

02

## Рентгенолюминесценция тетраподов ZnO, выращенных в присутствии примеси Cu и Au в исходной шихте

© И.Д. Веневцев<sup>1</sup>, А.Э. Муслимов<sup>2</sup>, Л.А. Задорожная<sup>2</sup>, А.С. Лавриков<sup>2</sup>, П.А. Родный<sup>1</sup>, В.М. Каневский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН,  
119333 Москва, Россия

e-mail: Venevtsev.Ivan@gmail.com

Поступило в Редакцию 26.03.2020 г.

В окончательной редакции 19.06.2020 г.

Принято к публикации 23.06.2020 г.

Исследованы морфология и люминесцентные свойства порошков тетраподов ZnO с примесью Cu и Au, полученных методом пиролитического карботермального синтеза. В спектре рентгенолюминесценции образцов доминирует широкая полоса в области 450–650 nm. Также присутствует слабая полоса краевой люминесценции с максимумом при 391 nm. Кинетические измерения показали наличие как быстрой (~ 1 ns), так и медленной (~ 850 ns) компоненты люминесценции, причем быстрая, как правило, не превышала 1% от интегральной интенсивности. Показано, что при использованном способе легирования встраивания примеси Cu и Au в решетку ZnO не происходит. При этом присутствие Cu с концентрацией до 9% не оказывает влияния на морфологию и люминесцентные свойства тетраподов, а Au оказывает такое влияние уже при концентрации, близкой к 1%.

**Ключевые слова:** тетраподы ZnO, примеси Cu и Au, рентгенолюминесценция.

DOI: 10.21883/OS.2020.11.50168.120-20

### Введение

Наноструктуры ZnO представлены самым широким спектром различных морфологических форм: ленты, нити, щетки, трубки, тетраподы. Благодаря аномально развитой поверхности наноструктуры ZnO находят широкое применение в современной электронике. Наиболее выразительными (с точки зрения кристаллографии) являются тетраподы ZnO — псевдотрехмерные наноструктуры, которые характеризуются четырьмя монокристаллическими стержнями с вюрцитной структурой, исходящими из вершин тетраэдра [1]. Энергетически выгодным кристаллографическим направлением для ZnO является [0001], поэтому стержни тетраподов растут из центральной части вдоль этого направления и отличаются высоким совершенством. Имеющиеся на данный момент исследования [2,3] демонстрируют техническую трудность и дороговизну изготовления ZnO в форме объемных монокристаллов, а получаемые гетероэпитаксиальные пленки ZnO отличаются высокой дефектностью. По этой причине использование тетраподов может быть весьма перспективно для создания приборов, регистрирующих ионизирующие излучения. Известно, что для сцинтилляторов на основе ZnO характерно присутствие быстрой (менее 1 ns [4]) краевой люминесценции (КрЛ) в области 380–400 nm и медленной (~ 1 μs) зеленой люминесценции (ЗЛ) в области 450–650 nm [5]. При этом источником ЗЛ традиционно считаются точечные дефекты кристаллической решетки ZnO [5], а тип и

концентрация этих дефектов в значительной степени зависят от условий синтеза [6].

Для массового применения тетраподов ZnO в качестве сцинтилляторов имеется два существенных ограничения: на данный момент тетраподы ZnO производятся только в лабораторных масштабах; соотношение интенсивностей экситонной и зеленой компонент люминесценции резко зависит от способа и условий получения. Одним из способов массового производства тетраподов ZnO может являться метод высокотемпературного пиролиза [7,8]. С другой стороны, экситонная компонента в ZnO может быть усилена легированием Au [9], Cu [10]. В настоящей работе приводятся результаты исследований морфологии, оптических и сцинтилляционных характеристик порошков тетраподов, полученных методом высокотемпературного пиролиза из чистой шихты Zn и в присутствии добавок Cu, Au.

### Экспериментальная часть

Получение микрокристаллов тетраподов ZnO из чистой шихты и в присутствии добавок Cu и Au выполнено методом пиролитического карботермального синтеза. Подробно получение тетраподов ZnO и механизм процесса описаны ранее [8]. В качестве прекурсоров использованы следующие реактивы: металлические гранулы Zn диаметром ~ 5 mm чистотой 99.999% (metals basis) производства Alfa Aesar; порошок Cu-100 mesh, чистотой 99.999% (metals basis) производства Alfa Aesar;

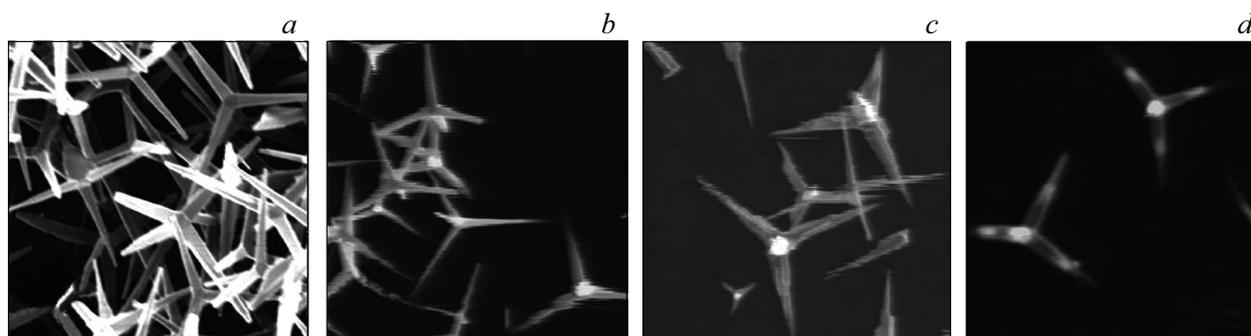


Рис. 1. РЭМ-изображения порошков тетраподов типа III (a), ICu1 (b), ICu4 (c), ICu9 (d). Размер скана  $50 \times 50 \mu\text{m}$ .

Тип и содержание примесей в исследованных образцах

Тип	Примесь	Содержание по шихте, at.%
ICu1	Cu	1
ICu4	Cu	4
ICu9	Cu	9
ПАu0.1	Au	0.1
ПАu0.4	Au	0.4
ПАu0.4+	Au	0.4
ПАu0.7	Au	0.7
ПАu0.87	Au	0.87
ПАu1.07	Au	1.07
III		0

Au марки „ОСЧ“. Источником углерода служили фильтры целлюлозные обеззоленные: для количественных и качественных анализов масса золы одного фильтра 0.72 mg. Синтез проводили в корундовых тиглях при температуре 1020 и 1050°C с изотермической выдержкой 50 min. Порошок активатора помещали непосредственно на прекурсор цинка, находящегося на дне тигля.

Спецификация образцов приведена в таблице. Образец ПАu0.4 проходил дополнительный постростовой отжиг на воздухе при  $T = 1200^\circ\text{C}$  и обозначен ПАu0.4+.

Микроскопические исследования проводились на растровом электронном микроскопе Jeol Neoscope 2 (JSM-6000).

Измерения спектров рентгенолюминесценции 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 регистрировался в диапазоне 350-650 nm. При этом производилась корректировка на спектральную чувствительность установки.

Исследования кинетики рентгенолюминесценции производились при импульсном рентгеновском возбуждении методом однофотонного счета при помощи установки, описанной в [11].

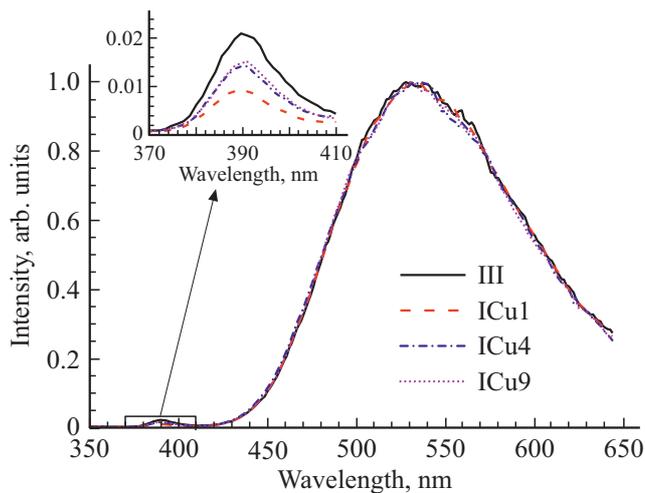
## Результаты эксперимента и их обсуждение

РЭМ-изображения порошков тетраподов из чистой шихты Zn и с различным содержанием добавки Cu представлены на рис. 1.

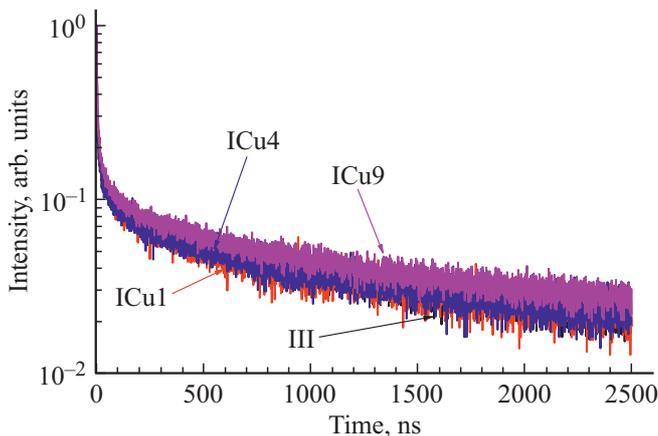
Прежде всего следует отметить, что все порошки отличались значительным разбросом по размерам тетраподов ZnO: от единиц до десятков микрометров. При этом морфология образцов (рис. 1) (чистых тетраподов ZnO и с добавлением Cu с различной концентрацией в исходную шихту Zn) изменялась незначительно. Увеличение концентрации Cu от 1 до 9 at.% приводило к утолщению стержней тетраподов в областях, прилегающих к вершинам центрального тетраэдра, и уменьшению острейности стержней в противоположной части (рис. 1, b, c, d). Для всех образцов тетраподов ZnO с добавлением Cu характерно присутствие интенсивного пика ЗЛ. При изменении содержания меди интенсивность ЗЛ меняется немонотонно, что может быть следствием неодинакового заполнения формочки для порошка из-за большой рыхлости тетраподов. Для сравнения формы спектров излучения результаты измерений были нормированы на максимум интенсивности и приведены на рис. 2. Видно, что все образцы имеют одинаковую форму спектра с максимумом интенсивности при 532 nm.

Полоса люминесценции с максимумом при 530 nm обычно регистрируется в чистом ZnO. В литературе присутствует противоречивая информация о влиянии меди на люминесценцию ZnO. В [12] показано, что при введении меди в ZnO проявляется полоса люминесценции с максимумом около 510 nm. Предполагается, что источником люминесценции является донорно-акцепторная рекомбинация между мелкими донорами в ZnO и акцепторами — ионами меди. Похожие выводы сделаны в [13,14]. В [15], однако, при введении меди в ZnO регистрировалось излучение с максимумом вблизи 580 nm.

Одинаковая форма спектра у чистых и с добавлением Cu тетраподов свидетельствует о том, что медь не



**Рис. 2.** Спектры рентгенолюминесценции порошков тетраподов ZnO, выращенных из номинально чистой шихты и шихты с добавлением Cu, нормированные на максимум интенсивности.



**Рис. 3.** Кинетика рентгенолюминесценции тетраподов ZnO, выращенных из номинально чистой шихты и шихты с добавлением Cu.

оказывает влияния на их люминесцентные характеристики при введении в большом диапазоне концентраций. Скорее всего, при таком методе синтеза тетраподов не происходит встраивания Cu в кристаллическую структуру ZnO. Медь в отличие от цинка имеет низкое давление паров, и используемых в эксперименте температур недостаточно для ее активного испарения. Тем не менее судя по изменению морфологии тетраподов, присутствие меди влияет на кинетику испарения цинка из тигля, хотя механизм этого влияния до конца не ясен.

Результаты измерения кинетики люминесценции образцов представлены на рис. 3. Форма кривых также практически одинакова для всех образцов. В большинстве случаев кривую высвечивания можно условно разделить на две части — быструю и медленную. Доминирующей компонентой во всех случаях является медленная люминесценция, которая имеет постоянную спада

~ 850 ns. Быстрая компонента также регистрируется и имеет относительную интенсивность менее 1% для всех образцов тетраподов ZnO.

Введение Au в исходную шихту Zn вплоть до концентрации 0.7 at.% слабо влияет на морфологию тетраподов ZnO. При этом стержни тетраподов видоизменяются (рис. 4, *a, b, c*) с выделением двух областей: утолщение в области, прилегающей к вершине центрального тетраэдра, и острие, которое уменьшается с увеличением концентрации Au. При увеличении концентрации Au до 0.87 at.% (рис. 4, *d*) для большинства тетраподов наблюдался морфологический переход от округлой формы в утолщенной части стержня к полигональной: треугольная или гексагональная формы. При дальнейшем увеличении концентрации золота выше 1 at.% формируются в основном одиночные монокристаллические стержни ZnO (рис. 4, *e*).

Аналогично введение Au в исходную шихту Zn вплоть до концентрации 0.7 at.% слабо влияет на интенсивность как экситонной, так и ЗЛ. Спектры рентгенолюминесценции тетраподов ZnO с добавлением Au, нормированные на максимум интенсивности, приведены на рис. 5. Регистрируются как краевая, так и зеленая компоненты люминесценции. Дополнительный отжиг образца PAu0.4+ при этом почти полностью потушил КрЛ. Значительных отличий в форме спектра не регистрируется при содержании золота вплоть до 0.7 at.%. При введении Au с концентрацией выше 0.87 at.% регистрируются увеличение интенсивности КрЛ, а также уширение и смещение полосы ЗЛ. При этом в случае образца PAu0.87 смещение происходит в длинноволновую, а в случае образца PAu1.07 — в коротковолновую область. Скорее всего, как и в случае добавления Cu встраивания Au в подрешетку ZnO не происходит, а усиление КрЛ связано с увеличением отношения объема к более дефектной поверхности тетраподов при морфологическом переходе. Присутствие параллельных граней у стержней тетраподов ZnO и монокристаллических стержней ZnO после морфологического перехода при концентрации золота более 0.87 at.% могут являться причиной присутствия интерференционных явлений, которые приводят к смещению полос ЗЛ [16].

Кривые кинетики рентгенолюминесценции образцов ZnO с добавлением Au приведены на рис. 6. Можно явно выделить области с быстрым и медленным спадом. Область с быстрым спадом, как и в случае с тетраподами ZnO с добавлением Cu, имеет низкую относительную интенсивность. Постоянная времени затухания медленной компоненты также составляет около 850 ns. Из общей картины выбивается образец PAu0.4+, для которого медленная компонента имеет самую низкую интенсивность, хотя спектральная картина показывает обратное — КрЛ должна иметь наименьшую относительную интенсивность среди всех образцов.

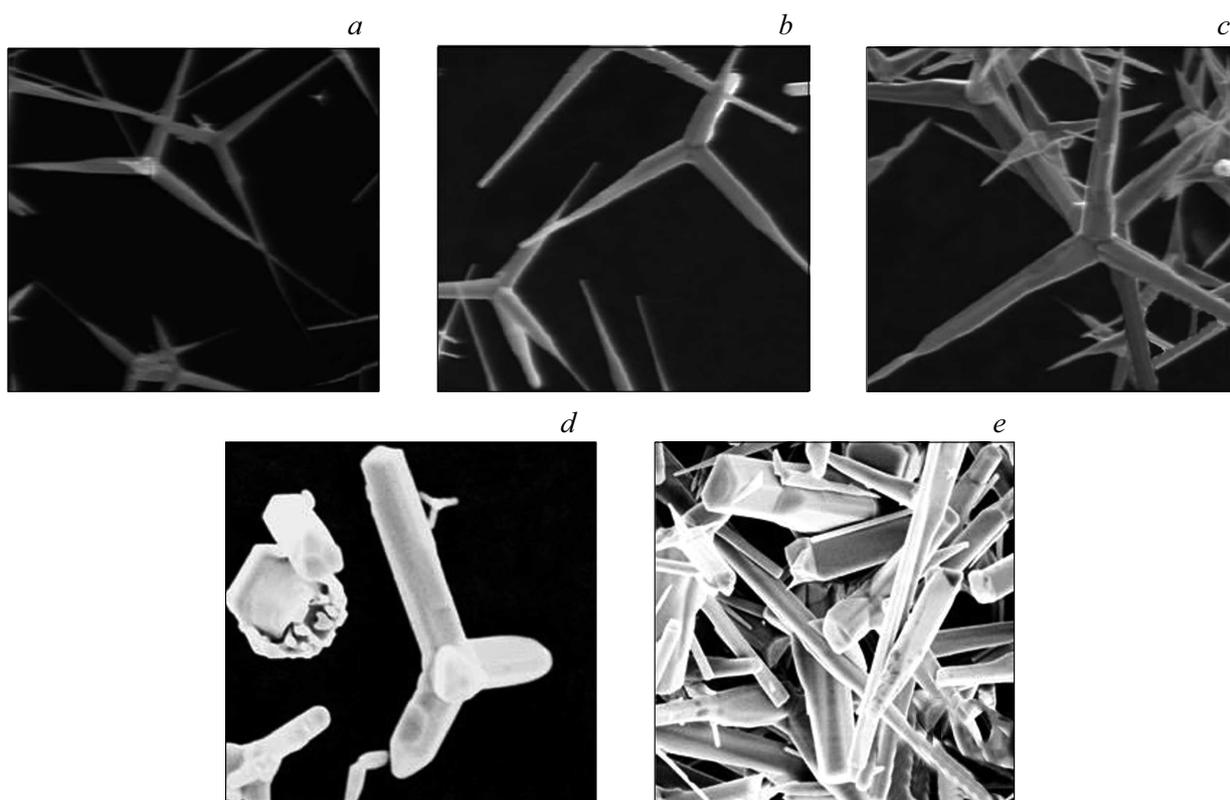


Рис. 4. РЭМ-изображения порошков тетраподов типа ПАu0.1 (a), ПАu0.4 (b), ПАu0.7 (c), ПАu0.87 (d), ПАu1.07 (e). Размер скана  $50 \times 50 \mu\text{m}$ .

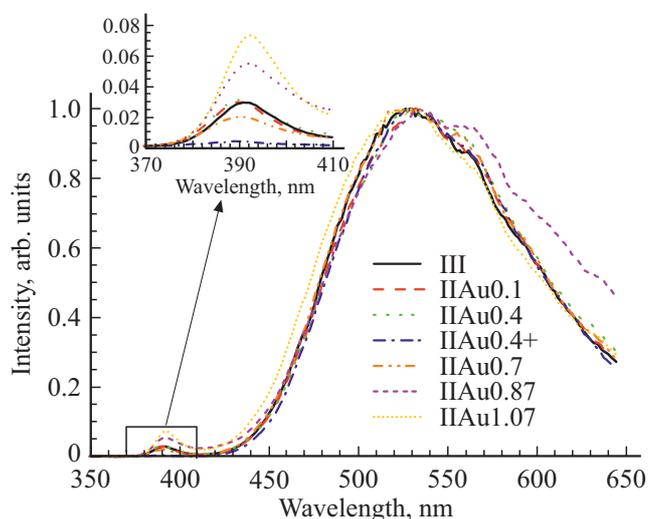


Рис. 5. Спектры рентгенолюминесценции порошков ZnO, выращенных из номинально чистой шихты и шихты с добавлением Au.

## Заключение

Проведен сравнительный анализ структурных и люминесцентных свойств тетраподов ZnO, полученных методом пиролитического карботермального синтеза из

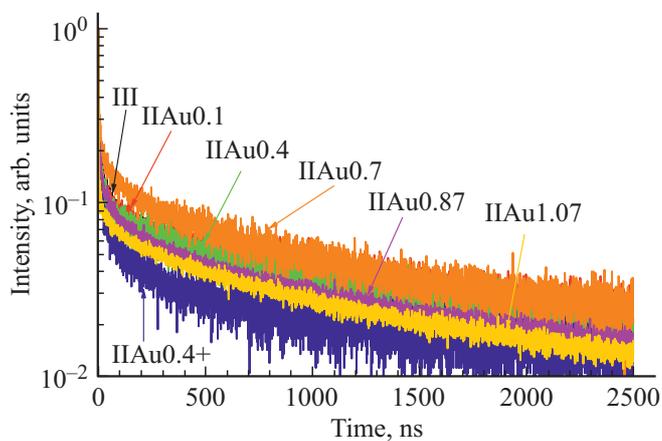


Рис. 6. Кинетика рентгенолюминесценции тетраподов ZnO, выращенных из номинально чистой шихты и шихты с добавлением Au.

чистого Zn и с добавлением в исходную шихту Zn меди и золота с различной концентрацией. В спектре рентгенолюминесценции образца чистого ZnO доминирует зеленая компонента люминесценции, которая имеет характерное время спада порядка 850 ns. Быстрая компонента со временем  $\sim 1$  ns также присутствует в кривых спада, однако составляет менее 1% от интегральной интенсивности.

Показано, что добавление меди и золота при данном типе синтеза не приводит к их встраиванию в кристаллическую решетку ZnO и, как следствие, не приводит к изменению структурных и спектрально-кинетических характеристик тетраподов ZnO. Причиной может быть низкое давление паров меди, золота и, как следствие, недостаточная их активность при используемых в экспериментах температурах. Несмотря на это, обнаружено незначительное влияние присутствия меди в исходной шихте Zn на морфологию растущих тетраподов ZnO. Показано, что добавление золота в исходную шихту Zn в концентрации ниже 0.7 at.% существенно влияет на морфологию растущих тетраподов ZnO. Дальнейшее увеличение концентрации золота до 0.87 at.% приводит к морфологическому переходу в форме тетраподов ZnO, увеличению интенсивности КрЛ и смещению положения полосы ЗЛ. Для образца с 0.87 at.% золота зарегистрировано смещение в длинноволновую, а для порошка с 1.07 at.% золота — в коротковолновую область спектра. На кинетику рентгенолюминесценции примесь золота значительного влияния не оказывает. Форма кривых остается прежней, хотя зарегистрировано изменение соотношения медленной и быстрой компонент.

#### 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 порошков тетраподов“, Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-12099 мк) в части „структурной диагностики порошков тетраподов“ и (грант № 18-52-76002 ЭРА\_а) в части „исследования люминесцентных и сцинтилляционных характеристик тетраподов“.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Lyapina O.A., Baranov A.N., Panin G.N., Knotko A.V., Kononenko O.V. // *Inorg. Mater.* 2008. V. 44. N 8. P. 846. doi 10.1134/S0020168508080116
- [1] Oka K., Shibata H., Kashiwaya S. // *J. Cryst. Growth.* 2002. V. 237. N 1. P. 509. doi 10.1016/S0022-0248(01)01953-4
- [2] 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
- [3] Wagner M.R., Callsen G., Reparaz J.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
- [4] Родный П.А., Черненко К.А., Веневцев И.Д. // *Опт. и спектр.* 2018. Т. 125. № 3. С. 357. doi 10.21883/OS.2018.09.46551.141-18; Rodnyi P.A., Chernenko K.A., Venevtsev I.D. // *Opt. Spectrosc.* 2018. V. 125. N 3. P. 372. doi 10.1134/S0030400X18090205
- [5] Горохова Е.И., Родный П.А., Ходюк И.В., Ананьева Г.В., Демиденко В.А., Bourret-Courchesne E.D. // *Опт. журн.* 2008. Т. 75. № 11. С. 66.
- [6] Раков Э.Г. // *Успехи химии.* 2007. Т. 76. № 1. С. 3; Rakov E.G. // *Russ. Chem. Rev.* 2007. V. 76. N 1. P. 1. doi 10.1070/RC2007v076n01ABEN003641
- [7] Демьянец Л.Н., Ли Л.Е., Лавриков А.С., Никитин С.В. // *Кристаллография.* 2010. Т. 55. № 1. С. 149; Demyanets L.N., Li L.E., Lavrikov A.S., Nikitin S.V. // *Crystallogr. Rep.* 2010. V. 55. N 1. P. 142. doi 10.1134/S1063774510010219
- [8] Zhu Q., Lu J., Wang Y., Qin F., Shi Z., Xu C. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. N 36194. P. 1. doi 10.1038/srep36194
- [9] Ополченцев А.М., Задорожная Л.А., Брискина Ч.М., Маркушев В.М., Тарасов А.П., Муслимов А.Э., Каневский В.М. // *Опт. и спектр.* 2018. Т. 125. № 4. С. 501. doi 10.21883/OS.2018.10.46702.142-18; Opolchenyev A.M., Zadorozhnaya L.A., Briskina Ch.M., Markushev V.M., Tarasov A.P., Muslimov A.E., Kanevskii V.M. // *Opt. Spectrosc.* V. 125. N 4. P. 522. doi 10.1134/S0030400X1810017X
- [10] 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
- [12] Garces N.Y., Wang L., Bai L., Giles N.C., Halliburton L.E., Cantwell G. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. P. 622. doi 10.1063/1.1494125
- [13] Dingle R. // *Phys. Rev. Lett.* 1969. V. 23. N 11. P. 579. doi 10.1103/PhysRevLett.23.579
- [14] Khan Z.A., Rai A., Barman S.R., Ghosh S. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. N 2. P. 022105. doi 10.1063/1.4775359
- [15] Wang X.B., Song C., Geng K.W., Zeng F., Pan F. // *Appl. Surf. Sci.* 2007. V. 253. N 16. P. 6905. doi 10.1016/j.apsusc.2007.02.013
- [16] Грузинцев А.Н., Редькин А.Н., Бартохоу К. // *ФТП.* 2010. Т. 44. № 5. С. 654.