

02

УФ люминесценция и лазерная генерация в ансамблях микрокристаллов оксида цинка с медью

© А.М. Ополченцев¹, Л.А. Задорожная¹, Ч.М. Брискина², В.М. Маркушев²,
А.П. Тарасов^{2,3}, А.Э. Муслимов^{1,¶}, В.М. Каневский¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН,
119333 Москва, Россия

² ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН,
125009 Москва, Россия

³ Московский физико-технический институт (ГУ),
141701 Долгопрудный, Московская обл., Россия

¶e-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 24.05.2018 г.

Массивы микростержней оксида цинка с медью выращены методом химического осаждения из паровой фазы на подложках монокристаллического сапфира, предварительно покрытых слоем меди нанометровой толщины. Экспериментально продемонстрировано, что присутствие меди в образцах микростержней оксида цинка повышает интенсивность фотолюминесценции массивов микрокристаллов ZnO, снижает величину порога лазерной генерации и приводит к небольшому (~ 2.5 nm) смещению пика интенсивности излучения микрокристаллов ZnO в сторону более коротких длин волн. Показано, что характер лазерного излучения зависит от морфологии массивов микростержней ZnO.

DOI: 10.21883/OS.2018.10.46702.142-18

Введение

Значительный научный и практический интерес к оксиду цинка связан с его уникальными полупроводниковыми свойствами: широкая запрещенная зона (~ 3.3 eV при комнатной температуре), высокая энергия связи экситона (60 meV), а также возможность получения микрокристаллов различной морфологии. Вследствие уникальных электрических и оптических свойств нано- и микрокристаллы ZnO представляют интерес для УФ лазеров, светодиодов и оптических датчиков [1–3]. Особый интерес представляет возможность создания массивов микро- и нанокристаллов ZnO, в которых лазерными резонаторами служат сами кристаллы [4]. Разработаны различные методики, позволяющие синтезировать массивы микрокристаллитов разной морфологии: метод термического роста из солевых матриц [5], золь-гель-процесс [6], импульсное лазерное напыление [7], растворные методики [8], химического осаждения из паровой фазы [9–15, 18, 21], при котором рост полупроводниковых микрокристаллов протекает по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК) [16]. Помимо этого, значительная часть работ посвящена улучшению пороговых спектрально-генерационных характеристик массивов микрокристаллов оксида цинка. Например, в [17] показано, что порог генерации зависит от длины микрокристаллов и наличия металлического покрытия на торце микрокристалла. К существенному уменьшению пороговой мощности возникновения лазерной генерации может привести использование различных форм активного элемента на основе ZnO, например параллелепипед, цилиндр или шар с размером порядка световой

длины волны, помещенный в прозрачную среду с меньшим показателем преломления [22]. Другим возможным способом улучшения пороговых характеристик является легирование металлами микрокристаллов ZnO. Литературных данных о влиянии примеси на пороговые характеристики в ZnO не обнаружено, однако легирование металлами широко используется с целью увеличения интенсивности люминесценции и возможной настройки длины волны микро- и наноструктур ZnO в широком диапазоне от УФ до красного [18–20]. Cu имеет электронную структуру, химические и физические свойства, близкие к свойствам Zn [21], поэтому рассматривается как оптимальный допант. Наличие вакансий цинка V_{Zn} в нанокристаллах оксида цинка ухудшает термическую стабильность люминесцентных характеристик. В [23] показано, что допирование медью, которая заполняет вакансии цинка Cu_{Zn} , приводит к высокой термической стабильности. В [24] авторы сообщают о синтезе по механизму ПЖК легированных Cu нанопроволок ZnO с высоким отношением длины к диаметру и объясняют наблюдаемый пик синего излучения различными валентными состояниями атомов Cu в ZnO. Нанокристаллы ZnO:Cu с различным содержанием Cu были синтезированы авторами [25], которые сообщают, что 6% легирование Cu приводит к образованию фаз Cu и снижению люминесценции. Легированные медью нанопроволоки ZnO с низкой концентрацией меди (0.1 at.%) были получены авторами [21] методом газотранспортного синтеза с медью в качестве катализатора. Авторы наблюдали отчетливый непрерывный спектр фотолюминесценции нанопроволок ZnO:Cu в диапазоне от УФ до красного. В [26] авторы синтезировали стержнеобразные нанокри-

сталлы ZnO:Cu, которые показали три пика излучения в видимой области при 413, 435 и 531 nm вместе с пиком ультрафиолетового излучения при 390 nm. Приведенные данные также свидетельствуют о зависимости спектров фотолюминесценции структур оксида цинка от их формы, морфологии массива.

Целью данной работы является проведение исследований зависимости спектрально-генерационных характеристик массива микрокристаллов оксида цинка от их морфологии, степени разупорядочения в массиве, наличия примеси меди.

Материалы и методы

Выращивание массивов микростержней оксида цинка осуществлялось методом химического осаждения из паровой фазы по механизму ПЖК на лабораторной установке с кварцевым реактором проточного типа диаметром 56 mm и внешними резистивными нагревателями. Навеску цинка (порошок) в кварцевой лодочке помещали в конец запаянной с одной стороны кварцевой ампулы. С открытой стороны на верхней стенке ампулы имелась широкая щель, напротив которой располагались подложки. В качестве подложек использовали сапфир (0001). Ампулу помещали в горизонтальный кварцевый реактор таким образом, что цинк находился в зоне испарения (температура T_2), а подложки — в зоне роста (T_1). Процесс проводили при пониженном давлении, для чего реактор вакуумировали с помощью форвакуумного насоса до установления стационарного давления (~ 10 Pa), затем, не прекращая откачки, пускали аргон (марки ВЧ). Расход аргона составлял 0.4 l/min. Когда в реакторе устанавливалось стационарное давление, доводили до рабочего значения температуру в зоне роста T_1 . В различных экспериментах T_1 варьировали от 550 до 630°C. Далее поднимали температуру в зоне испарения T_2 (620–650°C). После выхода на рабочий режим в реактор подавали кислород (ОСЧ). Расход кислорода составлял 10% от общего расхода газа. В ходе процесса пары цинка поступали из зоны испарения в зону роста, где реагировали с кислородом. Продолжительность синтеза составляла 20 min.

Массивы микрокристаллов оксида цинка были выращены на подложках сапфира (0001), прошедших химико-механическую полировку; средняя шероховатость поверхности подложек $R_a \approx 0.3$ nm. Для исследования влияния меди на люминесценцию ZnO на подложках методом термического испарения в установке ВУП ВН-2000 был предварительно сформирован тонкий слой меди толщиной 15 nm, которая определялась с использованием кварцевого датчика толщины КИТП-5 и контролировалась при помощи метода атомно-силовой микроскопии. На поверхность сапфира с металлическим слоем наносилась царапина шириной ≈ 30 μ m. Царапина наносилась стальным скальпелем так, что прорезался только металлический слой. Участок поверхности

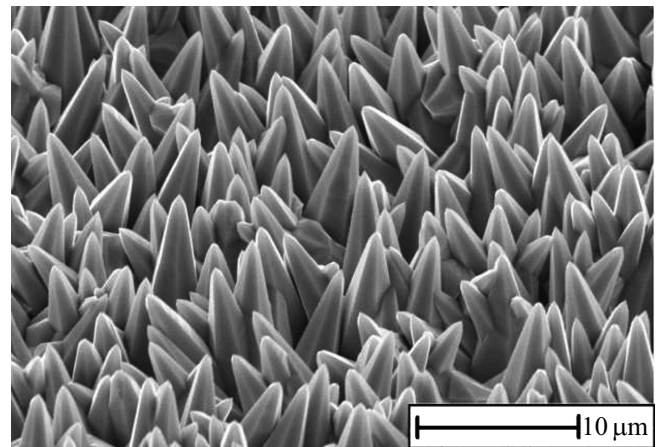


Рис. 1. РЭМ-изображения массивов микрокристаллов оксида цинка, выращенных при $T_2 = 650^\circ\text{C}$ на подложках сапфира с нанесенным слоем меди 15 nm. Время синтеза 20 min. Температура подложек во время синтеза $T_1 = 615^\circ\text{C}$.

с нанесенной царапиной исследовался методом АСМ, толщина нанесенного слоя определялась по профилю, построенному перпендикулярно направлению нанесения царапины.

Электронно-микроскопические исследования и энергодисперсионный микроанализ образцов выполняли с помощью электронного микроскопа Jeol JSM-6000PLUS. Электронная микроскопия использовалась в работе как наиболее информативный метод, позволяющий оценить форму, размеры и взаимную ориентацию элементов выращенных структур.

Спектры излучения в массивах микрокристаллов ZnO исследовали методом фотолюминесцентной спектроскопии. Для оптического возбуждения излучения в массивах микрокристаллов ZnO использовалось излучение третьей гармоники лазера Nd:YAG ($\lambda = 355$ nm, диаметр пучка $d \approx 200$ μ m, длительность импульса 10 ns, частота повторения 15 Hz).

Результаты и обсуждение

В работе рассматриваются выращенные массивы микрокристаллов ZnO двух морфологий: призматические (столбчатые, с постоянным сечением) и пирамидальные (заостренные к вершине, игольчатые).

По условиям экспериментов между зоной испарения и зоной роста существует разница температур. Из-за этого попадающие в зону роста пары цинка охлаждаются, что приводит к их частичной конденсации. При поступлении кислорода в зону роста цинк вступает с ним в реакцию. При этом в зависимости от условий проведения процесса могут реализовываться несколько вариантов [26]. В случае избытка кислорода происходит интенсивный рост микрокристаллов ZnO; капли цинка, служащие прекурсорами роста, постепенно уменьшаются вплоть

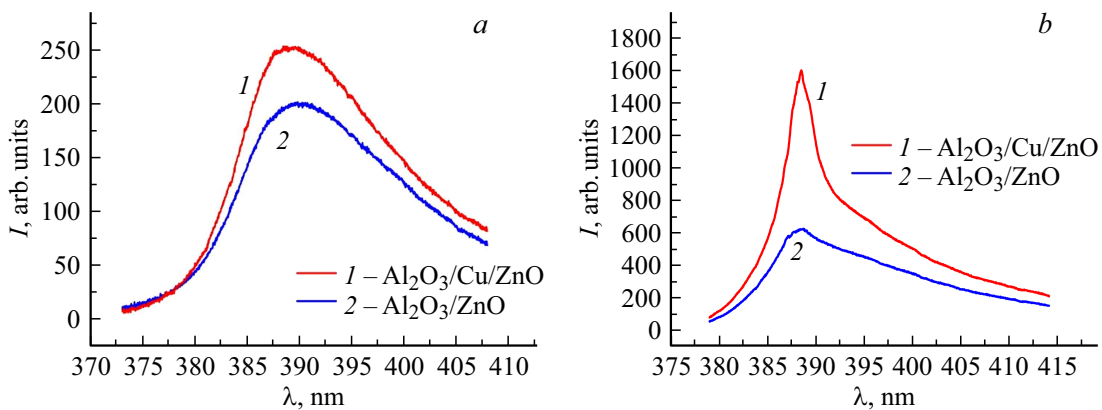


Рис. 2. Спектры излучения массивов микрокристаллов оксида цинка игольчатой формы, выращенных при температуре $T_1 = 615^\circ\text{C}$ на подложках сапфира со слоем меди (15 nm) и без слоя меди. Плотность энергии в импульсе накачки 8.22 mJ/cm^2 (a), 11.07 mJ/cm^2 (b). I — интенсивность излучения, λ — длина волны.

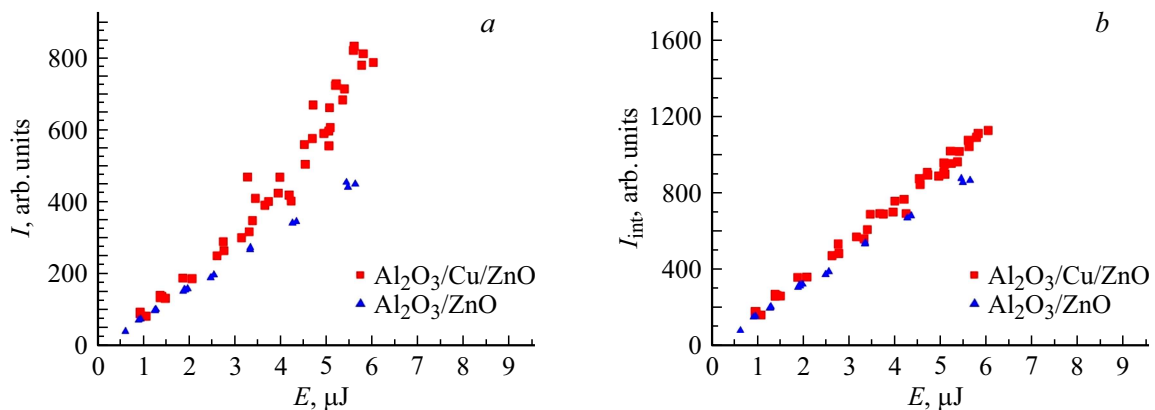


Рис. 3. Зависимость величины максимума интенсивности (a) и интегральной интенсивности (b) излучения микрокристаллов оксида цинка игольчатой формы от величины энергии импульса накачки; со слоем меди 15 nm (■) и без слоя меди (▲). I — максимальная интенсивность излучения, I_{int} — интегральная интенсивность излучения, E — энергия импульса накачки.

до их исчезновения. В таком случае кристаллы ZnO в процессе роста заостряются, приобретают игольчатую форму. Для получения микрокристаллов призматической формы необходимо добиться стационарных условий, при которых капли цинка в процессе роста будут сохранять свой первоначальный размер.

Микрокристаллы ZnO игольчатой формы были выращены на подложках сапфира, а также на подложках сапфира с предварительно сформированным слоем меди толщиной 15 nm при одинаковых условиях синтеза: температура в зоне роста $T_1 = 615^\circ\text{C}$, температура в зоне испарения $T_2 = 650^\circ\text{C}$, общее давление газовой смеси $\text{Ar} + \text{O}_2$ составляло 300 Pa, концентрация кислорода 10%, время синтеза 20 min. РЭМ-изображение микрокристаллов игольчатой формы представлено на рис. 1.

На начальной стадии синтеза после прогрева подложек, но перед подачей в камеру кислорода на подложке со слоем меди жидкий цинк, предположительно, растворяет медь с образованием жидких островков состава (Zn + Cu). В дальнейшем в процессе роста частицы ме-

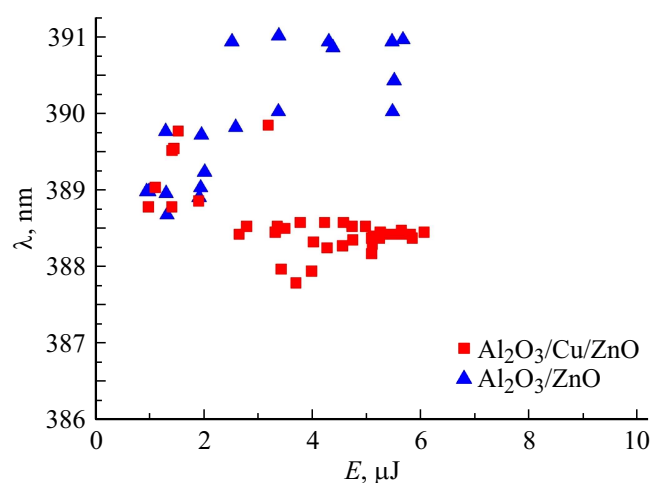


Рис. 4. Длина волны максимума излучения микрокристаллов ZnO на подложках сапфира со слоем меди 15 nm (■) и без слоя меди (▲). λ — длина волны максимума излучения, E — энергия импульса накачки.

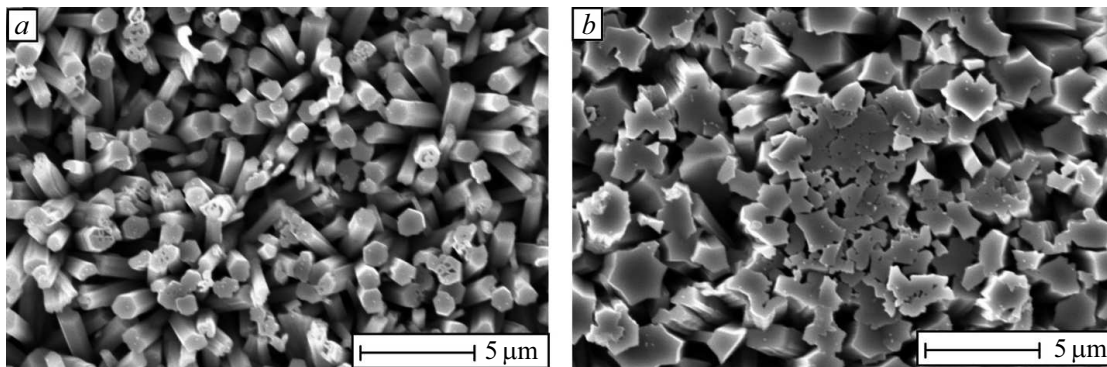


Рис. 5. РЭМ-изображения массивов микрокристаллов оксида цинка, выращенных при $T_2 = 625^\circ\text{C}$. Время синтеза 20 min. (a) массив разориентированных микрокристаллов ZnO, $T_1 = 585^\circ\text{C}$, (b) массив микрокристаллов ZnO с преимущественной ориентацией перпендикулярно поверхности подложки, $T_1 = 560^\circ\text{C}$.

ди, входят в состав микрокристаллов ZnO, что подтверждается данными энергодисперсионного микроанализа, который регистрирует концентрацию меди 0.3 at.%.

На рис. 2 представлены спектры краевого излучения микрокристаллов ZnO игольчатой формы, выращенных на подложках сапфира с тонким слоем меди и без него. При плотности энергии в импульсе накачки 8.22 mJ/cm^2 (рис. 2, a) спектр излучения состоял из одной полосы, обусловленной спонтанной люминесценцией ZnO. На образцах с медью наблюдалось увеличение интенсивности излучения в сравнении с величиной интенсивности излучения микрокристаллов ZnO, выращенных на подложке без слоя меди.

На рис. 3 представлены зависимости величины максимума интенсивности (a) и величины интегральной интенсивности (b) излучения микрокристаллов ZnO от энергии накачки. Увеличение интенсивности излучения (обусловленное присутствием меди на подложке) с ростом энергии импульса накачки становится существеннее (рис. 3, a). Следует отметить, наличие меди на подложках сапфира привело к уменьшению порога лазерной генерации ZnO: на образце с медью лазерная генерация наблюдается при плотности энергии в импульсе $\sim 8.86 \text{ mJ/cm}^2$, в то время как на образце без меди — при плотности энергии в импульсе $\sim 10.76 \text{ mJ/cm}^2$. В [27] авторы сообщают, что медь, встраиваясь в оксид цинка, образует в ZnO акцепторный уровень, что приводит к появлению зелёной полосы в спектре люминесценции. Нами зелёной полосы в спектрах люминесценции ZnO обнаружено не было ни на образцах с медью, ни без неё. Стоит также отметить, что наличие меди на подложке привело к смещению максимума излучения микрокристаллов ZnO в сторону более коротких волн — с 391 до 388.5 nm (рис. 4).

В [18] авторы описывают незначительное усиление люминесценции наноструктур ZnO, выращенных по механизму ПЖК, однако в их работе сообщается о смещении спектра люминесценции в область более длинных волн на $\sim 7 \text{ nm}$ в образцах наноструктур ZnO, леги-

рованных Cu. Авторы связывают это с уменьшением ширины запрещенной зоны ZnO, вызванное легированием Cu, ионы которого заменяют Zn в узлах кристаллической решетки. На основании вышеизложенного можно предположить, что в нашем случае встраивания меди в структуру микрокристаллов ZnO не происходит; медь присутствует в микрокристаллах ZnO или на их поверхности самостоятельно в виде отдельных частиц. Можно предположить, что к росту интенсивности люминесценции приводит переход электронов из Cu в ZnO. Характер взаимодействия металла и полупроводника в месте их контакта зависит от соотношения их работ выхода ϕ . Для Cu $\phi = 4.53\text{--}5.10 \text{ eV}$ в зависимости от кристаллического направления [28]. ϕ ZnO сильно зависит от условий роста: в литературе для образцов ZnO, изготовленных по методу ПЖК, можно встретить значения ϕ , лежащие в широком диапазоне от $\sim 4 \text{ eV}$ до 5.3 eV [29–32]. Это не позволяет точно установить вид контакта ZnO и Cu в общем случае и требует дальнейших исследований.

На оптические свойства массивов микрокристаллов ZnO в значительной степени влияет их морфология [4]. На подложках сапфира с предварительно нанесенным тонким слоем меди при температуре в зоне испарения $T_2 = 625^\circ\text{C}$ были выращены два типа массивов микрокристаллов ZnO призматической формы. На подложках при температуре 585°C микрокристаллы представлены изолированными, разориентированными друг относительно друга гексагональными призмами с достаточно четкими гранями (рис. 5, a). По данным РЭМ диаметр стержней $\sim 0.9 \mu\text{m}$, плотность стержней в массиве составляла $\sim 4.7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

В то же время при температуре синтеза 560°C наблюдается преимущественная ориентация микрокристаллов ZnO перпендикулярно поверхности подложки (рис. 5, b). Микрокристаллы диаметром $\sim 2.2 \mu\text{m}$ формируют закономерные сростки с гранями призмы в качестве плоскостей срастания. Плотность кристаллов $\sim 2.1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

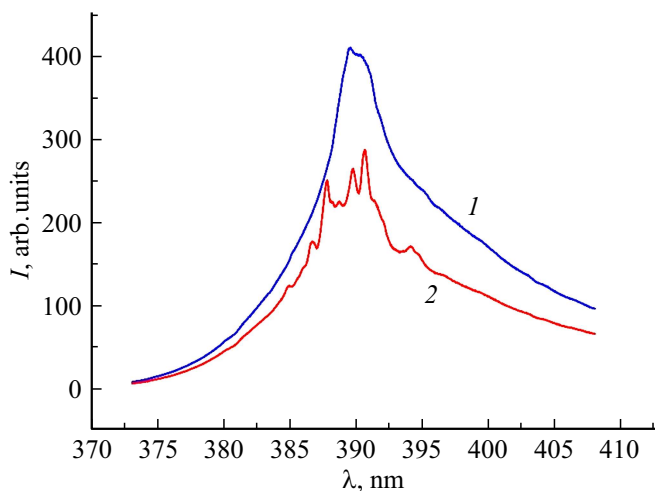


Рис. 6. Спектры излучения массивов микрокристаллов оксида цинка призматической формы, выращенных на подложках с тонким слоем меди; $T_1 = 585^\circ\text{C}$ (1), 560°C (2), плотность энергии в импульсе накачки 15.82 мДж/см^2 . I — интенсивность излучения, λ — длина волны.

На рис. 6 приведены спектры излучения массивов стержней ZnO, выращенных при двух температурах синтеза: 1 — $T_1 = 585^\circ\text{C}$, 2 — $T_1 = 560^\circ\text{C}$ (плотность энергии в импульсе накачки 15.82 мДж/см^2). Порог лазерной генерации при плотности энергии в импульсе $\sim 2.12\text{ мДж/см}^2$ для массива микрокристаллов с преимущественной ориентацией и при плотности энергии в импульсе $\sim 5.69\text{ мДж/см}^2$ для массива сильно разориентированных микрокристаллов.

Известно, что в спектрах неупорядоченных массивов микрокристаллов ZnO наблюдается стохастическая лазерная генерация [15] — лазерный эффект в случайно неоднородной среде [33], в литературе — „random lasing“. При усреднении по множеству импульсов линейчатая структура размывается из-за случайных вариаций спектра от импульса к импульсу накачки, что и наблюдается у нас для разориентированных структур (кривая 1 на рис. 6). В то же время для массивов с преимущественной ориентацией и большим сечением стержней наблюдается генерация, при которой лазерными резонаторами служат сами стержни, лазерные спектры которых не изменяются от импульса к импульсу (кривая 2 на рис. 6).

Заключение

Исследованы спектры краевого излучения массивов микрокристаллов оксида цинка, выращенных методом химического осаждения из паровой фазы на подложках из сапфира. Структура массивов микрокристаллов ZnO определялась условиями выращивания. Часть образцов выращивалась на подложках, предварительно покрытых слоями меди нанометровой толщины.

Обнаружено, что при наличии нанометрового слоя меди, предварительно сформированного на подложке сапфира, интенсивность краевого излучения ZnO несколько увеличивается, порог лазерной генерации понижается, а максимум излучения смещается в область более коротких длин волн. Предполагается, что это может быть обусловлено возможным переходом электронов из Cu в зону проводимости ZnO. В дальнейшем причина эффекта будет детально выясняться.

В массивах микрокристаллов ZnO, выращенных на подложках с предварительно сформированным нанометровым слоем меди и состоящих из случайно ориентированных тонких стержней, при достаточном уровне накачки возникает стохастическая лазерная генерация. В массивах, состоящих из сросшихся ориентированных стержней, возникает генерация, при которой сами стержни играют роль резонаторов.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) в части „экспериментов по синтезу ансамблей нано- и микрокристаллов на подложках“ и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-29-11763 офи-м) в части „характеризация ансамблей нано- и микрокристаллов“ с использованием оборудования ЦКП ИК РАН „Структурная диагностика материалов“.

Список литературы

- [1] Morkoç H., Özgür Ü. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, Weinheim: Wiley, 2009.
- [2] Zeng H., Duan G., Li Y. et al. // Adv. Funct. Mater. 2010. N 20. P. 561.
- [3] Alivov Y.I., Kalinina E.V., Cherenkov A.E. et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. N 83. P. 4719.
- [4] Znaidia L., Soler Illia G.J.A.A., Benyahia S. et al. // Thin Solid Films. 2003. N 428. P. 257.
- [5] Shan F.K., Yu Y.S. // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. N 24. P. 1869.
- [6] Chang P.C., Fan Z., Wang D. et al. // Chem. Mater. 2004. N 16. P. 5133.
- [7] Lu C.-H., Chao T.-Y., Chiu Y.-F. et al. // Nanoscale Res Lett. 2014. V. 9. N 1. P. 178.
- [8] Baranov A.N., Panin G.N., Kang T.W. et al. // Nanotechnology. 2005. N 16. P. 1918.
- [9] Kwok W.M., Djurišić A.B., Leung Y.H. et al. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 412. N 1–3. P. 141.
- [10] Res S., Bai Y.F., Chen J. et al. // Mater. Lett. 2007. V. 61. N 3. P. 666.
- [11] Szarko J.M., Song J.K., Blackledge C.W. // Chem. Phys. Lett. 2005. N 404. P. 171.
- [12] Song J.K., Szarko J.M., Leone S.R. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. N 109. P. 15749.
- [13] Leung Y.H., Kwok W.M., Djurišić A.B. et al. // Nanotechnology. 2005. N 16. P. 579.
- [14] Bando K., Sawabe T., Asaka K. et al. // J. Luminescence. 2004. N 108. P. 385.
- [15] Грузинцев А.Н., Редькин А.Н., Макарова З.И. и др. // ФТП. 2007. Т. 41. № 6. С. 730.

- [16] Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара, М.: Наука, 1977.
- [17] Wagner R.S., Ellis W.C. // Appl. Phys. Lett. 1964. N 4. P. 89.
- [18] Zhang Z., Yi J.B., Ding J. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. N 112. P. 9579.
- [19] Zhu Q., Xie C., Li H. et al. // J. Mater. Chem C. 2014. N 2. P. 4566.
- [20] Rodnyi P.A., Khodyuk I.V. // Spectrosc. 2011. N 111 P. 814.
- [21] Xu C.X., Sun X.W., Zhang X.H. et al. // Nanotechnology. 2004. N 15. P. 856.
- [22] Sung N.E., Kang S.W., Shin H.J. et al. // Thin Solid Films. 2013. N 547. P. 285.
- [23] Zhu H., Iqbal J., Xu H. et al. // J. Chem. Phys. 2008. N 129. P. 124713.
- [24] Muthukumar S., Gopalakrishnan R. // Opt. Mater. 2012. N 34 P. 1946.
- [25] Raji R., Gopchandran K.G. // Mater. Res. Express. 2017. N 4. P. 25002.
- [26] Редькин А.Н., Рыжова М.В., Якимов Е.Е., Грузинцев А.Н. // ФТП. 2013. Т. 47. № 2. С. 216.
- [27] Lyons J.L., Alkauskas A., Janotti A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2017. N 111. P. 42101.
- [28] Lide D.R. // CRC Handbook of Chemistry and Physics. 2005. CRC Press, Boca Raton, FL.
- [29] Bai X., Wang E.G., Gao P. et al. // Nanolett. 2003. V. 3. N 8. P. 1147.
- [30] Yang X., Lei W., Zhang X. et al. // Physica E. 2009. N 41. P. 1661.
- [31] Hwang J.O., Lee D.H., Kim J.Y. et al. // J. Mat. Chem. 2010. V. 21. N 10. P. 3253.
- [32] Chen Y., Song X., Li Z. et al. // 29th Int Vac Nanoel Conf. 2016.
- [33] Markushev V.M., Zolin V.F., Briskina Ch.M. // Sov. J. Quantum Electron. 1986. N 16. P. 281.