

## Влияние морфологии ансамбля микростержней ZnO на оптические и люминесцентные свойства

А. Э. Муслимов<sup>+1)</sup>, И. Д. Веневцев\*, Л. А. Задорожная<sup>+</sup>, П. А. Родный\*, В. М. Каневский<sup>+</sup>

<sup>+</sup>Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова

Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333 Москва, Россия

\*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 16 июля 2020 г.

После переработки 16 июля 2020 г.

Принята к публикации 17 июля 2020 г.

Представлены результаты исследования влияния морфологии на оптические и рентгенолюминесцентные свойства ансамбля микростержней оксида цинка на подложках монокристаллического сапфира. Показано, что интенсивность рентгенолюминесценции зависит от объема монокристаллической фазы ZnO и связанной с ним эффективной плотности поглощающей среды. Установлено, что спектры полного пропускания образцов имеют сложную структуру. Пропускающая способность в большей степени зависит от условий синтеза, зарождения, морфологии микростержней ZnO и степени их разориентации в ансамбле. Получен образец массива микростержней ZnO, характеризующийся быстрой компонентой кинетики рентгенолюминесценции в диапазоне 0–5 нс со временем спада около 0.7 нс (с учетом возбуждающего импульса).

DOI: 10.31857/S1234567820160041

**Введение.** Ансамбль одноосных микрокристаллов (вискеров) ZnO представляет собой массив вертикально ориентированных монокристаллических микростержней с высоким аспектным отношением. Благодаря уникальной морфологии и связанными с этим уникальными свойствами, такие структуры на основе ZnO весьма активно используются в качестве функциональных элементов для современной фотоники [1], микроэлектроники [2], медицины [3] и хемосенсорики [4]. В последнее время обнаружилось весьма широкие перспективы применения ZnO в сцинтилляционных детекторах. Дело в том, что ввод в действие современных ускорителей с их высокой энергией и светимостью требует конструирования детекторов с улучшенными характеристиками в энергетическом, пространственном и временном разрешении, при сохранении высокой надежности, радиационной стойкости, а также простоте и дешевизне изготовления. Большинству этих требований удовлетворяют сцинтилляционные детекторы на основе ZnO. В спектре излучения ZnO обычно присутствуют две компоненты излучения: краевая (экситонная) люминесценция (КрЛ), находящаяся вблизи края фундаментального поглощения (380–400 нм), и зеленая люминесценция (ЗЛ) с максимумом в области 450–650 нм [5], связанная в основном с

вакансиями кислорода. Экситонная люминесценция в ZnO имеет характерное время высвечивания менее 1 нс [6], и это может быть использовано в быстрых сцинтилляционных детекторах. Однако удовлетворительное для применения временное разрешение достигается только с использованием объемных кристаллов ZnO с высоким кристаллическим совершенством. Помимо этого, объемные кристаллы ZnO применимы для регистрации гамма-квантов и рентгеновского излучения, для которых необходим достаточно большой объем вещества. Имеющиеся на данный момент исследования [7, 8] показывают техническую сложность и высокую стоимость получения крупных монокристаллов ZnO. Альтернативой объемным кристаллам могут являться ансамбли микрокристаллов ZnO, формирующиеся в процессе “автокаталитического” роста по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК) [9]. Исследования полученных по данной технологии микростержней ZnO показали, что они являются высокочистыми монокристаллами с малым содержанием дефектов и стехиометрическим составом. В зависимости от условий получения системы вискерных микроструктур могут иметь различные размеры, геометрию, плотность и взаимную ориентацию. Все эти факторы будут влиять на их оптические свойства. В настоящей работе представлены результаты исследова-

<sup>1)</sup>e-mail: amuslimov@mail.ru

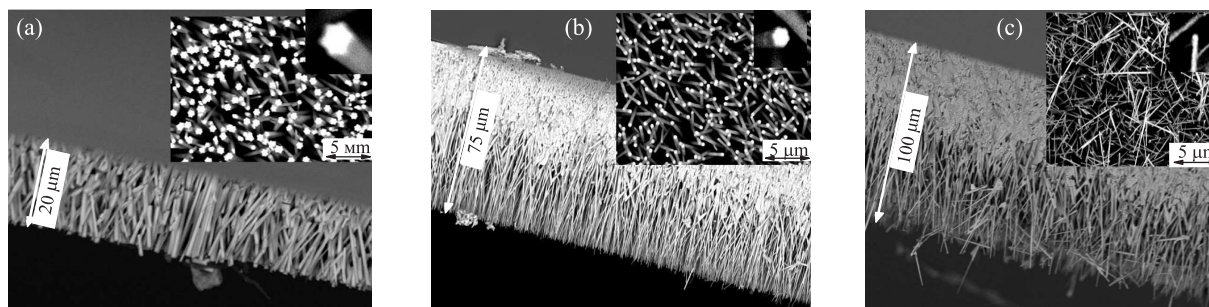


Рис. 1. РЭМ-изображения поперечных сколов ансамблей микростержней ZnO типа I (a), II (b), III (c). На вставках: морфология ансамбля микростержней и форма отдельных микрокристаллов ZnO соответственно

дований влияния морфологии (напрямую связанной с условиями зарождения) на оптические и рентгенолюминесцентные свойства ансамбля микростержней оксида цинка на монокристаллическом сапфире.

**Экспериментальная часть.** Массивы микрокристаллов оксида цинка вюрцитной структуры были выращены методом химического осаждения из газовой фазы из паров цинка и кислорода в процессе “автокаталитического” синтеза за счет механизма ПЖК [9], в котором роль металла-катализатора одномерного роста выполняли капли жидкого цинка. Известно [10], что образование отличающихся по морфологии и свойствам упорядоченных массивов микростержней оксида цинка зависит не только от поддержания стационарных условий кристаллизации (градиент температуры  $\Delta T$  между зонами испарения и роста, соотношение компонент газовой смеси) в течение всего процесса, но и от расположения подложек в реакторе относительно источника Zn. Расположение подложек в реакторе относительно источника Zn определяет фактические величины температуры роста ( $T_p$ ) и соотношения Zn/O в зоне роста. В оптимальных условиях, найденных экспериментально [11], синтез упорядоченных массивов микрокристаллов оксида цинка проводился при большом избытке паров Zn. Концентрация кислорода в кислородо-аргоновом потоке не превышала  $\sim 10\%$ . Температура в зоне испарения составляла  $650^\circ\text{C}$ , температура в зоне роста –  $580^\circ\text{C}$ . В качестве подложек использовались монокристаллические пластины сапфира, двусторонне обработанные химико-механическим способом. Выбор сапфировых подложек обусловлен их высокой температурной и химической стойкостью. Осаждение проводили одновременно на три подложки размером  $10 \times 10$  мм, расположенных вдоль зоны роста. Ближе всего к источнику Zn располагалась подложка I. Расстояние между лодочкой с порошком цинка в зоне испарения и подложкой I в зоне роста составляло 25 мм. Далее

располагались еще последовательно две подложки II и III с расстоянием друг от друга 2 мм.

Микроскопические исследования проводились на растровом электронном микроскопе Jeol Neoscope 2 (JCM-6000), который был дополнительно оборудован рентгеновским микроанализатором для проведения анализа состава образцов. Исследовалась центральная область подложек. Средняя толщина слоя определялась исследованием поперечных срезов образцов методом электронной микроскопии.

Измерения спектров рентгенолюминесценции (РЛ) производились в геометрии “на отражение” под непрерывным рентгеновским возбуждением (40 кВ, 10 мА, вольфрамовый анод) с выведением пятна в центральную область образцов. Для регистрации оптического излучения использовался монохроматор МДР-2 и система счета фотонов Hamamatsu H8259-01. Спектр излучения снимался в диапазоне 350–650 нм. При этом производилась корректировка на спектральную чувствительность установки.

Спектры полного пропускания снимались в диапазоне 350–1100 нм при помощи двулучевого спектрофотометра SPECORD 200 PLUS, оборудованного интегрирующей сферой.

Исследования кинетики РЛ производились в интегральном режиме, т.е. без выделения определенного спектрального диапазона, при импульсном рентгеновском возбуждении методом однофотонного счета при помощи установки, описанной в [12]. Все спектральные и кинетические исследования производились при комнатной температуре.

**Результаты и обсуждение** В результате эксперимента была получена серия образцов (рис. 1) ансамблей микростержней различной морфологии, толщины, однородности по толщине слоя. Массивы микростержней ZnO, выращенные на подложке I (рис. 1a), представляют собой ансамбль, сформированный из гексагональных призм, частично разориентированных друг относительно друга, с четко

выраженными боковыми гранями и плоскими торцами звездчатой формы. Столбчатые микрокристаллы одинаковы по размеру и равномерно распределены по поверхности подложки. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) диаметр микрокристалла – 4 мкм, высота – 20 мкм, плотность микростержней в массиве составляла  $4.7 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ . Постоянный поперечный размер растущих микростержней наглядно свидетельствует о том, что их формирование происходит из капель Zn в соответствии с общими закономерностями процесса роста по механизму ПЖК. Диаметр растущего микрокристалла определяется диаметром капли Zn. В этом заложены предпосылки управляемого выращивания нитевидных кристаллов [13]. По мере удаления подложек от источника цинка наблюдается уменьшение диаметра и увеличение высоты наностержней до 40–60 мкм. На подложках, находившихся в положении II (рис. 1b) и III (рис. 1c), выросли висеры цилиндрической формы диаметром 2 и 1 мкм соответственно.

Следует обратить внимание на глубинный, прилегающий к подложке поликристаллический слой ZnO толщиной 35 мкм в образце II и 40 мкм в образце III. Этот глубинный слой, образующийся на начальной стадии роста, представляет собой текстуру, состоящую из взаимно-разориентированных кристаллитов неправильной формы. В работе [9] образование этого слоя объясняется конкуренцией двух разных механизмов кристаллизации ZnO, а именно: микростержни растут по механизму ПЖК, а образование поликристаллического слоя протекает по прямому механизму пар-кристалл (ПК). Плохо ориентированный поликристаллический слой ZnO состоит из частиц Zn и ZnO, падающих из газовой фазы на подложку (рис. 2). Примечательно, что глубинный поликри-

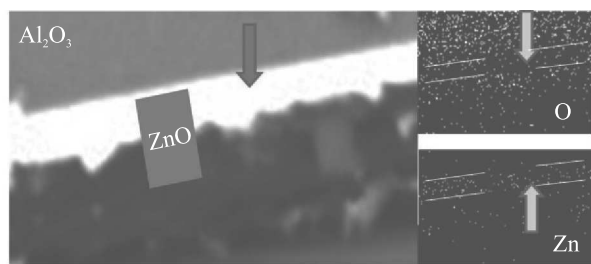


Рис. 2. РЭМ-изображение поперечного среза образца типа III и карты распределения Zn и O вдоль него

сталлический слой содержит в избытке цинк, а в области у основания микростержней наблюдается избыток кислорода.

Поликристаллический слой обладает большей дефектностью по сравнению с массивом микростержней ZnO. Основной массив микростержней на подложке II в процессе дальнейшего роста оказывается ориентированным перпендикулярно плоскости подложки за счет подавления роста неупорядоченных микрокристаллитов (в соответствии с правилом геометрического отбора) [14]. Осевое разупорядочение микростержней ZnO относительно нормали к поверхности подложки увеличивалось от образца I к образцу III. В образце III пространственное расположение вискеров близко к хаотическому. Можно предположить, что на поверхности образца III микрокристаллиты осаждались непосредственно из газовой фазы по механизму ПК. Особенностью парофазных процессов с участием химических реакций является их высокая чувствительность к гетерогенностям на подложках. Поэтому если микрокристаллит образуется на поверхности подложки посредством осаждения из паровой фазы, то после достижения размеров 5–10 нм он будет увеличиваться со все возрастающей скоростью, его подвижность будет быстро уменьшаться, практически исключая возможность ориентированного роста.

На образцах I, II, III измерялись спектры полного пропускания, спектры РЛ, интегральные кинетики РЛ. На рисунке 3а показаны спектры полного пропускания образцов. Пропускание образцов I, II, III имеет сложную структуру. В нем присутствует полоса поглощения в диапазоне 420–620 нм. Край поглощения испытывает красное смещение от образца I к образцу III. С увеличением толщины коротковолновая граница пропускания становится более плавной и уменьшается максимальное значение полного пропускания. Также в образцах регистрируется полоса поглощения с максимумом при 828 нм.

На рисунке 3b приведены спектры РЛ образцов I, II, III при комнатной температуре. Во всех образцах регистрируется как КрЛ, так и ЗЛ. Наименьшей интенсивностью обладает ЗЛ в образце I, однако при этом она заметно шире и смещена в длинноволновую область, что не характерно для ZnO. Соотношения интенсивностей  $\text{КрЛ}_{\text{III}}/\text{КрЛ}_{\text{II}}$  и  $\text{ЗЛ}_{\text{III}}/\text{ЗЛ}_{\text{II}}$  для образцов II и III были порядка 6–7 раз. Максимум КрЛ образцов регистрируется при 388 нм. Влияние спектра пропускания на спектр РЛ достаточно слабое, поскольку измерение спектра РЛ производится в геометрии “на отражение”.

Процесс зарождения твердой фазы ZnO, в основном, контролировался реакциями окисления в окрестности и на поверхности жидких частиц цинка. Можно предположить, что скорость конденсации кис-

лорода на идеально шероховатой жидкой поверхности капле Zn соответствует коэффициенту конденсации, близкому к единице, т.е. молекулы кислорода, попавшие на поверхность капле Zn, не десорбируются обратно в газовую фазу. Следовательно, скорость роста микростержней ZnO определяется скоростью диффузии кислорода, которая зависит от концентрации  $O_2$  в кислородо-аргоновой смеси, от давления паров Zn и от места расположения подложек в зоне роста. Кроме того, скорость массопереноса химических элементов (Zn и  $O_2$ ) в газовой фазе определяет геометрию ансамбля микростержней ZnO. Высокоанизотропное формирование массива ориентированных микростержней требует кинетического режима роста, когда скорость подачи молекул на растущую поверхность больше, чем их диффузия на поверхности [15]. Следовательно, важно поддерживать оптимальное давление пара Zn в потоке кислород-аргоновой смеси, чтобы получить направленный рост на большинстве участков, “затравленных” жидкой фазой Zn. Согласно схеме эксперимента, образец I находился ближе всего к источнику Zn. Соответственно, в этой области наиболее активно протекали диффузионные процессы, которые позволяли формировать на подложке зародышевые капли цинка размером  $\sim 4$  мкм. В процессе роста микрокристаллы ZnO, благодаря анизотропии поверхностной энергии, формируются в виде гексагональных призм, с четко выраженными боковыми гранями и плоскими торцами. Микрокристаллы цилиндрической формы при таком диаметре обладали бы значительной поверхностной энергией. По всей видимости, в области расположения образца I достигнуты оптимальные условия для роста микростержней ZnO, что является предпосылкой минимизации поликристаллического слоя на подложке. В то же время, недостаток кислорода, который интенсивно конденсируется в области образца I, приводит на начальной стадии роста к образованию дефектного, прилегающего к подложке поликристаллического слоя ZnO с избытком цинка в образцах II и III. Рост микрокристаллов в них инициируется только при достижении концентрации кислорода сверх стехиометрии. В этой связи, люминесцентные свойства полученных образцов должны определяться не только геометрическими параметрами (форма, разупорядочение в ансамбле) вискерных микрокристаллов ZnO, но и их дефектной структурой. Тем более образцы отличаются неоднородностью состава по глубине – от областей с избытком кислорода, до областей с избытком цинка.

С наличием поликристаллического слоя (рис. 2) с избыточным содержанием цинка у основания в об-

разцах II, III связано наблюдаемое в них уменьшение полного пропускания (рис. 3а). Также на величину полного пропускания влияет увеличение длины и разупорядоченности микрокристаллов ZnO. Такая структура приводит к значительному рассеянию света и увеличению оптического пути, вследствие роста числа преломляющих и рассеивающих поверхностей. В свою очередь, увеличение оптического пути приводит к увеличению вероятности поглощения света образцом. Происхождение полосы 828 нм (рис. 3а) связано с заряженными вакансиями кислорода, которые всегда присутствуют в ZnO в термодинамическом равновесии.

В прямой зависимости от указанных выше особенностей образцов находятся и их спектральные характеристики РЛ (рис. 3б). Полосы ЗЛ с максимумами при 495, 510, 540 нм связаны соответственно с неионизованными [16], однократно [17], двукратно [18] ионизованными вакансиями кислорода. Полоса с максимумом при 560 нм связана с поверхностными дефектами [19]. ЗЛ с максимумом при 520 нм связана с вакансиями цинка [20]. Образец типа I наиболее близок к образцам ZnO в термодинамическом равновесии, в которых преимущественно наблюдаются вакансии кислорода. Однако ЗЛ (рис. 3б) в образце типа I, незначительная по интенсивности, подавлена широкой полосой люминесценции подложки сапфира в красной области 600–1000 нм, связанной с переходами  ${}^2E-{}^2T_2$  в примесных центрах  $Ti^{3+}$  [21]. ЗЛ в образцах типа II, III приходится на область 450–600 нм и, в основном, сосредоточена в микрокристаллах. Свечение в поликристаллическом слое, скорее всего, подавлено избыточной дефектностью. Увеличение интенсивности как КрЛ, так и ЗЛ от образца I к образцу III связано с увеличением эффективного объема монокристаллического ZnO, а также с увеличением суммарной площади поверхности ZnO. Первый фактор приводит к увеличению интенсивности полосы КрЛ и ЗЛ за счет увеличения концентрации центров экситонной рекомбинации и объемных дефектов соответственно. Второй – к увеличению концентрации поверхностных дефектов. Образец III наиболее отличается от остальных хаотичностью ориентации в пространстве вискеров ZnO и, как следствие, высокой эффективной плотностью поглощающей среды, если рассматривать их взаимодействие с рентгеновским излучением. Основной пик при 388 нм в образцах связан с рекомбинацией экситонов, локализованных на донорных примесях.

Для образца типа III, характеризовавшегося наибольшей интенсивностью КрЛ, была исследована кинетика РЛ (рис. 4). В целом, форма кинетики

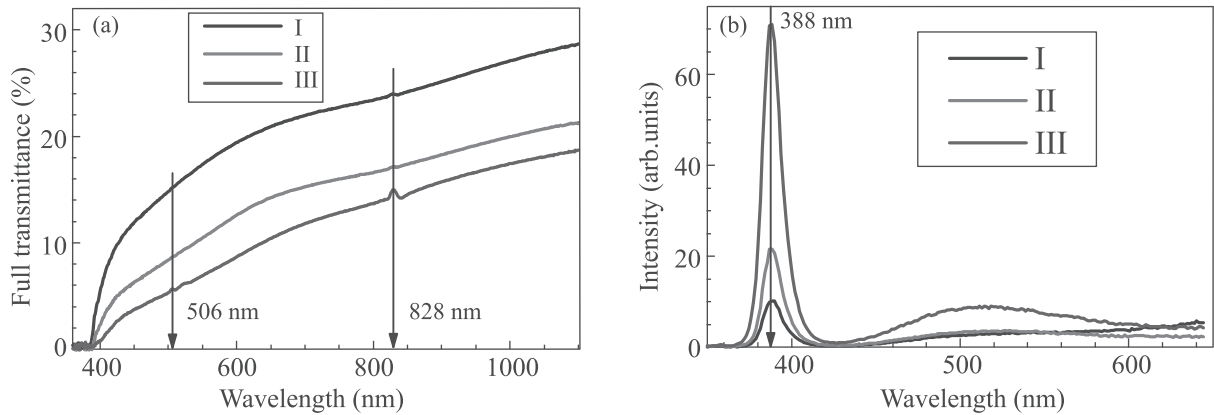


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры полного пропускания (а) и РЛ (б) ансамблей микростержней ZnO образцов I, II, III

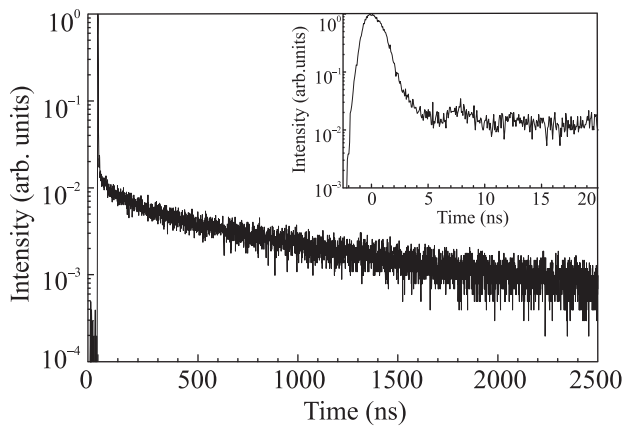


Рис. 4. Кинетика РЛ образца типа III

соответствует наблюдаемой спектральной картине (рис. 3а). В диапазоне 0–5 нс преобладает быстрая компонента со временем спада около 0.7 нс (с учетом возбуждающего импульса), что является величиной приемлемой для использования в сцинтилляторной технике. Присутствует также и медленная компонента, у которой время спада колеблется в диапазоне 0.55–0.75 мкс в зависимости от диапазона, в котором производится аппроксимация.

**Заключение.** Представлены результаты исследования влияния морфологии ансамбля микростержней оксида цинка на оптические и рентгенолюминесцентные свойства. Показано, что интенсивность рентгенолюминесценции зависит от объема монокристаллической фазы ZnO и связанной с ним эффективной плотностью поглощающей среды. Представленные данные свидетельствуют о зависимости пропускательной способности образцов от условий синтеза и морфологии, непосредственно связанной с условиями зарождения микростержней ZnO. В результате исследования получен образец

ансамбля микростержней ZnO с характеристиками, удовлетворяющими требованиям к быстрым сцинтилляторам нового поколения: быстрая компонента кинетики РЛ в диапазоне 0–5 нс имеет время спада около 0.7 нс (с учетом возбуждающего импульса).

Работа проведена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения Государственного задания Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-29-12099 мк в части получения и микроскопических исследований образцов, грант # 18-52-76002 ЭРА\_a в части исследования люминесцентных свойств образцов). Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035).

Авторы искренне признательны В. И. Альшицу за многократные стимулирующие обсуждения и конструктивную критику.

1. А. П. Тарасов, Ч. М. Брискина, В. М. Маркушев, Л. А. Задорожная, А. С. Лавриков, В. М. Каневский, Письма в ЖЭТФ **110**(11), 750, (2019).
2. Б. Б. Страумал, С. Г. Протасова, Б. Барецки, А. А. Мазилкин, Г. Шютц, Э. Геринг, Б. Барецки, П. Б. Страумал, Письма в ЖЭТФ **97**(6), 415 (2013).
3. Z. H. Iyupoto, S. M. Ali, K. Khun, C. Chey, O. Nur, and M. Willander, Biosensors **1**, 153 (2011).
4. X. Zhou, J. Li, M. Ma, and Q. Xue, Physica E **43**(5), 1056 (2011).
5. П. А. Родный, К. А. Черненко, И. Д. Веневцев, Оптика и спектроскопия **125**(3), 357 (2018).
6. M. R. Wagner, G. Callsen, G. S. Reparaz et al. (Collaboration), Phys. Rev. B **84**, 035313 (2011).

7. K. Oka, H. Shibata, and S. Kashiwaya, *J. Cryst. Growth* **237**(1), 509 (2002).
8. F. Huang, Z. Lin, W. Lin, J. Zhang, K. Ding, Y. Wang, Q. Zheng, Z. Zhan, F. Yan, D. Chen, P. Lv, and X. Wang, *Chin. Sci. Bull.* **59**(12), 1235 (2014).
9. А. Н. Редькин, З. И. Маковой, А. Н. Грузинцев, Е. Е. Якимов, О. В. Кононенко, А. А. Фирсов, *Неорганические материалы* **45**(11), 1330 (2009).
10. Т. В. Плахов, М. В. Шестаков, А. Н. Баранов, *Неорганические материалы* **48**(5), 549 (2012).
11. А. М. Ополченцев, Л. А. Задорожная, Ч. М. Брискина, А. П. Тарасов, В. М. Маркушев, А. Э. Муслимов, В. М. Каневский, *Оптика и спектроскопия* **125**(4), 501, (2018).
12. P. A. Rodnyi, S. B. Mikhrin, A. N. Mishin, and A. V. Sidorenko, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **48**(6), 2340 (2001).
13. Е. И. Гиваргизов, *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара*, Наука, М. (1977), с. 42.
14. И. С. Волчков, А. М. Ополченцев, Л. А. Задорожная, Ю. В. Григорьев, В. М. Каневский, *Письма в ЖТФ* **45**(13), 8 (2019).
15. J. Watt, N. Young, S. Haigh, A. Kirkland, and R. D. Tilley, *Adv. Mater.* **21**, 2288 (2009).
16. M. K. Patra, K. Manzoor, M. Manoth, S. P. Vadera, and N. Kumar, *J. Lumin.* **128**(2), 267 (2008).
17. K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.* **68**(3), 403 (1996).
18. A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, and A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B* **104**(8), 1715 (2000).
19. I. Shalish, H. Temkin, and V. Narayanaxmurti, *Phys. Rev. B* **69**(24), 245401 (2004).
20. Q. X. Zhao, P. Klason, M. Willander, H. M. Zhong, W. Lu, and J. H. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **87**(21), 211912 (2005).
21. V. B. Mikhailik, P. C. F. Di Stefano, S. Henry, H. Kraus, A. Lynch, V. Tsybul'skyi, and M. A. Verdier, *J. Appl. Phys.* **109**, 053116 (2011).