

МОРФОЛОГИЯ И КРИСТАЛЛОГРАФИЯ НИТЕВИДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ SnO_2 , In_2O_3 И ГЕТЕРОСТРУКТУР $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$

© 2011 С. В. Рябцев¹, С. Б. Куцев², С. А. Солдатенко², Н. М. А. Хадия^{1,3},
А. Е. Попов¹, Э. П. Домашевская¹

¹ Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

² Воронежский государственный технический университет, Московский пр. 14, 394026 Воронеж, Россия

³ Отделение Физики, Факультет естественных наук, Университет Сохадж, 82524, Сохадж, Египет

Поступила в редакцию: 24.10.2010 г.

Аннотация. В работе рассмотрены механизмы и особенности роста нитевидных кристаллов. Описана методика и параметры газотранспортного синтеза нитевидных кристаллов (НК) SnO_2 и In_2O_3 с микронными и субмикронными поперечными размерами. Показана зависимость морфологии полученных кристаллов от температурных режимов синтеза, состава газотранспортной среды и шихты, которая загружается в установку. Методом ПЭМ изучена кристаллография нитей SnO_2 и In_2O_3 . Ось тетрагонального НК SnO_2 ориентирована по направлению [001], боковые грани нити образованы плоскостями (100) и (010). Такую же ориентацию оси роста и плоскостей имеет НК In_2O_3 с кубической сингонией. При совместном присутствии в шихте металлического олова и индия были синтезированы гетероструктуры $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ в виде несущей наноразмерной нити SnO_2 и ограниченных утолщений In_2O_3 на ней. Проведено кристаллографическое исследование гетероструктуры $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, что позволило установить параметры сопряжения решеток этих двух кристаллов.

Ключевые слова: газотранспортный синтез, наноразмерные нитевидные кристаллы, SnO_2 , In_2O_3 , гетероструктура $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, морфология, сопряжение решеток.

ВВЕДЕНИЕ

Нитевидные формы оксидных полупроводников обладают рядом уникальных физических свойств, которые обусловлены, прежде всего, их совершенным монокристаллическим строением и чрезвычайно выраженной анизотропией кристаллов. Соотношение длины монокристаллов к поперечному размеру достигает 10^4 , при этом диаметр полупроводниковых нитей может быть менее 10 нм, что уже сравнимо с дебройлевской длиной волны электрона в полупроводниках. Таким образом, движение электронов в полупроводниковых нанонитях при определенных условиях может приобретать одномерный квантовый характер. Отсутствие структурных дефектов в нанонитях определяет близкие к предельным характеристики, такие как механическая прочность, подвижность носителей заряда и т.д..

Большая часть научных статей посвящена нитевидным оксидам — SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , на основе которых уже в ближайшее время планируется создать высокотемпературные, радиационноустойчивые

и быстродействующие электронные и оптоэлектронные устройства [1—4].

Первоочередными задачами в области технологии нитевидных материалов являются синтез кристаллов с предсказуемыми геометрическими характеристиками и контролируемое введение примесей, которые обеспечивают их функциональные свойства. Эти задачи в полной мере позволяют решать газотранспортный синтез, основанный на переносе паров оксидного материала в потоке газаносителя из высокотемпературной зоны в зону роста кристаллов. Оптимизация параметров газотранспортного синтеза позволяет получать совершенные по структуре нитевидные монокристаллы, свободные от нежелательных технологических примесей. Целенаправленное введение в исходную шихту тех или иных примесей позволяет не только контролируемо легировать растущие кристаллы, но и получать оксидные гетероструктуры, как это было показано в работе [5].

Впервые рост нитевидных кристаллов (НК) был описан в работах Вагнера (Wagner) и Элліса

(Ellis) [6]. Авторы провели синтез НК Si на ростовых затравках в виде островков золота. В этих работах был определен и обобщен на другие системы механизм роста НК методом газотранспортного синтеза — «пар — жидкость — кристалл». Количественные модели и основные факторы, определяющие рост нитевидных кристаллов, описаны в более поздних работах, например [7—12].

В соответствии с моделью роста «пар — жидкость — кристалл» обязательным условием роста нитевидных кристаллов является капля расплавленного металла, расположенная на вершине нити (рис. 1).

Зона роста кристалла расположена на границе жидкость — кристалл. На ней происходит двумерное послойное наращивание торца кристалла. На рис. 1 темными стрелками обозначены потоки приходящего вещества, которое участвует в процессе роста нитевидного кристалла. Светлыми стрелками обозначены потоки уходящего за счет десорбции вещества. По этой модели в росте кристалла участвуют: а) вещество, непосредственно адсорбирующееся/десорбирующееся на поверхности жидкой капли металла; б) вещество, адсорбирующееся/десорбирующееся на боковой поверхности кристалла и диффундирующее к зоне роста (капле жидкого металла); в) вещество, адсорбирующееся/десорбирующееся на подложке и диффундирующее к зоне роста (капле жидкого металла) [9]. Все кинетические зависимости роста кристалла строятся в рамках модели «пар — жидкость — кристалл» на основе подсчета балансов этих потоков.

Существуют и другой механизм роста нитевидных кристаллов «пар — кристалл». Потоки при-

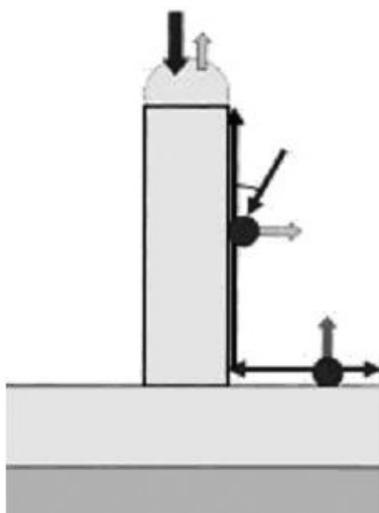


Рис. 1. Рост нитевидного кристаллита в соответствии с моделью роста «пар — жидкость — кристалл» [9]

ходящего и уходящего вещества для этого механизма остаются прежними, но в модели роста исключается капля расплава на вершине растущей нити.

Важнейшей характеристикой нитевидных кристаллов является минимально достижимый диаметр нанонити, который определяется термодинамикой системы жидкость — пар. При уменьшении диаметра нити, т.е. кривизны поверхности растущей части кристалла, давление пара над жидкостью или твердым телом возрастает, что, в конечном итоге, приводит к невозможности конденсации пара (эффект Гиббса — Томсона) [13—15]. Исходя из этих соображений, минимальный диаметр нити НК может быть порядка 10 нм. В работе [16] газотранспортным методом были получены нити ZnO со средним диаметром 5.5 нм. На этих ультратонких образцах был обнаружен размерный эффект, который заключается в смещении их спектров фотолюминесценции в коротковолновую область.

Основной задачей данной работы было определение морфологии и основных кристаллографических характеристик синтезированных НК.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Техника и технология газотранспортного синтеза достаточно подробно описаны во многих работах [17—21], однако прямое воспроизведение конструкций установок и режимов синтеза, как правило, не приводит к желаемому результату. Это связано с тем, что синтез нитевидных кристаллов происходит только при определенной комбинации термодинамических и динамических параметров газотранспортной среды, которых в установке может быть реализовано множество, и некоторые из них плохо контролируются и воспроизводимы. Например, практически невозможно проконтролировать степень ламинарности газо-парового потока, проходящего через массив растущих кристаллов, а также скорость этого потока непосредственно в области роста кристаллов (на длине эффективной диффузии металл-содержащего пара к зоне роста кристалла) и другие важные микропараметры. Поэтому получение нитевидных кристаллов высокого качества требует «подстройки» режимов синтеза для каждой конкретной газотранспортной установки.

На рис. 2 приведена схема типичной установки газотранспортного синтеза НК.

К основным параметрам синтеза НК относятся: состав загружаемой в тигель шихты, состав и давление газа-носителя, степень пересыщения паром

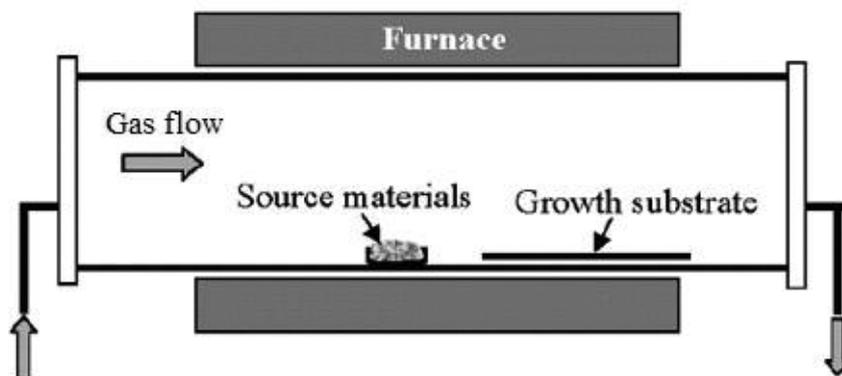


Рис. 2. Установка газотранспортного синтеза нитевидных кристаллов

бразного материала в зоне роста кристаллов. Последнее, в свою очередь, регулируется градиентом температур между зоной испарения и зоной роста кристаллов, а также скоростью потока газ-носителя. В большинстве случаев синтез НК проводят при пониженном давлении газа-носителя и на подложках с центрами зародышеобразования, например с островками золота.

В настоящей работе установка, изображенная на рис. 2, была модифицирована. Тигель с шихтой был помещен по центру кварцевой трубочки диаметром 8 мм и длиной около 100 мм, которая, в свою очередь, располагалась в высокотемпературной зоне кварцевой трубы диаметром 20 мм. Нитевидные кристаллы вырастали на внутренней поверхности меньшей трубочки в отсутствие специально созданных центров зародышеобразования. При такой конструкции установки количество получаемых НК было существенно больше, чем в других случаях.

Часто в результате газотранспортного синтеза получается неструктурированный конденсат в виде хлопковой ваты. На рис. 3а представлена микрофотография подобного образца SnO_2 . В качестве источника паров служил SnO . Синтез проводился при температуре 1100 °С и в потоке чистого аргона при атмосферном давлении.

Морфологические формы конденсата, получаемого при варьировании условий синтеза, имеют большое разнообразие: от хорошо ограненных, объемных микрокристаллов (рис. 3б) и кристаллов балочного типа (рис. 3с) до дендритоподобных кристаллов (рис. 3д). Представленные на микрофотографиях (рис. 3б—д) образцы были получены при температуре 1200 °С в газе-носителе аргоне. В данном случае морфология кристаллов определяется расстоянием от тигля со SnO до места конденсации паров (не далее 10^{-2} м). Объемные микрокристаллы (рис. 3б) были выращены непосред-

ственно в тигле, остальные по мере отдаления от него. При загрузке в тигель SnO_2 были получены кристаллы с фрактальной структурой (рис. 3е), которая подтверждается микрофотографиями на вставках (увеличение $\times 20\,000$ и $\times 100\,000$).

Дифрактометрический анализ показал присутствие во всех образцах только фазы тетрагонального SnO_2 различной степени кристалличности. Отсутствие металлического олова в образцах дает возможность утверждать, что в данном случае был реализован механизм роста «пар — кристалл», который не приводит к синтезу НК SnO_2 .

НК SnO_2 , In_2O_3 были получены в установке, описанной выше, при температуре источника паров 1150 °С. Источником паров служили металлы Sn или In марки ОСЧ. Для синтеза нитевидных гетероструктур SnO_2 — In_2O_3 в тигель были загружены Sn и In в весовом соотношении 10/1. В качестве газа-носителя использовался аргон при атмосферном давлении, предварительно насыщенный парами воды при температуре 20 °С. Пары воды в данной методике играли роль окислителя металла в соответствии с реакцией $\text{Me} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MeOx} + \text{H}_2$. Таким образом, газовую среду правильно называть реакционно-транспортной. Расход газа носителя не превышал $(1-3) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$. Конденсация оксидного материала и рост НК происходил на расстоянии не более 10^{-2} м от источника паров.

Исследование морфологии НК проводилось на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6380. Фазовый состав, структура и ориентация кристаллов определялась методом ПЭМ на электронном микроскопе ЭМВ-100БР. Образцы НК для исследования методом ПЭМ были приготовлены путем ультразвукового диспергирования кристаллического материала в изопропиловом спирте с последующей седиментацией кристаллов на сетке микроскопа.

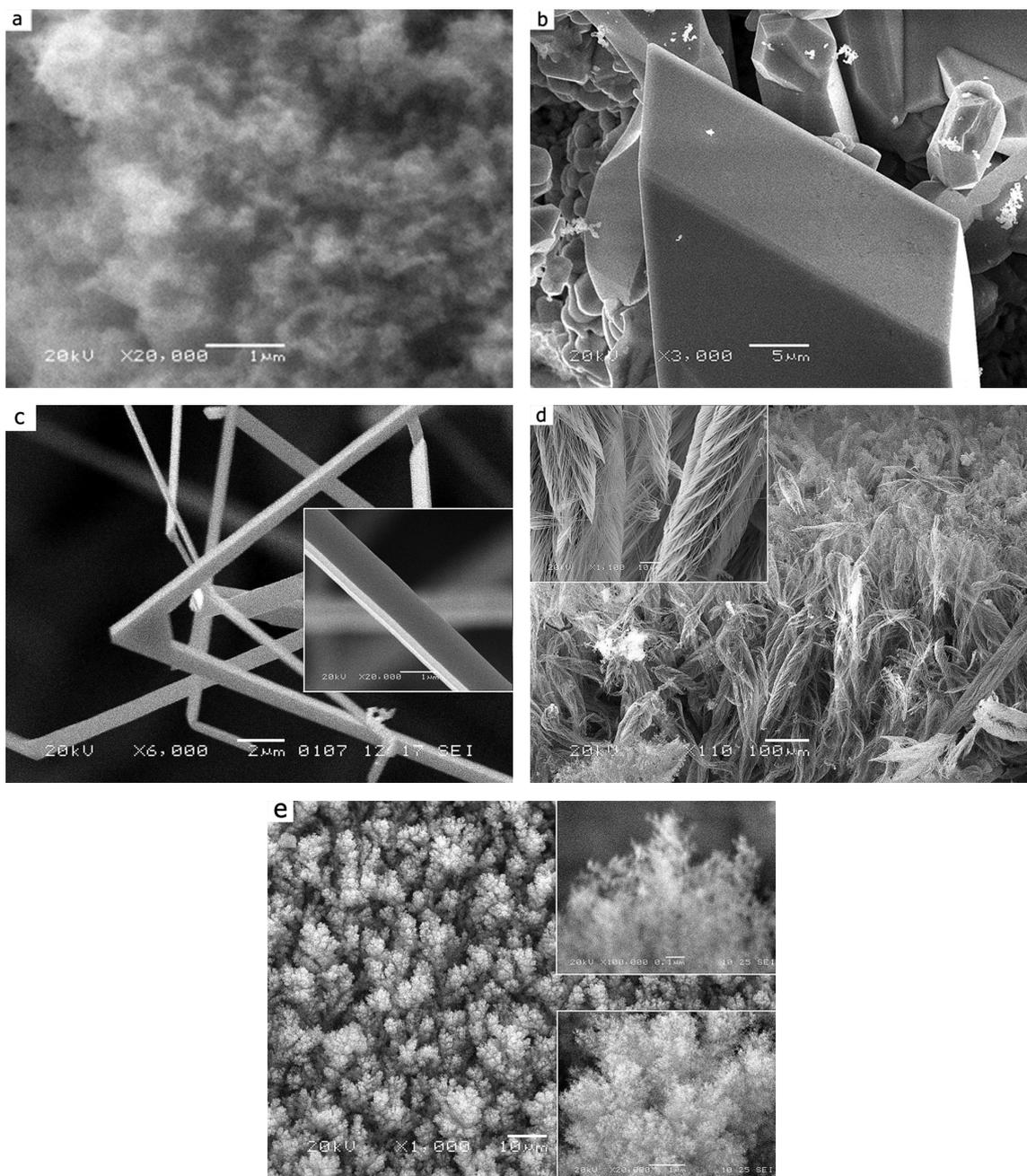


Рис. 3. Морфологические формы конденсата SnO_2 , полученного при различных условиях синтеза

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе было проведено исследование морфологии, структуры и ориентации НК SnO_2 . На рис. 4 представлены РЭМ изображения, характеризующие морфологию наиболее часто встречающихся образцов НК SnO_2 .

Полученные НК можно сгруппировать по их форме следующим образом: круглые в сечении; хорошо ограниченные кристаллы; кристаллы ленто-видной формы (рис. 4*a, b, c*). Как правило, четырехгранное сечение имеют кристаллы микронного

размера. Для субмикронных, круглых в сечении кристаллов, эти грани редуцированы, очевидно, из-за большей роли поверхностной энергии в формировании тонких нитей. Начальные фазы появления граней на круглых в сечении кристаллах можно наблюдать на примере кристаллов In_2O_3 (рис. 6*b, c*).

По данным РЭМ и ПЭМ диаметр наиболее тонких нитей SnO_2 составляет 10—20 нм, минимальная ширина нанолент ~ 100 нм, а их толщина ~ 20 нм. Ленто-видная форма кристаллов может быть объяснена особенностями расположения затравоч-

ных центров кристаллов. В случае их близкого расположения капельки расплавленного металла на концах сразу нескольких растущих кристаллов коалесцируют, что обеспечивает дальнейший рост объединенного кристалла в виде ленты [21].

Поперечные полосы, наблюдаемые на плоскости лент (картина дифракции электронов на объекте различной толщины), и волнообразная форма кромки кристаллов (рис. 4*d*) свидетельствует об автоволновом характере их роста. Аналогичное явление было отмечено для нитей SnO₂ микронного размера (рис. 4*e*) и нитей In₂O₃ (рис. 6*c*).

На рис. 5 представлены ПЭМ изображения и картины микродифракции, характеризующие ориентацию НК SnO₂.

На вершине НК в большинстве случаев расположены глобулы сферической формы, на которых имеются фрагменты кристаллической огранки (рис. 4*b*, 5*b*). Рентгенофазовый анализ кристаллического вещества показал наличие двух фаз: металлического Sn_{тетр.} и SnO_{2 тетр.}. Присутствие застывших металлических капель на НК подтверждает обычный механизм роста НК SnO₂ «пар — жидкость — кристалл» (ПЖК).

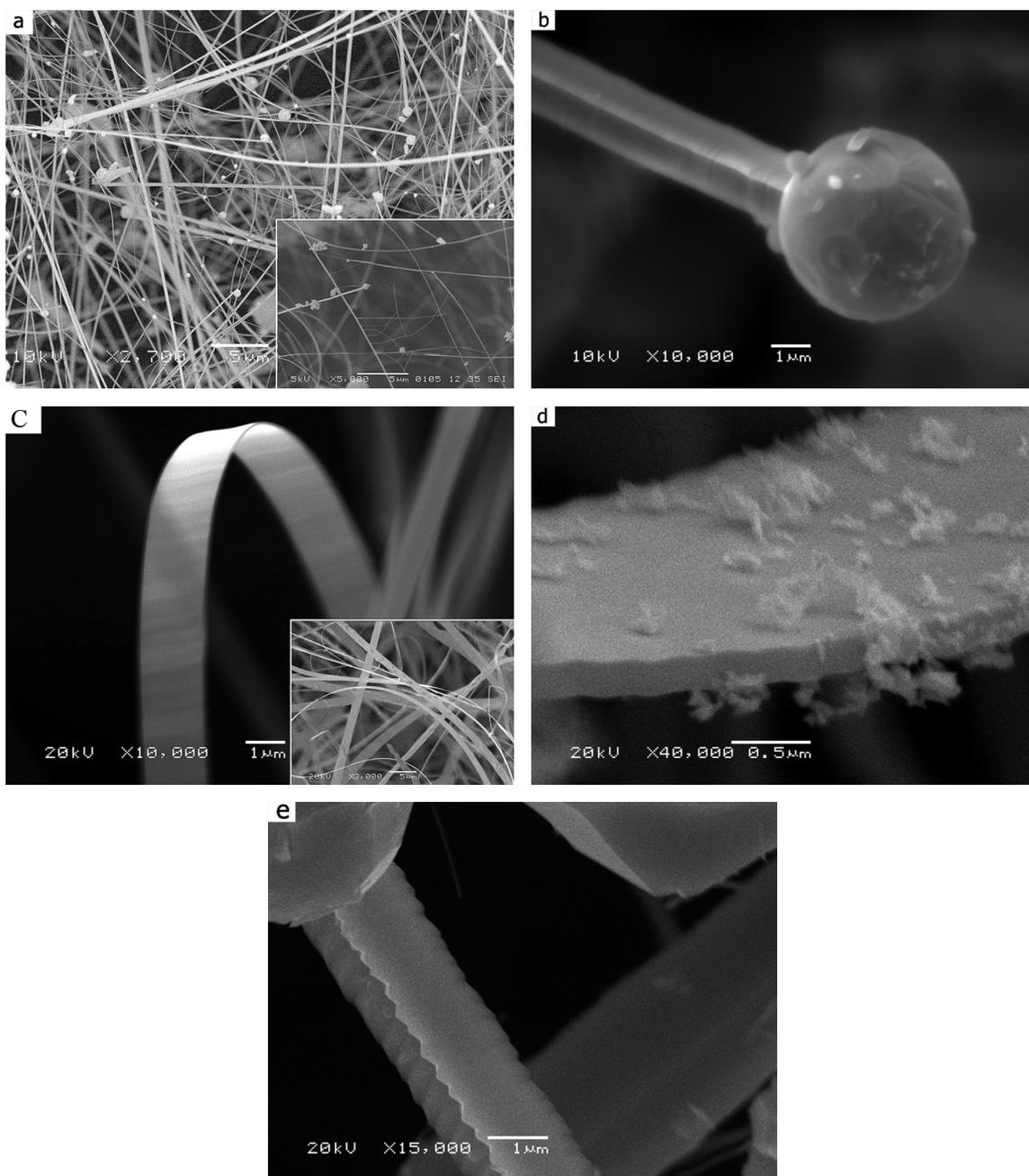


Рис. 4. РЭМ изображения нитевидных и лентовидных кристаллов SnO₂

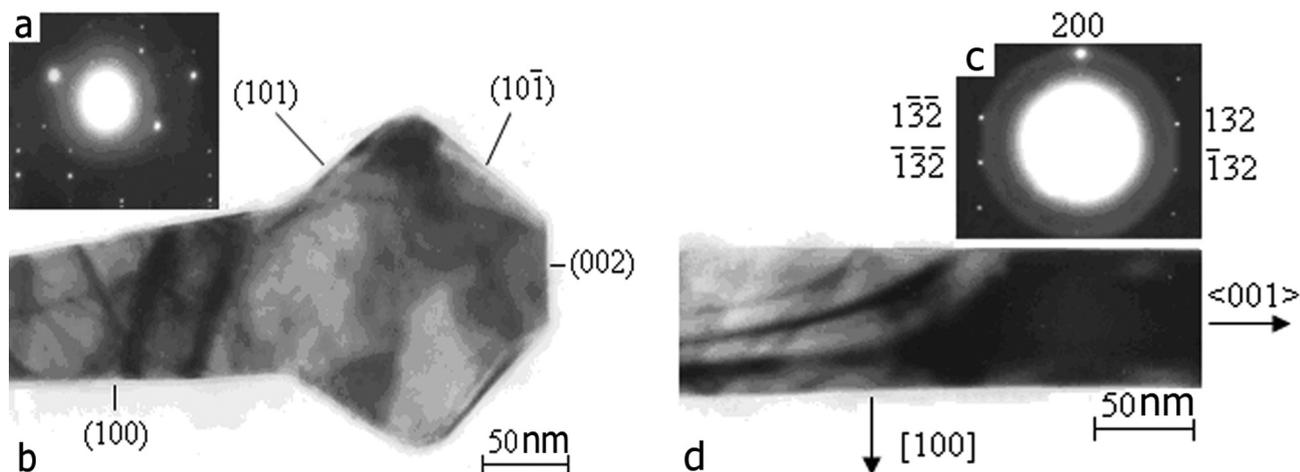


Рис. 5. ПЭМ изображения и соответствующие им картины микродифракции кристаллов SnO₂

Исследование методом ПЭМ на просвет показали, что НК SnO₂ имеют правильную кристаллографическую огранку. Ось НК ориентирована по [001], кристаллическая нить огранена по плоскостям (100) и (010), вершина — по {110} и (001) (рис. 5b).

На втором этапе были исследованы анизотропные кристаллы In₂O₃, которые формируются в виде стержней микронного размера, часто имеющих общий центр роста (рис. 6a). Углы между стержнями составляют угол 90° друг к другу, что образует оси правильного октаэдра. В отличие от НК SnO₂, на вершине стержней НК In₂O₃ формируется правильный многогранник — октаэдр.

Методом ПЭМ установлено, что НК ориентированы вдоль [001] в соответствии с кубической сингонией In₂O₃, кристаллическая нить огранена по плоскостям (100) и (010), вершина имеет форму октаэдра с гранями по {111} (рис. 6). При понижении температуры синтеза с 1150 °С до 1100 °С формируются аналогичные по форме НК с меньшими размерами 100—400 нм (рис. 6c). В сечении они имеют форму квадрата со сглаженными углами. На кристаллических гранях видна периодическая структура, свидетельствующая об автоволновом характере кристаллизации. Формирование октаэдров или пирамидок на вершинах нитей может быть связано с изменением температурного режима уже при окончании синтеза НК.

Микрофотографии НК, выращенных из газопаровой фазы, содержащей одновременно Sn и In, приведены на рис. 7. В этом случае НК растут в виде тонких нитей, на которых расположены ромбовидные кристаллы различного размера со строго определенной кристаллографической огранкой.

Анализ фазового состава и структуры методом ПЭМ с использованием селективной диафрагмы и темнопольного изображения показали, что несущие нити состоят только из тетрагонального SnO₂, а кристаллы — из кубического In₂O₃. Нити SnO₂ диаметром от 10 до 50 нм имеют кристаллографическую огранку по плоскостям (100), (010) с осью роста [001] (рис. 7b). Кристаллы In₂O₃ имеют размеры в интервале от 30 до 300 нм и характеризуются правильной кристаллографической огранкой.

На рис. 8 приведена картина микродифракции, ее интерпретация и схема взаимной кристаллографической ориентации кристаллов SnO₂ и In₂O₃ в эпитаксиальной гетероструктуре In₂O₃/SnO₂.

Из схемы интерпретации следует, что НК In₂O₃ ориентированы относительно НК SnO₂ по соотношению:

$$(111), [1\bar{1}0] \text{ и } [11\bar{2}] \text{ In}_2\text{O}_3 \parallel (010), [100] \text{ и } [001] \text{ SnO}_2(1)$$

Анализ сопряжения кристаллических решеток, показал, что данное ориентационное соотношение отвечает нескольким основным кристаллогеометрическим критериям для предпочтительных эпитаксиальных ориентаций: параллельность плотноупакованных направлений, высокая плотность решетки совпадающих узлов, хорошее согласование плотных плоскостей через межфазную границу. В данном случае несоответствие межплоскостных расстояний при согласовании плоскостей (330) In₂O₃ || (200) SnO₂ составляет малую величину $f = 0,003$.

Ранее в работе [5] были получены аналогичные по морфологии гетероструктуры In₂O₃/SnO₂, но при существенно других условиях газотранспортного синтеза: давление чистого аргона — 8×10^{-1} Торр; температура синтеза — 900 °С; шихта — In₂O₃ + С и SnO; ростовые затравки в виде островков золота.

В работе было показано, что большинство нитей SnO_2 имеют ось роста $[100]$ и они огранены по плоскостям (010) и (001) . Кристаллы In_2O_3 ориентированы относительно SnO_2 по соотношению:

$$(001), [010] \text{ и } [100] \text{In}_2\text{O}_3 \parallel (001), [010] \text{ и } [100] \text{SnO}_2 \quad (2)$$

Обращает внимание, что соотношение (2) не совпадает с аналогичным параметром, полученным в настоящей работе. Несоответствие решеток в работе [5] при согласовании плоскостей (020)

$\text{In}_2\text{O}_3 \parallel (010) \text{SnO}_2$ составляет гораздо большую величину $f=0,06$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены условия газотранспортного синтеза, позволяющие получать различные морфологические формы кристаллов SnO_2 и In_2O_3 , в том числе лентовидные и нитевидные кристаллы. Газотранспортным методом получены гетероструктуры $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ из смеси металлов Sn и In в атмос-

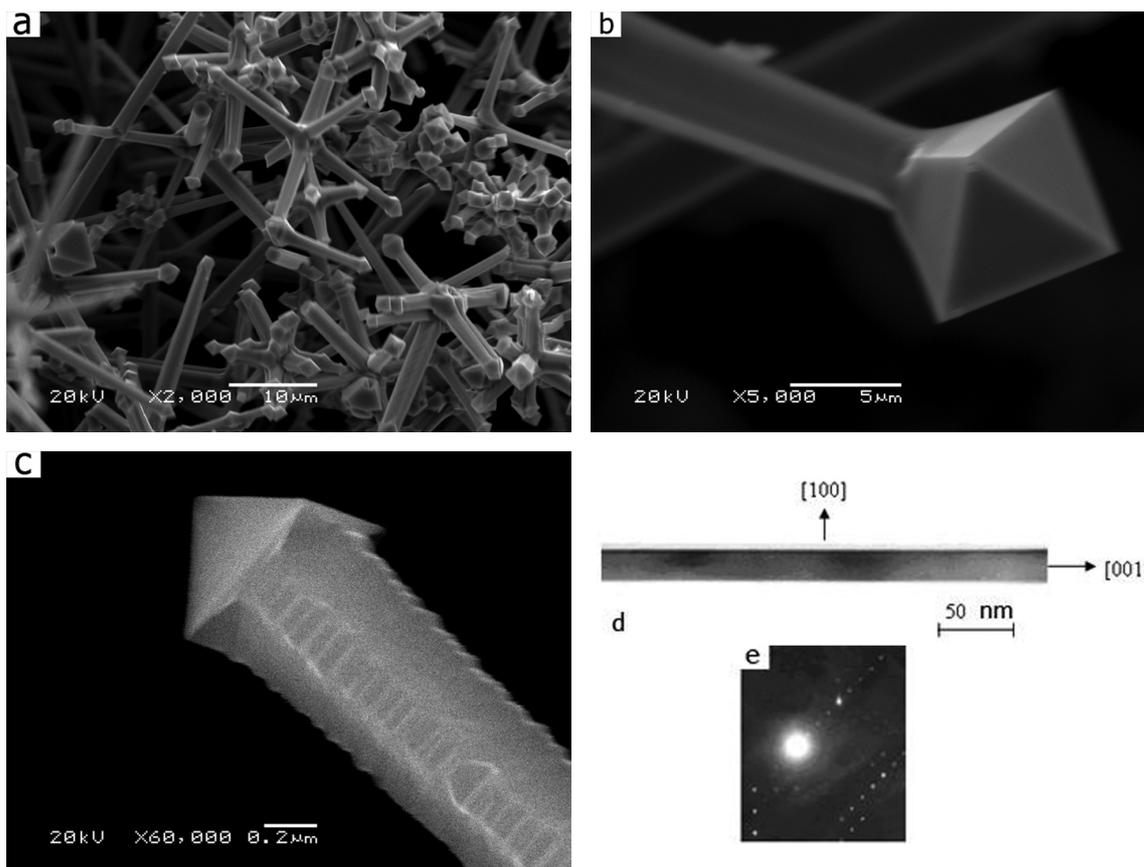


Рис. 6. РЭМ (a, b, c) и ПЭМ изображение НК (d), картина микродифракции НК In_2O_3 (e)

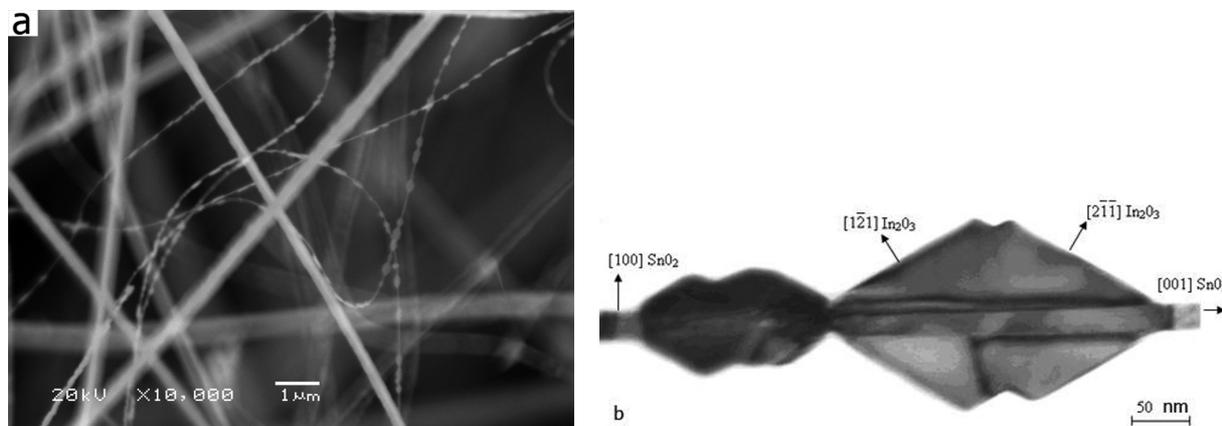


Рис. 7. РЭМ (a) и ПЭМ (b) изображения гетероструктур $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$

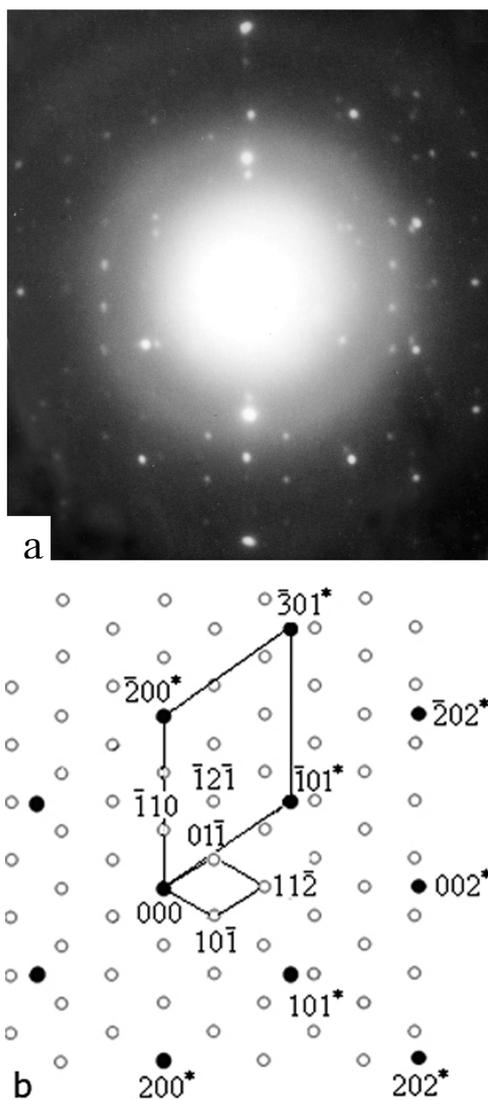


Рис. 8. Микроэлектронграмма от гетероструктуры $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ и схема ее интерпретация

фере реакционно-транспортной среды $\text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$, в отсутствии специально созданных центров зародышеобразования. Исследование кристаллографии гетероструктур показало, что пространственная ориентация, ориентация роста и сопряжение кристаллических решеток на межфазной границе НК в случае гетерогенного роста могут быть различны при похожей морфологии гетероструктур. Это следует из сравнения данных настоящей работы и работы авторов [5]. Обнаруженные различия обусловлены параметрами синтеза: температурой,

давлением и составом газа-носителя, составом исходной шихты и структурой подложки (наличием ростовых затравок).

Работа выполнена при поддержке грантов: РФФИ (№ 08-03-99010-р_офи), ФЦП (ГК № П896), ФЦП (ГК № 14.740.11.0599).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agarwal R., Lieber C.M. // Appl. Phys. 2006. A 85. P. 209.
2. Duan X., Niu C., Sahl V., et al. // Nature. 2003. V. 425. P. 274
3. Colinge J-P., Lee Ch-W., Afzalian A., et al. // Nature nanotechnology. 2010. V. 5. P. 225.
4. Handbook of Nanotechnology. Edited by B. Brushan. Chapter 4., Nanowires, P. 113—160. 2007. Springer Berlin Heidelberg.
5. Wang J.X., Chen H.Y., Gao Y., et al. // J. Crystal Growth. 2005. V. 284. P. 73.
6. Wagner R.S., Ellis W.C. // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. № 5. P. 89.
7. Гиваргизов Е.И., Чернов А.А. // Кристаллография. 1973. Т. 18. № 1. С.147.
8. Kashchiev D. // Nucleation: Basic Theory with Applications, Oxford, 2000. Butterworth Heinemann.
9. Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Сурис Р.А. и др. // ФТП. 2006. Т. 40. Вып. 10. С. 1103.
10. Дубровский В.Г., Сошников И.П., Сибирев Н.В. и др. // ФТП. 2007. Т. 41. Вып. 7. С. 888.
11. Dubrovskii V.G., Cirilin G.E., Soshnikov I.P., et al. // Phys. Rev B. 2005. V. 71. P. 205325.
12. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 303 с.
13. Дубровский В.Г., Сибирев Н.В. // ПЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 24. С. 10.
14. Dubrovskii V.G., Sibirev N.V. // Journal of Crystal Growth. 2007. V. 304. P. 504.
15. Huang M. H., Wu Y., Feick H., et al. // Adv. Mater. 2001. V. 13. № 2. P. 113.
16. Wang X., Ding Y., Summers V, et al. // J. Phys.Chem. B. 2004. V. 108. P. 8773.
17. Wang Z. L. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2004. V. 55. P. 59.
18. Comini V, Baratto C., Faglia G., et al. // Progress in Materials Science 2009. V. 54. P. 1.
19. Satyanarayana V.N.T. Kuchibhatla, Karakoti A.S., et al. // Progress in Materials Science 2007. V. 52. P. 699.
20. Shantha Shankar K., Raychaudhuri A.K. // Materials Science and Engineering: C 2005. V. 25. № 5—8. P. 738.
21. Wang N., Cai Y., Zhang R.Q. // Materials Science and Engineering R 2008. V. 60 P. 1.

Рябцев Станислав Викторович — к.х.н., Воронежский государственный университет; e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Ryabtsev Stanislav V. — PhD (chemical sciences), Voronezh State University; e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Кущев Сергей Борисович — д.ф.-м.н., профессор, Воронежский государственный технический университет; тел.: (4732) 467633, e-mail: kusheev@phis.vorstu.ru

Солдатенко Сергей Анатольевич — сотрудник Воронежского государственного технического университета; тел.: (920) 2351239, e-mail: cossack408@mail.ru

Хадиа Н.М.А. — аспирант, Воронежский государственный университет; e-mail: nomery_abass@yahoo.com

Попов А. Е. — аспирант, Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна — д.ф.-м.н., профессор, Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Kushev Sergey B. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, Voronezh State Technical University; tel.: (4732) 467633, e-mail: kusheev@phis.vorstu.ru

Soldatenko Sergey A. — researcher, Voronezh State Technical University; tel.: (920) 2351239, e-mail: cossack408@mail.ru

Hadia N. M. A. — the post graduate student of Department of physics, Faculty of Science, Sohag University; e-mail: nomery_abass@yahoo.com

Popov A. E. — the post graduate student, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Domashevskaya Evelina P. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru