

Рентгенолюминесценция толстых пленок оксида цинка

© И.Д. Веневцев¹, П.А. Родный¹, А.Э. Муслимов², В.М. Каневский²,
В.А. Бабаев³, А.М. Исмаилов³

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

² Федеральный научно-исследовательский центр „Кристаллография и фотоника“ РАН,
119333 Москва, Россия

³ Дагестанский государственный университет,
367000 Махачкала, Республика Дагестан, Россия

✉ e-mail: Venevtsev.Ivan@gmail.com

Поступила в редакцию 09.08.2019 г.

В окончательной редакции 09.08.2019 г.

Принята к публикации 09.09.2019 г.

Исследованы образцы толстых плёнок (порядка $30\ \mu\text{m}$) нелегированного оксида цинка на сапфире, полученных методом магнетронного напыления с использованием неохлаждаемой мишени. Были изучены структурные и люминесцентные свойства исходных плёнок и плёнок, прошедших дополнительный рекристаллизационный отжиг в воздушной атмосфере. Также рассмотрены временные и температурно-зависимые характеристики образцов. Показано, что отжиг в воздухе приводит к улучшению структурных, оптических и люминесцентных свойств полученной плёнки.

Ключевые слова: толстые плёнки ZnO, метод магнетронного распыления, зеленая люминесценция ZnO, температурная зависимость рентгенолюминесценции, электронная микроскопия, неохлаждаемая мишень.

DOI: 10.21883/OS.2019.12.48696.250-19

Введение

Современное развитие ускорителей идет, в основном, по пути увеличения энергии и наращивания светимости, в связи с чем возникает потребность в детекторах с улучшенными характеристиками и высокой надежностью. Сцинтилляционные счетчики во многом удовлетворяют этим требованиям, однако изготовить сцинтиллятор одновременно с относительно большим световыходом и малым временем отклика на данном этапе не удается.

Одним из наиболее перспективных материалов для применения в качестве сцинтиллятора является ZnO. В спектре излучения оксида цинка обычно присутствуют две компоненты излучения: экситонная люминесценция, находящаяся вблизи края фундаментального поглощения ($380\text{--}400\ \text{nm}$), и зеленая люминесценция с максимумом в области $450\text{--}650\ \text{nm}$ [1]. Экситонная люминесценция в ZnO регистрируется даже при комнатной температуре в связи с достаточно большой ($60\ \text{meV}$) энергией связи экситонов и имеет характерное время высвечивания менее $1\ \text{ns}$ [2]. Зеленая люминесценция, источником которой являются дефекты кристаллической решетки ZnO [1,3], обладает характерным временем порядка $1\ \mu\text{s}$ и гораздо большим световыходом. Для достижения большой скорости регистрации зеленая компонента люминесценции ZnO может быть потушена посредством легирования оксида цинка трехвалентными ионами (Ga, In) [4].

Для регистрации гамма-квантов и рентгеновского излучения необходим достаточно большой объем вещества. Имеющиеся на данный момент сведения [5,6] показывают техническую трудность и дороговизну изготовления ZnO в форме монокристаллов. Альтернативой объемным кристаллам являются керамики и пленки ZnO, в частности, легированные галлием. Плёнки, однако, по причине малой толщины (менее $1\text{--}2\ \mu\text{m}$) пригодны для детектирования только альфа-частиц [7]. Недостатком использования оптических керамик ZnO является технологическая сложность нанесения непосредственно на детектор, что может быть важным фактором при использовании кремниевых фотоумножителей. Кроме того, значительную сложность представляет изготовление керамики с высокой степенью прозрачности к собственному излучению, что также ограничивает размер детектора. С развитием технологии магнетронного распыления появилась возможность получать покрытия с высокой скоростью роста [8,9]. В [10] была разработана методика магнетронного распыления с использованием „неохлаждаемой“ мишени и продемонстрирована возможность формирования (0001)-текстурированных пленок ZnO с высокой скоростью роста на неориентирующих подложках. В настоящей работе представлены результаты исследований люминесцентных и сцинтилляционных характеристик „толстых“ пленок ZnO на сапфире, полученных по методике, описанной в [10]. Исследования проводились как на исходных образцах, так и на прошедших рекристаллизационный отжиг.

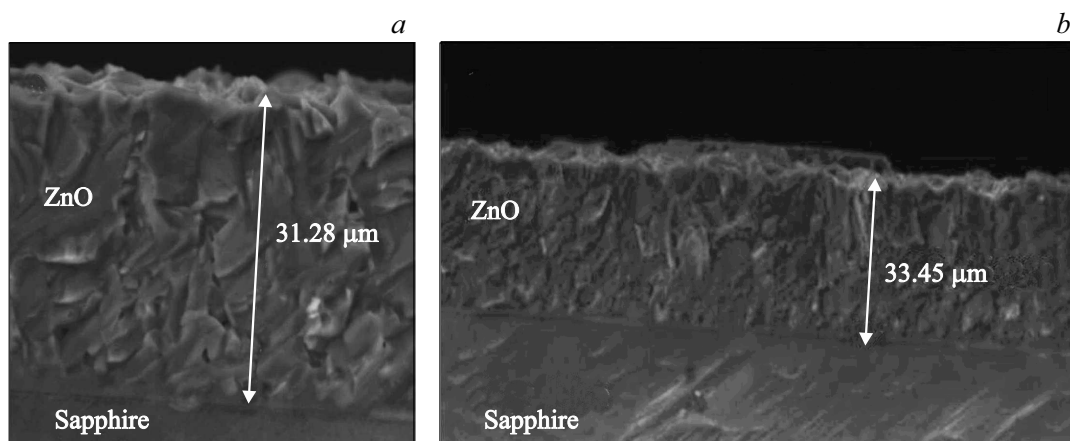


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение срезов пленок (0001) ZnO на сапфире: исходная (а), после рекристаллизационного отжига (b).

Материалы и методы

Пластины базисной (0001)-плоскости сапфира, обработанные химико-механическим способом, подвергались дополнительному отжигу при температуре 1100°C. Этап дополнительного отжига приводил к модифицированию поверхности с образованием террасно-ступенчатой наноструктуры [11]. Такой подход позволяет улучшать структурное совершенство пленки [12]. На поверхность пластин наносились пленки ZnO на автоматизированном магнетронном комплексе „ВАТТ АМК-МИ“ (ООО „ФерриВатт“, Казань). Перед каждым распылением вакуумная камера откачивалась до остаточного давления $\sim 9 \cdot 10^{-5}$ Па. Давление рабочего газа (кислород) регулировали с помощью РРГ-10 (ООО „Элтотприбор“, Россия) и измеряли широкодиапазонным вакуумметром TELEVAC CC-10 (США). Нагрев подложки осуществлялся резистивным нагревателем (нихром).

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре X'PERT PRO (PANalytical, Нидерланды) в геометрии „на отражение“ методом Брэгга–Бреггано, излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) с использованием $\text{Ni}\beta$ -фильтра. Микроскопические исследования проводились на растровом электронном микроскопе Jeol Neoscope 2 (JCM-6000). Растровый электронный микроскоп позволял дополнительно проводить рентгеновский микроанализ состава. Толщины пленок определялись исследованием поперечных срезов пленок методом электронной микроскопии, по которым рассчитывалась средняя скорость напыления при заданном токе разряда.

Измерения спектров рентгенолюминесценции (РЛ) производились в геометрии „на отражение“ под непрерывным рентгеновским возбуждением (40 kV, 10 mA, вольфрамовый анод). Для регистрации оптического излучения использовался монохроматор МДР-2 и система счета фотонов Hamamatsu H8259-01. Спектр излучения снимался в диапазоне 350–650 nm. При этом производи-

лась корректировка на спектральную чувствительность установки.

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

Исследование кинетики РЛ производились при импульсном рентгеновском возбуждении методом однофотонного счета при помощи установки, описанной в [13].

Результаты и их обсуждение

Для предотвращения разрушения керамической мишени ZnO в результате термического удара при высоких скоростях роста был отработан следующий режим осаждения пленки: осаждение начиналось со скоростью 2 nm/s, после чего система в течение 15 min плавно переходила к скорости 16 nm/s. Средняя толщина пленки по данным растровой электронной микроскопии $\sim 31.38 \mu\text{m}$ (рис. 1, а). По данным рентгеновской дифракции пленка ZnO ориентирована вдоль направления [0001] (рис. 2), что является характерным для этого соединения [14]. Постоянная решетки $c \approx 0.5200 \text{ nm}$ и соответствует данным кристаллографических стандартов для ZnO [15]. Область когерентного рассеяния, являющаяся усредненной характеристикой участков кристаллитов с правильным периодическим расположением атомов, $\gg 100 \text{ nm}$. Также в пленке присутствуют микронапряжения порядка 0.1%. Последующий рекристаллизационный отжиг в воздушной атмосфере пленки ZnO при 1000°C в течение 10 h приводит к увеличению атомной доли кислорода (на 3–4%) по данным рентгеновского микроанализа и увеличению средней толщины пленки до 33.45 μm (рис. 1, б). Появление других пиков и изменение углового положения пика (0002) в результате отжига не наблюдались. Область когерентного рассеяния $\gg 100 \text{ nm}$, имела место тенденция к ее увеличению в

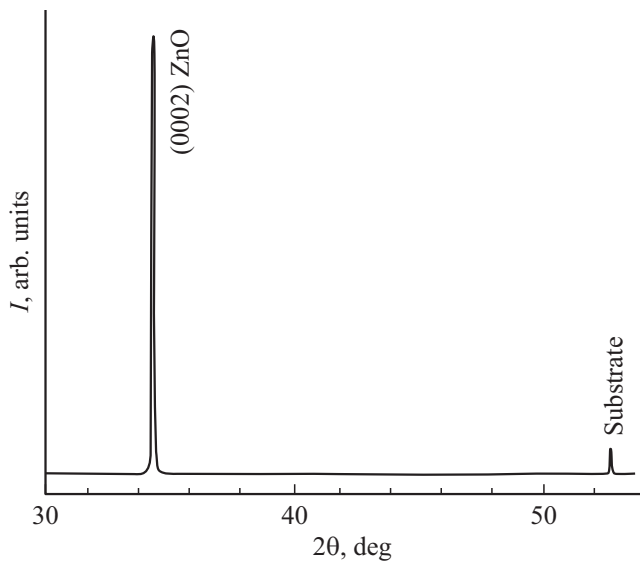


Рис. 2. Рентгенограмма исходной пленки (0001)ZnO на сапфире.

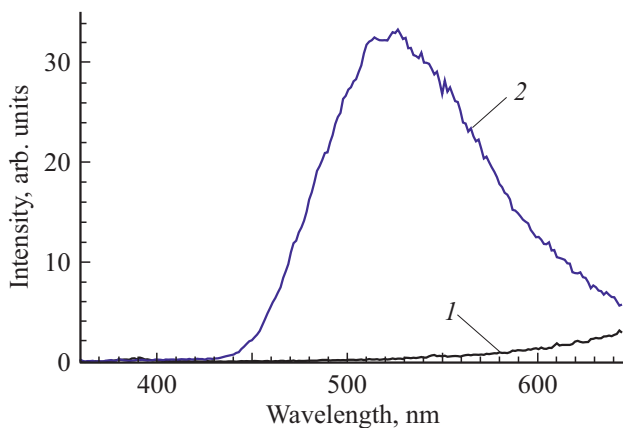


Рис. 3. Спектры РЛ исходной пленки ZnO (1) и пленки, подвергнутой отжигу в воздухе (2).

процессе разрастания кристаллитов и снижению уровня микронапряжений до 0.005%.

Спектры РЛ исследованных образцов приведены на рис. 3. У исходной пленки ZnO регистрируется слабая полоса экситонной люминесценции в диапазоне 370–410 nm. В области выше 550 nm видно нехарактерное для нелегированного ZnO излучение. Отжиг в воздушной атмосфере приводит к появлению в диапазоне 450–650 nm интенсивной полосы зеленой люминесценции, за которую ответственны собственные дефекты кристаллической решетки ZnO [1].

Положительное влияние отжига также видно при анализе спектров полного пропускания (рис. 4). Исходная пленка ZnO в диапазоне 400–600 nm имеет полосу поглощения, которая, по-видимому, является следствием наличия дефектов (собственных или примесных). Отжиг в воздухе приводит к улучшению пропускания

в этой области и к общему подъему коэффициента пропускания. Причиной этому может быть повышение структурного совершенства и значительное снижение микронапряжений.

В литературных источниках наличие аналогичной полосы поглощения в пленках ZnO, а также смещение спектра излучения в красную область связывают с примесью азота [16,17]. Возможным объяснением является то, что при используемом режиме распыления (неохлаждаемая мишень) с мишени эмитируются не отдельные атомы, а кластеры. Эти кластеры могут содержать примесь замещения азот, который не высвобождается как при обычном по-атомном распылении. В пользу этого предположения говорит увеличение атомной доли кислорода в пленках оксида цинка после рекристаллизационного отжига. При длительном высокотемпературном отжиге в атмосферных условиях происходит замещение примеси азота атомами кислорода в анионной подрешетке оксида цинка. Вообще говоря, получение образцов оксида цинка, допированных азотом, со стабильными эксплуатационными характеристиками является трудностью по причине низкой энергии активации десорбции азота.

Помимо спектральных исследований были также проведены временные исследования образца пленки, отожженной в воздухе. Исходная пленка не обладала достаточной интенсивностью люминесценции, что также может быть следствием низкого кристаллического качества и значительных микронапряжений. Кинетика РЛ образца пленки, отожженной в воздухе, имеет сложную форму, которую не удастся описать несколькими экспонентами (рис. 5). Можно условно выделить две компоненты: быструю с постоянной спада менее 1 ns и медленную с характерным временем $\sim 0.6 \mu\text{s}$. Быстрая компонента составляет менее 5% от интегральной интенсивности сигнала (без учета чувствительности ФЭУ), что соответствует наблюдаемой спектральной картине.

Также была измерена температурная зависимость РЛ образца (на длине волны максимума излучения), прошедшего отжиг. Из рис. 6 видно, что при комнат-

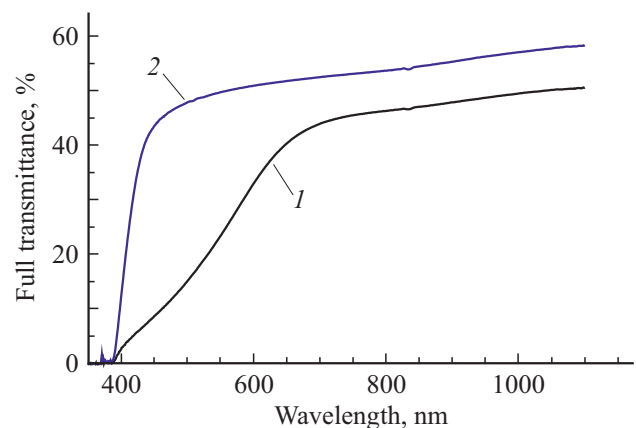


Рис. 4. Спектры полного пропускания исходной пленки ZnO (1) и пленки, подвергнутой отжигу в воздухе (2).

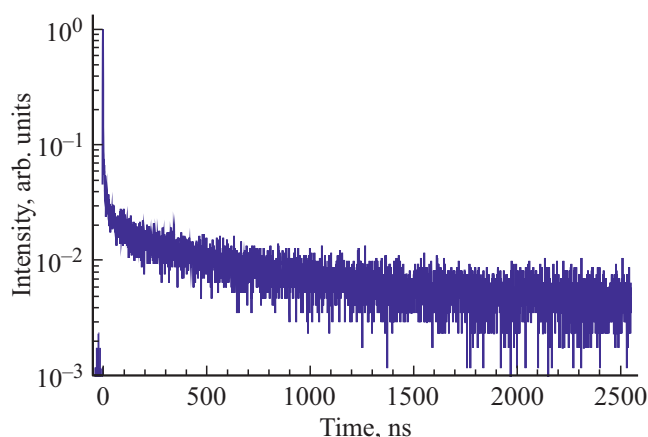


Рис. 5. Кинетика РЛ плёнки ZnO, подвергнутой отжигу в воздухе.

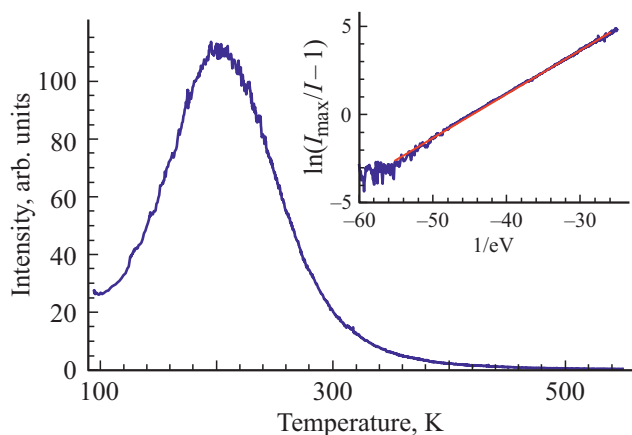


Рис. 6. Температурная зависимость интенсивности РЛ образца плёнки после отжига. На вставке показана правая часть зависимости (при температурах выше 200 К) в аррениусовских координатах.

ной температуре люминесценция значительно потушена приблизительно в 6 раз по сравнению с максимумом. Наибольшая интенсивность регистрируется в диапазоне 190–200 К. При дальнейшем понижении температуры люминесценция снова начинает слабеть. Если построить эту кривую в аррениусовских координатах (вставка на рис. 6), то можно увидеть, что она представляет собой линейную зависимость. Таким образом, можно сделать вывод, что при нагреве происходит внутрицентровое температурное тушение. Из графика можно оценить энергию активации процесса (угол наклона прямой) $E_a \approx 0.25$ eV.

Заключение

Были исследованы образцы толстых плёнок ZnO, полученных методом магнетронного распыления с использованием „неохлаждаемой“ мишени. Показано, что

исходная плёнка имеет спектральные характеристики, отличные от наблюдаемых обычно в нелегированном оксиде цинка. Малая интенсивность РЛ и пониженное пропускание в диапазоне 400–600 nm скорее всего связаны с низким кристаллическим качеством и наличием примесей, которые вносятся в процессе синтеза. Рекристаллизационный отжиг образца в воздухе привел к значительному улучшению его скнтилляционных характеристик (прозрачности и интенсивности РЛ). Причиной этого может быть выведение примеси, изменение концентрации собственных дефектов, являющихся центрами люминесценции в ZnO, а также модификация кристаллической структуры в процессе отжига.

Временные измерения показали, что основная компонента излучения имеет постоянную спада ~ 0.6 μ s, что является характерным значением для зеленой люминесценции.

Исследование температурной зависимости интенсивности РЛ позволило определить энергию активации процесса температурного тушения (0.25 eV). Показано, что температурная зависимость немонотонна, при этом наибольшая интенсивность РЛ регистрируется в диапазоне 190–200 К.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части „получения пленок“, Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-12099 мк) в части „структурной диагностики и микроскопии эпитаксиальных пленок“ и (грант № 18-52-76002 ЭРА_а) в части „исследования люминесцентных и скнтилляционных характеристик эпитаксиальных пленок“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Родный П.А., Черненко К.А., Вeneвцев И.Д. // Опт. и спектр. 2018. Т. 125. № 3. С. 357. doi 10.21883/OS.2018.09.46551.141-1; Rodnyi P.A., Chernenko K.A., Venevtsev I.D. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125. N 3. P. 372. doi 10.1134/S0030400X18090205
- [2] Wagner M.R., Callsen G., Reparaz G.S., Schulze J.-H., Kirste R., Cobet M., Ostapenko I.A., Rodt S., Nenstiel C., Kaiser M., Hoffmann A., Rodina A.V., Phillips M.R., Lautenschläger S., Eisermann S., Meyer B.K. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 035313. doi 10.1103/PhysRevB.84.035313
- [3] Meyer B.K., Alves H., Hofmann D.M., Kriegseis W., Forster D., Bertram F., Christen J., Hoffmann A., Strassburg M., Dworzak M., Haboeck U., Rodina A.V. // Phys. Stat. Sol. (b). 2004. V. 241. P. 231. doi 10.1002/pssb.200301962

- [4] Горохова Е.И., Еронько С.Б., Орещенко Е.А., Сандуленко А.В., Родный П.А., Черненко К.А., Венецев И.Д., Кульков А.М., Mukteravela F., Boutachkov P. // Оптический журнал. 2018. Т. 85. № 11. С. 90. doi 10.17586/1023-5086-2018-85-11-90-100
- [5] Oka K., Shibata H., Kashiwaya S. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237. N 1. P. 509. doi 10.1016/S0022-0248(01)01953-4
- [6] Huang F., Lin Z., Lin W., Zhang J., Ding K., Wang Y., Zheng Q., Zhan Z., Yan F., Chen D., Lv P., Wang X. // Chin. Sci. Bull. 2014. V. 59. N 12. P. 1235. doi 10.1007/s11434-014-0154-4
- [7] Neal J., Boatner L., Giles N.C., Halliburton L., Derenzo S., Bourret-Courchesne E.D. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2006. V. 568. P. 803. doi 10.1016/j.nima.2006.09.041
- [8] Cyviene J., Dudonis J., Laurikaitis M., Rakauskas A., Milcius D. // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 180–181. P. 53. doi 10.1016/j.surfcoat.2003.10.036
- [9] Laurikaitis M., Cyviene J., Dudonis J. // Vacuum. 2005. V. 78. P. 395. doi 10.1016/j.vacuum.2005.01.056
- [10] Исмаилов А.М., Эмирасланова Л.Л., Рабаданов М.Х., Рабаданов М.Р., Алиев И.Ш. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 12. С. 52. doi 10.21883/PJTF.2018.12.46291.16792; Ismailov A.M., Emiraslanova L.L., Rabadanov M.K., Rabadanov M.R., Aliev I.Sh. // Tech. Phys. Lett. 2018. V. 44. P. 528. doi 10.1134/S1063785018060202
- [11] Буташин А.В., Власов В.П., Каневский В.М., Муслимов А.Э., Фёдоров В.А. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 6. С. 927; Butashin A.V., Vlasov V.P., Kanevskii V.M., Muslimov A.E., Fedorov V.A. // Crystallography Reports. 2012. V. 57. N 6. P. 824. doi 10.1134/S1063774512060193
- [12] Власов В.П., Буташин А.В., Каневский В.М., Муслимов А.Э., Бабаев В.А., Исмаилов А.М., Рабаданов М.Х. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 467. doi 10.7868/S0023476114030230; Vlasov V.P., Butashin A.V., Kanevskii V.M., Muslimov A.E., Babaev V.A., Ismailov A.M., Rabadanov M.Kh. // Crystallography Reports. 2014. V. 59. N 3. P. 422. doi 10.1134/S1063774514030201
- [13] Rodnyi P.A., Mikhrin S.B., Mishin A.N., Sidorenko A.V. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2001. V. 48. N 6. P. 2340. doi 10.1109/23.983264
- [14] Буташин А.В., Каневский В.М., Муслимов А.Э., Ракова Е.В., Михайлов В.И., Бабаев В.А., Исмаилов А.М., Рабаданов М.Х. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 463. doi 10.7868/S0023476114030072; Butashin A.V., Kanevskii V.M., Muslimov A.E., Rakova E.V., Mikhailov V.I., Babaev V.A., Ismailov A.M., Rabadanov M.Kh. // Crystallography Reports. 2014. V. 59. N 3. P. 418. doi 10.1134/S1063774514030067
- [15] Ozgur U., Alivov Y.J., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoc H. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 041301. doi 10.1063/1.1992666
- [16] Stavale F., Pascua L., Nilius N., Freund H.-J. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. N 25. P. 13693. doi 10.1021/jp5035536
- [17] Sun S., Chang X., Li X., Li Z. // Ceram. Int. 2013. V. 39. N 5. P. 5197. doi 10.1016/j.ceramint.2012.12.018