

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МАССИВОВ ДВУМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР ZnO: НАНОСТЕНКИ, НАНОЛИСТЫ, НАНОГРЕБЕНКИ

© 2023 г. А. П. Тарасов^{1,*}, Л. А. Задорожная¹, Б. В. Набатов¹, И. С. Волчков¹, В. М. Каневский¹

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

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

Поступила в редакцию 09.01.2023 г.

После доработки 09.01.2023 г.

Принята к публикации 16.01.2023 г.

Проведены предварительные сравнительные исследования фотOLUMИНЕСЦЕНТНЫХ свойств двумерных наноструктур ZnO с морфологией наностенок, наноллистов и наногребенок, изготовленных методом газотранспортного синтеза. Все структуры проявляли краевое УФ-излучение одного порядка интенсивности. В отличие от наногребенок, в спектре которых наблюдалась сравнительно интенсивная полоса зеленой люминесценции, наностенки и наноллисты характеризовались высоким соотношением УФ- и видимой компонент. Такое различие предположительно связано с разницей в механизмах формирования структур: наностенки и наноллисты формируются по механизму пар-жидкость-кристалл, наногребенки – по механизму пар-кристалл.

DOI: 10.31857/S0023476123020194, EDN: BSVZEO

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время двумерные (2D) наноструктуры оксида цинка (ZnO) интенсивно исследуются в связи с их потенциальным применением в качестве активных элементов сенсоров [1–3]. К такому классу структур обычно относят кристаллы с морфологией наностенок, наноллистов, нанолент, нанодисков и т.п. Основное преимущество 2D-наноструктур перед массивными кристаллами, обеспечивающее им полезные функциональные качества, – большое соотношение площади поверхности кристаллов к их объему. Это свойство позволяет таким структурам эффективно взаимодействовать, например, с газом или светом.

В данной работе приведены результаты предварительного исследования морфологических особенностей и люминесцентных свойств образцов некоторых двумерных наноструктур ZnO, проведенного методами электронной микроскопии и фотOLUMИНЕСЦЕНТНОЙ спектроскопии. В частности, исследовались структуры с морфологией наностенок, наноллистов и наногребенок и сравнивались их фотOLUMИНЕСЦЕНТНЫЕ свойства при низкоинтенсивном непрерывном возбуждении.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Выращивание образцов ZnO проводили методом газотранспортного синтеза из паров цинка и

кислорода по схеме, описанной в [4]. В качестве подложек использовали пластины $R(1\bar{1}02)$ сапфира (для роста наностенок и наноллистов) и (110) кремния (для роста наногребенок). Для синтеза массивов наностенок подложку предварительно покрывали слоем серебра толщиной 8 нм, в остальных случаях использовали чистые подложки. Синтез наностенок осуществляли при температуре 630 и 580°C в зоне испарения и зоне роста соответственно. Другие параметры синтеза приведены в [5]. Такие же параметры использовали при синтезе наногребенок. При синтезе наноллистов температура в зоне испарения была 650°C, а в зоне роста – 635°C. Время синтеза составляло 30 мин.

Микроскопические исследования проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Jeol JSM-6000PLUS. ФотOLUMИНЕСЦЕНЦИЮ (ФЛ) структур исследовали при комнатной температуре с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse (Varian), оборудованного ксеноновой лампой и фотоэлектронным умножителем. При этом для возбуждения ФЛ использовали излучение с длиной волны 315 нм. Для повышения его спектральной чистоты были последовательно установлены оптические фильтры ЖЗС-3 и УФС-2. Угол между направлением падения возбуждающего излучения на образец и нормалью к его поверхности составлял 30°.

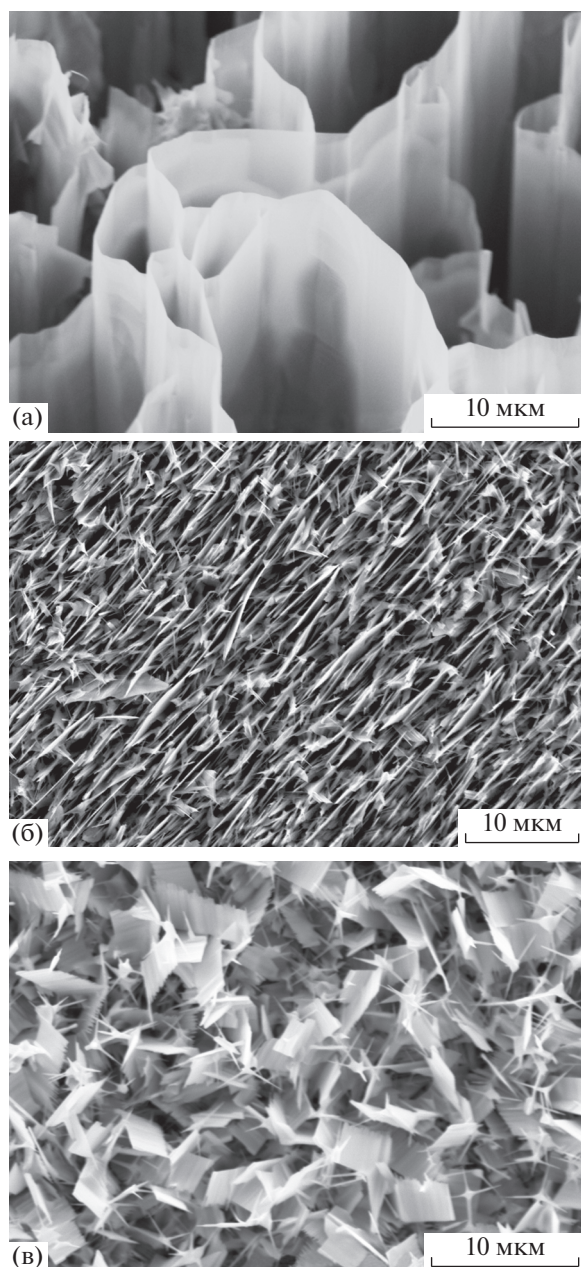


Рис. 1. РЭМ-изображения массивов наноструктур с морфологией наностенок (а), нанолистов (б) и наногребенок (в). Снимок (а) сделан под углом 45° к подложке; снимки (б) и (в) – параллельно плоскости подложки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения исследуемых наноструктур ZnO. Наностенки (рис. 1а) представляют собой массивы тонких (толщиной менее 100 нм) вертикально упорядоченных пластинчатых кристаллов лабиринтообразной формы. Согласно [5] кристаллы обладают кристаллографической ориентацией (110) с базисной осью, лежащей в плоскости подложки. Структура ха-

рактеризуется присутствием каналов и пор между нанокристаллами размером до ~ 15 мкм. Латеральный размер отдельной нанопластины в плоскости подложки может составлять несколько десятков микрометров. Структура нанолистов (рис. 1б) представлена параллельными пластинчатыми кристаллами схожей с наностенками толщины. Учитывая данные [6], можно предполагать, что пластины формируются с преимущественной ориентацией [110] так, что выполняется ориентационное соотношение $[0001]_{\text{ZnO}} \parallel [1\bar{1}01]_{\text{сапфир}}$. Структура наногребенок (рис. 1в) представляет собой неупорядоченный массив нанокристаллических 2D-образований толщиной менее 100 нм. Размеры таких образований в их плоскости доходят до нескольких микрометров.

На рис. 2 показаны спектры ФЛ образцов в диапазоне 350–700 нм. Все спектры характеризуются присутствием интенсивной УФ-компоненты, представляющей собой краевое излучение ZnO. Максимум компоненты находится на длинах волн 382, 383 и 385 нм для нанолистов, наностенок и наногребенок соответственно. Несмотря на сильно различающуюся морфологию образцов, интенсивность их УФ-излучения различается не столь значительно, что говорит о преимущественном влиянии размерности кристаллов, а не их морфологии. Так, среди изучаемых структур наибольшей интенсивностью характеризуется краевая люминесценция наностенок и нанолистов, хотя она превосходит по интенсивности излучение наногребенок всего в ~ 1.5 раза. Вероятно, в случае наностенок небольшое увеличение интенсивности ФЛ стоит ожидать под меньшими углами возбуждения к поверхности образца ввиду строгой вертикальной упорядоченности нанокристаллов и присутствия каналов и пор между ними. Кроме того, можно надеяться на увеличение выхода краевого излучения наногребенок при пассивации дефектов, ответственных за зеленую люминесценцию. Это планируется проверить в дальнейшем.

Большое соотношение площади поверхности к объему 2D-наноструктур позволяет возбуждать яркую УФ-люминесценцию. Так, если проводить сравнение изучаемых структур и микрообъектов ZnO, например микропленок [7] или массивов микрокристаллов [8, 9], то УФ-люминесценция 2D-наноструктур оказывается многократно сильнее.

В спектрах ФЛ всех структур наблюдали видимое излучение – так называемую зеленую люминесценцию (ЗЛ) ZnO. Ее максимум находился на длине волны ~ 510 нм. Причиной ЗЛ считаются излучательные переходы с участием глубоких энергетических уровней собственных дефектов, в частности вакансий кислорода [10, 11]. Вместе с

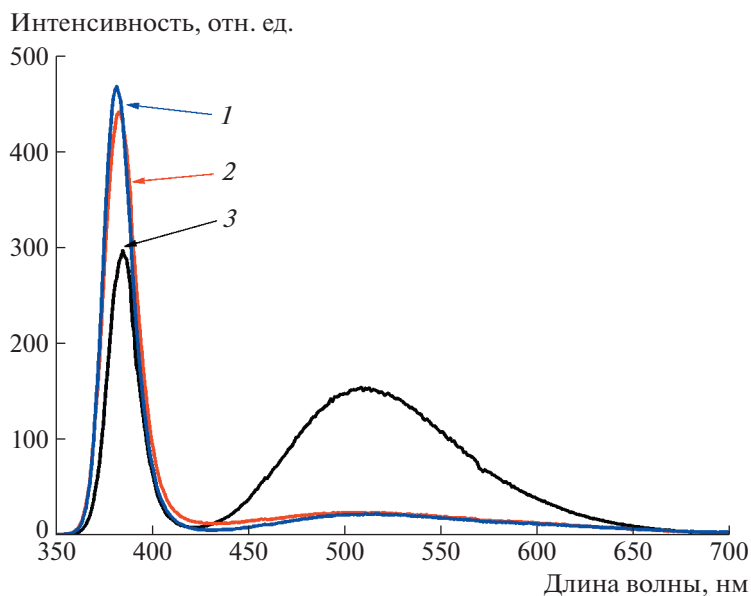


Рис. 2. Спектры ФЛ нанолистов (1), наностенок (2) и наногребенок (3).

тем вопрос о локализации центров ЗЛ (поверхность или объем) пока остается спорным. По-видимому, она может быть разной в различных структурах.

В отличие от УФ-части спектра в видимом диапазоне различия между образцами более существенные. В частности, в то время как полоса ЗЛ в спектрах нанолистов и наностенок была гораздо слабее в сравнении с их краевым излучением, наногребенки демонстрируют яркую ЗЛ. Соотношение интегральных интенсивностей полос краевого излучения и ЗЛ в случае нанолистов и наностенок составляет соответственно 2.8 и 2.5 раза, а в случае наногребенок — 0.35 раза. Соотношения интенсивностей по максимумам полос составляют соответственно 21, 19 и 2 раза.

Причиной такого различия между спектрами ФЛ наностенок и нанолистов и спектром наногребенок представляется различие в механизмах формирования этих структур. Так, кристаллы наностенок и нанолистов, обладающие вертикальным упорядочением, растут в соответствии с механизмом пар–жидкость–кристалл (ПЖК), в котором роль жидкой фазы играет металл. При этом в случае роста наностенок катализатором роста служит подложка серебра, который находится в жидком/квазижидком состоянии непосредственно перед началом синтеза в результате прогрева подложки. В случае нанолистов рост проходит согласно “самокаталитической” модели, когда капли жидкого цинка выступают одновременно и прекурсором, и катализатором роста кристаллов ZnO. Формирование пластинчатых нанокристаллов всех трех морфологий может быть схожим: сначала формируются нитевидные кристаллы,

которые затем разрастаются или срастаются с образованием 2D-структуры. Однако, если в случае наностенок и нанолистов формирование образующих кристаллов происходит при участии жидкой фазы, то формирование гребенчатых нанокристаллов предполагается по механизму пар–кристалл (ПК), когда вся кристаллизация происходит непосредственно из паровой фазы. При этом в последнем случае зарождение нанокристаллов происходит на протяжении всего процесса синтеза.

Близкое расстояние до источника паров цинка и высокая температура роста, используемые при росте нанолистов, позволили сохранить условия для ПЖК-роста на протяжении всего времени синтеза и сформировать таким образом ориентированные в пространстве пластинчатые кристаллы. На большем расстоянии от источника цинка (при температуре 580°C) и в отсутствие металлического катализатора на подложке формируется более хаотичная структура пластинчатых кристаллов [5] — скорее всего в результате роста по механизму ПК. Вероятно, это же имеет место при формировании наногребенок. Недостаток кислорода и цинка в дальней части зоны роста и отсутствие дополнительного катализатора роста приводят к формированию меньшего числа зародышей и быстрому зарастанию твердым оксидом первичных капель Zn, образованных на подложке. Дальнейший рост в этом случае происходит уже из паровой фазы (механизм ПК) с формированием пространственно неупорядоченной структуры.

Кристаллы, выращенные по механизму ПЖК, получаются кристаллически более совершенными в сравнении с кристаллами, сформированными

ми по механизму ПК [12, 13]. Меньшее совершенство последних может отражаться на их люминесцентных свойствах, в частности, увеличивая вклад ЗЛ [12]. В то же время упорядоченные наноструктуры ZnO, синтезированные согласно механизму ПЖК даже без использования дополнительного катализатора, часто демонстрируют люминесценцию со значительным преобладанием УФ-компоненты [12, 14, 15]. Это качество вместе с высокой интенсивностью люминесценции в целом создает перспективы их использования для разработки не только сенсоров, но и УФ-излучающих устройств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы фотолюминесцентные свойства массивов двумерных наноструктур ZnO с морфологией наностенок, нанолитов и наногребенок, изготовленных методом газотранспортного синтеза. Фотолюминесценция возбуждалась низкоинтенсивным УФ-источником непрерывного излучения. Показано, что УФ-излучение всех полученных структур имеет один порядок интенсивности, что говорит об определяющей роли размерности нанокристаллов, а не их морфологии. Обнаружено, что в спектре излучения наногребенок полоса дефектной люминесценции гораздо интенсивнее по сравнению со спектрами наностенок и нанолитов. По-видимому, причина этого явления заключается в различных механизмах роста исследованных структур. В частности, наностенки и нанолиты формируются по механизму пар–жидкость–кристалл, а наногребенки – по механизму пар–кристалл.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Структурная диагностика материалов” ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН (в части методов роста) и гранта Президента Рос-

сийской Федерации МК-3140.2022.1.2 (в части исследования структурных и оптических свойств).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leonardi S.G.* // *Chemosensors*. 2017. V. 5 (2). P. 17. <https://doi.org/10.3390/chemosensors5020017>
2. *Pellegrino D., Franzò G., Strano V. et al.* // *Chemosensors*. 2019. V. 7 (2). P. 18. <https://doi.org/10.3390/chemosensors7020018>
3. *Verma A., Chaudhary P., Tripathi R.K., Yadav B.C.* // *Sens. Actuators A: Phys.* 2021. V. 321. P. 112600. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112600>
4. *Ополченцев А.М., Задорожная Л.А., Брискина Ч.М. и др.* // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 125. С. 501. <https://doi.org/10.21883/OS.2018.10.46702.142-18>
5. *Tarasov A.P., Briskina Ch.M., Markushev V.M. et al.* // *Opt. Mater.* 2020. V. 102. P. 109823. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109823>
6. *Xie J.Q., Dong J.W., Osinsky A. et al.* // *MRS Online Proceedings Library*. 2005. V. 891. P. 1001. <https://doi.org/10.1557/proc-0891-ee10-01>
7. *Muslimov A.E., Tarasov A.P., Kanevsky V.M.* // *Materials*. 2022. V. 15. P. 6409. <https://doi.org/10.3390/ma15186409>
8. *Тарасов А.П., Задорожная Л.А., Муслимов А.Э. и др.* // *Письма в ЖЭТФ*. 2021. Т. 114. С. 596. <https://doi.org/10.31857/S1234567821210035>
9. *Тарасов А.П., Хабатов Б.В., Задорожная Л.А. и др.* // *Кристаллография*. 2022. Т. 67. № 6. С. 943. <https://doi.org/10.31857/S0023476122060261>
10. *Čížek J., Valenta J., Hruška P. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106 (25). P. 251902. <https://doi.org/10.1063/1.4922944>
11. *Bandopadhyay K., Mitra J.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5 (30). P. 23540. <https://doi.org/10.1039/C5RA00355E>
12. *Редькин А.Н., Маковей З.И., Грузинцев А.Н. и др.* // *Неорганические материалы*. 2007. Т. 43. С. 301.
13. *Редькин А.Н., Маковей З.И., Грузинцев А.Н. и др.* // *Неорганические материалы*. 2009. Т. 45. Вып. 11. С. 1330.
14. *Kim H.J., Sung K., An K.S. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. P. 3396. <https://doi.org/10.1039/B409890K>
15. *Тарасов А.П., Веневцев И.Д., Муслимов А.Э. и др.* // *Квантовая электроника*. 2021. Т. 51. С. 366.