нм, $U = 100$ В, $P_{\text{Ar}} = 2,5 \times 10^{-2}$ мм. рт. ст.(г); $h_{\text{эквив.}} = 2$ нм, $U = 100$ В, $P_{\text{Ar}} = 2,5 \times 10^{-2}$ мм. рт. ст. (д, е).

Условия получения образцов влияют на морфологические характеристики наночастиц. Так, например, при получении наночастиц Ag снижение давления аргона с $2,5 \times 10^{-2}$ до $2,7 \times 10^{-4}$ мм. рт. ст. приводит к уменьшению среднего размера отдельных частиц с 20 до 12 нм и снижению плотности поверхностного распределения (рис. 1.13, б и в) при одинаковых

эквивалентных толщинах. При более низких давлениях аргона переход к перколяционной структуре наблюдается при меньшей эквивалентной толщине. В образце присутствуют как отдельные наночастицы, так и протяженные агломераты наночастиц, имеющие извилистую форму (рис. 1.13, *в*). Это свидетельствует о переходе морфологии от отдельных наночастиц к несплошной плёнке.

Снижение напряжения разряда с 200 до 100 В при повышенном давлении рабочего газа ($2,5 \times 10^{-2}$ мм. рт. ст.) ведет к возрастанию пороговой толщины перехода к перколяционной морфологии. При эквивалентной толщине 5 нм в данном образце присутствуют только отдельные наночастицы, не образующие протяженных агломератов (рис. 1.13, *з*), тогда как образцы, полученные при напряжении 100 В и давлении аргона $2,7 \times 10^{-4}$ мм. рт. ст., демонстрируют перколяционную морфологию при тех же эквивалентных толщинах. Кроме того, при повышенном давлении рабочего газа и низком напряжении разряда явно прослеживается тенденция уменьшения средних размеров в пределах 5...10 нм и увеличения плотности поверхностного распределения наночастиц. Таким образом, для получения наночастиц серебра малых размеров с большой плотностью поверхностного распределения, оптимальным режимом является повышенное давление аргона ($2,5 \times 10^{-2}$ мм.рт. ст.) и малое напряжение разряда (100 В).

Сравнивая рисунок 1.13 (*д*, *е*) и рисунок 1.14, можно утверждать, что размеры наночастиц серебра на поверхности Si, пленки ZnO и наностержней ZnO имеют приблизительно одинаковые размеры. С другой стороны, поверхности боковых граней наностержней ZnO покрываются наночастицами с гораздо меньшей плотностью, нежели плоские поверхности. Осаждение серебра происходит преимущественно на боковых ребрах наностержней. Однако, на верхушках стержней наночастицы имеют приблизительно такую же высокую плотность распределения, как и на плоских поверхностях подложек Si и ZnO, как было показано нами в работах [A1, A2].

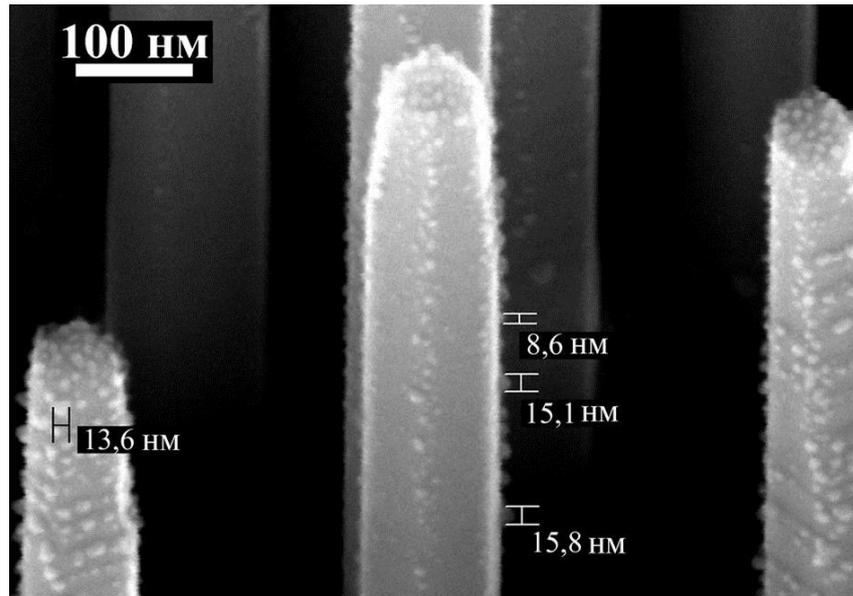


Рисунок 1.14 –SEM-изображение наночастиц Ag, нанесенных на поверхность вертикально ориентированных наностержней ZnO магнетронным распылением при $U = 100$ В и $P_{Ar} = 2,5 \times 10^{-2}$ мм.рт. ст. $h_{эквив.}$ составляет 2 нм.

Следует отметить, что повышенное давление рабочего газа по технологическим причинам не всегда желательно для получения покрытий металлов с относительно высокой химической активностью, таких, как Al и Ti. Это связано с повышением концентрации остаточных атмосферных газов при работе вакуумной системы в режиме низкого вакуума, что может приводить к окислению металлических покрытий еще в процессе роста. По этой причине, для получения покрытий из наночастиц Al и Ti был использован режим низкого давления аргона $(5...15) \cdot 10^{-4}$ мм. рт. ст. и относительно высокого напряжения разряда $U = 200...300$ В, в зависимости от распыляемого металла.

Рентгенографические исследования производились на дифрактометре ДРОН-3 и дифрактометре Rigaku ULTIMA IV Theta-ThetaType ($CuK\alpha_1$ -излучение). Динамика решетки массивов стержней ZnO исследовалась методом спектроскопии КРС на приборе Renishaw inVia. Возбуждение спектров осуществлялось излучением Ar^+ лазера на длине волны 514,5 нм с фокусировкой через объектив со 100-кратным увеличением

и фокусным расстоянием 8 мм. Регистрация спектров производилась CCD-детектором с применением в оптической схеме краевого фильтра (для подавления возбуждающего излучения) и анализатора (для получения поляризованных спектров).

Для исследования оптических свойств изолированных металлических наночастиц и несплошных пленок в режиме пропускания использовались прозрачные в оптическом диапазоне подложки SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $c\text{-Al}_2\text{O}_3$. Спектры экстинкции были получены при помощи спектрофотометра УФ-видимого диапазона в интервале длин волн 200 – 1100 нм со спектральным разрешением не хуже 1 нм. Спектры измерялись в режиме вычитания оптической плотности подложки, поэтому характеризуют поглощающие и рассеивающие свойства только массивов металлических наночастиц, пленок и наностержней ZnO.

Фотолюминесцентные свойства образцов изучались при возбуждении излучением HeCd-лазера на блине волны 325 нм. Возбуждающее излучение фокусировалось на поверхности структур в пятно диаметром 0,1 мм, с плотностью мощности $\sim 5 \text{ Вт/см}^2$, соответственно. Оптическое излучение структур собиралось при помощи кварцевых линз. Спектры фотолюминесценции регистрировались панорамным спектрометром-монохроматором Solar-MSDD 1000. Для достижения наиболее достоверных результатов при изучении спектров фотолюминесценции стержней ZnO, покрытых различными металлами, сравнение производилось для одних и тех же образцов по следующей методике. Подложка с синтезированными на ее поверхности стержнями ZnO помещалась в специальный держатель так, что только одна ее половина была открыта. Вторая половина аккуратно закрывалась без повреждения наноструктур. Далее, подложка в держателе помещалась в установку магнетронного распыления, и напыление металла осуществлялось на открытую половину образца. Спектры фотолюминесценции регистрировались с покрытой и непокрытой наночастицами областей.

2 КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ МЕТОДОМ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МАССИВОВ СТЕРЖНЕЙ ZnO И ИХ МОРФОЛОГИЯ

Изложены метод и результаты теоретического моделирования кинетических параметров (характеристик) паровой фазы, формируемой при карботермическом синтезе массивов стержней ZnO в конфигурации квазизамкнутого объема. Здесь приведены также результаты исследований морфологии образцов, полученных этим методом, как в конфигурации квазизамкнутого объема, так и в проточной конфигурации для различных экспериментальных условий. Это позволило провести комплексный анализ влияния таких параметров синтеза, как кинетические характеристики паровой фазы, наличие и тип катализатора роста, тип подложки, наличие или отсутствие пленочного подслоя ZnO на морфологию формируемых структур. Проведен анализ корреляций длин стержней с их диаметрами для образцов, полученных в конфигурации квазизамкнутого объема, и показано их соответствие зависимостям для кинетических моделей роста массивов вискеро́в.

2.1 Моделирование кинетики паровой фазы для метода карботермического синтеза

Распределение концентрации паровой фазы вдоль оси реактора для конфигурации квазизамкнутого объема реакционной камеры карботермического синтеза рассчитано исходя из обобщенного уравнения диффузии (диффузии с учетом дрейфа). Данный объем физически представляет собой кварцевую пробирку, длина которой более чем в 10 раз превосходит диаметр. Это позволяет, в первом приближении рассматривать её как одномерную. Предполагая, что в момент достижения в реакторе температуры синтеза, концентрации компонентов паровой фазы достигают равновесных значений и не зависят от времени, диффузию и дрейф будем считать стационарными. Будем считать, что газовая фаза у закрытого конца

пробирки состоит только из продуктов реакции карботермического разложения оксида цинка, а у открытого конца – только из остаточной атмосферы. Нормируя значения концентрации продуктов реакции, у закрытого конца будем иметь значение 1, а у открытого конца – нулевое значение. Это позволит ввести граничные условия. Для одномерного случая в данных предположениях, уравнение диффузии имеет вид:

$$D \frac{d^2 c}{dx^2} + v \frac{dc}{dx} = 0; \text{ граничные условия: } c(0)=1 \text{ и } c(L)=0, \quad (2.1)$$

где D – коэффициент диффузии, v – скорость дрейфа, определяемая скоростью карботермического разложения, c – суммарная концентрация компонентов, полученных в результате реакции карботермического разложения, L – длина реакционного объема. Типичные значения коэффициента диффузии для рассматриваемых экспериментальных условий составляют $\sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. Для определения скорости дрейфа между прекурсором и открытым концом пробирки умозрительно поместим «абсолютно подвижную» перегородку, и приращение количества вещества (массы dm) у закрытого конца будет смещать её так, что давление с обеих её сторон будет одинаково. Скорость смещения такой перегородки и будет являться скоростью дрейфа. Из уравнения состояния идеального газа приращение объема испаренного вещества определяется как $dV = \frac{RT}{MP} dm$.

Скорость движения перегородки $v = \frac{dx}{dt} = \frac{dV}{S dt}$, где S – площадь сечения пробирки. Тогда, для скорости дрейфа будем иметь

$$v = \frac{RT}{MPS} \frac{dm}{dt}. \quad (2.2)$$

Приращение массы испаренного вещества равно убыли массы прекурсора, которая была определена экспериментально. Вычисленное таким образом значение скорости дрейфа составило $0.2 \cdot 10^{-2} \text{ мс}^{-1}$.

$s = \frac{(P - P_0)}{P_0}$. С ростом температуры выше точки плавления цинка 692,5 К,

значение равновесного давления паров цинка P_0 начинает резко возрастать, а, следовательно, пересыщение – уменьшаться. Для значений температур, используемых в работе, пересыщение стремится к значению $s = -1$, при котором скорость формирования кристаллической фазы оксида цинка на подложках должна быть очень мала.

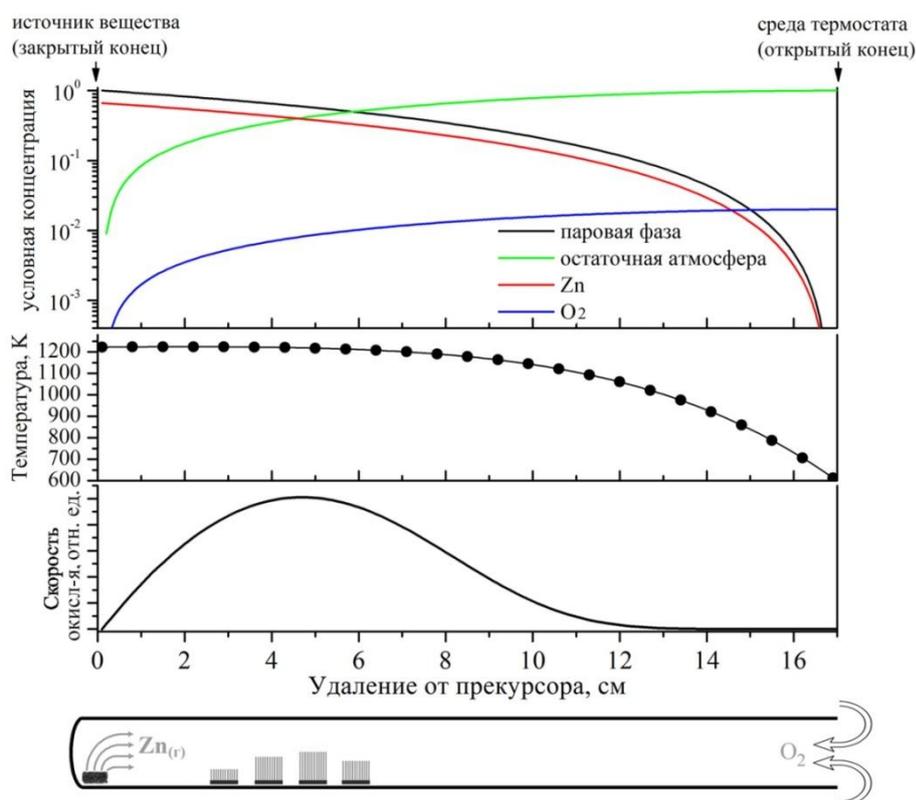


Рисунок 2.1 – На диаграммах сверху вниз: распределение для методики карботермического синтеза в конфигурации квазизамкнутого объема вдоль оси реакционной ячейки компонентов паровой фазы и остаточной атмосферы, температуры, скорости реакции, соответственно: внизу схематическое изображение реакционной ячейки и морфологии формируемых массивов стержней ZnO

Однако, в наших работах [A3 - A11] экспериментально наблюдается формирование массивов вискерообразных структур, для образования которых скорость роста должна быть многократно большей. Кроме этого, для формирования твердого бинарного соединения необходима химическая реакция соединения, в данном случае окисления.

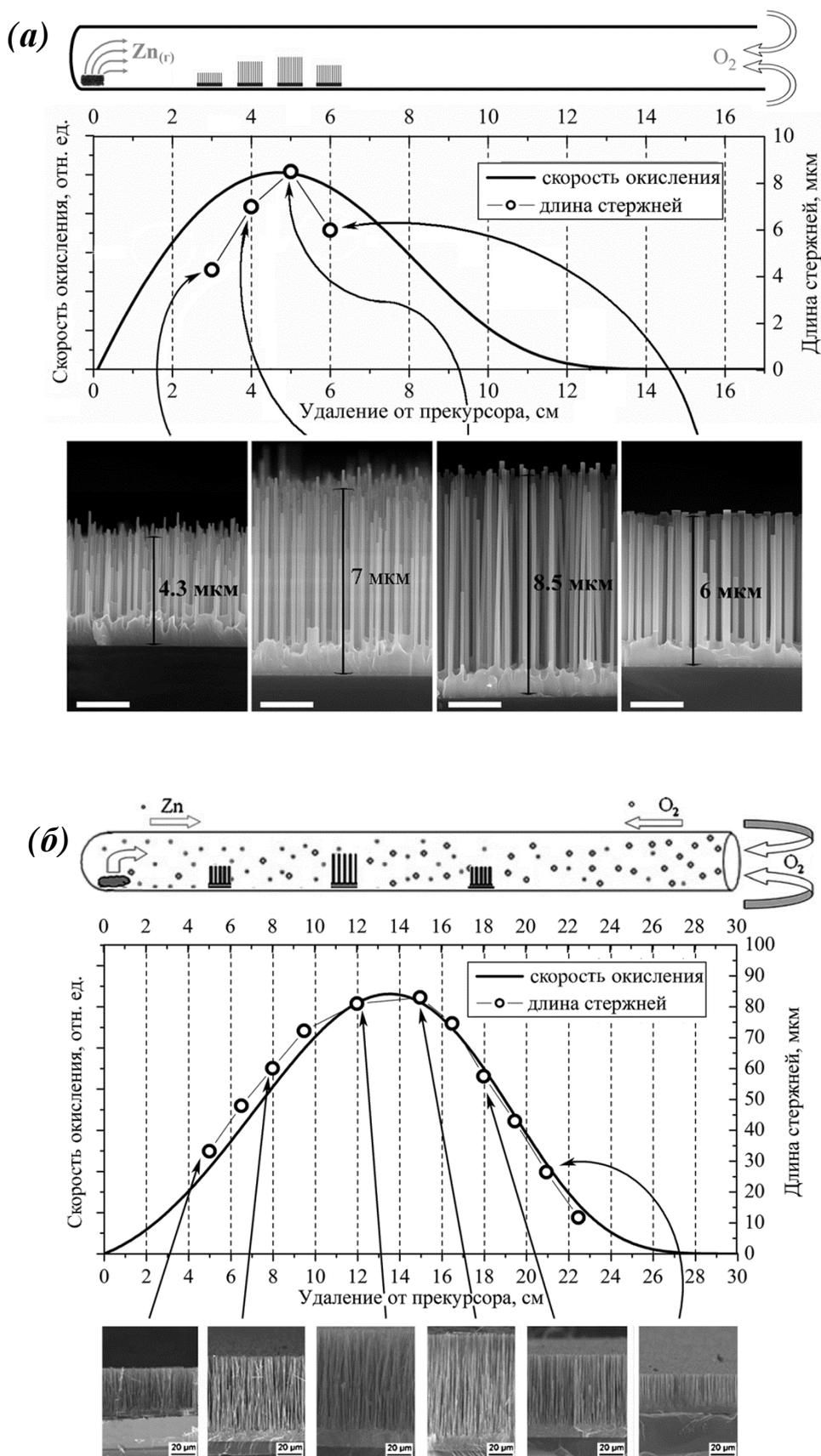


Рисунок 2.2. Связь интенсивности роста массивов стержней ZnO (их длины) со скоростью реакции окисления паров Zn, рассчитанной из соотношения (2.7), для эксперимента, выполненного в нашей работе (a), для эксперимента, представленного G. Meng с соавторами в работе [50] (b)

Следовательно, скорость роста структур оксида цинка должна описываться не пересыщением (концентрацией) паровой фазы, а скоростью окисления, которая учитывает, также, и влияние температуры. Скорость гетерофазной реакции окисления описывается соотношением:

$$R_{ox.}(x) = A \exp\left(-\frac{Q}{RT(x)}\right) C_{Zn}(x) C_{O_2}(x), \quad (2.7)$$

где A – константа скорости реакции, Q – удельная теплота реакции, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, C_{Zn} и C_{O_2} – концентрации паров цинка и кислорода, соответственно. На основании выражений (3), (4), (6) и (7) построены диаграммы распределения условных концентраций компонентов паровой фазы, остаточной атмосферы и скорости реакции (рис. 2.1).

Справедливость изложенной модели, определяющей прямую связь интенсивности роста массивов стержней ZnO со скоростью реакции окисления паров Zn, подтверждена экспериментально на примере карботермического синтеза массивов стержней на подложках Si(100) стонкопленочными подслоями ZnO в конфигурации квазизамкнутого реакционного объема (рис. 2.2, а). На рисунке 2.2, б также приведены результаты использования разработанной в настоящей диссертации модели, подтверждающие её справедливость, для описания и объяснения эксперимента, приведенного в работе G. Meng с соавторами [50], сходного с нашим экспериментом.

2.2 Морфология массивов стержней ZnO

Образцы, полученные в проточной конфигурации реактора, не обладают однородностью морфологических параметров: при движении вдоль поверхности подложки от прекурсора по направлению потока аргона средняя длина стержней уменьшается более чем в 2 раза. Стержни, полученные в данной конфигурации с использованием Cu катализатора роста на подложках Al_2O_3 без тонкопленочных подслоев ZnO, ориентированы как перпендикулярно, так и под наклоном к поверхности подложки. При увеличении толщины несплошной пленки катализатора с 0,5 до 1,5 нм плотность поверхностного распределения возрастает с $2 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ до $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Длина вертикальных стержней составляет ~ 2.5 мкм. Длина, диаметр и плотность поверхностного распределения стержней, полученных на подложках Al_2O_3 с пленочными подслоями ZnO толщиной 5, 10, 15 и 150 нм и несплошной пленкой Cu толщиной 1 нм, изменяется с изменением толщины подслоя (табл. 2.1). Все стержни в этих массивах ориентированы перпендикулярно поверхности подложки.

Стержни, синтезированные в проточной конфигурации на подложках Si(100) с тонкопленочными подслоями ZnO и пленкой катализатора Cu толщиной 1 нм, ориентированы перпендикулярно поверхности подложки, как показано нами [A5]. Их средний диаметр достигает 70 нм, длина - 0,6 мкм, поверхностная плотность - $\rho = 1,8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$.

Сначала опишем морфологию массивов стержней, синтезированных методом импульсного лазерного напыления (ИЛН) при повышенном давлении аргона. Для образцов, полученных с использованием подложек GaN/Si(111), были сделаны снимки сколов, выполненных перпендикулярно поверхности в целях более детального исследования степени ориентации стержней в направлении нормали и границы раздела с пленочным подслоем нитрида галлия. Средний диаметр стержней в образце, полученном на подложке GaN/Si(111) с использованием тонкой пленки золота в качестве катализатора составил 85 нм, их длина – 1,8 мкм, поверхностная плотность –

$20 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Стержни имели хорошо различимую шестиугольную огранку в плоскости основания и ориентированы боковыми гранями параллельно друг другу (рис. 2.3 (а, б)), что свидетельствует об их взаимной параллельной кристаллографической ориентации, как показано нами в работе [A12]. Отдельные стержни соединены друг с другом в плоскости основания образованиями в виде стенок, высота которых меньше длины стержней, а ширина сопоставима с диаметром последних.

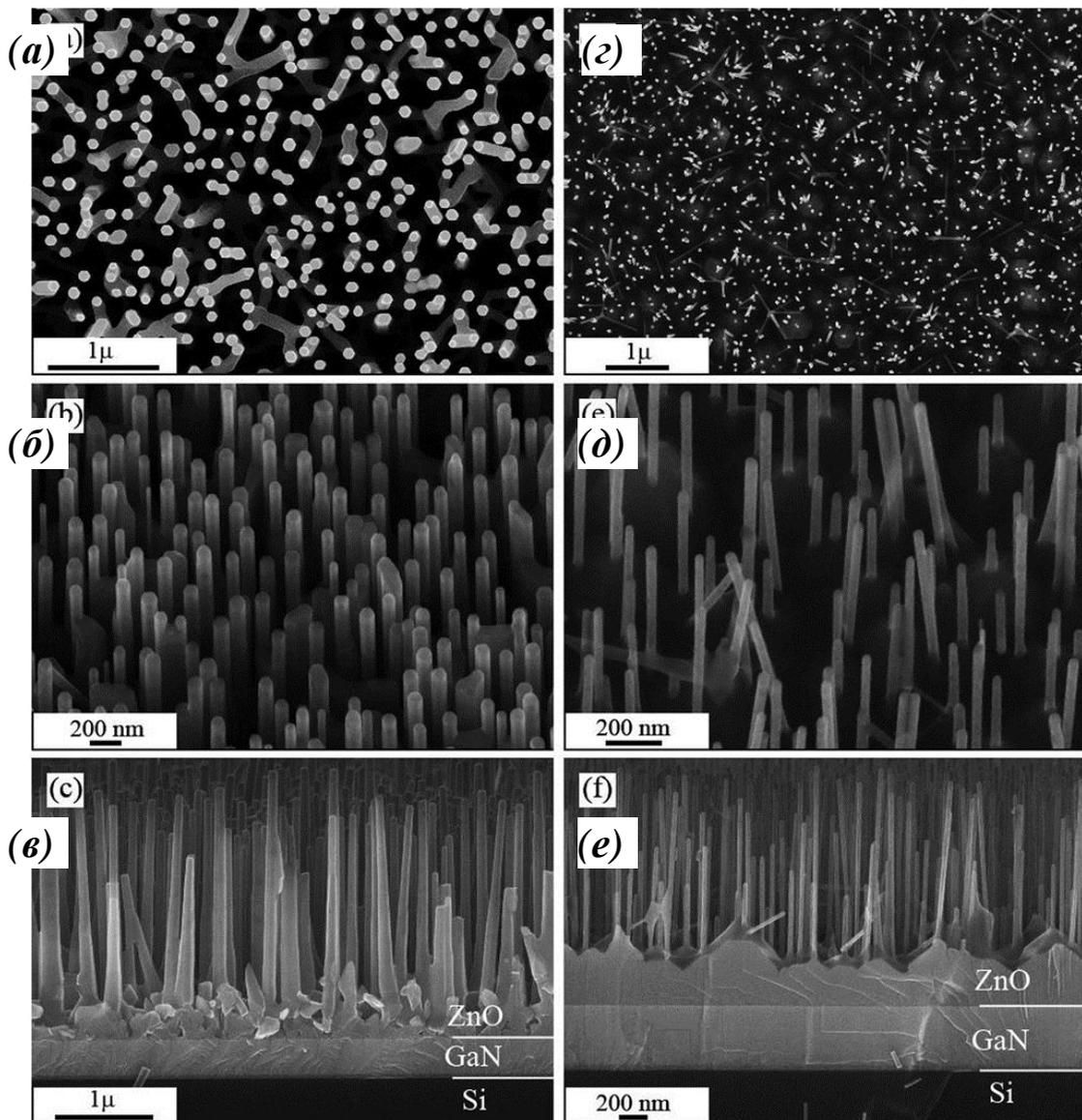


Рисунок 2.3 – SEM-изображения массивов стержней ZnO на подложке GaN/Si, синтезированных методом ИЛН при температуре 1170 К с катализатором Au (а, б, в), и при температуре 840 К с катализатором NiO (г, д, е). Изображения зарегистрированы под углом 90° (а, г), 30° (б, д) и 0° (в, е) к поверхности

На изображении скола (рис. 2.3, в) четко различимы границы раздела между стержнями ZnO, пленочным подслоем GaN и подложкой Si(111). Оси стержней лежат в узком телесном угле около направления нормали к поверхности. Основания кристаллов не имеют определенной формы и не представляют собой сплошного слоя, покрывающего поверхность пленки GaN. Общий объем, занимаемый материалом ZnO, был примерно равен объему, занимаемому подслоем GaN.

В образце, синтезированном на подложке GaN/Si(111) с использованием катализатора NiO, средний диаметр наностержней составил ~ 40 нм, их длина – 1 мкм, поверхностная плотность – $30 \cdot 10^8$ см⁻² (рис. 2.3, г, д). Наблюдается четко различимая граница между подслоем GaN и наностержнями ZnO. Стержни имели массивные основания пирамидальной формы (рис. 2.3, е), покрывающие поверхность пленки GaN сплошным слоем толщиной ~ 350 нм. Отношение объема, занимаемого наностержнями, к объему пирамидальных оснований составило величину $\sim 0,2$, а отношение общего объема ZnO к объему, занимаемому подслоем GaN – ~ 1 . В плоскости поверхности просматривается шестиугольная огранка оснований. Стержни преимущественно ориентированы в перпендикулярном к поверхности направлении. Однако, также наблюдается рост в боковом направлении, в том числе и повторный рост на боковых гранях наностержней.

В образце, синтезированном на подложке Al₂O₃ с использованием в качестве катализатора Au, средний диаметр стержней составил ~ 200 нм, их длина – 2 мкм, поверхностная плотность – $5 \cdot 10^8$ см⁻² (рис. 2.4). На изображении различимы массивные основания, имеющие неправильную форму. В образце присутствуют сросшиеся стержни. Боковые грани кристаллов параллельны друг другу.

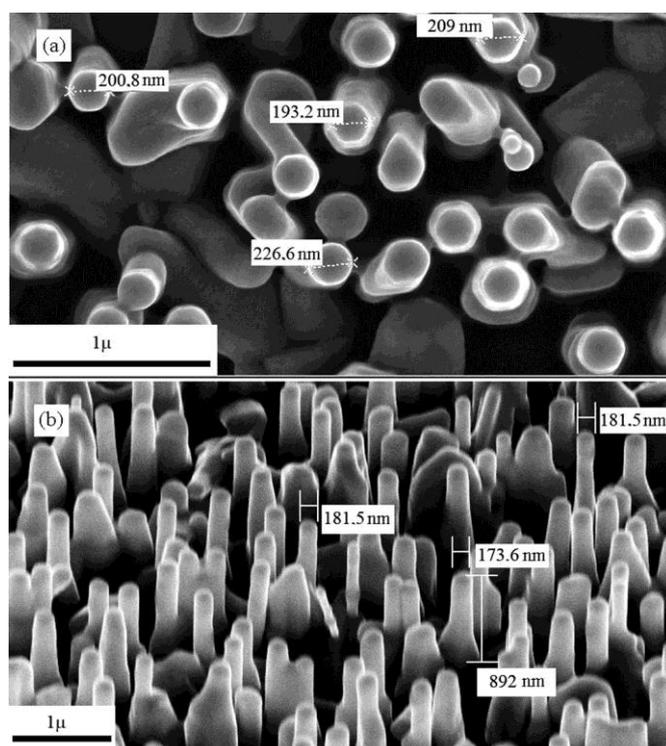


Рисунок 2.4 – SEM-изображения массива стержней ZnO, синтезированного методом ИЛН на подложке Al₂O₃ с применением катализатора Au. Изображения зарегистрированы под углом 90° (а) и 30° (б)

Теперь, приступим к описанию морфологии образцов стержней, синтезированных карботермическим методом в двух конфигурациях реакционной камеры. Образцы, синтезированные в проточной конфигурации реактора, не обладают однородностью морфологических параметров: при движении вдоль поверхности подложки от прекурсора по направлению потока аргона средняя длина стержней уменьшается более чем в 2 раза.

Для образцов стержней, синтезированных с использованием меди как катализатора роста на подложках α -Al₂O₃ в проточной конфигурации реакционной камеры, сравнение производилось по двум группам объектов. Для первой, полученной без использования тонкопленочного подслоя ZnO, нами определялось [А3, А7] влияние количества нанесенного катализатора (эквивалентной толщины сверхтонкой металлической пленки) на морфологию синтезированных структур; для второй – толщины предварительно нанесенного тонкопленочного подслоя ZnO, изменяемой

дискретно в пределах 5...15 нм (эквивалентная толщина пленки катализатора для данной группы образцов составляла 1 нм).

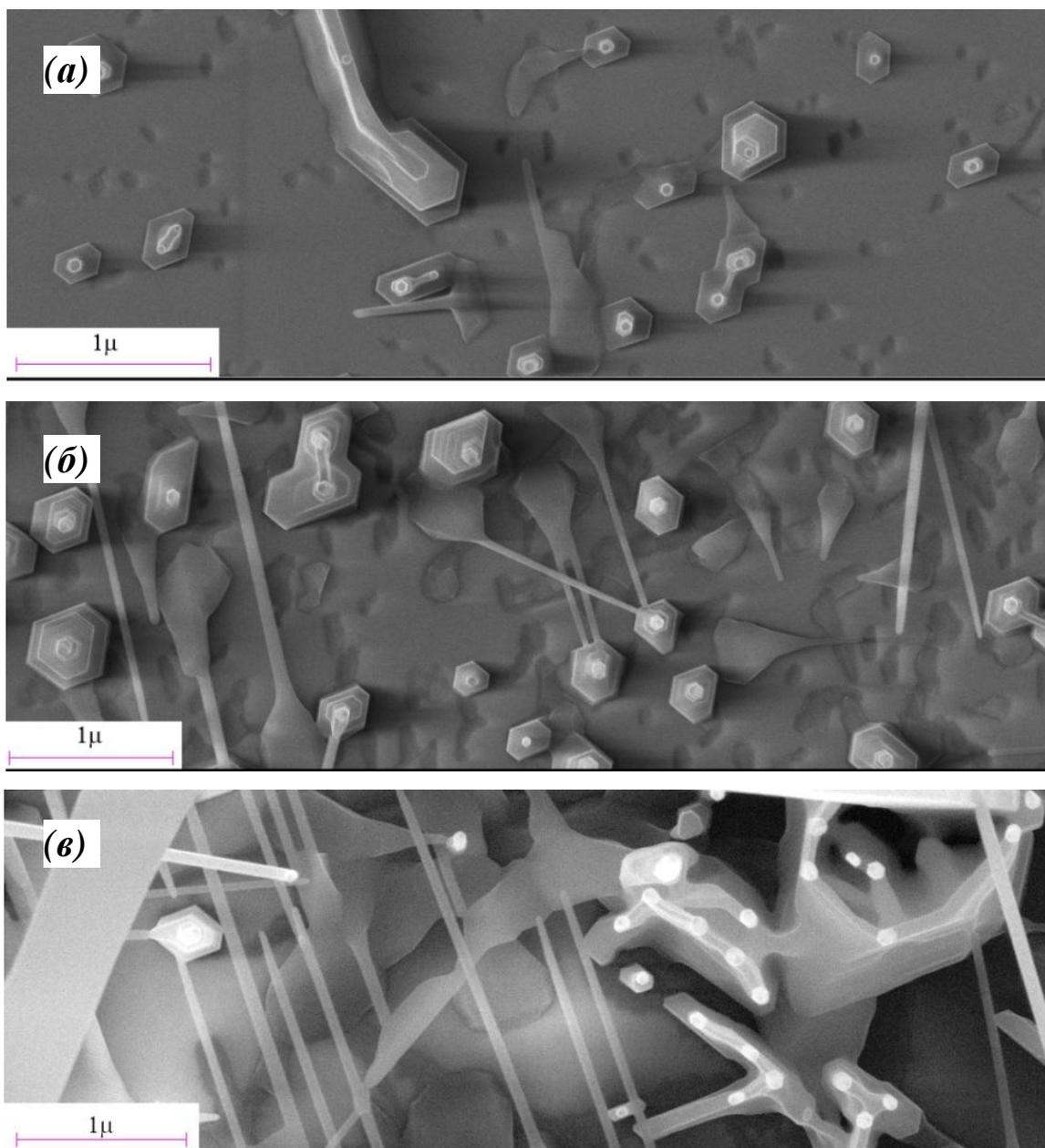


Рисунок 2.5 – SEM-изображения образцов наностержней ZnO, синтезированных карботермическим методом на подложках Al_2O_3 с использованием катализатора Cu толщиной 0,5 нм (a), 1 нм (б) и 1,5 нм (в)

Для первой группы образцов при толщине плёнки меди 0,5 нм средний диаметр наностержней составил ~50 нм, их длина – 1,2 мкм (рис. 2.5, a). Все стержни имели основания диаметром ~250 нм и высотой ~200 нм, и ярко выраженную шестиугольную огранку. Наностержни были однородно

распределены по поверхности с поверхностной плотностью $\sim 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. При увеличении толщины плёнки меди до 1 нм, средний диаметр наностержней возрос до ~ 75 нм, их длина – до $\sim 2,4$ мкм. Все наностержни также имели основания диаметром ~ 300 нм и высотой ~ 400 нм. Отмечено наличие весьма существенной доли наклонных стержней и нанолент (рис. 2.5, б). Наностержни были однородно распределены по поверхности, а поверхностная плотность возросла до $\sim 5 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$.

При дальнейшем увеличении толщины плёнки катализатора до 1,5 нм резко возросло количество наклонных кристаллов, нанолент протяжённостью ~ 10 мкм и «расчёсок». Многие стержни соединены между собой у основания. Пространство подложки, свободное от массивов, сросшихся у основания вертикальных стержней, занято наклонными кристаллами и нанолентами (рис. 2.5, в). Диаметр вертикально ориентированных наностержней составил ~ 75 нм, длина ~ 3 мкм. Для всех образцов данной группы характерно снижение интенсивности роста, то есть длины кристаллов при удалении от прекурсора в направлении потока аргона.

Морфология образцов второй группы, существенно отличается от морфологии образцов первой группы: намного выше степень вертикальной ориентации [A3, A7], и при движении вдоль подложки по направлению потока аргона средняя длина стержней многократно уменьшается. Поэтому при сравнении морфологии этих объектов речь будет идти о центральной области образцов. Средний диаметр наностержней, полученных на подслое ZnO толщиной 5 нм, составляет 100 нм, их длина 1,6 мкм, поверхностная плотность $\sim 8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ (рис. 2.6, а). В плоскости подложки все стержни связаны между собой стенками, высота которых составляет ~ 300 нм а ширина ~ 100 нм. Формирования массивных пьедесталов не отмечается: они имеют диаметр основания, в 1,5 раза превосходящий диаметр самих стержней и высоту, не превышающую 200 нм. Наблюдается рост узких лентовидных кристаллов шириной 150 нм и длиной до 8 мкм. Они растут из боковых граней оснований наностержней под малым углом к плоскости

поверхности. Ленты ориентированы в плоскости друг относительно друга под углами, кратными 60° (рис. 2.7), как показано нами в работе [A5]. Эти факты дают основания полагать, что лентовидные кристаллы кристаллографически ориентированы кристаллографически соосно наностержням.

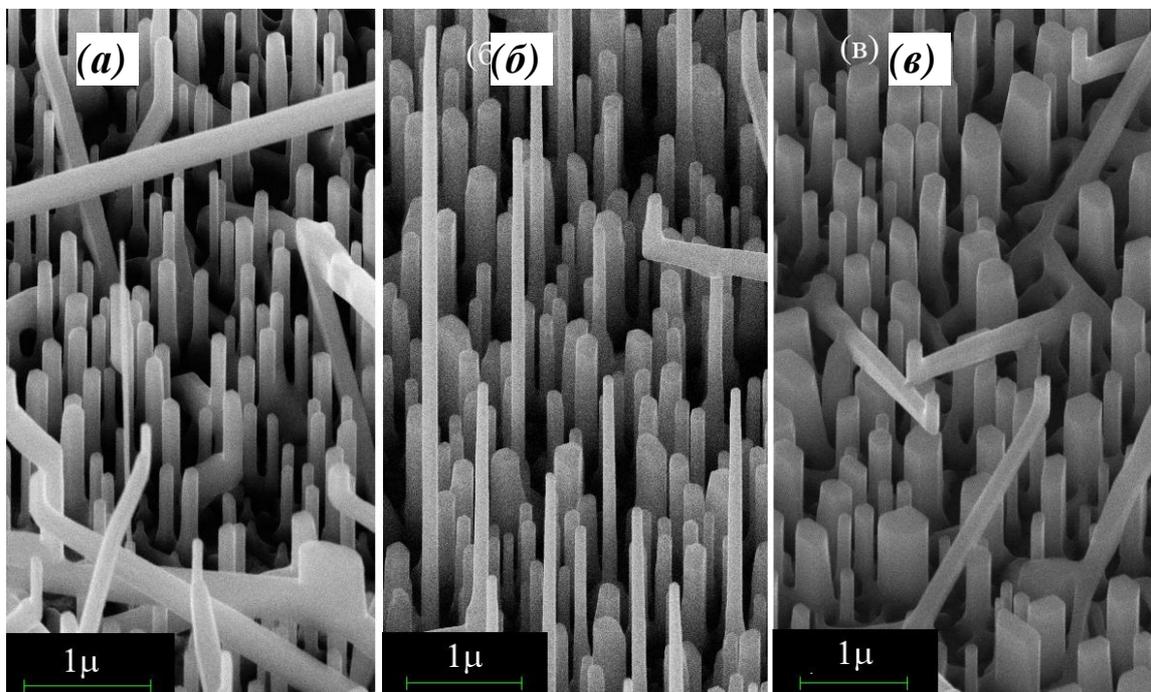


Рисунок 2.6 – SEM-изображения образцов стержней ZnO, синтезированных карботермическим методом на подложках Al_2O_3 с применением в качестве катализатора роста пленки Cu толщиной 1 нм и пленочных подслоев ZnO толщиной 5 нм (а), 10 нм (б) или 15 нм (в). Изображения выполнены под углом наблюдения 30°

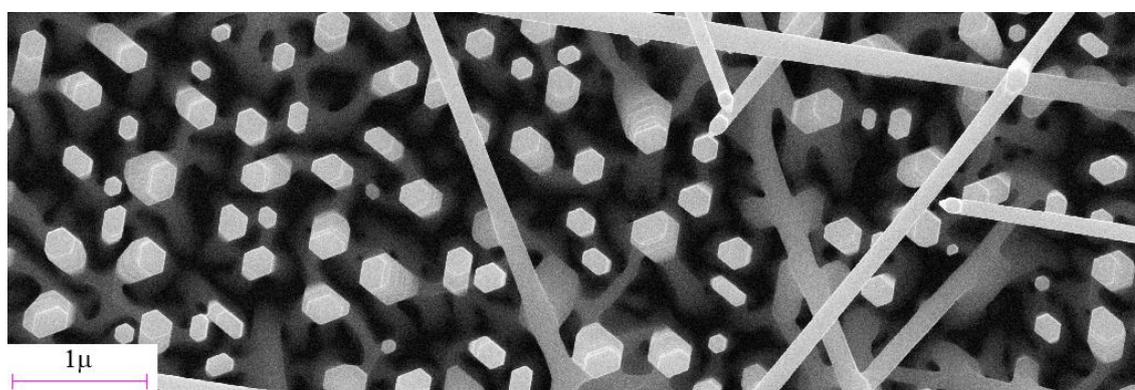


Рисунок 2.7 – SEM-изображение под углом наблюдения 0° образца стержней ZnO, синтезированного карботермическим методом на подложке Al_2O_3 с применением в качестве катализатора роста пленки Cu толщиной 1 нм и пленочным подслоем ZnO толщиной 5 нм

В образце, синтезированном на подслое ZnO толщиной 10 нм, средний диаметр наностержней составляет 120 нм, поверхностная плотность $\sim 6 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ (рис. 2.6, б). Подавляющее большинство стержней имеет среднюю длину 1.2 мкм, небольшая доля 7 мкм. В плоскости подложки все кристаллы связаны между собой стенками, высота которых насчитывает 250 нм, а ширина ~ 100 нм. Пьедесталы имеют больший размер, нежели в образце, полученном на более тонком подслое – их диаметр составляет ~ 250 нм. Также наблюдается рост узких лентовидных кристаллов. Количество лент существенно меньше, чем на подслое толщиной 5 нм, их ширина ~ 150 нм, а длина ~ 3 мкм.

В образце, синтезированном на подслое ZnO толщиной 15 нм, средний диаметр наностержней составляет 200 нм, их длина 1 мкм, поверхностная плотность $\sim 4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ (рис. 2.6, в). Из всех трех образцов, полученных с использованием тонкого пленочного подслоя ZnO, здесь наблюдается наименее интенсивный рост стенок: их высота насчитывает не более 200 нм, ширина ~ 100 нм. Диаметр пьедесталов составляет ~ 350 нм. Наблюдается рост узких лент длиной до 3 мкм из боковых граней оснований стержней.

Дальнейшее увеличение толщины пленочного подслоя ZnO до 150 нм приводит к уменьшению плотности распределения и увеличению длины стержней. Сводные данные о морфологических параметрах приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Морфологические параметры массивов стержней, полученных на подложках Al_2O_3 с пленочными подслоями ZnO и пленкой Si толщиной 1 нм

Морфологические параметры	Толщина подслоя ZnO, нм			
	5	10	15	150
Средняя длина стержней, мкм	1,6	1,2	1	6,5
Средний диаметр стержней, нм	100	120	180	180
Поверхностная плотность, 10^8 см^{-2}	8	6	4	1,2

Теперь вернемся к вопросу о неоднородности морфологии образцов, полученных карботермическим методом в потоке аргона с использованием тонких пленочных подслоев ZnO. Для всех трех образцов были выявлены следующие общие закономерности. Во-первых, на расстоянии 100 мкм от ближайшего к прекурсорю края подложки, диаметр наностержней в 2 раза меньше, чем в центральной области, и отсутствуют лентовидные кристаллы; во-вторых, длина стержней плавно уменьшается при удалении от прекурсора в центральной области образца; в-третьих, на самом удаленном от прекурсора краю подложки наблюдается рост заостренных у вершины кристаллов, а лентовидных кристаллов не обнаружено (рис. 2.8).

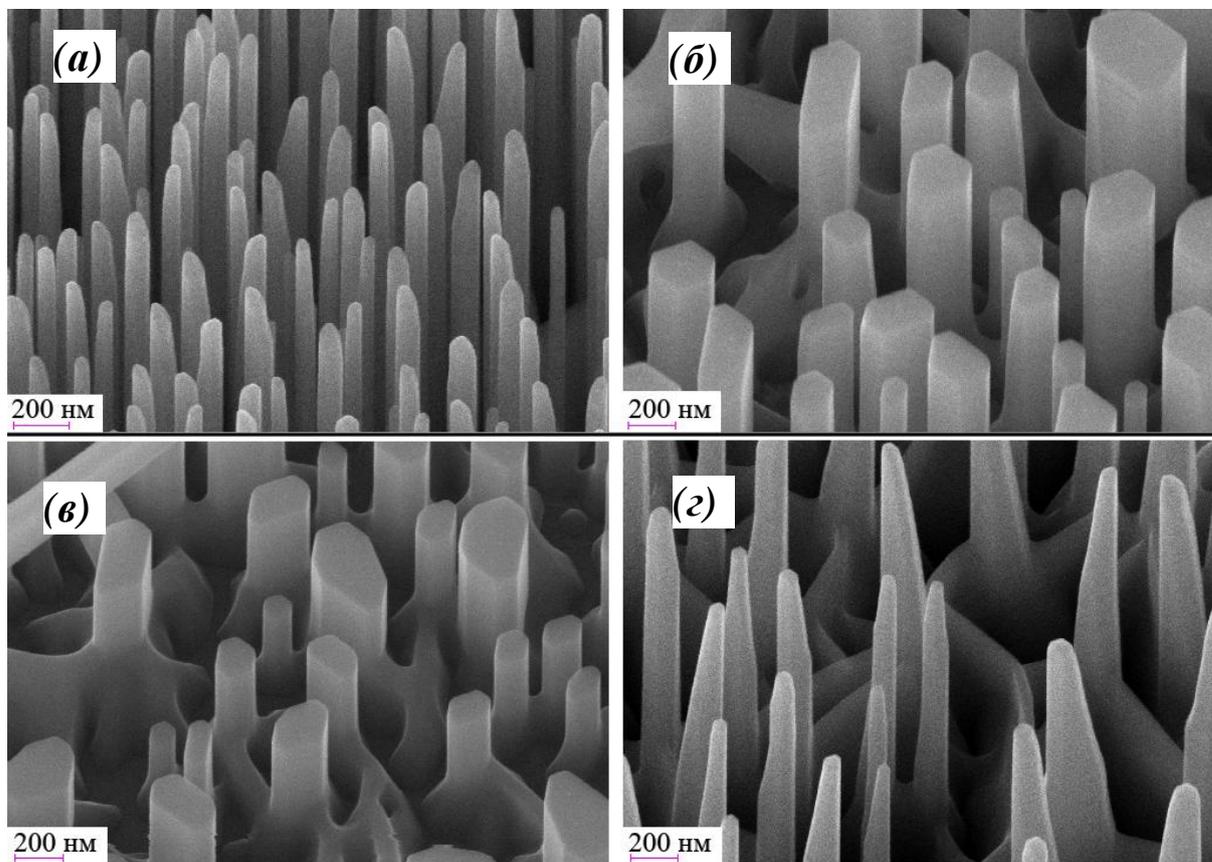


Рисунок 2.8 – SEM-изображения под углом наблюдения 30° образца стержней ZnO, синтезированного карботермическим методом на подложке Al_2O_3 с применением Cu катализатора и пленочным подслоем ZnO толщиной 5 нм в разных участках поверхности: на расстоянии 100 мкм (a), на расстоянии 2 мм (б), на расстоянии 8 мм (в), на расстоянии 9,5 мм (г) от края, ближайшего к прекурсорю

В образце с толщиной подслоя ZnO 5 нм диаметр наностержней в первой области составляет 50 нм, а длина - 2 мкм. Длина стержней уменьшается с 1,5 мкм до 0,8 мкм в центральной области. Диаметр оснований у заостренных стержней в удаленной от прекурсора области составляет ~200 нм, а диаметр вершины ~50 нм. В образце с подслоем ZnO толщиной 10 нм диаметр стержней в первой области составляет ~70 нм, длина ~2 мкм. При удалении от прекурсора в центральной области наблюдается уменьшение длины стержней с 1,2 мкм до 0,6 мкм. Диаметр основания заостренных стержней в удаленной области составляет ~200 нм, диаметр вершины ~50 нм. В образце с толщиной подслоя ZnO 15 нм диаметр стержней в первой области составляет ~80 нм, длина ~2 мкм. При удалении от прекурсора в центральной области наблюдается уменьшение длины стержней с 1 мкм до 0,6 мкм. Диаметр основания заостренных стержней в удаленной области составляет ~200 нм, диаметр вершины ~50 нм.

Стержни, синтезированные в проточной конфигурации на подложках Si(100) с тонкопленочными подслоями ZnO и пленкой катализатора Cu толщиной 1 нм, ориентированы перпендикулярно поверхности подложки. Их средний диаметр насчитывает 70 нм, длина – 0,6 мкм, поверхностная плотность – $1,8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$.

Образцы, синтезированные карботермическим методом в конфигурации квазизамкнутого объема, представляют собой массивы вертикально ориентированных стержней с отсутствием наклонных кристаллов и лент (рис. 2.9, а). Для каждого образца величины среднего диаметра и длины изменяются не более чем на 5 % вдоль всей поверхности подложки размером $5 \cdot 10 \text{ мм}^2$, за исключением краёв, где диаметр уменьшается в ~1,4 раза а длина возрастает в ~1,3 раза. Ширина области краевого эффекта изменения средних величин вдоль поверхности составляет ~0,5 мм. Средняя длина стержней в разных образцах изменяется нелинейным образом при удалении от прекурсора, возрастая до максимальных значений при $L = 4 \dots 5 \text{ см}$, а затем убывая.

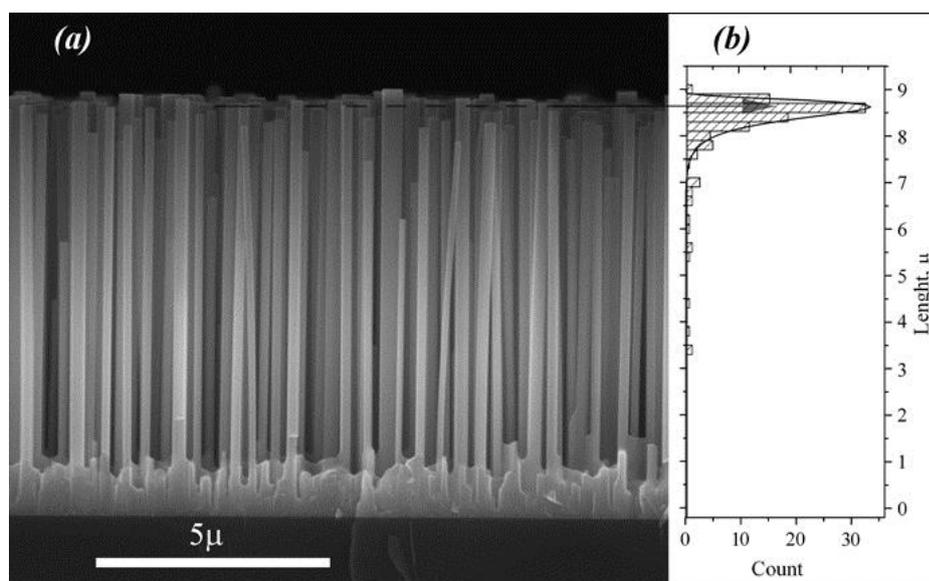


Рисунок 2.9 - SEM-изображение торца скола массива стержней ZnO, полученного на подложке Si (100) при давлении Ar 50 мм. рт. ст. на расстоянии 4 см до источника вещества без катализатора роста – (a); гистограмма статистического распределения стержней по длине для данного образца – (b)

Аналогичная закономерность прослеживается и для зависимости длины стержней от давления – наибольшую среднюю длину имеют стержни, полученные при $P = 50$ мм. рт. ст. Так, значения средней длины стержней, полученных без катализатора роста при давлении 15 мм. рт. ст., составили 4,5; 7; 8,7 и 5,9 мкм, для расстояний $L = 3, 4, 5,$ и 6 см, соответственно. При таких же значениях L , средние длины стержней, синтезированных при давлении $P = 50$ мм. рт. ст., составили 7,5; 8,7; 6,7 и 2,1 мкм, а при давлении $P = 150$ мм. рт. ст. – 3,2; 5,6; 2,9 и 1,3 мкм, соответственно. Для всех формируемых массивов стержней характерно образование сплошного «пьедестального» слоя ZnO толщиной 0,5...1 мкм на начальном этапе роста стержней поверх исходного подслоя ZnO.

Средний диаметр стержней (рис. 2.10 и 2.11) увеличивается при увеличении давления P и по мере удаления от прекурсора. Так средние диаметры стержней, синтезированных при давлении 15 мм. рт. ст., составили 100, 110, 155 и 195 нм, для расстояний до прекурсора $L = 3, 4, 5,$ и 6 см, соответственно. Для тех же значений L , диаметры стержней,

синтезированных при давлении $P = 50$ мм. рт. ст., составили 180, 195, 225 и 240 нм, а при давлении $P = 150$ мм. рт. ст. – 225, 230, 270 и 300 нм, соответственно. Параметры приведены в таблице 2.2.

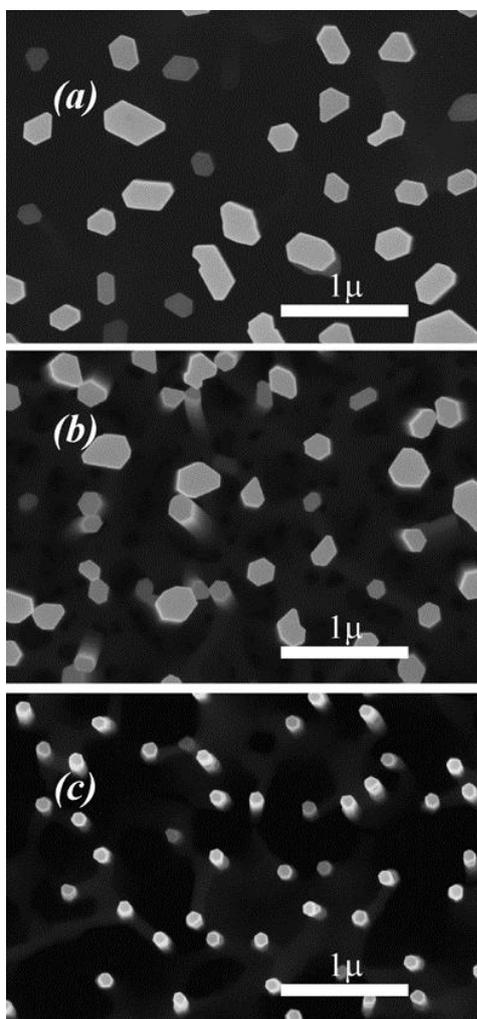


Рисунок 2.10. SEM-изображения (вид-сверху) массивов стержней ZnO, синтезированных карботермическим методом в конфигурации квазизамкнутого объема на поверхности Si без катализатора роста на расстоянии 4 см до источника вещества при давлении Ar 150 мм.рт.ст. (а), 50 мм.рт.ст. (б) и 15 мм.рт.ст. (в)

В присутствии катализаторов роста Au или Cu, наблюдалось увеличение средней длины на 7...15 % и уменьшение среднего диаметра стержней на 2...10 %, в зависимости от конкретных условий для каждого образца. Плотность поверхностного распределения стержней для всех полученных образцов изменялась в диапазоне $(2.8...8) \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, являясь однородной характеристикой для каждого образца вдоль всей поверхности. В поперечном сечении (см. рис. 2.10) стержни представляют собой шестиугольники,

близкие к правильным при диаметрах не более 150 нм и более сложные многоугольники, сформированные слиянием шестиугольных фигур при больших диаметрах.

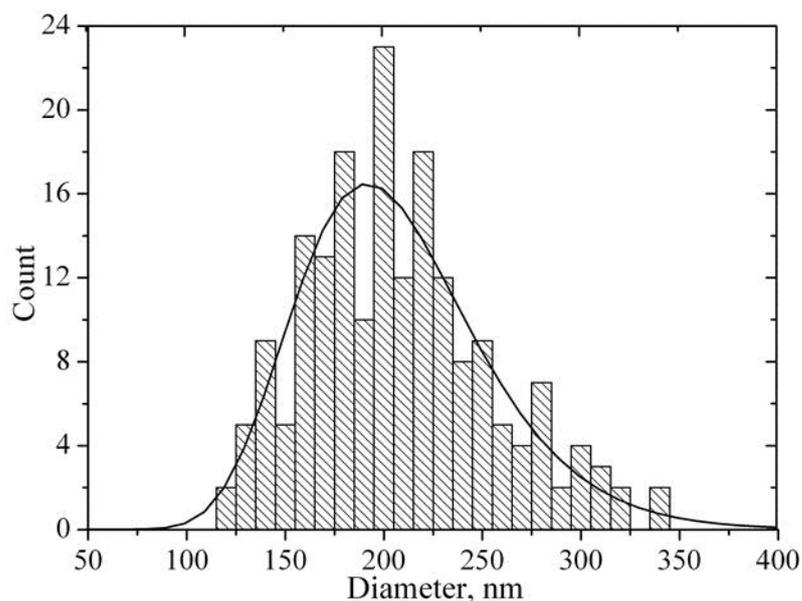


Рисунок 2.11. Гистограмма статистического распределения по диаметрам для стержней ZnO, полученных при давлении 50 Торг на расстоянии 4 см до источника вещества без катализатора роста.

Таблица 2.2 – Основные статистические характеристики массивов стержней, синтезированных карботермическим методом в конфигурации квазизамкнутого объема без использования катализатора роста.

L , см P_{Ar} , мм. рт. ст.	3	4	5	6	
150	225 ± 55	230 ± 65	270 ± 80	300 ± 80	d , нм
	$3,2 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	h , $\mu\text{м}$
	2,74	2,81	6,7	8	ρ , 10^8 см^{-2}
50	180 ± 15	195 ± 55	225 ± 65	240 ± 60	d , нм
	$7,5 \pm 0,2$	$8,7 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,2$	h , $\mu\text{м}$
	4,58	4,06	3,36	2,7	ρ , 10^8 см^{-2}
15	100 ± 5	100 ± 5	155 ± 5	195 ± 65	d , нм
	$4,5 \pm 0,6$	$7 \pm 0,5$	$8,7 \pm 0,3$	$5,9 \pm 0,2$	h , $\mu\text{м}$
	4,24	4,2	4,1	4,06	ρ , 10^8 см^{-2}

При электронно-микроскопическом исследовании сколов образцов полученных с использованием Au катализатора реакцией карботермического разложения вблизи границы раздела пленочного подслоя со стержнями были обнаружены инородные включения в материале ZnO. Они проявлялись в микрофотографиях как яркие, локализованные пятна с интенсивным контрастом на краях (рис. 2.12), и их можно связать с наночастицами Au – материала (металла с большой атомной массой), обладающего много большей рассеивающей способностью относительно электронного излучения, нежели оксид цинка.

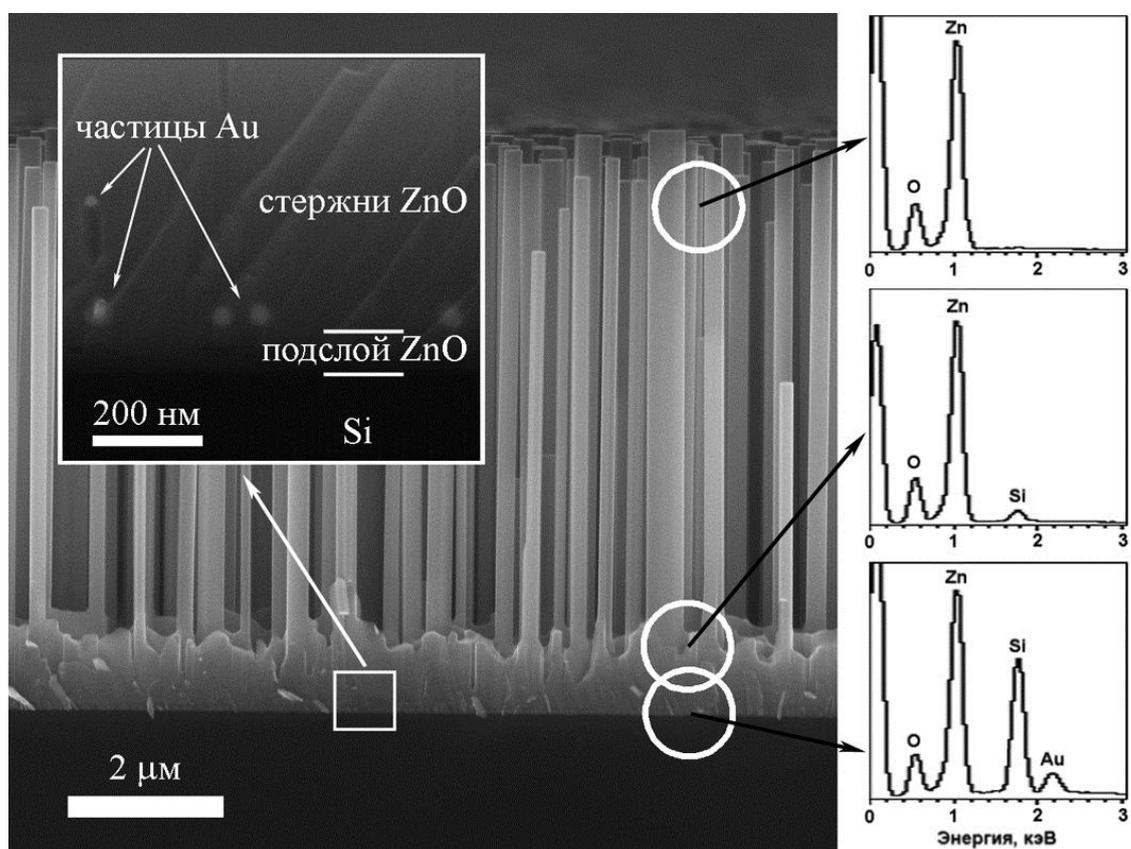


Рисунок 2.12 – SEM-изображение торца скола массива стержней ZnO, синтезированного карботермическим методом в конфигурации квазизамкнутого объема на подложке Si (100) с использованием Au катализатора роста (а). Характеристические рентгеновские спектры, зарегистрированные в разных точках вдоль оси стержней (б).

В сумме с данными энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (см. рис. 2.12) можно с уверенностью определить локализацию наночастиц золота на границе раздела подслоя и стержней. В образцах,

полученных с использованием катализатора Cu, подобные особенности в микрофотографиях и энергодисперсионных рентгеновских спектрах не наблюдались. На микрофотографиях боковых поверхностей и вершин стержней, в случае использования как Au так и Cu, также не было обнаружено никаких дополнительных особенностей, связанных с металлическими частицами. Приведенные результаты, наряду с фактами роста стержней в отсутствие катализатора и только незначительного отличия морфометрических параметров формируемых при этом стержней, свидетельствуют о том, что катализатор играет роль лишь при зарождении центров преимущественного роста на начальном этапе, и не участвует в дальнейшем росте стержней при данных условиях синтеза, как доказано нами в работах [A6, A11].

2.3 Кинетика роста массивов стержней

Для всех синтезированных массивов стержней ZnO наблюдаются сложные корреляции длин отдельных стержней с их диаметрами. Их аппроксимация в соответствии с различными кинетическими моделями роста массивов вискероов затрудняется ввиду значительного статистического разброса данных. Для некоторых экспериментальных образцов массивов стержней ZnO однозначное её выполнение невозможно. Такую особенность демонстрируют, например, массивы стержней, синтезированные методом ИЛН на эпитаксиальных подслоях GaN (рис. 2.13). Экспериментальным корреляциям здесь можно поставить в соответствие, как монотонно изменяющуюся, так и немонотонную зависимость длины от диаметра формируемых стержней.

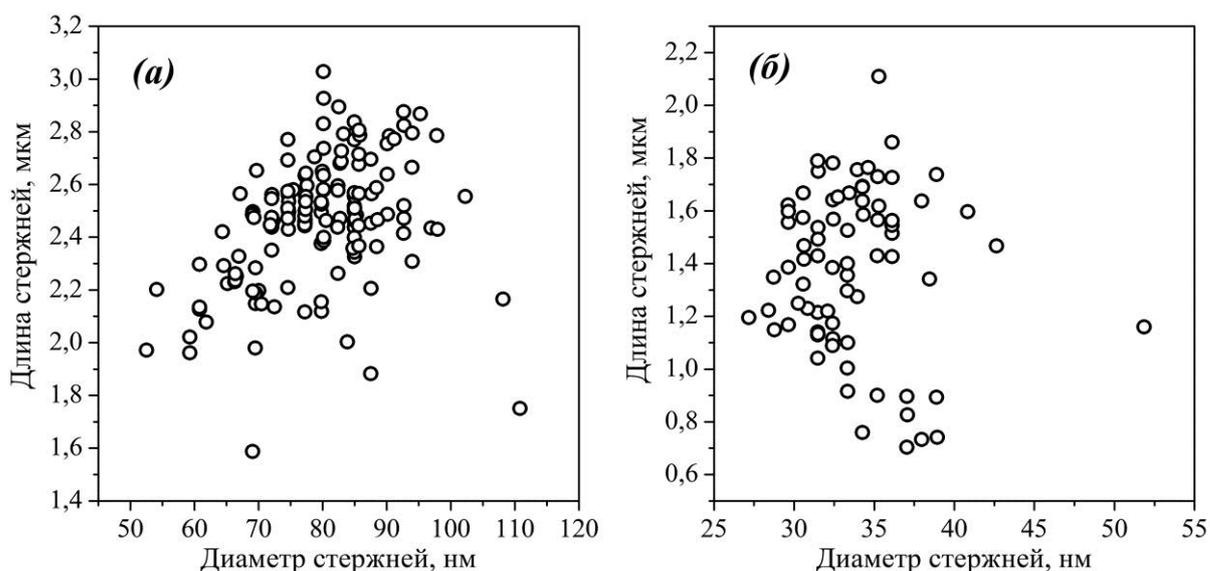


Рисунок 2.13 – Корреляции длин стержней ZnO с их диаметрами для образцов, синтезированных методом ИЛН на подложках SiC эпитаксиальным подслоем GaN при температуре 1170 К и применении катализатора Au (а) и при температуре 840 К с применением катализатора NiO (б).

Образцы, синтезированные карботермическим методом в проточной конфигурации реактора, демонстрируют корреляции длин с диаметрами формируемых стержней, которые могут быть более однозначно сопоставлены с кинетическими моделями роста массивов вискероов, нежели те, которые проявляют образцы, синтезированные методом ИЛН. Так, для

выращенных на подложках Al_2O_3 с применением тонкопленочных подслоев ZnO массивов наблюдается тенденция возрастания длины с диаметром стержней, что характерно для адсорбционно-стимулированного роста (рис. 2.14). Однако, значения средней длины и диаметра стержней, как отмечалось выше, изменяются в несколько раз вдоль поверхности подложки длиной 10 мм. Это приводит к различной крутизне зависимостей длины от диаметра стержней, которыми можно аппроксимировать соответствующие экспериментальные корреляции. Так, для более удаленных от прекурсора областей подложки наблюдается тенденция резкого возрастания длины стержней с диаметром в области малых значений последнего с переходом к очень пологому возрастанию при больших значениях диаметра, что свойственно полицентрическому режиму зарождения. Для близкой к прекурсором области характерно более монотонное возрастание длины стержней с увеличением их диаметра.

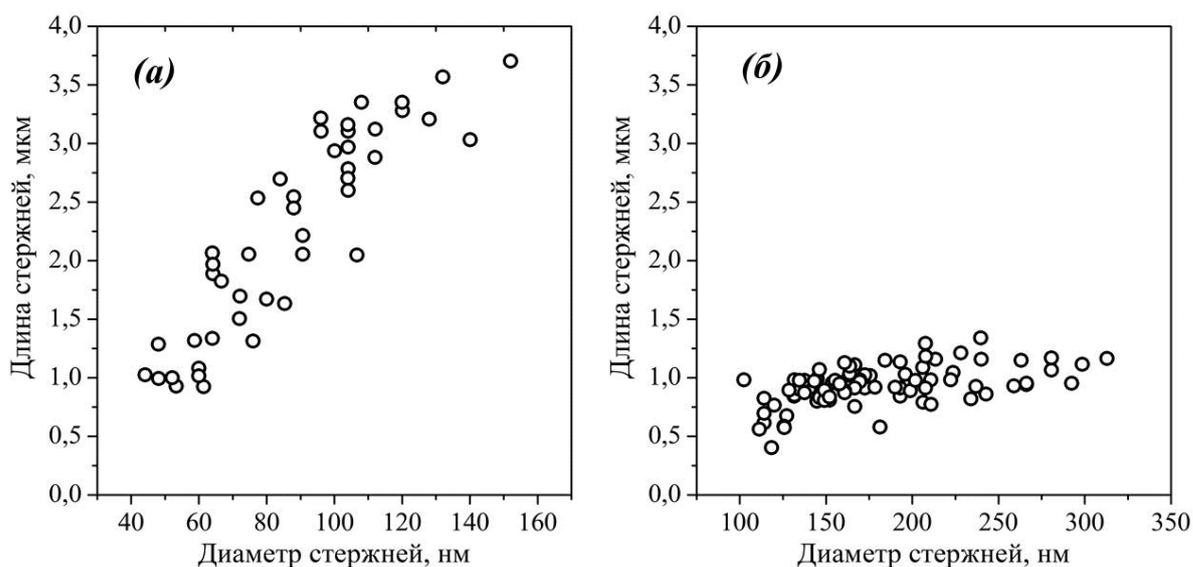


Рисунок 2.14 – Корреляции длин стержней ZnO с их диаметрами для образцов, синтезированных карботермическим методом в проточной конфигурации реактора на подложке Al_2O_3 с пленочным подслоем ZnO толщиной 10 нм и применением Cu катализатора на расстоянии 0,5 мм от края подложки (а), и на расстоянии 3 мм от края подложки (б).

Массивы стержней ZnO , синтезированные карботермическим методом в конфигурации квазизамкнутого объема, проявляют однородность морфологических параметров вдоль поверхности подложек, а также,

подлежащие однозначной аппроксимации экспериментальные корреляции длин с диаметрами. Для такой аппроксимации применены кинетические модели формирования массивов вискеро́в, разработанные для случая роста по механизму «пар-жидкость-кристалл». Поскольку корреляциям характерно либо резкое возрастание, либо убывание, с переходом к асимптотическому характеру, рассматривались исходные выражения моделей адсорбционно-стимулированного механизма роста, или комбинированного адсорбционно-диффузионного механизма, дающие соответствующий вид зависимостей. Для первого случая, аппроксимирующая функция получена из выражения (1.2) переходом к длине вискеро́в от скорости их роста и от их радиуса к диаметру:

$$L = L_{\infty} \left(\Delta\mu_0 - \frac{D_0}{D} \right)^{\frac{1}{6}} \exp \left(- \frac{a}{3\Delta\mu_0 - \frac{D_0}{D}} \right), \quad (2.8)$$

где L_{∞} – длина бесконечно толстых вискеро́в, $D_0 = 2R_0$ (R_0 – радиус Гиваргизова-Чернова), $\Delta\mu_0$ – относительная (безразмерная) разность химпотенциалов пара и кристалла, a – константа кристаллизации, связанная с поверхностной энергией. Для случая убывающего характера корреляции длин с диаметрами стержней использовано выражение, полученное аналогичным переходом к длине и диаметру:

$$L = L_{\infty} \left(\frac{Q}{D^2} - \frac{P}{D} + 1 \right); \quad D_0 \cong - \frac{P}{1 + 2/\ln(\Delta\mu_0 + 1)}, \quad (2.9)$$

где постоянные Q и P связаны со скоростями диффузии и адсорбции, соответственно, а L_{∞} , D_0 и $\Delta\mu_0$ обозначают те же величины, что и в (2.8). В выражениях (2.8) и (2.9) значения L_{∞} , $\Delta\mu_0$, a , Q и P выступают в качестве подгоночных коэффициентов. Экспериментальные корреляции аппроксимированы для всех образцов, синтезированных при различных давлениях и на различных расстояниях от прекурсора (рис. 2.15).

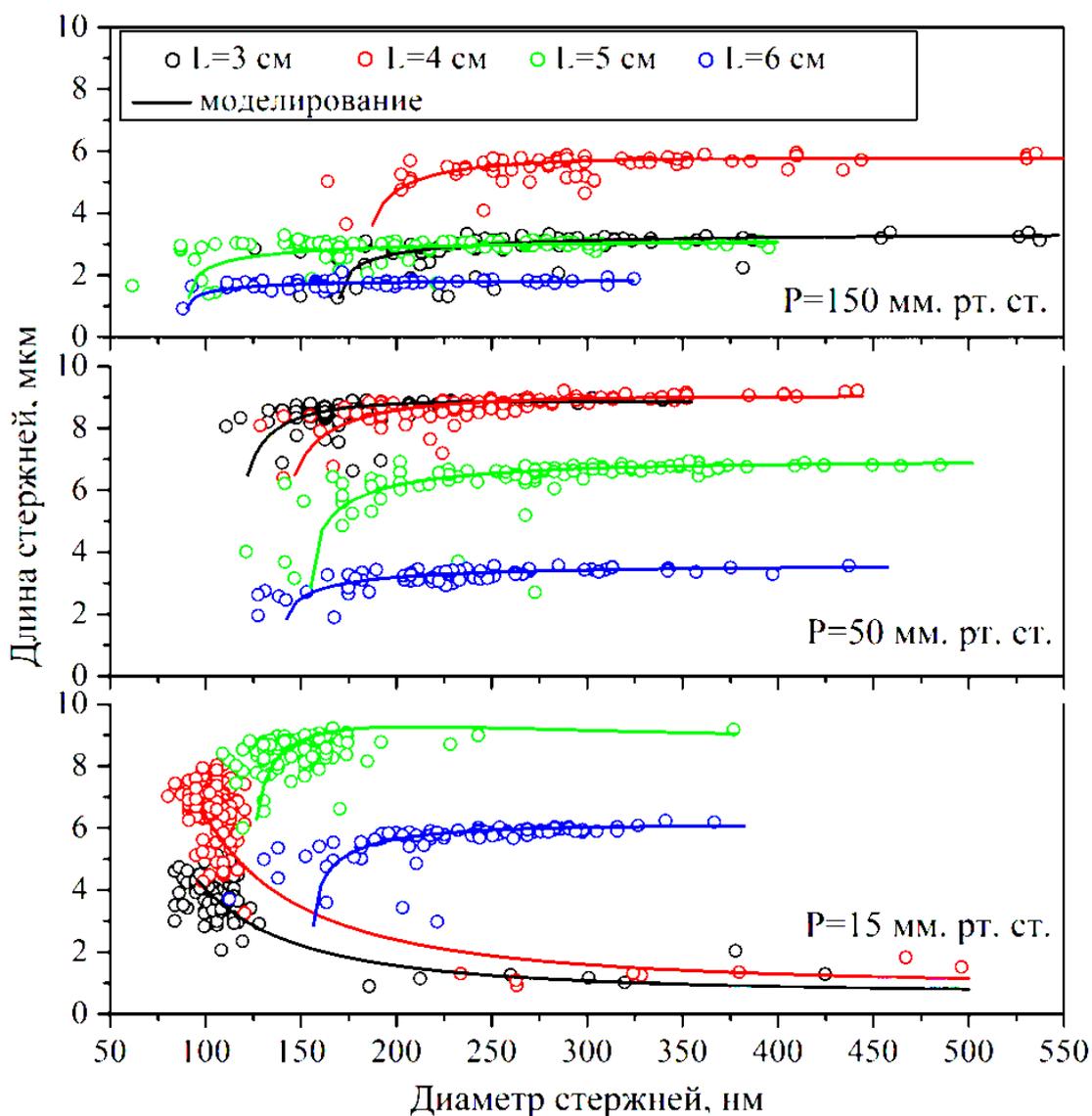


Рисунок 2.15 - Корреляции длин стержней ZnO с их диаметрами для образцов, синтезированных карботермическим методом в конфигурации квазизамкнутого объема. Кругами отмечены экспериментальные данные, сплошными линиями – результаты аппроксимации в соответствии с выражениями (2.8) или (2.9)

Для каждого образца определен параметр $D_0 = 2R_0$. Значению этого параметра прямо пропорциональна величина удельной поверхностной энергии на границе пар-кристалл. Она, в свою очередь, пропорциональна параметру пересыщения газовой фазы, который рассматривается в качестве движущей силы роста по ПЖК-механизму. Как утверждалось выше, в случае роста вискеров бинарного соединения – оксида цинка, роль параметра пересыщения выполняет скорость гетерофазной реакции окисления, которая

проявляет нелинейное поведение с изменением расстояния до прекурсора. Такую же нелинейность демонстрирует и параметр ростового процесса D_0 (рис. 2.16), что указывает на правильность выдвинутого предположения.

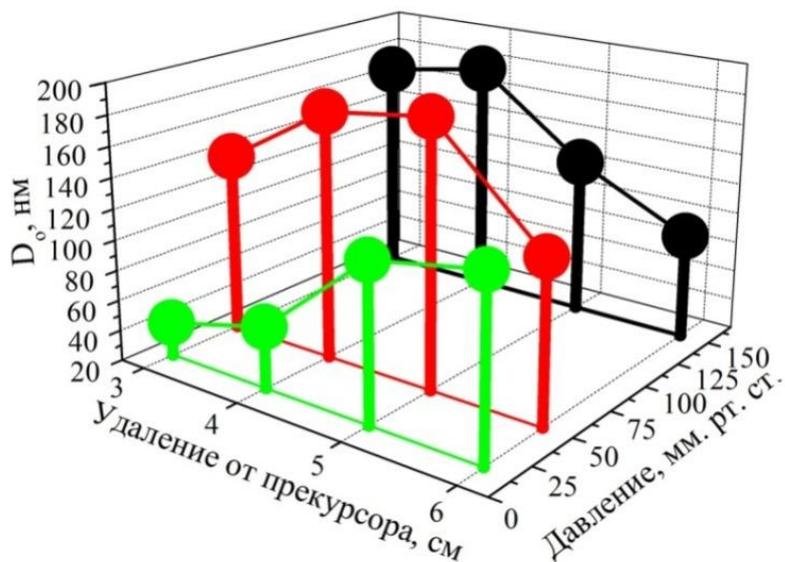


Рисунок 2.16 – Изменение параметра D_0 в зависимости расстояния до прекурсора и давления для карботермического синтеза массивов стержней ZnO в конфигурации квазизамкнутого объема

Таким образом, изложенные выше результаты доказывают *первое* научное положение, выносимое на защиту:

Скорость гетерофазной реакции окисления паров Zn в процессе карботермического синтеза определяет интенсивность формирования массивов стержней ZnO, являясь параметром пересыщения паровой фазы: для больших скоростей окисления имеет место адсорбционно-стимулированный рост массивов стержней ZnO, а для малых скоростей окисления – комбинированный адсорбционно-диффузионный рост.

3 СТРУКТУРА И ДИНАМИКА РЕШЕТКИ МАССИВОВ СТЕРЖНЕЙ ZnO

Приведены результаты структурных исследований, выполненных методом рентгенографии, и изложены особенности динамики решетки массивов стержней ZnO, изученные методом спектроскопии КРС.

3.1 Кристаллическая структура массивов стержней ZnO

Рентгенографические исследования образцов, синтезированных карботермическим методом в проточной конфигурации реактора с использованием пленочных подслоев ZnO, показали высокую степень ориентации наностержней кристаллографической осью c вдоль направления нормали к поверхности подложки [А3]. Это выражается в присутствии несоответствующих $\theta/2\theta$ -дифрактограммам только рефлексов подложки α -Al₂O₃ и (00 l) ZnO (рис. 3.1). Как отмечалось в предыдущем разделе, для данных образцов характерно наличие весьма большого числа наклонных лентовидных кристаллов наряду с преобладающими вертикально ориентированными стержнями. Соосная со стержнями кристаллографическая ориентация таких кристаллов вдоль направления нормали к подложке полностью подтвердилась результатами рентгенографических исследований.

Образцы стержней, синтезированные карботермическим методом в проточной конфигурации реактора на подложках α -Al₂O₃ с использованием Cu катализатора без предварительно нанесенного тонкопленочного подслоя ZnO, не имеют такой высокой степени кристаллографической ориентации, как образцы с подслоем ZnO. В соответствующих $\theta/2\theta$ -дифрактограммах присутствуют не только рефлексы подложки α -Al₂O₃ и (00 l) ZnO, но также и рефлексы ($h0h$) ZnO. Сравнение данных рентгенографии и электронной микроскопии для этих объектов с соответствующими данными для образца, синтезированного методом ИЛН на подложке такого же типа, свидетельствует об одинаковом образе и степени кристаллографической ориентации стержней оксида цинка относительно направления нормали к

поверхности подложки. А именно, общей чертой является формирование наклонных стержней, ориентированных осью c вне направления нормали к плоскости подложки.

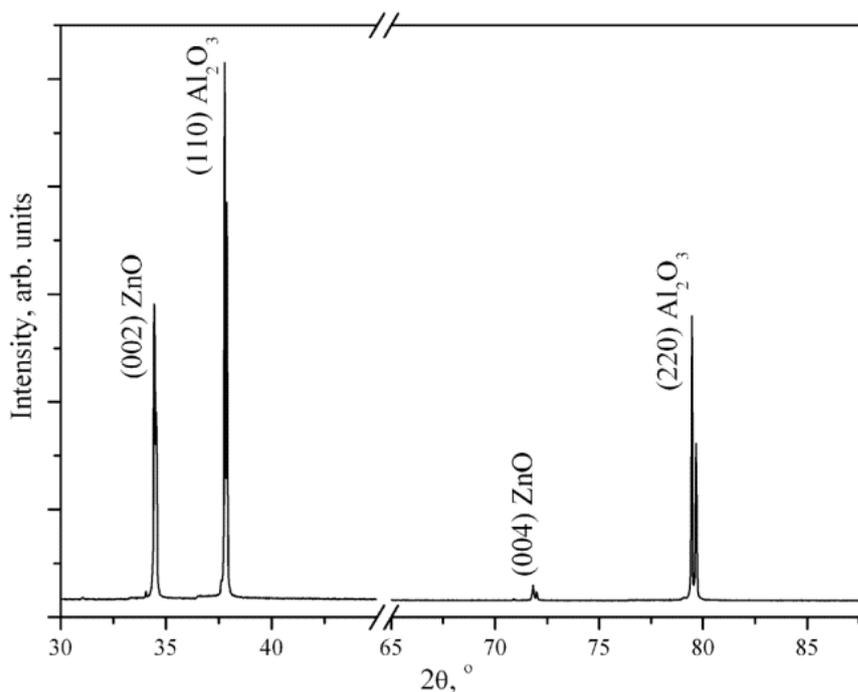


Рисунок 3.1 – $\theta/2\theta$ -дифрактограмма массива стержней ZnO, синтезированного карботермическим методом в проточной конфигурации на подложке Al_2O_3 с пленочным подслоем ZnO толщиной 10 нм и Cu катализатором роста

В $\theta/2\theta$ рентгенограммах образцов, синтезированных карботермическим методом в конфигурации квазизамкнутого объема без использования катализатора, присутствуют только рефлексы, относящиеся к подложке Si(100), и рефлексы типа (00 l) оксида цинка, (рис. 3.2), что однозначно свидетельствует о взаимной кристаллографической ориентации $[001]_{\text{ZnO}} \parallel [100]_{\text{Si}}$ в направлении нормали к плоскости подложки [А6]. Полуширина кривой качания для рефлекса (002) ZnO составила 0,5...1°. По угловым положениям 2θ рефлексов (002) $_{\text{ZnO}}$ и (004) $_{\text{ZnO}}$ рассчитан параметр элементарной ячейки $c = 5,207 \text{ \AA}$. Из значений 2θ рефлексов (114) $_{\text{ZnO}}$ и (103) $_{\text{ZnO}}$ и значения c в гексагональной установке определен параметр элементарной ячейки $a = 3,251 \text{ \AA}$. Параметры a и c превышают значения для монокристалла ZnO всего на 0,001 и 0,002 \AA , соответственно. В плоскости

сопряжения с подложкой Si стержни оксида цинка демонстрируют полную азимутальную разориентацию, что проявилось в φ -скане рефлекса $(114)_{\text{ZnO}}$ как постоянное высокое значение интенсивности отражения для любых значений φ , и в полюсной фигуре рефлекса $(103)_{\text{ZnO}}$ в виде однородного кольца. Таким образом, массивы стержней ZnO, полученные при данных условиях, кристаллографически представляют собой аксиальную текстуру. Рентгенографические исследования подтвердили наличие золотых наночастиц в образцах, полученных с использованием Au катализатора, о чем свидетельствует наличие характерных рефлексов $(111)_{\text{Au}}$, $(200)_{\text{Au}}$ и $(220)_{\text{Au}}$.

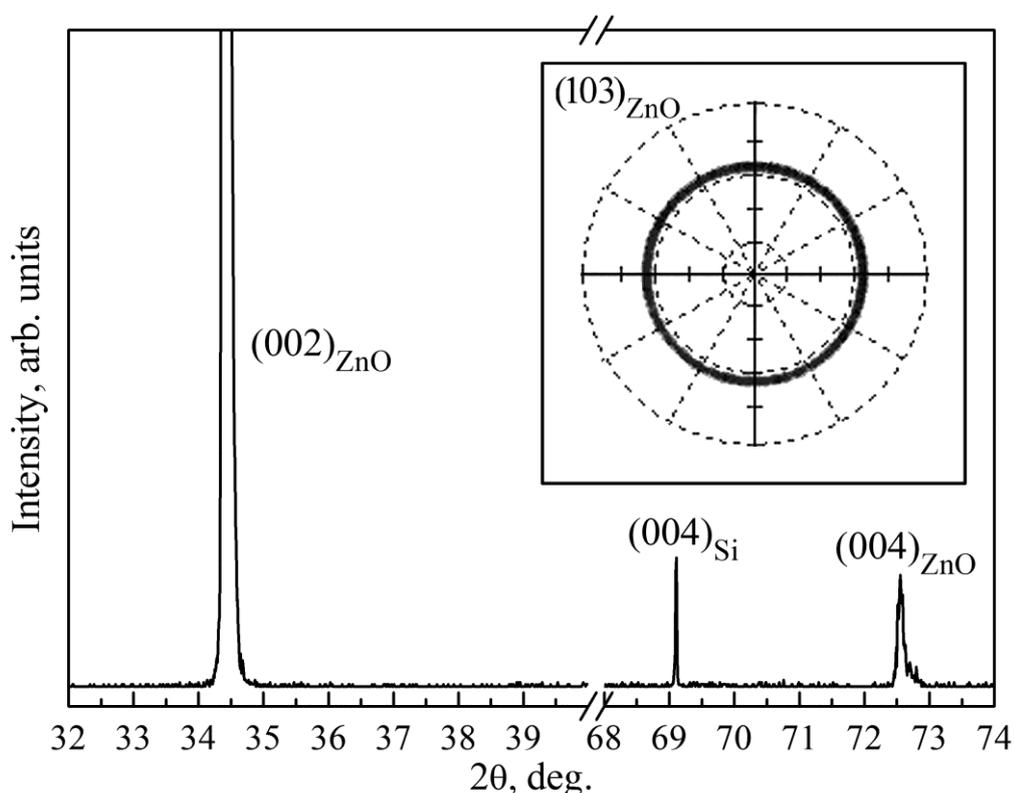


Рисунок 3.2 – $\theta/2\theta$ -рентгенограмма массива стержней ZnO, синтезированного карботермическим методом в конфигурации квазизамкнутого объема на подложке Si с тонкопленочным подслоем ZnO. На вставке – полюсная фигура рефлекса $(103)_{\text{ZnO}}$

На $\theta/2\theta$ рентгеновских дифрактограммах образцов, синтезированных методом ИЛН на пленочных подслоях нитрида галлия на подложках Si(111), присутствуют интенсивные отражения от семейства плоскостей $\{00l\}$ GaN и ZnO, что свидетельствует о кристаллографической ориентации оси *c* подслоя

и стержней в направлении нормали к поверхности Si(111) (рис. 3.3 (а, б)). Кроме того, были зарегистрированы слабые по интенсивности рефлекссы $(101)_{\text{ZnO}}$. Ввиду близких межплоскостных расстояний d_{002} и d_{004} для ZnO и GaN, рефлекссы $(002)_{\text{ZnO}}$, $(002)_{\text{GaN}}$ и $(004)_{\text{ZnO}}$, $(004)_{\text{GaN}}$ от пленочного подслоя и стержней на дифрактограммах образцов, полученных с использованием подложек GaN/Si(111), не всегда разрешаются как отдельные. Однако, математическая обработка отражений позволила разделить вклады от пленочного подслоя и стержней в суммарную дифрагированную интенсивность.

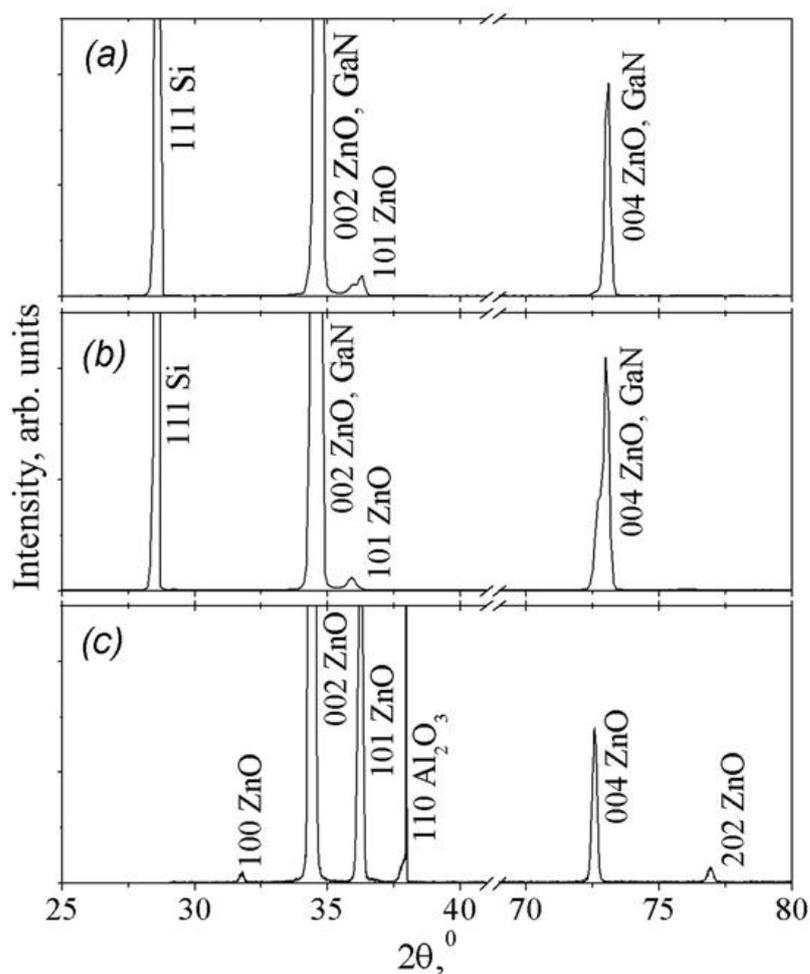


Рисунок 3.3 – $\theta/2\theta$ дифрактограммы массивов стержней ZnO синтезированных методом ИЛН на подложке GaN/Si при температуре 1170 К с Au катализатором (а), на подложке GaN/Si при температуре 840 К с NiO катализатором (б), на подложке Al₂O₃ при температуре 1170К с катализатором Au (в).

На $\theta/2\theta$ -дифрактограмме образца, полученного с использованием подложки Al_2O_3 относительная интенсивность отражения $(101)_{\text{ZnO}}$ существенно выше соответствующих значений для образцов, полученных на подложках GaN/Si (рис. 3.3 (в)). На дифрактограммах всех исследуемых образцов также присутствуют отражения $(100)_{\text{ZnO}}$, наличие которых, вероятнее всего, связано с наличием лежащих стержней, утративших кристаллическую связь с подложкой из-за механических повреждений входе подготовки экспериментов.

На основании измеренных интегральных интенсивностей рефлексов $(002)_{\text{ZnO}}$ и $(101)_{\text{ZnO}}$, интенсивностей данных рефлексов в порошковой дифрактограмме ZnO и соответствующих факторов повторяемости была произведена оценка процентного соотношения количества стержней, ориентированных параллельно поверхности плоскостями $\{h0h\}$ к количеству стержней, ориентированных параллельно поверхности плоскостями $\{00l\}$. В образце, синтезированном с использованием в качестве катализатора сверхтонкой пленки Au, данная величина составляет $\sim 0,5\%$, а в образце, синтезированном NiO катализатором $\sim 0,2\%$. С точки зрения интегральной интенсивности рентгеновских отражений, образец, полученный с использованием катализатора NiO, проявляет большую степень ориентации оси c оксида цинка в направлении нормали к плоскости поверхности. Однако, вклады в интенсивность вносят как стержни, так и пьедесталы и их разделение затруднено. В образце, синтезированном на подложке Al_2O_3 с использованием в качестве катализатора золота, доля стержней, ориентированных плоскостями $\{h0h\}$ параллельно поверхности, значительно больше, чем при использовании подложки GaN/Si и плёнок Au и NiO в качестве катализаторов. Она составляет $\sim 7\%$ по отношению к количеству стержней, ориентированных осью c перпендикулярно подложке, что проявляется в возрастании относительной интенсивности отражений $(101)_{\text{ZnO}}$ и $(202)_{\text{ZnO}}$, как показано нами в работе [A12].

Для определения степени мозаичности кристаллической структуры пленочного подслоя GaN и стержней ZnO в направлении нормали к плоскости подложки, производилась регистрация кривых качания рефлекса $(002)_{\text{ZnO}}$. Угол нормальной разблокировки кристаллитов, определяемый как полная ширина на середине высоты кривой качания, для подслоя GaN составляет $\sim 0,4^\circ$. Для стержней ZnO в образце, полученном с использованием Аукатализатора, соответствующая величина составила $\sim 0,8^\circ$ (рис. 3.4 (а)), а в образце, синтезированном с применением NiO катализатора – $\sim 0,4^\circ$ (рис. 3.4 (б)).

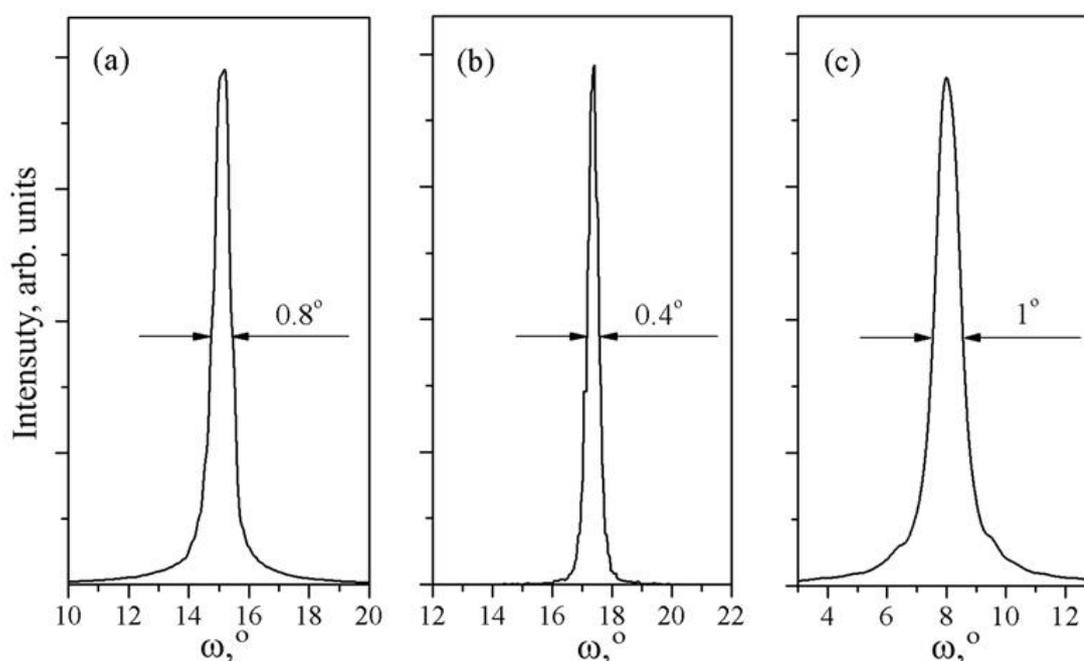


Рисунок 3.4 – Кривые качания массивов стержней ZnO, синтезированных методом ИЛН на подложке GaN/Si при температуре 1170 К с катализатором Au (а), на подложке GaN/Si при температуре 840 К с катализатором NiO (б), на подложке Al₂O₃ при температуре 1170 К с катализатором Au (в)

Наибольшее значение ширины кривой качания для стержней ZnO наблюдалось в образце, полученном на подложке Al₂O₃ с использованием в качестве катализатора золота, и составило $\sim 1^\circ$ (рис. 3.4 (в)). Таким образом, степень кристаллографической ориентации материала ZnO в образце, полученном с использованием катализатора NiO выше, чем с использованием Au. Однако, как и в случае $\theta/2\theta$ -дифрактограммы, разделение вкладов от наностержней и пьедесталов в суммарную интенсивность затруднено [A12].

При ϕ -сканировании отражений $(114)_{\text{ZnO}}$, $(114)_{\text{GaN}}$ и $(440)_{\text{Si}}$ были установлены ориентационные соотношения между подслоем GaN, стержнями ZnO и подложкой Si(111) в плоскости сопряжения. Максимумы рефлексов $(114)_{\text{ZnO}}$ и $(114)_{\text{GaN}}$ повторяются на ϕ -скане через каждые 60° и наблюдаются при одних и тех же значениях азимутального угла (рис. 3.5 (а, б)). Это свидетельствует о монокристаллическом состоянии GaN и ZnO и об их взаимной параллельной ориентации в плоскости сопряжения, а также о взаимной параллельной кристаллографической ориентации отдельных стержней между собой. Максимумы рефлекса $(440)_{\text{Si}}$ смещены на угол $\Delta\phi$, кратный 30° относительно максимумов $(114)_{\text{GaN}}$ и $(114)_{\text{ZnO}}$ (рис. 3.5 (в)). Таким образом, между пленочным подслоем, стержнями и подложкой Si(111) наблюдается взаимная ориентация $[001]_{\text{ZnO,GaN}} \parallel [111]_{\text{Si}}$, $\langle 110 \rangle_{\text{ZnO, GaN}} \parallel \langle 112 \rangle_{\text{Si}}$ при полной параллельной ориентации между ZnO и GaN. ϕ -сканирование рефлексов $(100)_{\text{ZnO}}$ и $(3-30)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ показало, что в плоскости сопряжения стержней ZnO с подложкой $a\text{-Al}_2\text{O}_3 \langle 110 \rangle_{\text{ZnO}} \parallel [001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. Отдельные стержни развернуты на угол $\Delta\phi = 30^\circ$ относительно большинства (рис. 3.6).

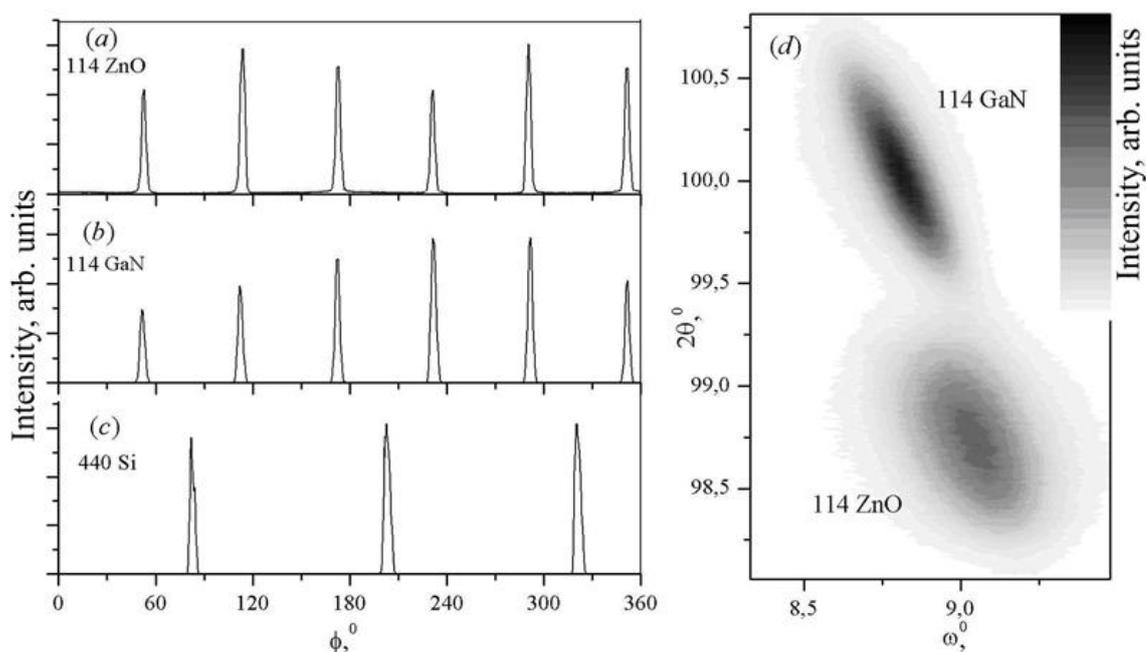


Рисунок 3.5 – ϕ -сканы отражений $(114)_{\text{ZnO}}$ (а), $(114)_{\text{GaN}}$ (б), $(440)_{\text{Si}}$ (в) и сечения узлов $(114)_{\text{ZnO}}$ и $(114)_{\text{GaN}}$ в обратном пространстве (г) для массива стержней ZnO, синтезированных методом ИЛН на подложке GaN/Si при температуре 1170 К с катализатором Au

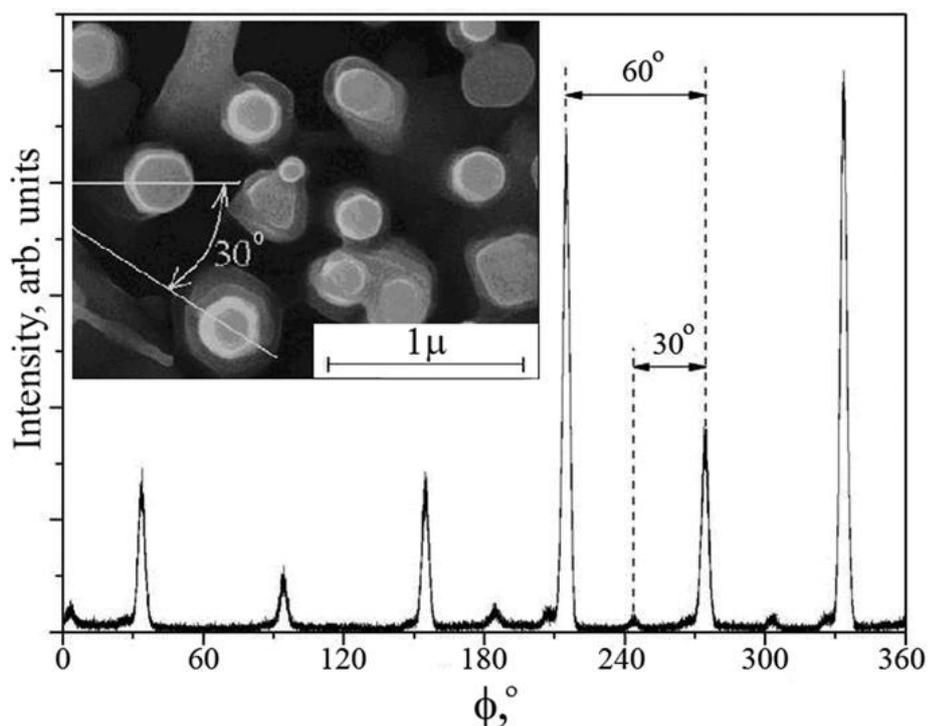


Рисунок 3.6 – ϕ -скан отражения $(114)_{\text{ZnO}}$ массива стержней ZnO, синтезированных методом ИЛН на подложке Al_2O_3 с Au катализатором. На вставке – SEM-изображение

Рассчитаны параметры решетки a и c (табл.3.1). Параметры c ZnO и GaN определялись с учетом угловых положений 2θ рефлексов (002) и (004). Расчет параметра a производился по отражению (114). Для обеспечения точности при определении параметра решетки a производилась регистрация сечений узлов $(114)_{\text{ZnO}}$ и $(114)_{\text{GaN}}$ в обратном пространстве $[A12]$, что дало возможность установить угловые координаты 2θ центров данных узлов.

Таблица 3.1. Параметры решетки образцов, синтезированных методом импульсного лазерного напыления.

Образец	Параметры решетки			
	ZnO		GaN	
	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$
Монокристалл	5.206	3.249	5.178	3.186
ZnO/Au/GaN/Si.	5.196	3.256	5.174	3.192
ZnO/NiO/GaN/Si	5.194	3.262	5.177	3.199
ZnO/Au/ Al_2O_3	5.210	3.236	-	-

Вычисленные параметры решетки отличаются от соответствующих значений для ненапряженных монокристаллов ZnO и GaN. Данные различия могут быть обусловлены механическими напряжениями, вызванными разностью коэффициентов теплового расширения и несоответствием параметров кристаллической решетки материалов стержней и подложки. Наиболее близкие значения параметров решётки к аналогичным значениям для монокристалла наблюдались для стержней, выращенных на подложках Al_2O_3 , что свидетельствует о меньших механических напряжениях в кристаллической структуре стержней.

3.2 Особенности динамики решетки массивов стержней ZnO

Спектры КРС массивов стержней ZnO регистрировались с целью выявления дополнительных особенностей, связанных со специфической конфигурацией данных объектов, путем сравнения со спектрами монокристалла ZnO [59], зарегистрированными при комнатной температуре. Проводилось, также, сравнение со спектрами уединенных стержней, помещенных на подложку MgO (т.е. стержней, синтезированных карботермическим методом на подложке Si, а, затем, отделенных от массива и перенесенных на поверхность MgO).

Отметим, что в КР-спектре монокристаллического кремния, использованного в качестве подложки для роста стержней, присутствует только одна интенсивная узкая линия с частотой $520,5 \text{ см}^{-1}$, соответствующая трехкратно вырожденной фононной моде T_{2g} . Это дает возможность простого вычитания эталонного КР-спектра подложки из общих спектров образцов для получения «чистого» КР-спектра массивов стержней ZnO. Также, наличие моды кремния T_{2g} в КР-спектрах образцов не только не препятствует анализу, но и является незаменимым и удобным для калибровки спектров ZnO. Для спектров массивов стержней ZnO, синтезированных на подложках Al_2O_3 , выполнялась аналогичная процедура вычитания спектра оксида алюминия. Однако, интенсивные моды подложки Al_2O_3 E_g при $378,5 \text{ см}^{-1}$ и A_{1g} при 417 см^{-1} лежат вблизи фононных мод оксида цинка ТО-диапазона ($A_1(\text{ТО})$ и $E_1(\text{ТО})$) и E_2^{high} . Спектральная ширина линий, относящихся к подложке Al_2O_3 , по крайней мере, в 2 раза меньше ширины линий ZnO. Кроме того, моды оксида цинка в КР-спектрах образцов в несколько раз превосходят по интенсивности моды Al_2O_3 .

Для синтезированных методом ИЛН на подложках Si с тонкопленочными подслоями GaN образцов, слабые по интенсивности фононные моды симметрии A_1 и наклонные LO-фонны оксида цинка, расположенные вблизи значения 580 см^{-1} , накладываются на интенсивную линию, соответствующую фонону E_2^{high} нитрида галлия при 564 см^{-1} . Это

делает анализ данной области КР спектра массива стержней затруднительным, а полученные результаты – не вполне однозначными.

На рисунке 3.7 представлен диапазон $170 \dots 800 \text{ см}^{-1}$, зарегистрированных в четырех различных геометриях рассеяния поляризованных КР-спектров массива стержней ZnO, синтезированных карботермическим методом в конфигурации квазизамкнутого объема на подложке Si(100) без катализатора роста. В данных спектрах, приведенных после вычитания спектра кремния, наблюдаются все КР-активные моды оксида цинка первого порядка, кроме моды E_2^{low} при $\sim 101 \text{ см}^{-1}$. На вставке в рисунке 3.7 изображен спектр образца стержней, зарегистрированный в геометрии $x(\text{zz})\bar{x}$, до вычитания спектра кремния. Видно, что мода T_{2g} кремния с частотой $520,5 \text{ см}^{-1}$ не накладывается в точности ни на одну из мод оксида цинка, что делает операцию вычитания спектра подложки полностью правомерной.

В $z(\text{xx})\bar{z}$ -спектре (симметрия E_2+A_1) доминирует мода E_2^{high} с частотой 437 см^{-1} , интенсивность которой на рис. 3 уменьшена втрое для удобства представления, и мода с частотой 332 см^{-1} , отнесенная авторами [59] к разностному фонону $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$. Кроме них, присутствуют широкие слабоинтенсивные моды с частотами 540 см^{-1} и 667 см^{-1} , относящиеся, вероятнее всего, к LA-обертону симметрии A_1 , и (TA+LO)-обертону симметрии E_1 , соответственно [59]. Отметим особо наличие двух пиков с частотами $\sim 390 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 585 \text{ см}^{-1}$, которые мы относим к наклонным TO-фонону ($Q(\text{TO})$) и LO-фоннону ($Q(\text{LO})$), соответственно. Происхождение и особенности этих мод ниже будут обсуждаться отдельно. Разрешенная правилами отбора в $z(\text{xx})\bar{z}$ -геометрии мода $A_1(\text{LO})$ наблюдалась с частотой 573 см^{-1} как низкочастотное «плечо» $Q(\text{LO})$ -моды. В ранней работе [58] наличие моды $A_1(\text{LO})$ с частотой 574 см^{-1} в соответствующей геометрии рассеяния явно наблюдалось при возбуждении КР-спектра монокристалла ZnO излучениями с длинами волн менее $406,7 \text{ нм}$. Много позднее [59], данная мода в соответствующей геометрии также была зарегистрирована с

частотой 574 см^{-1} и при возбуждении на длине волны $514,5 \text{ нм}$. Далее, действительное наличие упомянутой моды в $z(xx)\bar{z}$ -спектре нашего образца будет показано в результате обработки.

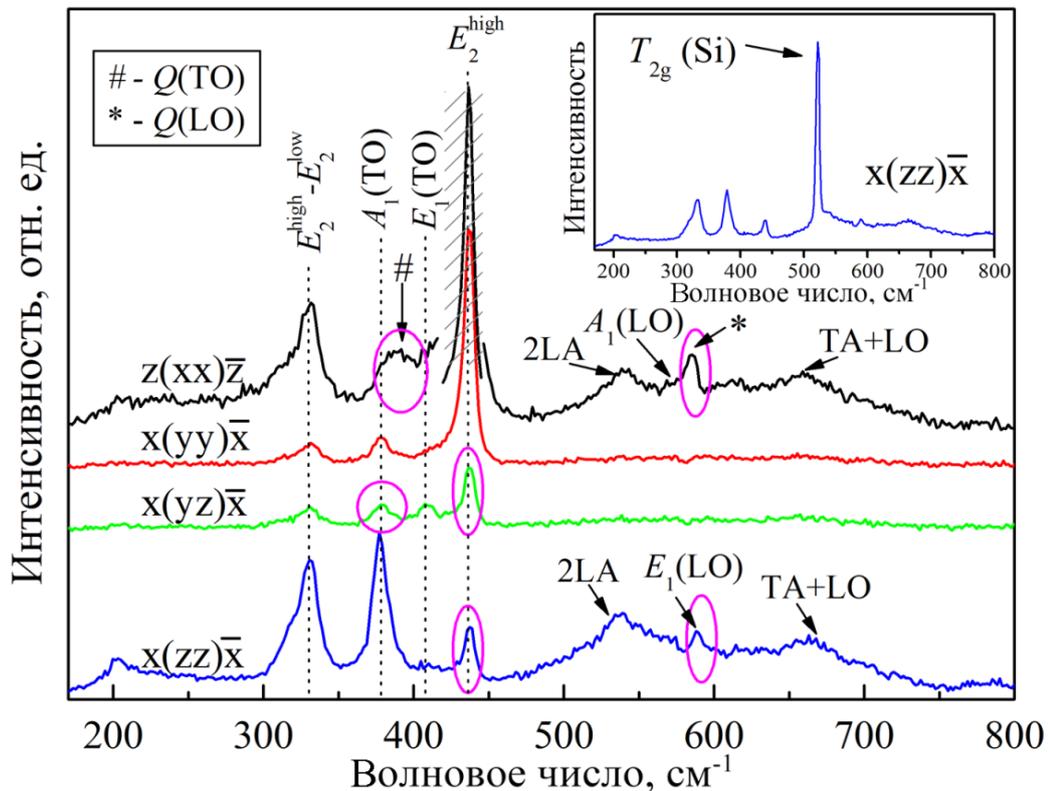


Рисунок 3.7 – Сравнительная картина зарегистрированных в 4 различных геометриях обратного рассеяния поляризованных КР-спектров массива стержней ZnO после вычитания спектра подложки. На вставке изображен спектр образца стержней, зарегистрированный в геометрии $x(zz)\bar{x}$, до вычитания спектра кремния. Овалами отмечены моды, запрещенные правилами отбора в определенных геометриях рассеяния

В $x(yy)\bar{x}$ -спектре (симметрия E_2+A_1), вдобавок к модам E_2^{high} и $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$, троекратно уменьшившимся по интенсивности по сравнению с $z(xx)\bar{z}$ -спектром, наблюдается мода $A_1(\text{TO})$ с частотой 377 см^{-1} , что соответствует правилам отбора. Однако отношения интенсивностей мод симметрии E_2 к интенсивности моды $A_1(\text{TO})$ более чем вдвое превосходят данные величины для монокристалла [59]. Линии, относящиеся к LA- и (TA+LO)-обертонам и мода $A_1(\text{LO})$, в спектре данной геометрии не наблюдались. Также, отсутствуют в данном спектре и моды $Q(\text{TO})$ и $Q(\text{LO})$. В соответствии с правилами отбора, в $x(yz)\bar{x}$ -спектре (симметрия E_1)

наблюдается еще один пик с частотой 409 см^{-1} , относящийся к моде $E_1(\text{TO})$. Отметим, что моды $A_1(\text{TO})$ и E_2^{high} наблюдаются в этой геометрии с весьма большой интенсивностью (превосходящей интенсивность моды $E_1(\text{TO})$), хотя и являются запрещенными правилами отбора. К сожалению, мода E_2^{low} , подчиняющаяся тем же правилам отбора, что и мода E_2^{high} , не была зарегистрирована ввиду особенностей спектрографа (краевой фильтр от 150 см^{-1}). В КР-спектре монокристалла в геометрии $x(yz)\bar{x}$ наблюдалось доминирование моды $E_1(\text{TO})$ над модами $A_1(\text{TO})$ и E_2^{high} , имеющими многократно меньшую интенсивность.

В геометрии рассеяния $x(\text{zz})\bar{x}$ (симметрия A_1), в соответствии с правилами отбора и данными работ [58, 59], зарегистрирован КР-спектр с преобладающей по интенсивности модой $A_1(\text{TO})$ с частотой 377 см^{-1} . В данном спектре также хорошо различимы LA- и (TA+LO)-обертонны. Узкий пик с частотой 589 см^{-1} относится, вероятнее всего, к моде $E_1(\text{LO})$. Несмотря на запрещенность данной моды правилами отбора в соответствующем спектре, она наблюдалась ранее [59], и её появление объяснялось наличием внутризонного Фрелиховского взаимодействия. Но, для исследуемого в настоящей работе объекта, наличие данной моды в большей степени вызвано переотражениями возбуждающего и рассеянного излучения от боковых граней стержней, что приводит к “кажущемуся” нарушению правил отбора. Следует отметить, что в данном спектре также с весьма большой интенсивностью наблюдались разностный фонон $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$ и мода E_2^{high} , запрещенная при этой геометрии правилами отбора для монокристалла. Мода E_2^{low} , подчиняющаяся тем же правилами отбора, не была зарегистрирована по ранее упомянутой причине.

В работе [67] Gupta R. соавторами в КР-спектрах массива вертикальных стержней ZnO со средним размером кристаллитов много меньше длины волны возбуждающего излучения ($514,5 \text{ нм}$) наблюдались широкие

интенсивные поверхностные моды с частотами 475 см^{-1} и 570 см^{-1} . В КР-спектрах исследуемого образца данные моды отсутствуют во всех геометриях рассеяния, что свидетельствует о высокой степени трансляционной симметрии синтезированных стержней.

При исследовании образцов стержней оксида цинка, синтезированных методом ИЛН на подложках Si с тонкопленочным подслоем GaN для выделения КР-мод, принадлежащих наностержням оксида цинка, соответствующие спектры сравнивались со спектром используемой в качестве подложки эпитаксиальной гетероструктуры GaN/Si(111) с вычитанием спектра подложки. В $z(xx)\bar{z}$ -спектре пленки-подслоя нитрида галлия присутствуют только 2 линии с частотами 564 см^{-1} и 735 см^{-1} , принадлежащие фоновым модам E_2^{high} и $A_1(\text{LO})$ соответственно (рис. 3.8). Данный набор мод полностью согласуется с правилами отбора для монокристалла GaN со структурой вюрцита в геометрии рассеяния $z(xx)\bar{z}$, что свидетельствует о хорошей кристаллографической ориентации подслоя осью c в перпендикулярном к подложке направлении. Частоты фононов E_2^{high} и $A_1(\text{LO})$ смещены на 3 см^{-1} и на 1 см^{-1} , относительно значений 567 см^{-1} и 734 см^{-1} , характерных для монокристалла GaN. Это свидетельствует о наличии незначительных механических напряжений в подслое.

В $z(xx)\bar{z}$ -спектре массива стержней ZnO, синтезированного методом ИЛН при температуре 1170 К с применением катализатора Au наблюдаются те же особенности, что и соответствующем спектре массива стержней, синтезированного карботермическим методом. Наибольшие интенсивности имеют мода E_2^{high} с частотой $437,5 \text{ см}^{-1}$ и разностный фонон $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$ с частотой 332 см^{-1} , как показано в [A12]. Присутствует наклонный ТО-фонон с частотой $\sim 385 \text{ см}^{-1}$. Моделированием спектра в диапазоне $\sim 500 \dots 700 \text{ см}^{-1}$, приведенным ниже, можно показать наличие слабоинтенсивных LA- и (TA+LO)-обертонов, а также моды $A_1(\text{LO})$ и наклонного LO-фонона на фоне интенсивной линии E_2^{high} нитрида галлия.

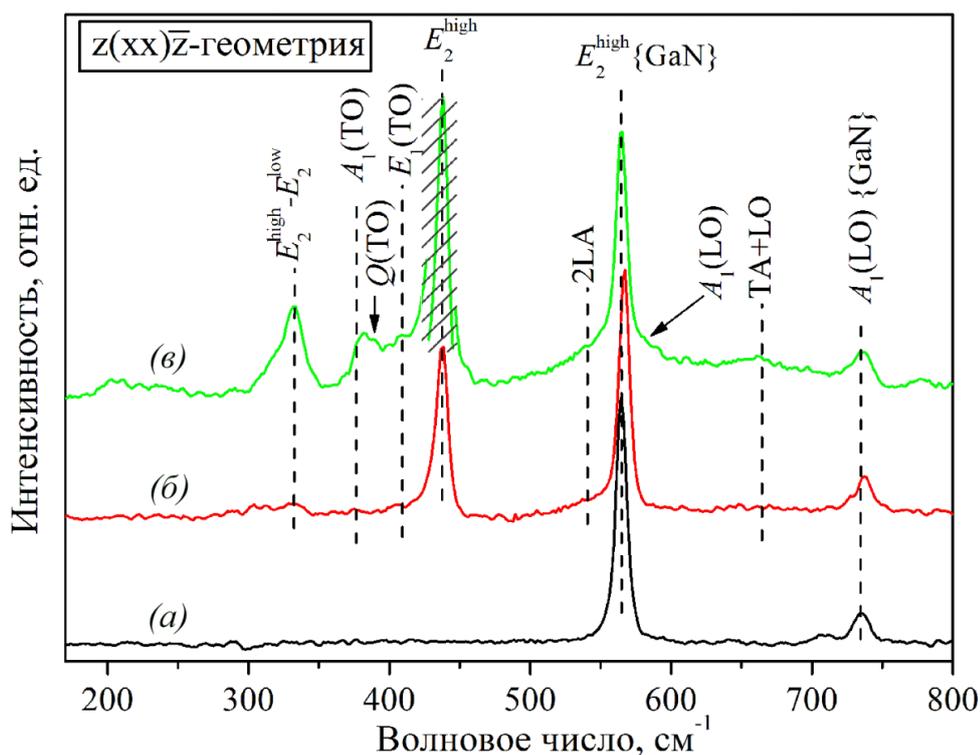


Рисунок 3.8 – КР-спектр $z(xx)\bar{z}$ -геометрии пленки-подслоя GaN (a); КР-спектры в $z(xx)\bar{z}$ -геометрии массивов стержней ZnO на подложке GaN/Si, синтезированных методом ИЛН при температуре 840 К с катализатором NiO (б); синтезированных при температуре 1170 К с катализатором (с) Au

В $z(xx)\bar{z}$ -спектре массива стержней ZnO, синтезированного методом ИЛН при температуре 840 К с катализатором NiO (см. рис. 3.8), доминирует мода E_2^{high} , интенсивность разностного фона $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$ при 332 cm^{-1} мала, но позволяет уверенно утверждать о его наличии. ТО-фононы в области $370...410 \text{ cm}^{-1}$ не наблюдаются. LA-обертон присутствует как слабоинтенсивное низкочастотное плечо пика моды E_2^{high} подслоя GaN. Таким образом, спектр исследуемой структуры ZnO сходен со спектром тонкой пленки ZnO, ориентированной осью c перпендикулярно поверхности. Как отмечалось в предыдущих разделах, стержни в данном образце имеют диаметр $\sim 50 \text{ nm}$, а удельный занимаемый ими объем многократно меньше объема, занимаемого пьедестальным слоем ZnO. Соответственно, этот пьедестальный слой, являющийся эпитаксиальным, дает наибольший вклад и в интенсивность КРС, тогда как вклад в интенсивность непосредственно от

Общей тенденцией для всех спектров массива стержней, возбуждаемых перпендикулярно оси c , является значительное повышение относительной интенсивности мод симметрии E_2 . Обусловлен данный эффект должен быть рядом особенностей распространения оптического излучения в массиве вертикальных микростержней (геометрическими особенностями образца). Наиболее вероятной из них представляется распространение возбуждающего излучения с компонентой волнового вектора вдоль оси стержней за счет многократных переотражений от боковых граней. Также возможен поворот плоскости поляризации при прохождении излучения с длиной волны 514,5 нм через стержни перпендикулярно их оси, поскольку размеры последних в данном направлении сопоставимы с величиной $\lambda/2$. Нельзя исключать и дифракционных явлений при взаимодействии излучения с массивом оптических неоднородностей с характерными размерами порядка длины волны, которым и является исследуемый массив стержней.

Для подтверждения причины появления в КР-спектрах массивов стержней ZnO запрещенных правилами отбора в определенных геометриях рассеяния мод, заключающейся в рефракционных и дифракционных явлениях, проведен дополнительный эксперимент по регистрации КР-спектров отдельного, уединенностержня. Такой объект был подготовлен путем отделения ультразвуковым воздействием в среде этанола стержней от синтезированного карботермическим методом массива, с последующим нанесением и высушиванием полученной субстанции на поверхности скола монокристалла MgO. Зарегистрированы поляризованные КР-спектры в геометриях рассеяния $x(zz)\bar{x}$, $x(yz)\bar{x}$ и $x(yu)\bar{x}$, при прочих равных условиях, указанных ранее в экспериментальной части. В отличие от спектров массива стержней, в спектрах отдельного стержня не наблюдается нарушения правил отбора (рис. 3.10). А именно, запрещенные в $x(zz)\bar{x}$ -геометрии рассеяния моды E_2^{high} и $E_1(\text{LO})$ отсутствуют, а значения соотношений интенсивностей мод симметрий A_1 и E_2 в спектрах $x(yz)\bar{x}$ -и $x(yu)\bar{x}$ -геометрий соответствуют таковым значениям для монокристалла ZnO.

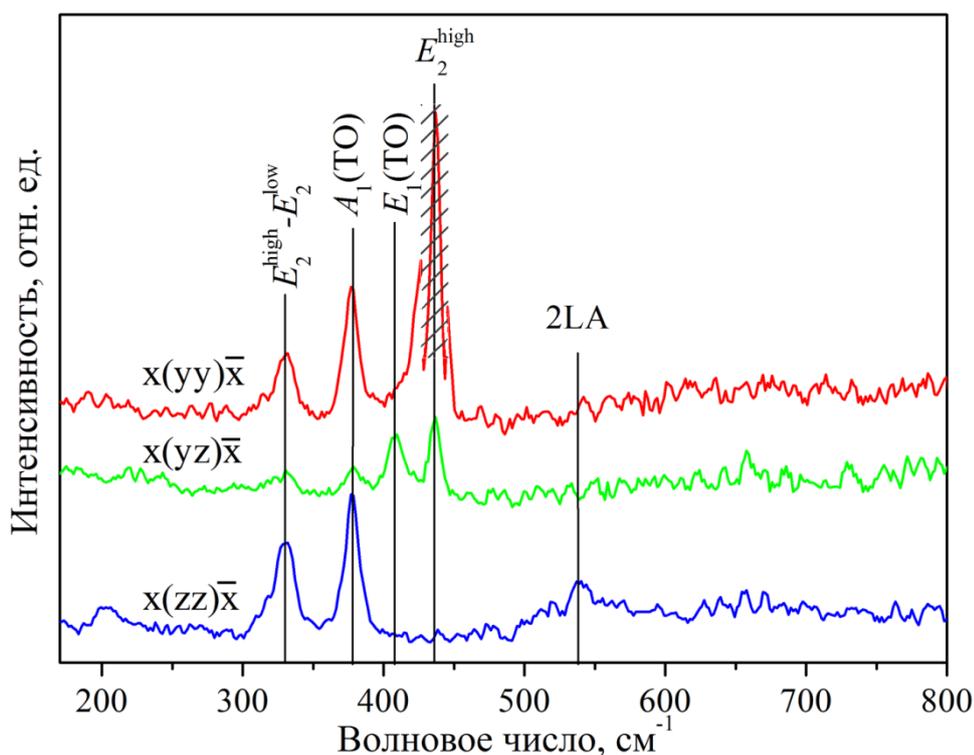


Рисунок 3.10 – Сравнительная картина зарегистрированных в 3 различных геометриях обратного рассеяния поляризованных КР-спектров уединенного микростержня ZnO на подложке MgO, отделенного от массива, синтезированного карботермическим методом

В КР-спектрах массивов стержней ZnO в диапазоне $350 \dots 420 \text{ см}^{-1}$ при возбуждении под различными углами (рис. 4), в соответствие с геометриями $x(zz)\bar{x}$, $\chi_1(\xi_1\xi_1)\bar{\chi}_1$, $\chi_2(\xi_2\xi_2)\bar{\chi}_2$ и $z(xx)\bar{z}$, наблюдается изменение спектрального распределения интенсивности – спектральный сдвиг (рис. 3.11). Моделирование спектров, зарегистрированных в указанных геометриях, делает очевидным наличие специфической моды, испытывающей смещение при изменении угла падения возбуждающего излучения. Так, вертикальными линиями на рисунке 4 отмечены положения мод $A_1(\text{TO})$ и $E_1(\text{TO})$, определенные из спектров, полученных в геометриях $x(zz)\bar{x}$ и $x(yz)\bar{x}$, соответственно. В выбранном диапазоне со стороны низких частот в спектрах присутствует «плечо» моды $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$, а со стороны высоких частот – «плечо» моды E_2^{high} . В результате моделирования в $x(zz)\bar{x}$ -спектре ($\beta = 90^\circ$) можно выделить моду $E_1(\text{TO})$ с малой интенсивностью,

запрещенную правилами отбора. Аналогично, в $z(xx)\bar{z}$ -спектре ($\beta = 0^\circ$) присутствуют запрещенные моды $A_1(\text{TO})$ и $E_1(\text{TO})$.

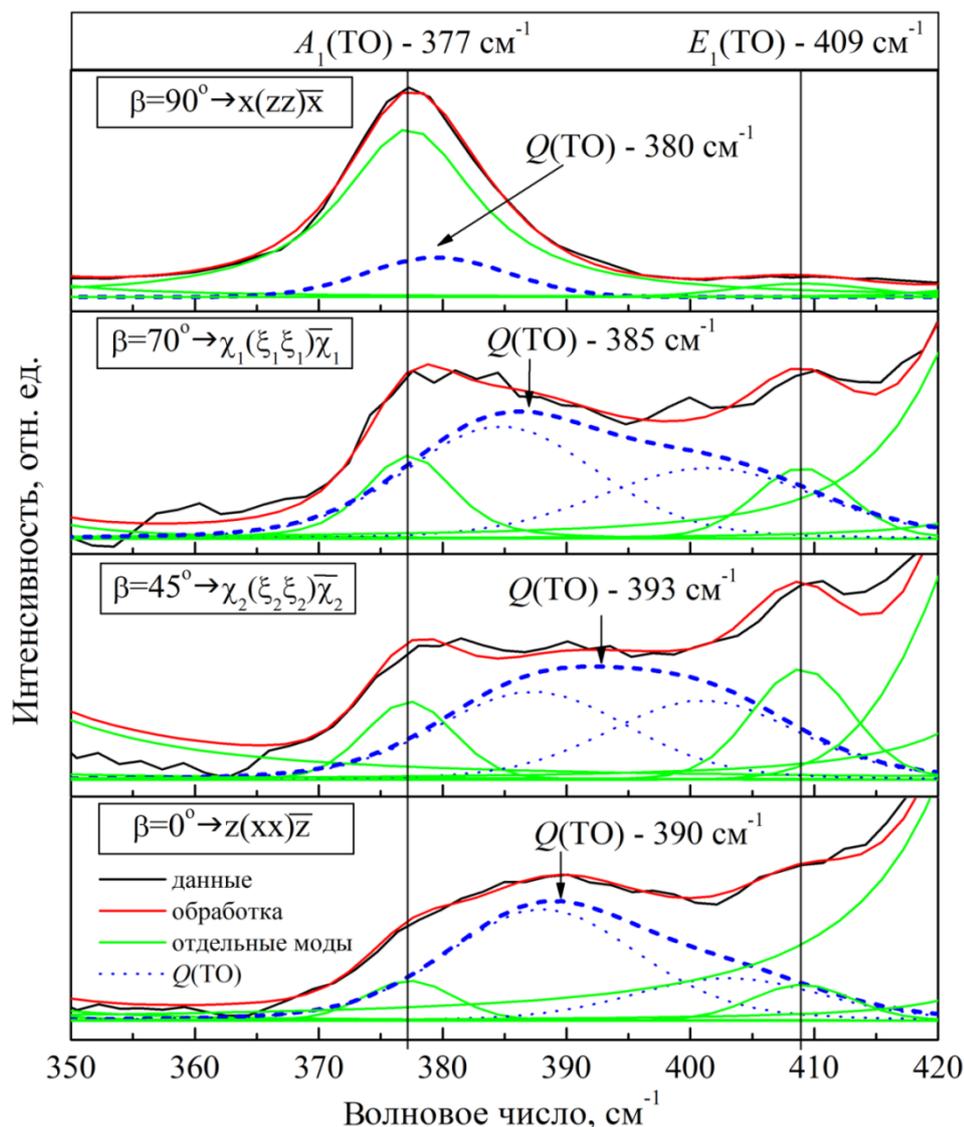


Рисунок 3.11 – КР-спектры массива стержней ZnO в диапазоне 350 – 420 см^{-1} , зарегистрированные в геометриях $x(zz)\bar{x}$, $\chi_1(\xi_1\xi_1)\bar{\chi}_1$, $\chi_2(\xi_2\xi_2)\bar{\chi}_2$ и $z(xx)\bar{z}$, и результаты моделирования разделением спектров на отдельные контуры

В каждой из четырех перечисленных геометрий наблюдается широкая специфическая линия с частотой, изменяющейся в пределах 385...390 см^{-1} , которую мы и связываем с $Q(\text{TO})$ -модой. С уменьшением угла β от 90° до 0° интенсивность данной моды возрастает, а положение смещается в сторону больших частот. Именно из-за спектрального сдвига этой линии мы относим её к $Q(\text{TO})$ - моде. При этом, для крайних значений угла β частота $Q(\text{TO})$ -моды не достигает частот ни $A_1(\text{TO})$ при $\beta = 90^\circ$, ни $E_1(\text{TO})$ при $\beta = 0^\circ$.

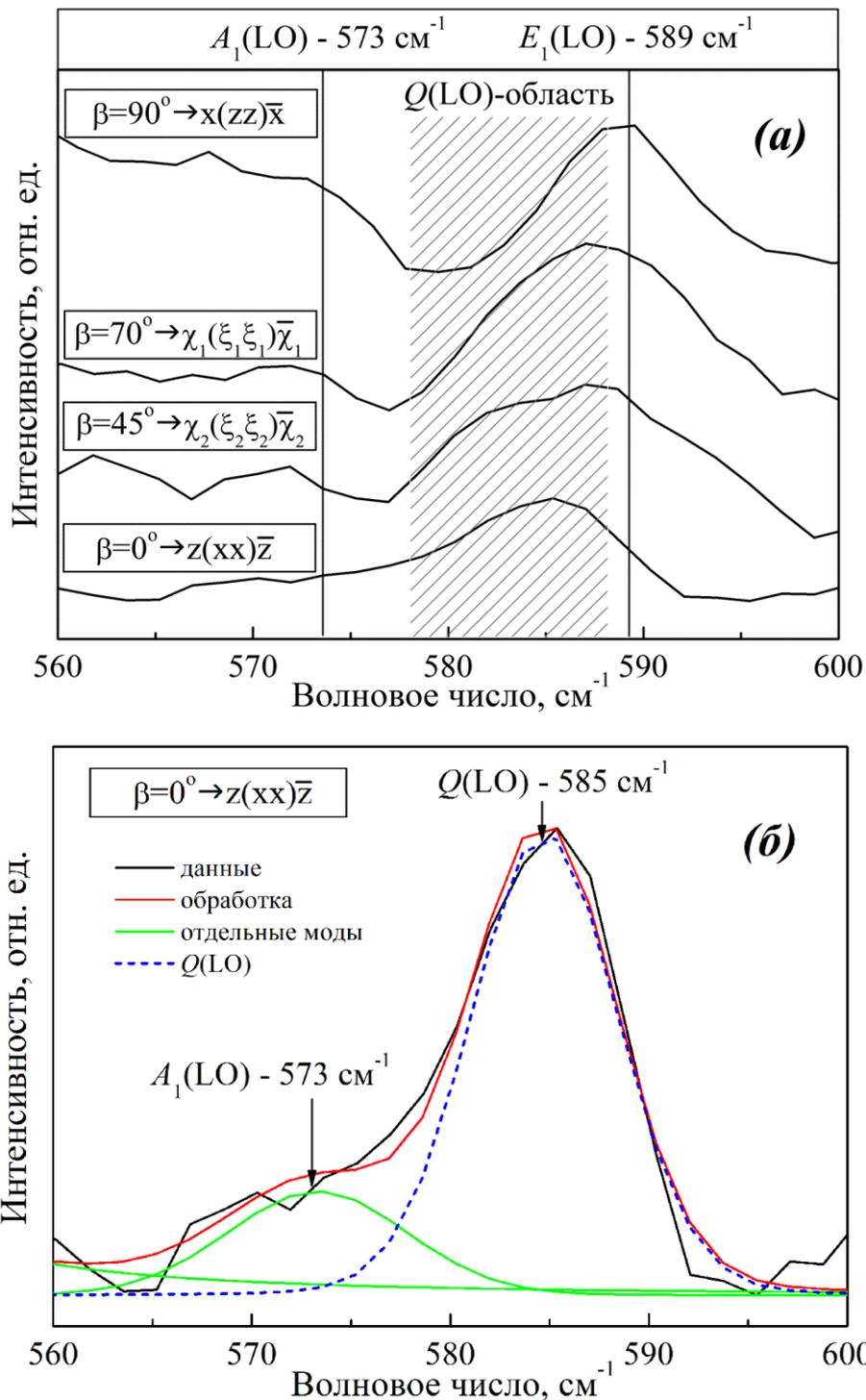


Рисунок 3.12 – КР-спектры массива стержней ZnO в диапазоне $560 - 600 \text{ см}^{-1}$, зарегистрированные в геометриях $x(zz)\bar{x}$, $\chi_1(\xi_1\xi_1)\bar{\chi}_1$, $\chi_2(\xi_2\xi_2)\bar{\chi}_2$ и $z(xx)\bar{z}$ (a); результат моделирования спектра, зарегистрированного в геометрии $z(xx)\bar{z}$ (б)

Аналогичная процедура измерений и моделирования проведена и для диапазона $560 \dots 600 \text{ см}^{-1}$, соответствующего LO-модам (рис. 3.12). Для этого диапазона разделение на отдельные контуры трех из четырех спектров затруднено ввиду малой величины соотношения сигнал-шум, и произведено

оно не было. Однако, очевидным является факт смещения $Q(\text{LO})$ -моды в направлении низких частот при уменьшении угла β . Данная мода при рассеянии под углом $\beta = 90^\circ$ представляет собой «чистую» $E_1(\text{LO})$ -моду с частотой 589 см^{-1} . При значении $\beta=0^\circ$ $z(\text{xx})\bar{z}$ -спектр имеет достаточную величину соотношения сигнал-шум для моделирования (см. рис. 3.12, б), представленного на рис. 6. Асимметрия линии в соответствующем диапазоне вызвана суперпозицией «чистой» $A_1(\text{LO})$ -моды с частотой 573 см^{-1} и $Q(\text{LO})$ -моды с частотой 585 см^{-1} .

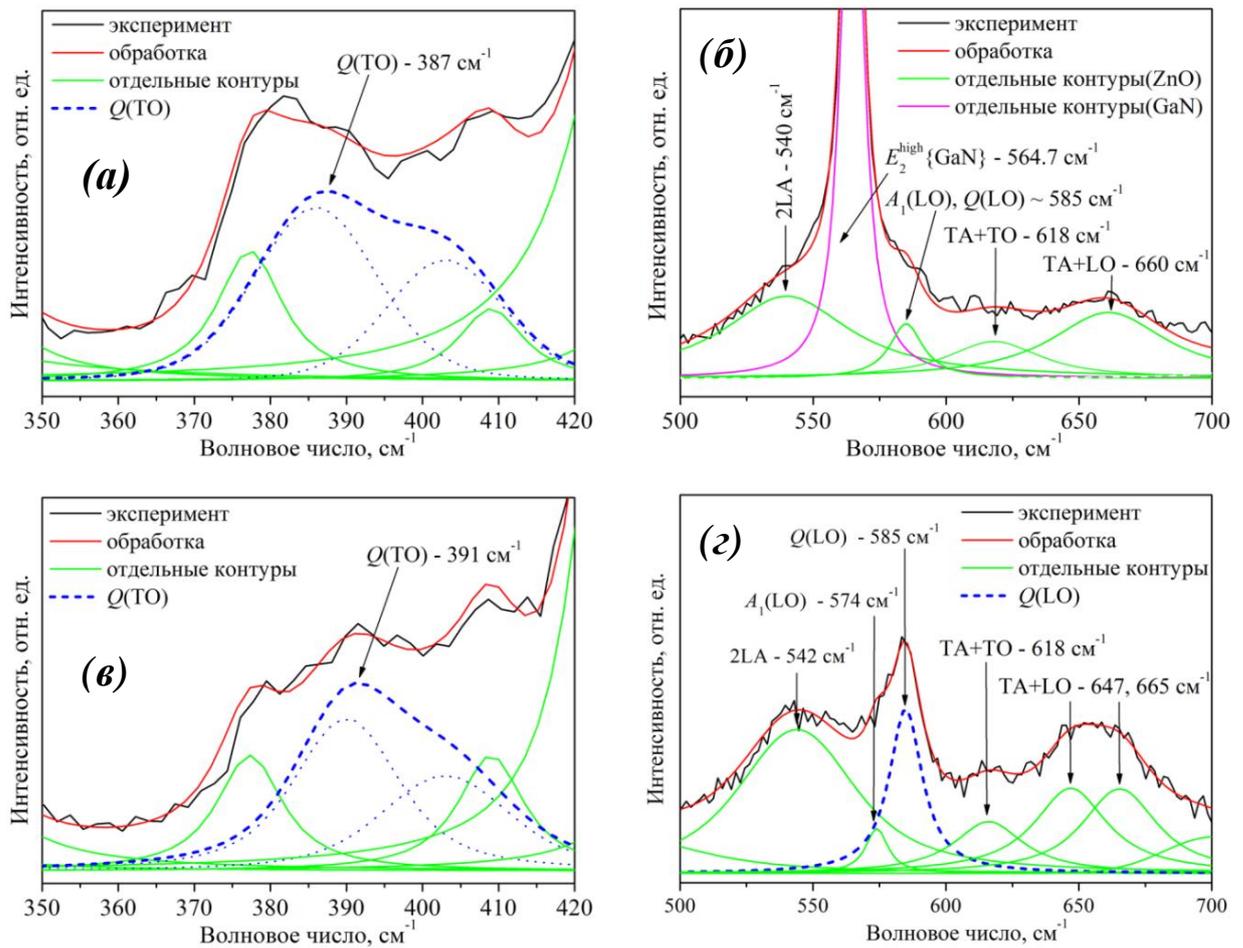


Рисунок 3.13 –КР-спектры массивов стержней ZnO, синтезированных карботермическим методом на подложке Al_2O_3 (а, б) и методом ИЛН на подложке Si с подслоем GaN(в, г),а также, результаты моделирования этих спектров. Спектры массивов стержней приведены после вычитания спектров подложек

Наличие в КР-спектрах наклонных фононов, демонстрирующих нетипичные для монокристалла спектральные особенности, характерно для всех исследованных нами массивов стержней ZnO. Эти особенности

проявляются как для массивов стержней, синтезированных карботермическим методом в квазизамкнутой геометрии на подложках Si без ориентирующих эпитаксиальных подслоев и имеющих аксиальную текстуру, так и для массивов, синтезированных методом ИЛН на подложках с эпитаксиальными подслоями GaN (рис. 3.13(а, б)) и являющихся эпитаксиальными ансамблями с полной параллельной ориентацией. Эти же особенности характерны и для массивов, выращенных на подложках Al₂O₃ методиками ИЛН и карботермического синтеза (рис. 3.13(в, г)).

Зависимость частоты квази-мод от угла распространения возбуждающего излучения β описывается теорией [56]. Для структуры типа вюрцита дальнедействующее электростатическое поле рассматривается как превалирующий механизм взаимодействия между полярными фононами [56, 57]. В данном предположении теория предсказывает спектральное положение $Q(ТO)$ -моды между частотами «чистой» $A_1(ТO)$ -моды и «чистой» $E_1(ТO)$ -моды в соответствии с выражением:

$$\omega^2_{Q(ТO)} = \omega^2_{A_1(ТO)} \cos^2 \beta + \omega^2_{E_1(ТO)} \sin^2 \beta. \quad (3.1)$$

Также, $Q(LO)$ -мода должна испытывать спектральный сдвиг от значения частоты «чистой» $E_1(LO)$ -моды к значению частоты «чистой» $A_1(LO)$ -моды в соответствии с выражением:

$$\omega^2_{Q(LO)} = \omega^2_{E_1(LO)} \cos^2 \beta + \omega^2_{A_1(LO)} \sin^2 \beta. \quad (3.2)$$

В работе [68] Alarcon-Llado E. с соавторами зависимость частоты квази-мод от угла распространения возбуждающего излучения в монокристалле согласуется с теоретическими выражениями в точности, соответствующей аппаратной погрешности, а спектральная ширина данных линий сопоставима с ширинами «чистых» A_1 и E_1 мод. В случае аксиальной текстуры массива стержней с развитой поверхностью боковых кристаллографических граней типа (100) и (110) говорить об определенном угле распространения оптического излучения не представляется возможным, ввиду переотражений и распространения возбуждающего излучения, входящего в каждый микрокристалл через различные кристаллографические

грани, под различными углами. На рисунке 3.14 пунктирными линиями приведены теоретические кривые зависимости частоты наклонных фононов от угла распространения оптического излучения, рассчитанные в соответствии с выражениями (3.1) и (3.2) и наблюдаемыми для наших образцов частотами мод $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$ и $E_1(\text{LO})$, $A_1(\text{LO})$. Отдельными символами отмечены экспериментально наблюдаемые в исследуемом массиве стержней частоты квази-мод в зависимости от угла падения возбуждающего излучения β . Совмещение экспериментальных точек с теоретическими кривыми в направлении оси абсцисс дает интервал значений угла распространения излучения $50\text{--}65^\circ$ для кривой $Q(\text{TO})$ и интервал $65\text{--}90^\circ$ для кривой $Q(\text{LO})$.

Спектральная ширина пика наклонного TO-фонона и профиль его интенсивности различаются в зависимости от угла падения возбуждающего излучения. Так, при возбуждении перпендикулярно оси стержней, значение спектральной ширины линии наклонного TO-фонона не значительно превышает соответствующее значение для линии $A_1(\text{TO})$ -моды и составляет 14 см^{-1} , а профиль интенсивности наклонного фонона представляется симметричным. В спектре, возбуждаемом под углами $\beta = 70^\circ$ ширина линии $Q(\text{TO})$ возрастает до 31 см^{-1} , профиль ее интенсивности является несимметричным, имеет протяженное высокочастотное плечо и может достоверно описываться только суперпозицией не менее, чем двух симметричных линий. Ширина линии $Q(\text{TO})$ в спектрах, возбуждаемых под углами 45° и 90° , уменьшается до 32 и 30 см^{-1} , соответственно, с сохранением асимметричности.

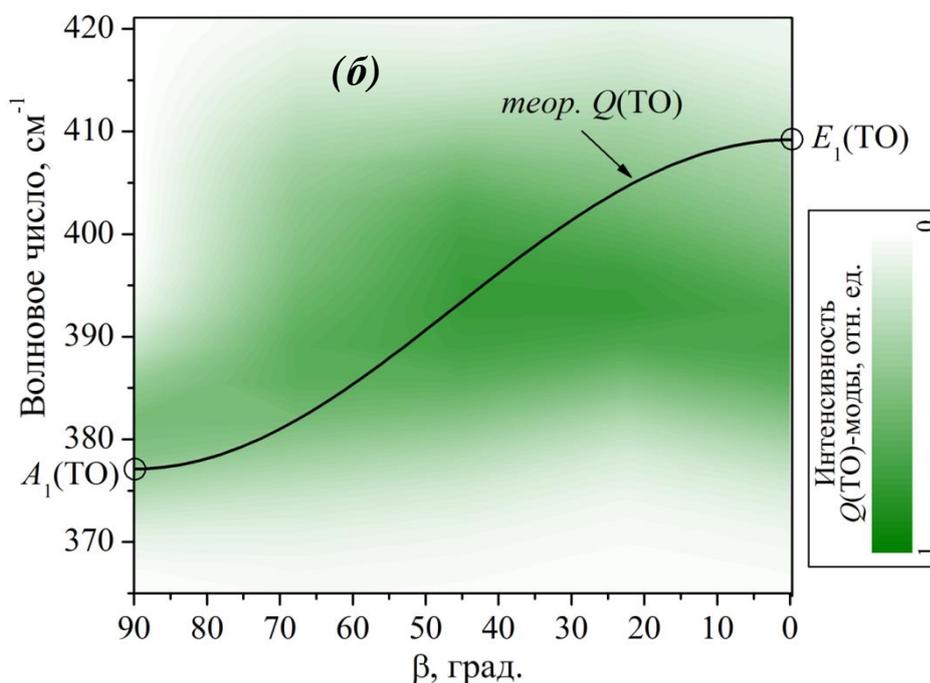
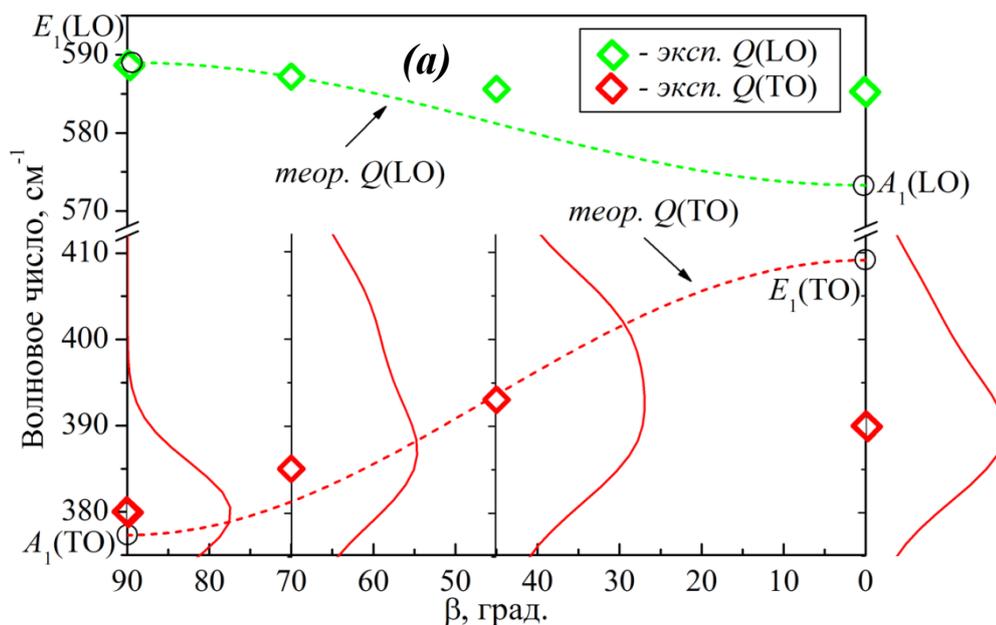


Рисунок 3.14 – Теоретические зависимости (пунктирные линии) спектрального положения $Q(\text{TO})$ -и $Q(\text{LO})$ -мод от угла распространения возбуждающего излучения β , символами обозначены спектральные положения линий наклонных фононов в КР-спектрах массива стержней ZnO (а). контурная карта распределения интенсивности $Q(\text{TO})$ -моды (б).

Уширение линий наклонных фононом мы объясняем распространением возбуждающего излучения в массиве стержней в некотором широком интервале углов при фиксированном угле падения. Вызванное этим дополнительное уширение линии $Q(\text{TO})$ -моды на 4, 21, 18 и 16 см^{-1} в

спектрах, возбуждаемых под углами 0, 70, 40 и 90°, соответственно, дает при проецировании на теоретическую кривую $Q(\text{TO})$ значения этого интервала углов 13, 47, 32 и 30° при фиксированном угле падения.

Таким образом, изложенные выше результаты доказывают *второе* научное положение, выносимое на защиту:

В поляризованных спектрах КРС массивов стержней ZnO присутствие запрещенных для монокристалла в определенных геометриях рассеяния фононных мод, а также наклонных фононов TO- и LO-типов, обусловлено не нарушением правил отбора, а распространением возбуждающего оптического излучения в широком интервале углов, благодаря рассеянию на оптических неоднородностях.

4 ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ МАССИВОВ СТЕРЖНЕЙ, ПОКРЫТЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

В данном разделе изложены результаты исследований оптического поглощения, фотолюминесцентных свойств и динамики решетки структур ZnO после нанесения на их поверхность наночастиц Ag, Cu, Ti.

В спектрах экстинкции образцов наночастиц Ag эквивалентной толщины 2 и 3 нм, синтезированных методом магнетронного напыления на подложках SiO₂, наблюдаются широкие максимумы плазмонного поглощения вблизи значений 480 нм и 540 нм соответственно. Полная ширина на середине высоты для данных пиков составляет ~ 190 и 310 нм, соответственно (рис. 4.1). Мы связываем [A1, A13] уширение максимума плазмонного поглощения при увеличении эквивалентной толщины с наблюдаемым увеличением доли более крупных частиц и возрастанием плотности их поверхностного распределения. Для наночастиц Ag на подложках c-Al₂O₃ максимум плазмонного поглощения также смещается в длинноволновую область с увеличением эквивалентной толщины, испытывая уширение. Ширина пика плазмонного поглощения в неупорядоченных массивах частиц различного размера в первую очередь должна определяться величиной статистического разброса частиц по размеру и форме, а положение максимум – зависеть от значения среднего размера и расстояния между частицами. Слой наночастиц Al или Ti на подложке SiO₂ имеет гораздо меньшую (в ~15 раз) оптическую плотность, чем слой частиц Ag той же эквивалентной толщины говорить о наличии в этих спектрах локализованных плазмонных мод невозможно. Максимум плазмонного поглощения в образцах с напылением наночастиц Ag (h_{equi} , 1, 2 и 3 нм) на массивы наностержней ZnO лежит в диапазоне 450...500 нм (рис. 4.2). Максимум кривых оптической плотности вблизи 365 нм соответствует краю оптического поглощения ZnO, как показано нами в [A2].

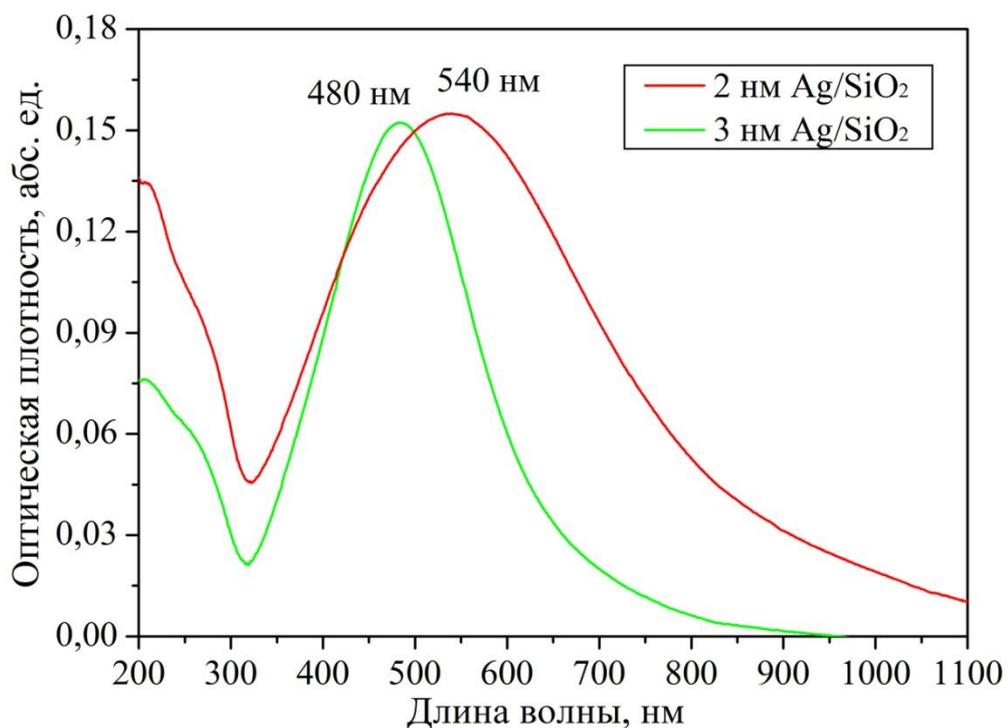


Рисунок 4.1 – Спектры оптической плотности массивов наночастиц Ag на подложках SiO₂; эквивалентная толщина покрытия составляет 2 или 3 нм

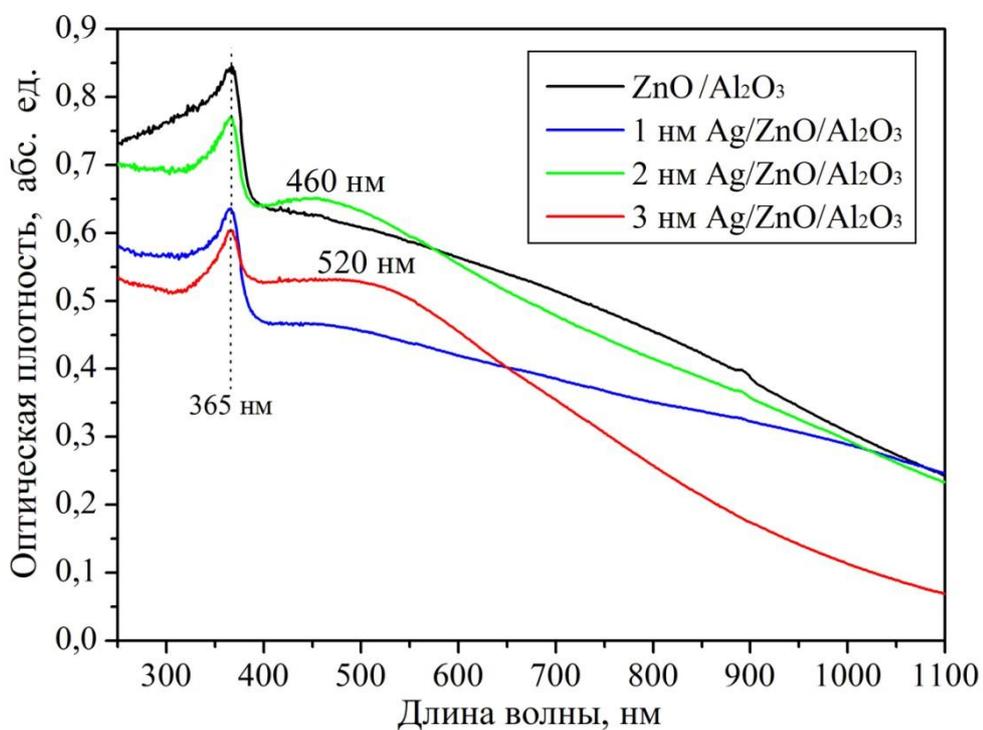


Рисунок 4.2 – Оптическая плотность ZnO наностержней/ α -Al₂O₃, покрытых наночастицами Ag; эквивалентная толщина покрытия составляет 1, 2 или 3 нм

В спектрах фотолюминесценции массивов стержней ZnO, покрытых наночастицами Ag, наблюдается изменение интенсивности экситонного пика и пика полосы внутрезонных уровней, относительно интенсивностей этих пиков в спектрах фотолюминесценции непокрытых массивов (на рисунке 4.3 приведена только экситонная область соответствующих спектров фотолюминесценции). В зависимости от эквивалентной толщины металлического покрытия, знак такого изменения различен. При малом значении эквивалентной толщины – 1 нм, происходит уменьшение интенсивности обеих полос в ~1,3 раза относительно интенсивностей в спектрах непокрытых массивов стержней. Покрытие с эквивалентной толщиной 2 нм приводит к возрастанию интенсивности фотолюминесценции в ~1,4 раза. При увеличении эквивалентной толщины слоя Ag до 3 нм вновь наблюдается подавление интенсивности в ~1,3 раза, что продемонстрировано нами в [A14, A15]. Данный эффект частично согласуется с результатами в работы [65], где в равной степени наблюдалось уменьшение интенсивности обеих полос фотолюминесценции стержней ZnO при нанесении на их поверхность частиц Ag.

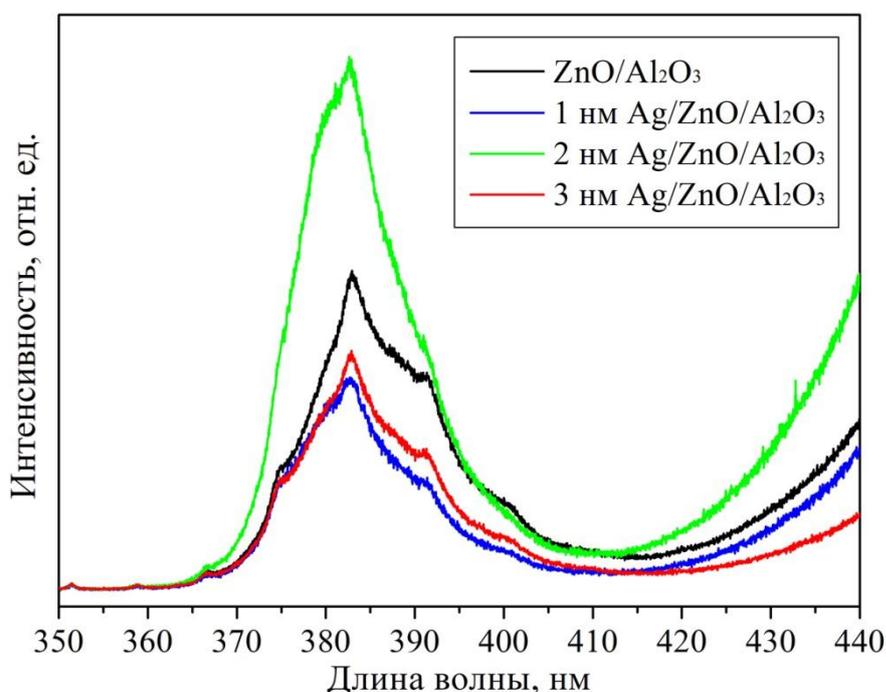


Рисунок 4.3 – Экситонная область спектров фотолюминесценции покрытых и непокрытых частицами Ag наностержней ZnO

Однако авторы [63], напротив, наблюдали возрастание интенсивности фотолюминесценции, только объектом их исследования являлись не стержни, а тонкие пленки ZnO, покрытые частицами Ag. В спектрах экстинкции для данных образцов максимум вблизи значения 500 нм, соответствующий локализованной плазмонной моде, превосходил по интенсивности максимум, соответствующий краевому поглощению ZnO, причем последний возрастал в 2 раза при нанесении покрытия Ag. В нашей работе, в спектрах экстинкции стержней оксида цинка, покрытых частицами серебра, доминирует пик краевого поглощения, существенного изменения его относительной интенсивности от толщины слоя частиц не наблюдается. Следовательно, если усиление экситонной люминесценции происходит за счет взаимодействия с локализованной плазмонной модой, то в данном случае стоит ожидать гораздо меньшей интенсивности этого эффекта, чем в работе [63]. В силу соотношения работ выхода Ag и ZnO на поверхности раздела возможно формирование барьера Шоттки и диффузного потенциала, из-за чего фотоэлектроны выталкиваются вглубь ZnO, а дырки аккумулируются в приповерхностном слое [65]. Наличие металлических частиц также может являться причиной образования дополнительных, и активации уже существующих дефектных уровней в приповерхностном слое полупроводника [66]. Эти явления могут являть причиной безизлучательной рекомбинации. За счет малой относительной интенсивности плазмонных эффектов процессы безизлучательной рекомбинации могут оказывать доминирующее влияние, благодаря чему интенсивность фотолюминесценции стержней ZnO, покрытых частицами Ag, снижается.

В спектрах фотолюминесценции наностержней ZnO, покрытых частицами Al, происходит возрастание интенсивности как пика экситонной фотолюминесценции [A16], так и дефектной полосы ~ в 6 раз и 1,5 раза, соответственно (рис. 4.4). Этот результат согласуется с работами [64, 65], в которых дается различная интерпретация похожих эффектов. Отдать предпочтение какой либо из них затруднительно. Наблюдаемое поведение

фотолюминесценции наноструктур ZnO после нанесения на их поверхность Al, может быть обусловлено одновременно двумя процессами. Это и взаимодействие с локализованной плазмонной модой в частицах металла [64], и влияние особенности зонной структуры на границе раздела Al – ZnO, на которой возможен переход электронов из металла в зону проводимости ZnO [5].

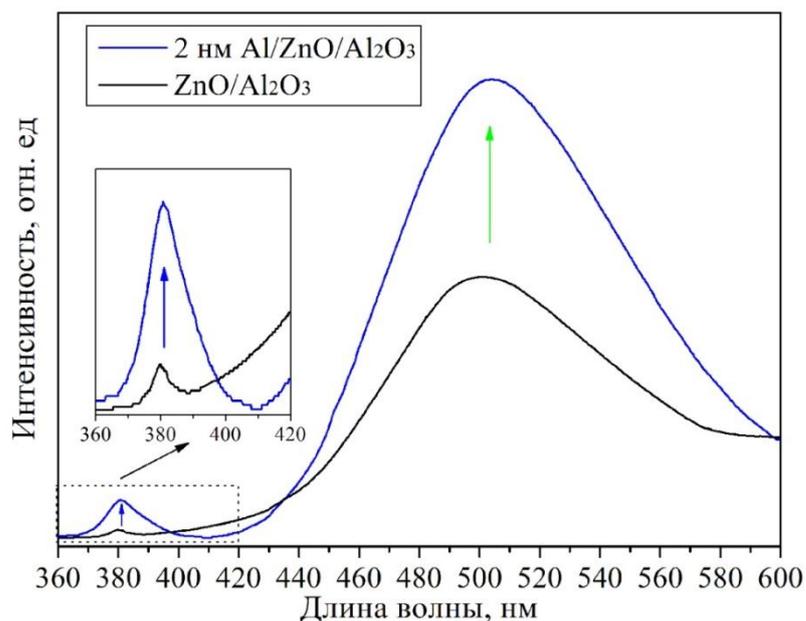


Рисунок 4.4 – Спектры фотолюминесценции покрытых и непокрытых частицами Al наностержней ZnO; на вставке в большем масштабе по шкале интенсивности приведена экситонная область спектров в диапазоне 360...420 нм

Наиболее интенсивный эффект изменения спектров фотолюминесценции стержней ZnO, обнаружен нами [A16, A17] в образцах, покрытых частицами Ti. Здесь, дефектная область люминесценции подавлялась до уровня шума, а экситонный пик возрастает ~ в 50 раз по сравнению со спектром непокрытых стержней (рис. 4.5). Этот эффект имеет характерное визуальное проявление. Область образца, на которой стержни покрыты слоем наночастиц Ti, при облучении излучением HeCd-лазера демонстрирует ярко-фиолетовое свечение, а область образца без покрытия – ярко-зеленое. Возрастание интенсивности экситонного пика фотолюминесценции структур ZnO в несколько раз при нанесении на их поверхность частиц Ti уже наблюдалось авторами в работе [65], однако,

также происходило возрастание интенсивности и дефектной люминесценции. Такое поведение фотолюминесцентных свойств, вероятнее всего, связано с особенностями зонной структуры контакта Ti/ZnO [65]. Также, имеет место предположение, что Ti на воздухе частично преобразуется в оксид титана. Электроны из частиц Ti и TiO₂ могут переходить в зону проводимости ZnO, участвуя далее в межзонной рекомбинации с излучением в УФ-диапазоне.

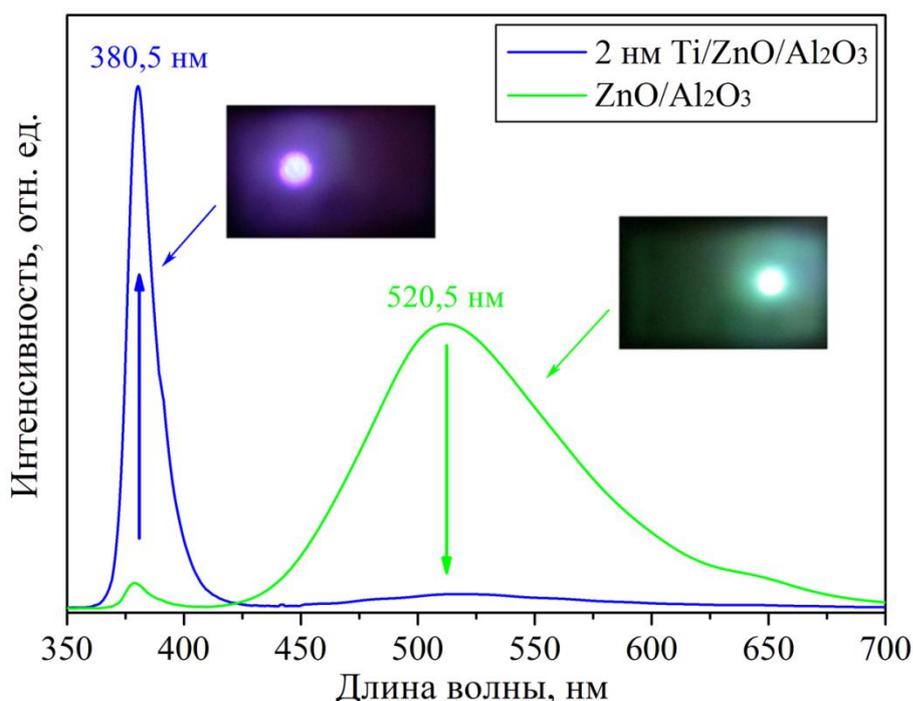


Рисунок 4.5 – Спектры фотолюминесценции покрытых и непокрытых частицами Ti наностержней ZnO; на вставках приведены фотографии облучаемых излучением HeCd-лазера областей образца с покрытием Ti (слева) и без покрытия (справа)

В КР-спектре массива стержней ZnO, покрытых наночастицами серебра, в геометрии рассеяния $z(xx)\bar{z}$ с высокой интенсивностью нами наблюдался [A2] широкий максимум в спектральной области $\omega = 500 \dots 600 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4.6), отсутствующий в спектре стержней до нанесения Ag. Похожую особенность в диапазоне $\omega = 500 \dots 650 \text{ см}^{-1}$ демонстрирует и КР-спектр массива стержней ZnO с нанесенными наночастицами меди. КР-спектрам стержней ZnO с наночастицами Ag или Cu на поверхности также характерен подъем интенсивности в области с $\omega < 250 \text{ см}^{-1}$. Покрытый наночастицами титана массив стержней ZnO имеет КР-спектр, близкий к спектру стержней до покрытия, однако максимум в указанном диапазоне все

же присутствует с малой интенсивностью. Форма экспериментальных КР-спектров стержней ZnO с металлическими наночастицами на поверхности частично коррелирует с формой спектров плотности фононных состояний, теоретически рассчитанных в работе [69] J. Serrano с соавторами. Иными словами, реализуется возможность наблюдения всей плотности фононных состояний.

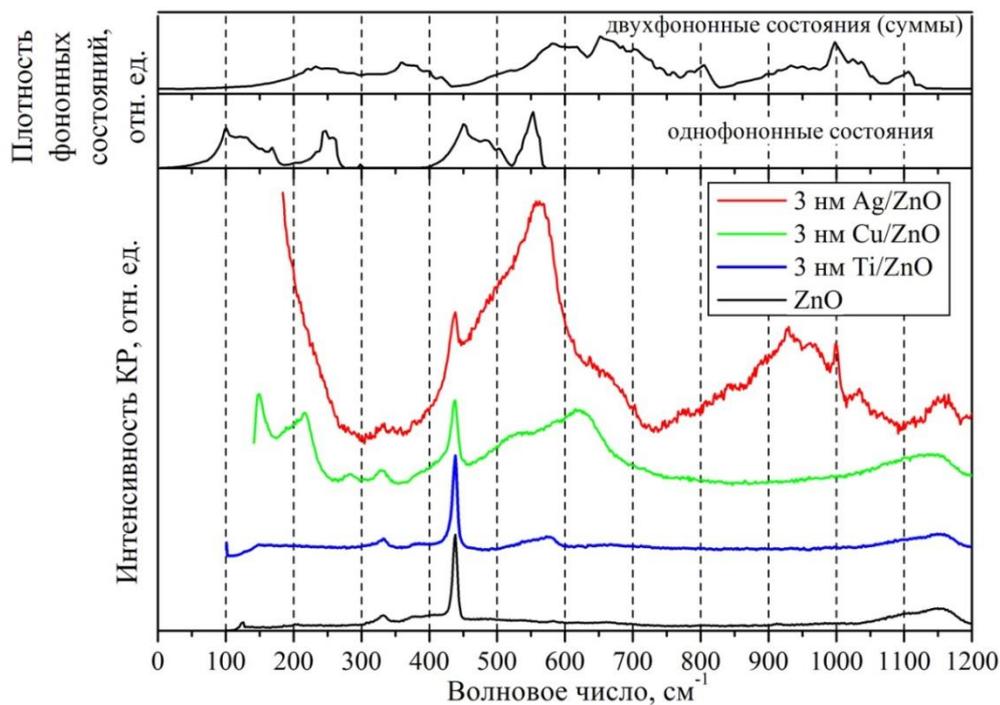


Рисунок 4.6 – Спектры плотности фононных состояний (вверху) для ZnO. КР-спектры массива стержней ZnO, покрытых наночастицами серебра, меди или титана (внизу)

Физический механизм формирования изложенных особенностей КР-спектров связан, предположительно, с концентрацией электромагнитного поля возбуждающего излучения вблизи металлических частиц наночастиц, приводящей к нарушению правил отбора за счет взаимодействия фононов с локализованными плазмонами, имеющими ненулевой волновой вектор. Однако, интенсивность КР имеет более высокую интенсивность в той области, где вклад в соответствующую плотность состояний дают продольные оптические фононы или двухфононные процессы с их участием. Данный эффект объясняется инжекцией электронов из металлических наночастиц в оксид цинка, вызывающей активацию электрон-фононного

взаимодействия, имеющего наибольшую интенсивность для продольных оптических фононов.

Таким образом, изложенные выше результаты доказывают *третье* научное положение, выносимое на защиту:

В спектрах КРС массивов стержней ZnO, покрытых наночастицами металлов Ag, Ti или Cu, наблюдаются фононные состояния с ненулевым волновым вектором, что может быть обусловлено как инжекцией электронов из металлических наночастиц в полупроводник, так и концентрацией электромагнитного поля вблизи наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы диссертации сводятся к следующему

1. Проведено теоретическое моделирование кинетических параметров паровой фазы, формируемой при карботермическом синтезе массивов стержней ZnO в конфигурации квазизамкнутого объема, и получены экспериментальные образцы массивов стержней ZnO.
2. Установлена корреляция морфометрических параметров массивов стержней ZnO с условиями и особенностями синтеза.
3. Корреляции длин стержней ZnO с их диаметрами соответствуют теоретическим зависимостям для различных кинетических моделей роста массивов вискеров.
4. Стержни ZnO в массивах, полученных методом карботермического синтеза в конфигурации квазизамкнутого объема, ориентированы кристаллографической осью *c* параллельно нормали к плоскости подложке, а параметры их элементарной ячейки отличаются от параметров для монокристалла меньше, чем на 0.05%.
5. Особенности динамики решетки массивов стержней ZnO связаны с особенностями морфологии данных объектов.
6. Изменения в динамике решетки стержней ZnO после нанесения наночастиц Ag обусловлены концентрацией электромагнитного поля вблизи наночастиц; а в динамике решетки стержней ZnO после нанесения наночастиц Ti – изменением приповерхностных энергетических состояний в результате инъекции носителей заряда из металлических наночастиц.
7. Экспериментально установлено многократное увеличение экситонной фотолюминесценции с подавлением дефектной фотолюминесценции до уровня шума для массивов стержней ZnO после нанесения на их поверхность наночастиц Ti.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wagner, R.S. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth / R.S. Wagner, W.C. Ellis // *Appl. Phys. Lett.* – 1964. – V.4. – P. 89-90.
2. Givargizov, E.I. Fundamental aspects of VLS growth / E.I. Givargizov // *J. Crystal Growth.* – 1975. – V. 31. – P. 20-30.
3. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара / Е.И. Гиваргизов – М.: Наука, 1977. – 304 с.
4. Hiruma, K. Growth and optical properties of nanometer-scale GaAs and InAs whiskers / K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, M. Koguchi, H. Kakibayashi // *J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 77. – P. 447-462.
5. Kamins, T.I. Thermal stability of Ti-catalyzed Si nanowires / T.I. Kamins, X. Li, R.S. Williams // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 82. – P. 263-265.
6. Finnie, P. Maskless selective area molecular beam epitaxy of semiconductors and metals using atomic step networks on silicon / P. Finnie, Y. Homma // *J. Crys. Growth.* – 1999. – V. 201-202. – P. 604-609.
7. Persson, M.P. Electronic structure of nanometer-scale GaAs whiskers / M.P. Persson, H.Q. Xu // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 81. – P. 1309-1311.
8. Cui, Y. Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires / Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, J. Wang, C.M. Lieber // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 78. – P. 2214-2216.
9. Duan, X. Synthesis and optical properties of gallium arsenide nanowires / X. Duan, J. Wang, C.M. Lieber // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 76. – P. 1116-1118.
10. Ohlsson, B.J. Size-, shape-, and position-controlled GaAs nanowhiskers / B.J. Ohlsson, M.T. Björk, M.H. Magnusson, K. Deppert, L. Samuelson, L.R. Wallenberg // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79. – P. 3335-3337.
11. Björk, M.T. One-dimensional heterostructures in semiconductor nanwhiskers / M.T. Björk, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander,

M.H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, L. Samuelson // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 80. – P. 1058-1060.

12. Obreten, W. Unified description of the rate of nucleation-mediated crystal growth / W. Obreten, D. Kashchiev, V. Bostanov // *J. Crys. Growth.* – 1989. – V. 96. – P. 843-848.

13. Kashchiev, D. Dependence of the Growth Rate of Nanowires on the Nanowire Diameter / D. Kashchiev // *Cryst. Growth and Design*– 2006. – V. 6. – P.1154–1156.

14. Kashchiev, D. Growth kinetics of dislocation-free interfaces and growth mode of thin films/ D. Kashchiev // *J. Crys. Growth.* – 1977. – V. 40. – P. 29-46.

15. Kashchiev, D. Mean thickness at which vapour-deposited thin films reach continuity/ D. Kashchiev // *Thin Solid Films.* – 1978. – V. 55. – P. 399-411.

16. Dubrovskii, V.G. Diffusion-controlled growth of semiconductor nanowires: Vapor pressure versus high vacuum deposition / V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, R.A. Suris, G.E. Cirlin, J.C. Harmand, V.M. Ustinov // *Surf. Science.* – 2007. – V.601. – P. 4395-4401.

17. Dubrovskii, V.G. Diffusion-induced islanding in heteroepitaxial systems / V.G. Dubrovskii // *Physica A.* – 2002. – V.308. – P. 192-208.

18. Dubrovskii, V.G. Diffusion-induced growth of GaAs nanowhiskers during molecular beam epitaxy: Theory and experiment / V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, A.A. Tonkikh, N.V. Sibirev, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov // *Phys. Rev. B.*– 2005. – V.71. – P. 205325 (1-6).

19. Цырлин, Г.Э. Диффузионный механизм роста нановискеров GaAs и AlGaAs в методе молекулярно-пучковой эпитаксии / Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, И.П. Сошников, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, В.М. Устинов // *Физика и техника полупроводников.* – 2005. – Т. 39, № 5. – С. 587-594.

20. Назаренко, М.В. Самосогласованная модель роста и кристаллической структуры нитевидных нанокристаллов с учетом диффузии

адатомов / М.В. Назаренко, Н.В. Сибирев, В.Г. Дубровский // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81, № 2. – С. 153-156.

21. Дубровский, В.Г. Рост полупроводниковых нитевидных нанокристаллов при больших диффузионных длинах / В.Г. Дубровский, М.В. Назаренко // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38, № 4. – С. 18-25.

22. Назаренко, М.В. Формирование гетероструктур в нитевидных нанокристаллах по диффузионному механизму / М.В. Назаренко, Н.В. Сибирев, Г.Э. Цырлин, G. Patriarche, J.-C. Harmand, В.Г. Дубровский // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34, № 17. – С. 52-59.

23. Dubrovskii, V.G. General form of the dependences of nanowire growth rate on the nanowire radius / V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev // J. Crys. Growth. – 2007. – V. 304. – P. 504-513.

24. Bouravleuv, A.D. Influence of substrate temperature on the shape of GaAs nanowires grown by Au-assisted MOVPE / A.D. Bouravleuv, N.V. Sibirev, G. Statkute, G.E. Cirlin, H. Lipsanen, V.G. Dubrovskii // J. Cryst. Growth. – 2010. – V. 312. – P. 1676-1682.

25. Dubrovskii, V.G. Growth kinetics and crystal structure of semiconductor nanowires / V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, J.C. Harmand, F. Glas // Phys. Rev. B. – 2008. – V.78. – P. 235301 (1-10).

26. Dubrovskii, V.G. Gibbs-Thomson and diffusion-induced contributions to the growth rate of Si, InP, and GaAs nanowires / V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, W.H. Chen, R. Larde, E. Cadel, P. Pareige, T. Xu, B. Grandidier, J.-P. Nys, D. Stievenard, M. Moewe, L.C. Chuang, C. Chang-Hasnain // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 79. – P. 205316 (1-7).

27. Dubrovskii, V.G. Role of nonlinear effects in nanowire growth and crystal phase / V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, A.D. Bouravleuv, Yu.B. Samsonenko, D.L. Dheeraj, H.L. Zhou, C. Sartel, J.C. Harmand, G. Patriarche, F. Glas // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 80. – P. 205305 (1-8).

28. Дубровский, В.Г. Рост нанометровых нитевидных кристаллов по обобщенному механизму «пар-жидкость-кристалл» / В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32, № 5. – С. 1-7.
29. Calleja, E. Luminescence properties and defects in GaN nanocolumns grown by molecular beam epitaxy / E. Calleja, M.A. Sánchez-García, F.J. Sánchez, F. Calle, F.B. Naranjo, E. Muñoz, U. Jahn, K. Ploog // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62. – P 16826-16834.
30. Meijers, R. GaN-nanowhiskers: MBE-growth conditions and optical properties / R. Meijers, T. Richter, R. Calarco, T. Stoica, H.-P. Bochem, M. Marso, H. Lüth // J. Cryst. Growth. – 2006. – V. 289. – P 381–386.
31. Debnath, R.K. Mechanism of molecular beam epitaxy growth of GaN nanowires on Si(111) / R.K. Debnath, R. Meijers, T. Richter, T. Stoica, R. Calarco, H. Lüth // Appl. Phys. Lett.– 2007. – V. 90. – P. 123117 (1-3).
32. G.E. Cirlin, G.E. Self-catalyzed, pure zincblende GaAs nanowires grown on Si(111) by molecular beam epitaxy / G.E. Cirlin, V.G. Dubrovskii, Yu.B. Samsonenko, A.D. Bouravleuv, K. Durose, Y.Y. Proskuryakov, B. Mendes, L. Bowen, M. A. Kaliteevski, R.A. Abram, D. Zeze4 // Phys. Rev. B.– 2010. – V. 82. – P. 035302 (1-6).
33. V. Consonni, V. Quantitative description for the growth rate of self-induced GaN nanowires / V. Consonni, V.G. Dubrovskii, A. Trampert, L. Geelhaar, H. Riechert // Phys. Rev. B.– 2012. – V. 85. – P. 155313 (1-7).
34. Dubrovskii, V.G. Scaling thermodynamic model for the self-induced nucleation of GaN nanowires / V.G. Dubrovskii, V. Consonni, A. Trampert, L. Geelhaar, H. Riechert // Phys. Rev. B.– 2012. – V. 85. – P. 165317 (1-6).
35. Сибирев, Н.В. Влияние диффузии с боковой поверхности на скорость роста нитевидных нанокристаллов GaN / Н.В. Сибирев, М. Тchernycheva, Г.Э. Цырлин, G. Patriarche, J.C. Harmand, В.Г.Дубровский // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46, № 6. – С. 857-860.
36. Lorenz, M. $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 \leq x < 0.2$) nanowire arrays on sapphire grown by high-pressure pulsed-laser deposition / M. Lorenz, E. M. Kaidashev, A. Rahm,

Th. Nobis, J. Lenzner, G. Wagner, D. Spemann, H. Hochmuth, M. Grundmann // *Appl. Phys. Lett.*– 2005. – V. 86. – P. 143113 (1-3).

37. Cao, B.Q. Homogeneous core/shell ZnO/ZnMgO quantum well heterostructures on vertical ZnO nanowires / B.Q Cao, J. Zúñiga-Pérez, N. Boukos, C. Czekalla, H. Hilmer, J. Lenzner, A. Travlos, M. Lorenz, M. Grundmann // *Nanotechnology.*– 2009. – V. 20. – P. 305701-305708.

38. Huang, M.H. Catalytic growth of ZnO nanowires by vapour transport / M.H. Huang, Y.Y. Wu, H. Feick, H. Tran, E. Weber, P.D. Yang // *Adv. Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 113–116.

39. Yao, B.D. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation / B.D. Yao, Y.F. Chan, N. Wang // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 81. – P. 757-759.

40. Yang, P. Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties / P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H.-J. Choi // *Adv. Funct. Mater.* – 2002. – V.12. – P. 323-331.

41. Li, S.Y. Field emission and photofluorescent characteristics of zinc oxide nanowires synthesized by a metal catalyzed vapor-liquid-solid process / S.Y. Li, P. Lin // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95. – P. 3711- 3716.

42. Li, S.Y. Copper-catalyzed ZnO nanowires on silicon (100) grown by vapor–liquid–solid process / S.Y. Li, C.Y. Lee, T.Y. Tseng // *J. Cryst. Growth.* – 2003. – V. 247. – P. 357–362.

43. Zhao, Q.X. Growth of ZnO nanostructure by vapour liquid solid method / Q.X. Zhao, P. Klason, M. Willander // *Appl. Phys. A.* – 2007. – V. 88. – P. 27-30.

44. Prete, P. Nanostructure size evolution during Au-catalysed growth by carbo-thermal evaporation of well-aligned ZnO nanowires on (100)Si / P. Prete, N. Lovergine, L. Tapfer // *Appl. Phys. A.* – 2007. – V. 88. – P. 21-26.

45. Song, J. Systematic study on experimental conditions for large-scale growth of aligned ZnO nanowires on nitrides / J. Song, X. Wang, E. Riedo, Z.L. Wang // *J. Phys. Chem. B Lett.* – 2005. – V. 109. – P. 9869-9872
46. Suha, D.-I. Synthesis and optical characterization of vertically grown ZnO nanowires in high crystallinity through vapor–liquid–solid growth mechanism / D.-I. Suha, C.C. Byeonb, C.-L. Lee // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – V. 257. – P. 1454-1456.
47. Li, C. Effect of substrate temperature on the growth and photoluminescence properties of vertically aligned ZnO nanostructures / C. Li, G. Fang, Q. Fu, F. Su, G. Li, X. Wu, X. Zhao // *J. Crys. Growth.* – 2006. – V. 292. – P. 19-25.
48. Yousefi, R. Fabrication and characterization of ZnO nanowires and nanodiscs grown in modified thermal evaporation set-up / R. Yousefi, B. Kamaluddin, M. Kavosh Iranian *Phys. J.* – 2009. – V. 3. – P. 29-32.
49. Fan, H.J. Arrays of vertically aligned and hexagonally arranged ZnO nanowires: a new template-directed approach / H.J. Fan, W. Lee, R. Scholz, A. Dadgar, A. Krost, K. Nielsch, M. Zacharias // *Nanotechnology.* – 2005. – V. 16. – P. 913-917.
50. Meng, G. One step synthesis of vertically aligned ZnO nanowire arrays with tunable length / G. Meng, X. Fang, W. Dong, R. Tao, Y. Zhao, Z. Deng, S. Zhou, J. Shao, L. Li // *Appl. Surface Science.* – 2010. – V. 256. – P. 6543-6549.
51. Meng, G. Fabrication and characterization of ZnO nanowires grown on Ti Substrate / X. Fang, R. Tao, W. Dong, Z. Deng, S. Zhou // *Proc. of SPIE.* – 2009. – V. 7381. – P. 73811Z-(1-9).
52. Meng, G. Ultra-low turn-on field from ultra-long ZnO nanowire arrays emitters / G. Meng, X. Fang, Y. Zhou, J.-U. Seo, W. Dong, S. Hasegawa, H. Asahi, H. Tambo, M. Kong, L. Li // *J. Alloys Comp.* . – 2010. – V. 491. – P. 72-76.

53. Wu, W. Increasing UV Photon Response of ZnO Sensor with Nanowires Array / W. Wu, S. Bai, N. Cui, F. Ma, Z. Wei, Y. Qin, E. Xie // *Sci. Adv. Mater.* – 2010. – V. 2. – P. 402–406.
54. Wang, D. Abnormal blueshift of UV emission in single-crystalline ZnO nanowires / D. Wang, J. Yang, G. Xing, L. Yang, J. Lang, M. Gao, B. Yao, T. Wu // – 2009. – V. 129. – P. 996-999.
55. Yuan, G.D. p-Type ZnO Nanowire Arrays / G.D. Yuan, W.J. Zhang, J.S. Jie, X. Fan, J.A. Zapien, Y.H. Leung, L.B. Luo, P.F. Wang, C.S. Lee, S.T. Lee // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – P. 2591-2597.
56. Loudon, R. The Raman effect in crystals / R. Loudon // *Adv. Phys.* – 1964. – V. 13. – P. 423-482.
57. Arguello, C.A. First-order Raman effect in wurtzite-type crystals / C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto // *Phys. Rev.* – 1969. – V. 181. – P. 1351-1363.
58. Calleja, J.M. Resonant Raman scattering in ZnO /J.M. Calleja, . Cardona // *Phys. Rev. B.* – 1977. – V. 16. – P. 3753-3761.
59. Cusco, R. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO / R. Cusco, E. Alarcon-Llado, J. Ibanez, L. Artus // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75. – P. 165203 (1-11).
60. Zhu, J. Wet-chemical etching of (11-20) ZnO films / J. Zhu, N.W. Emanetoglu, Y. Chen, B.V. Yakshinskiy, Y. Lu // *J. Electr. Mater.* – 2004. – V. 33. – P. 556-560.
61. Chen, J.-J. Selective and nonselective wet etching of Zn_{0.9}Mg_{0.1}O/ZnO / J.-J. Chen, S. Jang, F. Ren, Y. Li, H.-S. Kim, D.P. Norton, S.J. Pearton, A. Osinsky, S.N.G. Chu, J.F. Weaver // *J. Electr. Mater.* – 2006. – V. 35. – P. 516-520.
62. Shih, H.Y. Size-dependent photoelastic effect in ZnO nanorods /H.Y. Shih, T.T. Chen, Y.C. Chen, T.H. Lin, L.W. Chang, Y.F. Chen // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94. – P. 021908 (1-3).

63. Cheng, P. Enhancement of ZnO light emission via coupling with localized surface plasmon of Ag island film / P. Cheng, D. Li, Zh. Yuan, P. Chen, D. Yang // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92. – P. 041119 (1-3).
64. Fang, Y.J. Behind the change of the photoluminescence property of metal-coated ZnO nanowire arrays / Y.J. Fang, J. Sha, Z.L. Wang, Y.T. Wan, W.W. Xia, Y.W. Wang // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 98. – P. 033103 (1-3).
65. Richters J.P ,Influence of metallic coatings on the photoluminescence properties of ZnO nanowires / J.P. Richters, A. Dev, S. Muller, R. Niepelt, C. Borschel, C. Ronning, T. Voss // *Phys. Stat. Sol.-Rap. Res. Lett.* – 2009. – V. 3. – P.166-168.
66. Wu, K. Enhanced near band edge emission of ZnO via surface plasmon resonance of aluminum nanoparticles / K. Wu, Y. Lu, H. He, J. Huang, B. Zhao, and Zh. Ye // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 110. – P. 023510 (1-5).
67. R. Gupta, Optical phonon modes in ZnO nanorods on Si prepared by pulsed laser deposition / R. Gupta, P. Bhattacharya, Yu.I. Yuzuk, K. Sreenivas, R.S. Katiyar // *J. Crys. Growth.* – 2006. – V.287. – P. 39-43.
68. Alarcon-Llado, E. Raman scattering of quasimodes in ZnO / E. Alarcon-Llado, R. Cusco, L. Artus, J. Jimenez, B. Wang, M. Callahan // *J. Phys. Cond. Matter.* – 2008. – V. 20, – P. 445211 (1-4).
69. Serrano,J. Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An ab initio approach / J. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69. – P. 094306 (1-14).

Основное содержание диссертации опубликовано в работах

А1. Лянгузов Н.В. Магнетронное и импульсное лазерное напыление наночастиц и несплошных пленок Ag и Au и исследование их оптических свойств / Н.В. Лянгузов, В.Е. Кайдашев, В.Б. Широков Е.М. Кайдашев. // ЖТФ. – 2012. – Т. 82, № 10. – С. 90-95.

А2. Кайдашев В.Е. Усиление комбинационного рассеяния локализованными плазмонами в наночастицах серебра на поверхности наностержней оксида цинка / В.Е. Кайдашев, Н.В. Лянгузов, Ю.И. Юзюк, Е.М. Кайдашев. // ЖТФ. – 2012. – Т. 82, № 10. – С. 85-89.

А3. Лянгузов Н.В. Исследование влияния толщины медного катализатора и пленочного подслоя на морфологию наностержней ZnO / Н.В. Лянгузов, В.Е. Кайдашев, Е.М. Кайдашев, К.Г. Абдулвахидов. // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, № 5. – С. 1-8.

А4. Лянгузов Н.В. Исследование роста наностержней ZnO в методике карботермического синтеза на тонкопленочных подслоях ZnO:Ga/ Н.В. Лянгузов // Инженерный вестник Дона. – 2011. – № 4.

А5. Лянгузов Н.В. Получение и исследование морфологии массивов микро- и наностержней ZnO на подложках Si с пленочным подслоем ZnO / Н.В. Лянгузов, А.Г. Дрюков, Е.М. Кайдашев, И.В. Галлий. // Инженерный вестник Дона. – 2012. – № 1.

А6. Лянгузов Н.В. Оптимизация карботермического синтеза массивов микро- и наностержней оксида цинка и их морфометрических параметров / Н.В. Лянгузов, Е.М. Кайдашев, И.Н. Захарченко, О.А. Бунина. // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39, № 17. – С. 27-34.

А7. Лянгузов, Н.В. Исследование влияния толщины медного катализатора и плёночного подслоя на свойства наностержней ZnO / Н.В. Лянгузов, В.Е.Кайдашев, Е.М. Кайдашев // Proc. ofthe 13-thInternationalmeeting «Order, DisorderandPropertiesofOxides»,Loo, Russia, September, 2010. –Ростов-на-Дону: С.226-229. Изд-во ЮФУ.

A8. Лянгузов Н.В. Оптимизация карботермического синтеза массивов микро- и наностержней оксида цинка и их морфометрических параметров // Материалы IX Научной Конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН, 11-24 апреля 2013, ЮФУ, Ростов-на-Дону.

A9. Lyanguzov N.V. Carbothermal synthesis and characterization of ZnO nanorod arrays / N.V. Lyanguzov, E.M. Kaidashev // Proceedings of «International Symposium on Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Application» (PHENMA 2013), June 5-8, 2013, Kaohsiung, Taiwan.

A10. Lyanguzov N.V. Carbothermal synthesis and characterization of morphometric parameters and optical properties of ZnO nanorod arrays /N.V. Lyanguzov, D.G. Nesvetaev, D.I. Levshov, A.S. Anokhin, E.M. Kaidashev, Yu.I. Yuzyuk // Proceedings of XXI International Symposium «Nanostructures: physics and technology», June 24-28, 2013, Saint Petersburg.

A11. Лянгузов Н.В. Условия карботермического синтеза и морфометрические параметры массивов микро- и наностержней оксида цинка / Н.В. Лянгузов, Е.М. Кайдашев // Материалы V Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы биологии, нанотехнологии и медицины», 3–5 октября 2013 г., Ростов-на-Дону, стр. 314-316.

A12. Лянгузов Н.В. Использование различных катализаторов роста для лазерного напыления микро- и наностержней ZnO / Н.В. Лянгузов, В.Е. Кайдашев, И.Н. Захарченко, Ю.А. Куприна, О.А. Бунина, Ю.И. Юзюк, А.П. Киселев, Е.М. Кайдашев.// ЖТФ. – 2012. – Т. 82, № 4. – С. 114-122.

A13. Lyanguzov N.V. DC-magnetron deposition of silver nanoparticles and their optical properties / N.V. Lyanguzov, V. E. Kaidashev, E. M. Kaidashev // German-Russian Interdisciplinary Workshop on «Nanodesign: Physics, Chemistry, Computer Modeling », Rostov-on-Don, Russia, December, 16-17, 2010.

A14. Лянгузов Н.В. Получение наночастиц серебра на поверхности наностержней оксида цинка методом магнетронного распыления и

исследование их оптических свойств // Материалы VII Научной Конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН, 11-22 апреля 2011, ЮФУ, Ростов-на-Дону.

A15. Лянгузов Н.В. Исследование оптических свойств наноструктур оксида цинка, покрытых наночастицами серебра и титана // Материалы IV Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы биологии, нанотехнологии и медицины», 22–25 сентября 2011 г., Ростов-на-Дону, стр. 148.

A16. Лянгузов Н.В. Влияние поверхностных плазмонных резонансов на оптические свойства наноструктур оксида цинка с наночастицами металлов / Н.В. Лянгузов, Е.М. Кайдашев, Ю.И. Юзюк, А.В. Кудрявцев, К.В. Швырков, Е.Д. Мишина// Материалы X Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (ФХУДС 2012), 25-29 сентября 2012, Анапа.

A17. Лянгузов Н.В. Исследование оптических и фотоэлектрических свойств наностержней и тонких пленок ZnO, покрытых наночастицами металлов (Au, Ag, Ti, Al) // Материалы VIII Научной Конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН, 11-22 апреля 2011, ЮФУ, Ростов-на-Дону.