

02

Влияние пространственной ориентации наностержней ZnO на спектр люминесценции

© С.С. Курбанов, Ш.З. Уролов, З.Ш. Шаймарданов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН Республики Узбекистан,
100125 Ташкент, Узбекистан

e-mail: saidislam_kurbanov@yahoo.com

Поступила в редакцию 07.09.2017 г.

С использованием гидротермального метода на стеклянных подложках, покрытых проводящей оксидной пленкой, синтезированы наностержни оксида цинка (ZnO). Длина наностержней 2–2.5 μm , а диаметр 70–200 nm. В них под воздействием УФ излучения возбуждается люминесценция с максимумом при 382 nm. С изменением пространственной ориентации наностержней относительно системы регистрации люминесценции появляется фиолетовая полоса люминесценции в районе 400 nm. Зависимость спектра люминесценции от пространственной ориентации наностержней, возможно, связана с расположением центров свечения фиолетовой полосы преимущественно в приповерхностной области наностержней.

DOI: 10.21883/OS.2018.02.45524.198-17

Введение

Оксид цинка (ZnO), широкозонный полупроводник (ширина запрещенной зоны 3.37 eV при комнатной температуре) с большой энергией связи свободного экситона (60 meV), состоящий из элементов II–VI групп — важный функциональный материал, применяемый во многих областях техники [1]. Будучи оптически прозрачным в видимом и ближнем УФ диапазонах и благодаря хорошей проводимости ZnO используется для производства компонентов полупроводниковых приборов, датчиков, УФ фильтров, в дисплеях и солнечных элементах в качестве прозрачного проводящего электрода [2]. Кроме этого, ZnO является высокоэффективным источником излучения УФ диапазона, его одномерные структуры (наностержни и нанопроволоки) позволяют получить лазерную генерацию [3], тонкие пленки считаются перспективным материалом для создания фотодиодов [1].

Одномерные структуры оксида цинка являются удобными объектами в исследовании физических явлений, связанных с размерностью структуры, особенностями геометрии и пространственным расположением центров излучения в этих структурах [4]. Спектр фотолюминесценции оксида цинка при комнатной температуре наряду с краевой (экситонной) люминесценцией при 380 nm содержит широкую полосу свечения в районе 500–650 nm, обусловленную собственными дефектами. Эта полоса обычно рассматривается состоящей из фиолетово-синей (390–460 nm), зеленой (500–520 nm), желто-оранжевой (560–600 nm) и красной (650 nm) полос. Проявление и доминирование той или иной полосы люминесценции зависят от метода и температуры синтеза, температуры, продолжительности и атмосферы постсинтезной обработки и т. д.

Существуют разные мнения по поводу источников возникновения этих полос излучения. В частности, фиолетовая полоса люминесценции (ПЛ) в районе 400 nm

приписывается вакансиям цинка [5–8], голубая ПЛ в районе 420–460 nm — междузельному цинку [9], зеленая ПЛ — кислородной вакансии [10,11] и вакансии цинка [12], а желто-оранжевая ПЛ — междузельному кислороду (O_i) [13–15].

В настоящей работе представлены результаты исследований зависимости спектра фотолюминесценции наностержней ZnO от их пространственной ориентации. В наностержнях ZnO, синтезированных гидротермальным методом, под воздействием УФ излучения возбуждается люминесценция при 382 nm. Обнаружено, что при изменении ориентации наностержней относительно оси регистрации люминесценции появляется вторая ПЛ в районе 400 nm. Установлено, что с изменением угла между осью регистрации люминесценции и направлением роста наностержней происходит увеличение интенсивности фиолетовой полосы люминесценции, в то время как интенсивность краевой (экситонной) люминесценции уменьшается. Полоса люминесценции в районе 400 nm приписывается вакансиям цинка, локализованным преимущественно в приповерхностной области наностержня.

Экспериментальная часть

Наностержни ZnO были выращены с использованием низкотемпературного гидротермального метода. Водные растворы нитрата цинка гексогидрата ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и гексаметилтетрамина ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) приготавливались отдельно и затем смешивались. Концентрация обоих растворов бралась равной 0.1 М. Смесь перемешивалась с помощью магнитной мешалки в течение 30 min, пока не образовался прозрачный и однородный раствор. Затем раствор был перемещен в стальной автоклав с внутренним тефлоновым покрытием, куда предварительно были помещены активной поверхностью

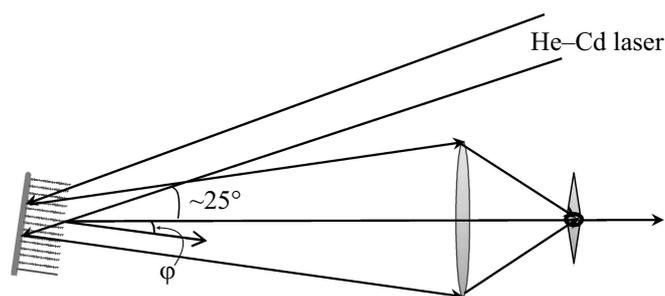


Рис. 1. Схема регистрации люминесценции наностержней ZnO, φ — угол между нормалью к поверхности подложки с наностержнями и осью регистрации люминесценции.

вниз заранее подготовленные стеклянные пластинки с зародышами ZnO. В заключение автоклав плотно закрывался и помещался в термостабилизированную ванну с водой. Гидротермальная реакция протекала при температуре 90°C в течение 5 h.

После окончания реакции синтеза автоклав вынимался из ванны с водой и остывал до комнатной температуры при естественных условиях. После охлаждения образцы были извлечены из автоклава и несколько раз промывались в деионизированной воде и высушивались на воздухе.

Подготовка подложек с зародышами ZnO происходила следующим образом: стеклянные пластинки с проводящей ITO-пленкой очищались в ультразвуковой ванне в течение 15 min в ацетоне и этиловом спирте. Зародыши ZnO создавались с использованием раствора ацетата цинка дигидрата ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в этиловом спирте (5 mM). Этот раствор наносился на подложки методом центрифугирования (spin coating) и высушивался на воздухе. Процесс повторялся несколько раз, что позволило увеличить плотность образующихся зародышей ZnO. Полученные подложки отжигались на воздухе при температуре 250°C в течение 30 min. Температура отжига немного выше температуры разложения ацетата цинка дигидрата и формирования нанокристаллов ZnO.

Морфология образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (PHILIPS XL-30). Образцы были установлены на специальном поворотном столике, что давало возможность менять угол φ между направлением роста наностержней и осью регистрации люминесценции (рис. 1). Спектры люминесценции возбуждались с помощью лазера He–Cd (325 nm, 50 mW) и регистрировались посредством монохроматора SPEX, ФЭУ Hamamatsu R943-02 и синхронного детектора.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены микрофотографии наностержней ZnO, полученные СЭМ. Как видно, длина наностержней ZnO 2–2.5 μm , а диаметр 70–200 nm. Торцы

наностержней ZnO имеют правильную гексогональную форму, и наностержни растут преимущественно перпендикулярно подложке.

Исследования показали, что под воздействием УФ излучения наностержни ZnO проявляют люминесценцию с максимумом при 382 nm. На рис. 3 (кривая 1) представлен спектр люминесценции наностержней ZnO, полученный при условии, что подложка перпендикулярна оси регистрации излучения. Спектр люминесценции содержит только один максимум. Согласно литературе наблюдаемая люминесценция относится к рекомбинации свободных экситонов ZnO [1].

Исследования показали, что спектр и интенсивность люминесценции наностержней зависят от угла регистрации. С изменением угла регистрации излучения при неизменном возбуждении в спектре начинает проявляться новая ПЛ в районе 400 nm. На рис. 3 (кривые 2, 3 и 4) показаны спектры люминесценции, зарегистрированные при $\varphi = 20, 35$ и 50° . Как видно, с увеличением φ происходит перераспределение интенсивности между ПЛ при

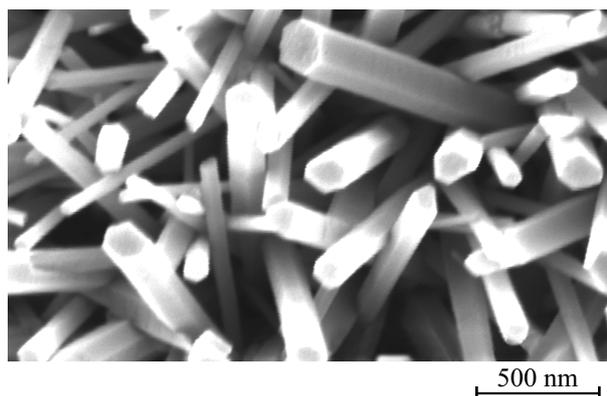


Рис. 2. Микрофотографии наностержней ZnO, полученные СЭМ.

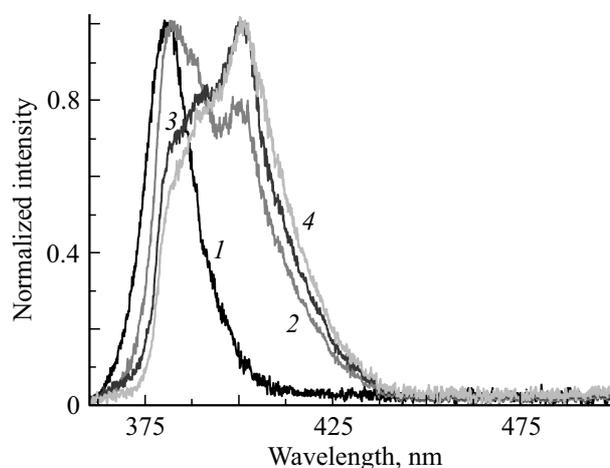


Рис. 3. Спектры люминесценции наностержней ZnO, зарегистрированные при различных углах φ между нормалью к поверхности подложки с наностержнями и осью регистрации люминесценции: 1 — 0, 2 — 20°, 3 — 35°, 4 — 50°.

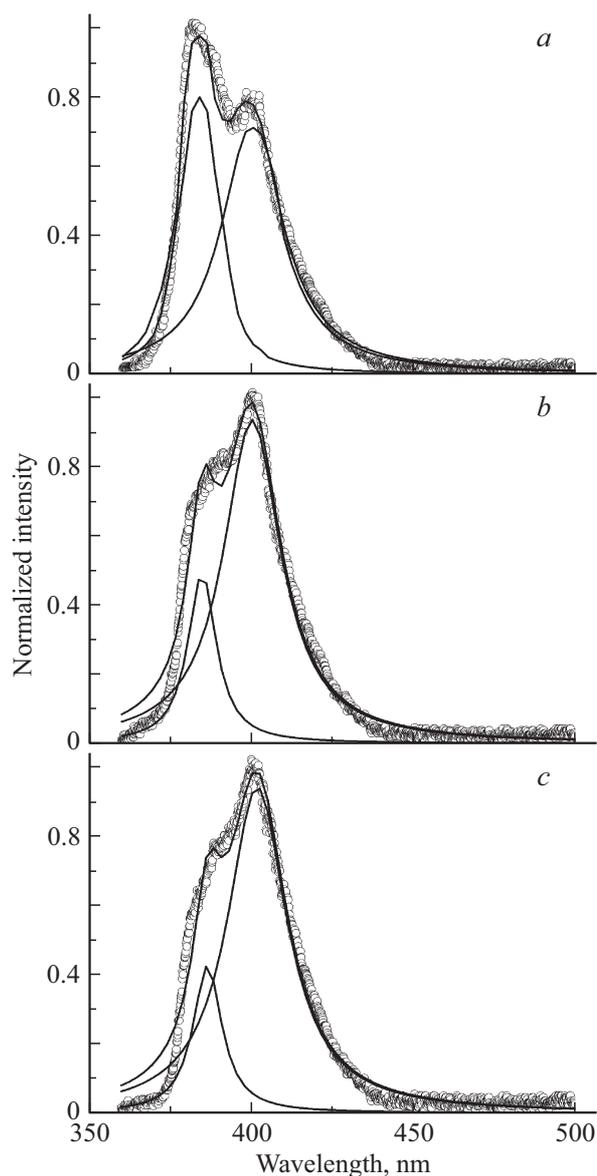


Рис. 4. Разложение на лоренцевы компоненты спектров люминесценции наностержней ZnO, полученных при различных углах φ между нормалью к поверхности подложки с наностержнями и осью регистрации люминесценции: $\varphi = 20^\circ$ (a), 35° (b), 50° (c). Кружки — экспериментальные данные, сплошные кривые — лоренцевы компоненты.

382 nm и новой ПЛ в районе 400 nm — интенсивность первой полосы уменьшается, а интенсивность второй растет. Необходимо заметить, что увеличение угла регистрации приводит к уменьшению общей интегральной интенсивности люминесценции. Полученные спектры люминесценции были разложены на составляющие при предположении, что полосы описываются функцией Лоренца. Кроме спектра люминесценции, полученного при $\varphi = 0$, остальные спектры можно представить состоящими из двух лоренцевых компонент с максимумами при ~ 383 и 401 nm (рис. 4). Интегральные интенсивности

этих компонент изменяются в противоположных направлениях с ростом φ — интенсивность первой полосы уменьшается, а интенсивность второй растет.

Как было отмечено во введении, фиолетовая ПЛ в районе 400 nm приписывается вакансиям цинка [5–8] и наблюдается в структурах ZnO, выращенных в условиях с избытком кислорода, независимо от способов синтеза. При гидротермальном методе синтеза реакция протекает в водной среде с избытком кислорода, что способствует образованию вакансий цинка. Теоретические исследования предсказывают, что в условиях синтеза ZnO с избытком кислорода энтальпия образования вакансий цинка меньше, чем у других дефектов [16,17], и они могут выступать доминирующими дефектами. Учитывая эти данные и наши результаты, можно предположить, что фиолетовая ПЛ в районе 400 nm в наностержнях ZnO также обусловлена дефектами, связанными с вакансией цинка или их комплексами. Как было теоретически предсказано, для вакансии цинка переходной уровень (0/–1) лежит выше потолка валентной зоны на ~ 0.45 [16] или ~ 0.3 eV [17], а переходной уровень (–1/–2) — на ~ 0.8 [16] или 0.7 eV [17]. Исходя из этого переходы электрона из зоны проводимости или мелкого донорного уровня на однозарядный акцепторный уровень вакансии цинка могут дать люминесценцию с длиной волны 400 nm (3.1 eV).

Как можно увидеть из схемы возбуждения и регистрации люминесценции (рис. 1) и микрофотографии наностержней ZnO (рис. 2), при $\varphi = 0$ абсолютное большинство наностержней направлены в сторону щели монохроматора и коллиматор собирает излучение, исходящее с торца наностержней. При этом необходимо также учесть возможный волноводный эффект в наностержнях. Из-за разности показателей преломления ZnO (2.2) и окружающего воздуха (1) возбужденная люминесценция канализируется в наностержне и на выходе собрана в определенном телесном угле. Как известно, экситонная люминесценция возбуждается во всем объеме, и большая ее часть канализируется в наностержне. Наличие направленности излучения выражается в уменьшении интенсивности экситонной люминесценции (382 nm) почти в три раза при изменении угла между нормалью к поверхности подложки с наностержнями и осью регистрации люминесценции от 0 до 63° . При этом появление и увеличение интенсивности фиолетовой ПЛ с ростом φ указывает, что она не имеет выраженной направленности, т.е. слабо канализирована и исходит не из торца наностержня. С поворотом наностержней и их отклонением от оси регистрации на щель монохроматора попадает больше излучения, исходящего с боковых поверхностей наностержней. Это наблюдение позволяет предположить, что центры фиолетовой ПЛ преимущественно расположены на боковой поверхности наностержней. Это предположение хорошо согласуется с данными и выводами работы [18]. В этой работе на основе экспериментальных данных, полученных применением аннигиляции позитронов, было показано, что в

пленках ZnO концентрация вакансий цинка уменьшается с увеличением толщины пленки. Этот результат является доказательством того, что центры вакансии цинка преимущественно расположены на поверхности или/и в приповерхностной области оксида цинка и больше подвержены эффектам, связанным с поверхностью. Конечно, с боковой поверхности наностержней излучается и экситонная люминесценция, но ее интенсивность по сравнению с таковой, излучаемой с торца, значительно меньше. Таким образом, различие в локализации источников экситонной и фиолетовой люминесценции в наностержнях ZnO может являться причиной зависимости спектра от условий регистрации. Обнаруженное явление может найти применение в создании датчиков для определения пространственной ориентации объектов.

Заключение

С применением низкотемпературного гидротермального метода на стеклянных подложках, покрытых проводящей оксидной пленкой, синтезированы наностержни ZnO. В полученных наностержнях под воздействием УФ излучения возбуждается люминесценция при 382 nm, когда наностержни ориентированы преимущественно параллельно оси регистрации. С изменением пространственной ориентации наностержней относительно системы регистрации излучения появляется фиолетовая ПЛ в районе 400 nm. Увеличение угла между направлением роста наностержней и осью регистрации излучения приводит к росту интенсивности этой полосы и уменьшению интенсивности ПЛ при 382 nm. Полоса люминесценции при 382 nm отнесена к краевой (экситонной) люминесценции ZnO, а фиолетовая ПЛ — к вакансиям цинка. Зависимость спектра люминесценции наностержней ZnO от их пространственной ориентации, возможно, связана с локализацией вакансий цинка в приповерхностных слоях наностержней, в то время как экситонная люминесценция возбуждается во всем объеме.

Работа выполнена при поддержке гранта № ОТ-Ф2-52 Программы фундаментальных исследований Республики Узбекистан.

Список литературы

- [1] Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H. // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. P. 041301.
- [2] Yi G.C., Wang C., Park W.I. // *Semicond. Sci. Technol.* 2005. V. 25. P. 22.
- [3] Huang M.H., Mao S., Feick H., Yan H.Q., Wu Y.Y., Kind H., Weber E., Russo R., Yang P.D. // *Science.* 2001. V. 292. P. 1897–1899.
- [4] Kurbanov S.S., Cho H.D., Kang T.W. // *Opt. Commun.* 2011. V. 284. P. 240–244.
- [5] Wu X.L., Siu G.G., Fu C.L., Ong H.C. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 78. P. 2285.
- [6] Jeong S.H., Kim B.S., Lee B.S. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. P. 2625.
- [7] Hua G., Zhang Y., Ye Ch., Wang M., Zhang L. // *Nanotechnol.* 2007. V. 18. P. 145605.
- [8] Kurbanov S.S., Panin G.N., Kim T.W., Kang T.W. // *J. Luminesc.* 2009. V. 129. P. 1099.
- [9] Kumar B., Gong B., Vicknesh S., Chua S.J., Tripathy S. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 141901.
- [10] Vanheusden K., Warren W.L., Seager C.H., Tallant D.R., Voigt J.A. // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. P. 7983.
- [11] Leiter F.H., Alves H.R., Hofstaetter A., Hofmann D.M., Meyer B.K. // *Phys. St. Sol. (b).* 2001. V. 226. P. R4.
- [12] Heo Y.W., Norton D.P., Pearton S.J. // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. P. 073502.
- [13] Wu L., Wu Y., Pan X., Kong F. // *Opt. Mater.* 2006. V. 28. P. 418.
- [14] Hsu J.W.P., Tallant D.R., Simpson R.L., Missert N.A., Copeland R.G. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 252103.
- [15] Djurišić A.B., Leung Y.H., Tam K.H., Ding L., Ge W.K., Chen H.Y., Gwo S. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 103107.
- [16] Kohan A.F., Ceder G., Morgan D., Van de Walle C.G. // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. P. 15019.
- [17] Erhart P., Albe K., Klein A. // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 205203.
- [18] Zubiaga A., Tuomisto F., Plazaola F., Saarinen K., Garcia J.A., Rommeluere J.F., Zuñiga-Pérez J., Muñoz-Sanjosé V. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 042103.