

09.1

## Рентгенолюминесценция пленок ZnO толщиной более 100 $\mu\text{m}$

© И.Д. Веневцев<sup>1</sup>, А.Э. Муслимов<sup>2</sup><sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Федеральный научно-исследовательский центр „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

E-mail: venevtsev.ivan@gmail.com

Поступило в Редакцию 26 мая 2023 г.

В окончательной редакции 5 июля 2023 г.

Принято к публикации 6 июля 2023 г.

Впервые представлен пленочный рентгеновский сцинтиллятор на основе ZnO толщиной более 100  $\mu\text{m}$  с кинетикой затухания люминесценции порядка 1.1 ns (без учета ширины возбуждающего импульса). Показано, что коротковолновая граница прозрачности пленочного сцинтиллятора расположена в области 388 nm. Полное пропускание образца в видимой и ближней инфракрасной области достигает 40%. Спектр рентгенолюминесценции представлен двумя интенсивными полосами: узкой полосой экситонной природы с максимумом вблизи 389 nm и широкой полосой зеленой люминесценции, связанной собственными дефектами.

**Ключевые слова:** ZnO, толстые пленки, рентгенолюминесценция.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.17.56085.19641

Задачам детектирования излучения в современных высокоэнергетических ускорителях отвечают сцинтилляторные счетчики (сцинтилляторы) исключительно с высоким энергетическим, пространственным и временным разрешением, а также повышенными эксплуатационными характеристиками. Немаловажными факторами также являются простота и экономическая доступность изготовления. Согласно этим критериям, одним из перспективных сцинтилляционных материалов является ZnO, который характеризуется экситонной люминесценцией с субнаносекундным временем высвечивания [1–4]. Однако интенсивная экситонная люминесценция наблюдается только в образцах ZnO высокого кристаллического совершенства, таких как объемные кристаллы и ансамбли одноосных микрокристаллов, либо в керамических образцах ZnO, легированных трехвалентными ионами галлия или индия. Известна технологическая трудность изготовления объемных кристаллов ZnO [5,6], что ограничивает их применение. Ансамбли одноосных кристаллов обладают низким пропусканием в спектральном диапазоне экситонной люминесценции, а также в видимой и ближней инфракрасной области, что обусловлено увеличенным расстоянием, которое проходит свет за счет диффузного рассеяния, и, следовательно, большей вероятностью поглощения.

Оптимальным для создания сцинтилляционного детектора является нанесение сцинтилляционного материала непосредственно на детектор, что наиболее целесообразно реализовать при помощи пленочной технологии. Важно, что для регистрации гамма-квантов и рентгеновского излучения с использованием сцинтилляторов необходимо достаточно большой объем детектирующего вещества (не менее 20  $\mu\text{m}$ ). Однако в традиционных пленочных технологиях такие толщины не используются. Помимо сложности поддержания стабильных параметров процес-

са в течение длительного времени осаждения имеется ряд сопутствующих проблем: низкое кристаллическое качество „толстых“ пленок, растрескивание и отслаивание от подложки. В [7] была впервые предложена методика синтеза пленок ZnO с использованием „неохлаждаемой“ мишени, особенностью которой являются экстремально высокая скорость роста и хорошая адгезия к подложке сапфира. Ввиду склонности к аморфизации осадка, а также ввиду нестехиометричности (междоузельный цинк, вакансии кислорода) в таких пленках либо люминесценция отсутствовала полностью, либо наблюдалась интенсивная широкая полоса дефектной люминесценции. Путем подбора параметров синтеза были определены условия получения сильнотекстурированных вдоль базисной оси пленок ZnO. В настоящей работе представлены результаты исследований морфологии, оптических и рентгенолюминесцентных свойств пленок оксида цинка, выращенных на сапфире толщиной более 100  $\mu\text{m}$ , сформированных с использованием „неохлаждаемой“ мишени.

Рост пленок осуществлялся методом магнетронного осаждения на подложки сапфира при следующих параметрах процесса: температура подложки 830 °C, давление 1 Pa, ток разряда 500 mA, время осаждения 2 h. Мишень представляла собой спеченный керамический диск ZnO следующего состава: Zn — 50%, O — 50%.

С целью релаксации механических напряжений пленка кратковременно обрабатывалась в низкотемпературной плазме аргона в открытой атмосфере. Исследование морфологии поверхности проводилось на растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D (FEI, США). Рентгенофазовый анализ выполнялся на рентгеновском дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Нидерланды).

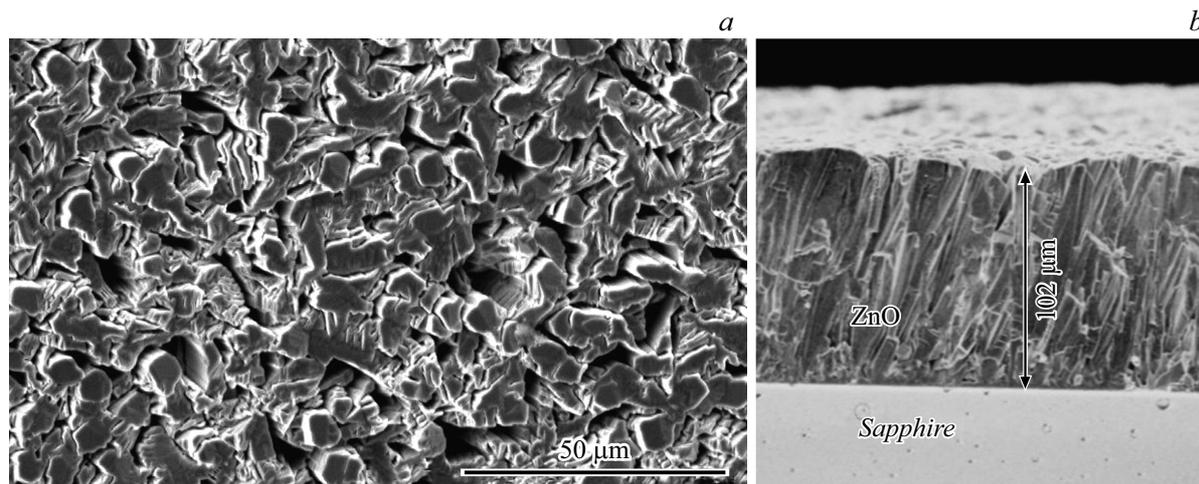


Рис. 1. Микрофотографии структуры пленки ZnO. *a* — поверхность, *b* — поперечный срез.

Измерения спектров рентгенолюминесценции (РЛ) производились в геометрии „на отражение“ под непрерывным рентгеновским возбуждением (40 kV, 10 mA, вольфрамовый анод). Для регистрации оптического излучения использовались монохроматор МДР-2 и система счета фотонов Hamamatsu H8259-01. Спектр излучения измерялся в диапазоне 350–650 nm. Спектры полного пропускания регистрировались в диапазоне 350–1100 nm при помощи двулучевого спектрофотометра SPECORD 200 PLUS, оборудованного интегрирующей сферой. Исследования кинетики РЛ проводились в интегральном режиме при импульсном рентгеновском возбуждении методом однофотонного счета при помощи установки, описанной в [8].

По данным электронной микроскопии в процессе осаждения с использованием „неохлаждаемой“ мишени формируется пленка толщиной более 100  $\mu\text{m}$ , имеющая столбчатую структуру с микропорами размером до 10  $\mu\text{m}$  и глубиной до 50  $\mu\text{m}$  (рис. 1, *a* и *b*). Элементы столбчатой структуры образованы наложенными друг на друга плоскими *c*-кристаллитами ZnO. Специфическая морфология пленки ZnO связана с особенностями синтеза. В процессе магнетронного распыления с использованием „неохлаждаемой“ мишени к эмиссии атомов с поверхности мишени в результате бомбардировки добавляются радиационно-ускоренные процессы диффузии и испарения [7]. Сама мишень при этом разогревается до температуры выше 1000°C. В этих условиях мишень может эмитировать не только отдельные частицы, но и их кластеры. Присутствие кластеров радикально меняет условие роста пленок ZnO. В классическом исследовании [9] показано, что заряд поверхности подложки влияет на процессы зародышеобразования только при достижении разрастающимися зародышами определенных размеров. Раннему достижению зародышами критического размера способствует присутствие кластеров. Достаточная подвижность массивных кластеров достигается за счет высокой температуры подложки

и электростатического взаимодействия кластеров [10]. При этом высокая интенсивность налетающего потока отдельных частиц и их кластеров приводит к условиям, когда превалирует нормальный [11] рост осадка ZnO в целом.

Ось столбчатой структуры наклонена под углом  $\sim 25^\circ$  к нормали, что соответствует кратчайшему расстоянию от центра подложки до мишени. По данным рентгеновской дифракции в процессе осаждения формируется сильнотекстурированная *c*-ориентированная пленка ZnO. Также обнаружены кристаллиты паразитных ориентаций (110), (013) низкой интенсивности.

Спектр РЛ пленки ZnO (рис. 2, *a*) представлен двумя полосами.

1. Узкая полоса с максимумом на длине волны 389 nm. Она расположена вблизи края фундаментального поглощения ZnO. Эту полосу связывают со свободными экситонами, которые имеют энергию связи порядка 60 meV и, как следствие, относительно стабильны при комнатной температуре [1]. При этом во многих исследованиях демонстрируется, что как в случае фотолюминесценции [12], так и в случае рентгенолюминесценции [13,14] существенный вклад в излучение могут вносить фоновые повторения, в частности второе [12,14].

2. Широкая полоса в диапазоне 450–650 nm, имеющая максимум в зеленой области спектра. Источником зеленой люминесценции на данный момент считаются собственные дефекты кристаллической решетки ZnO, такие как вакансии кислорода  $V_O$  или кластеры, состоящие из вакансий  $V_O$  и межузельного иона цинка  $Zn_i$  [15–17]. Из рис. 2, *a* видно, что полоса зеленой люминесценции продолжается и в красную область. Такая картина вызвана свечением сапфировой подложки, которое возбуждается остаточным рентгеновским излучением, прошедшим через пленку ZnO.

Полосы имеют приблизительно равные интенсивности в максимуме излучения. Как и следовало ожидать, при

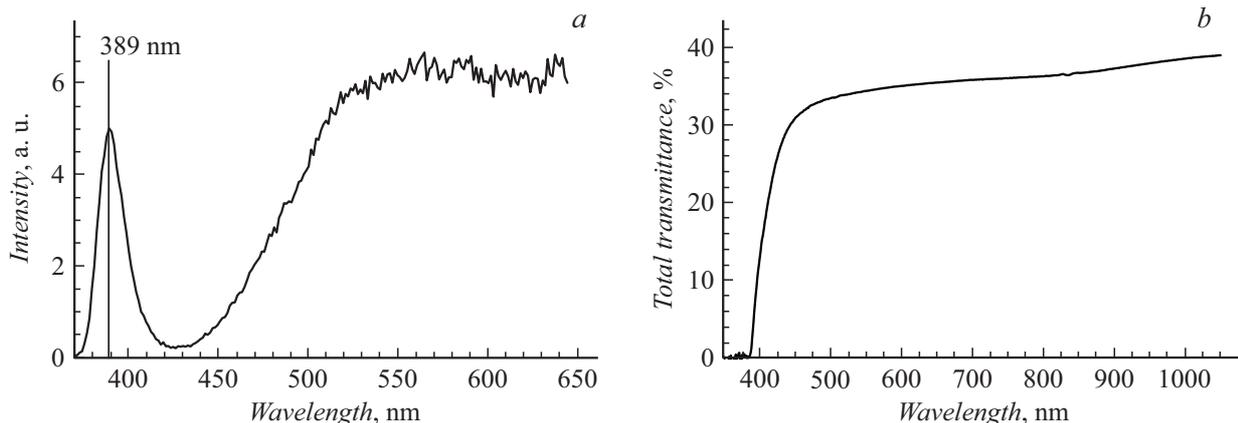


Рис. 2. Спектры РЛ (а) и полного пропускания (б) пленок ZnO.

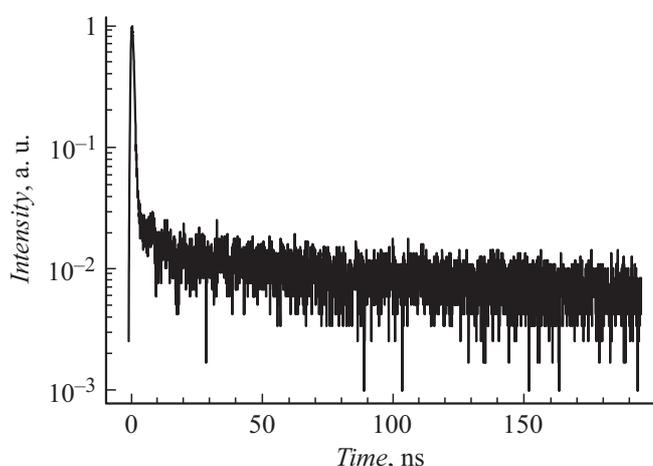


Рис. 3. Кинетика затухания экситонной люминесценции пленки ZnO.

использованной в работе экстремально высокой скорости синтеза неизбежно возникает большое количество структурных дефектов и их скоплений, полная аннигиляция которых является сложной задачей.

Полное пропускание образца (рис. 2, б) в видимой и ближней инфракрасной области составляет порядка 10–40%. Такая величина пропускания, скорее всего, обусловлена увеличенным расстоянием, которое проходит свет за счет диффузного рассеяния пористой структурой, и, следовательно, большей вероятностью поглощения. Коротковолновая граница прозрачности пленки ZnO расположена на длине волны 388 нм. В длинноволновой области регистрируется небольшой рост коэффициента пропускания.

Также была изучена кинетика РЛ (рис. 3). Измерения проводились в интегральном режиме, отдельные спектральные полосы не выделялись. Как следствие, в кинетике видна как быстрая компонента, так и медленная, что соответствует наблюдаемой спектральной картине. Постоянная времени затухания для экситонной

люминесценции составляет порядка 1.1 нс. В соответствии с литературными данными собственное время высвечивания для экситонной люминесценции составляет около 0.7 нс. В данном случае более длительный спад регистрируется из-за того, что не учитывалась ширина рентгеновского импульса, которая составляла около 0.8 нс.

Таким образом, в работе исследованы морфология, оптические и люминесцентные свойства пленок ZnO на сапфире толщиной более 100 мкм, полученных методом магнетронного распыления с использованием „неохлаждаемой“ мишени. По данным электронной микроскопии формируется пленка, имеющая столбчатую структуру с микропорами размером до 10 мкм и глубиной до 50 мкм. Коротковолновая граница прозрачности пленок ZnO расположена в области 388 нм. Полное пропускание образца в видимой и ближней инфракрасной области не превышает 40% при толщине слоя более 100 мкм, что обусловлено большим количеством пор и преломляющих поверхностей. Спектр рентгенолюминесценции представлен двумя интенсивными полосами: узкой полосой экситонной природы с максимумом вблизи 389 нм и широкой полосой зеленой люминесценции, связанной с собственными дефектами. Постоянная времени затухания для экситонной люминесценции составляет порядка 1.1 нс (без учета ширины возбуждающего импульса). Предложенная методика синтеза пленочного рентгеновского сцинтиллятора может найти широкое применение в сцинтилляционной технике.

### Благодарности

Авторы благодарят А.М. Исмаилова за помощь в синтезе образцов.

### Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках работ по государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН.

**Конфликт интересов**

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

**Список литературы**

- [1] M.R. Wagner, G. Callsen, G.S. Reparaz, J.-H. Schulze, R. Kirste, M. Cobet, I.A. Ostapenko, S. Rodt, C. Nenstiel, M. Kaiser, A. Hoffmann, A.V. Rodina, M.R. Phillips, S. Lautenschlager, S. Eisermann, B.K. Meyer, *Phys. Rev. B*, **84** (3), 035313 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.035313
- [2] N.N. Asemi, M.J. Aljaafreh, S. Prasad, S. Aldawood, M.S. AlSalhi, *J. King Saud Univ. — Sci.*, **34** (4), 101967 (2022). DOI: 10.1016/j.jksus.2022.101967
- [3] A. Spustaka, D. Millers, E. Einbergs, V. Vitola, E. Vanags, *Opt. Mater.*, **126**, 112181 (2022). DOI: 10.1016/j.optmat.2022.112181
- [4] S. He, Y. Li, L. Chen, T. Jin, L. Liu, J. Ruan, X. Ouyang, *Materials*, **15** (4), 1487 (2022). DOI: 10.3390/ma15041487
- [5] L. Fan, C. Zhong, X. Wang, *J. Wuhan Univ. Technol. — Mater. Sci. Ed.*, **37** (4), 576 (2022). DOI: 10.1007/s11595-022-2569-0
- [6] M.A. Borysiewicz, *Crystals*, **9** (10), 505 (2019). DOI: 10.3390/cryst9100505
- [7] A.M. Ismailov, V.A. Nikitenko, M.R. Rabadanov, L.L. Emiraslanova, I.S. Aliev, M.K. Rabadanov, *Vacuum*, **168**, 108854 (2019). DOI: 10.1016/j.vacuum.2019.108854
- [8] P.A. Rodnyi, S.B. Mikhlin, A.N. Mishin, A.V. Sidorenko. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **48** (6), 2340 (2001). <https://doi.org/10.1109/23.983264>
- [9] Г.И. Дистлер, В.П. Власов, Ю.М.Герасимов, С.А. Кобзарева, Е.И. Кортукова, В.Н. Лебедева, В.В. Москвин, Л.А. Шенявская, *Декорирование поверхности твердых тел* (Наука, М., 1976).
- [10] D.W. Pashley, *Recent Prog. Surf. Sci.*, **3**, 23 (1970). DOI: 10.1016/B978-0-12-571803-5.50008-0
- [11] I.V. Kozhevnikov, A.V. Buzmakov, F. Siewert, K. Tiedtke, M. Störmer, L. Samoylova, H. Sinn, *J. Synch. Rad.*, **23** (1), 78 (2016). DOI: 10.1107/S160057751502202X
- [12] A.P. Tarasov, A.E. Muslimov, V.M. Kanevsky, *Materials*, **15** (24), 8723 (2022). DOI: 10.3390/ma15248723
- [13] J. Ji, A.M. Colosimo, W. Anwand, L.A. Boatner, A. Wagner, P.S. Stepanov, T.T. Trinh, M.O. Liedke, R. Krause-Rehberg, T.E. Cowan, F.A. Selim, *Sci. Rep.*, **6** (1), 31238 (2016). DOI: 10.1038/srep31238
- [14] И.Д. Веневцев, А.Э. Муслимов, А.П. Тарасов, Л.Л. Эмирасланова, А.М. Исмаилов, В.М. Каневский, *Оптика и спектроскопия*, **130** (11), 1723 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.11.53780.3845-22 [I.D. Venevtsev, A.E. Muslimov, A.P. Tarasov, L.L. Emiraslanova, A.M. Ismailov, V.M. Kanevsky, *Opt. Spectrosc.*, **130** (11), 1458 (2022). DOI: 10.21883/EOS.2022.11.55106.3845-22].
- [15] Е.И. Горохова, П.А. Родный, К.А. Черненко, Г.В. Аняньева, С.Б. Еронько, Е.А. Орещенко, И.В. Ходюк, Е.П. Локшин, Г.Б. Куншина, О.Г. Громов, К.П. Лотт, *Опт. журн.*, **78** (11), 85 (2011). [E.I. Gorokhova, P.A. Rodnyi, E.P. Lokshin, K.P. Lott, G.B. Kunshina, K.A. Chernenko, G.V. Ananieva, S.B. Eron'ko, I.V. Khodyuk, O.G. Gromov, E.A. Oreschenko, *J. Opt. Technol.*, **78** (11), 753 (2011). DOI: 10.1364/JOT.78.000753].
- [16] П.А. Родный, К.А. Черненко, И.Д. Веневцев, *Оптика и спектроскопия*, **125** (3), 357 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.09.46551.141-18 [P.A. Rodnyi, K.A. Chernenko, I.D. Venevtsev, *Opt. Spectrosc.*, **125** (3), 372 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18090205].
- [17] B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strauß, M. Dworzak, U. Haboeck, A.V. Rodina, *Phys. Status Solidi B*, **241** (2), 231 (2004). DOI: 10.1002/pssb.200301962