

09.1

## Катодолюминесценция пленок ZnO на ромбоэдрической плоскости сапфира с буферным слоем золота

© А.Э. Муслимов<sup>1</sup>, А.П. Тарасов<sup>2,3</sup>, А.М. Исмаилов<sup>4</sup>, В.М. Каневский<sup>1</sup><sup>1</sup> Федеральный научно-исследовательский центр „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Московская обл., Россия<sup>3</sup> Московский областной научно-исследовательский клинический институт им. М.Ф. Владимирского, Москва, Россия<sup>4</sup> Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступило в Редакцию 8 июля 2020 г.

В окончательной редакции 8 июля 2020 г.

Принято к публикации 12 сентября 2020 г.

Исследованы люминесцентные свойства пленок ZnO на ромбоэдрической плоскости сапфира с буферным слоем наностроек золота. В спектре люминесценции обнаружен набор осцилляций, являющийся следствием классической интерференции на тонкой пленке. Набор осцилляций может быть представлен в виде штрихкода, в котором каждый штрих соответствует длине волны заданной осцилляции, а толщина штриха — ее интенсивности. Высокая воспроизводимость и простота изготовления подобных тонкопленочных структур на основе ZnO с учетом чувствительности интерференционных явлений на таких структурах к внешней среде создают перспективы их применения в качестве элементов различных хемо- и биосенсоров.

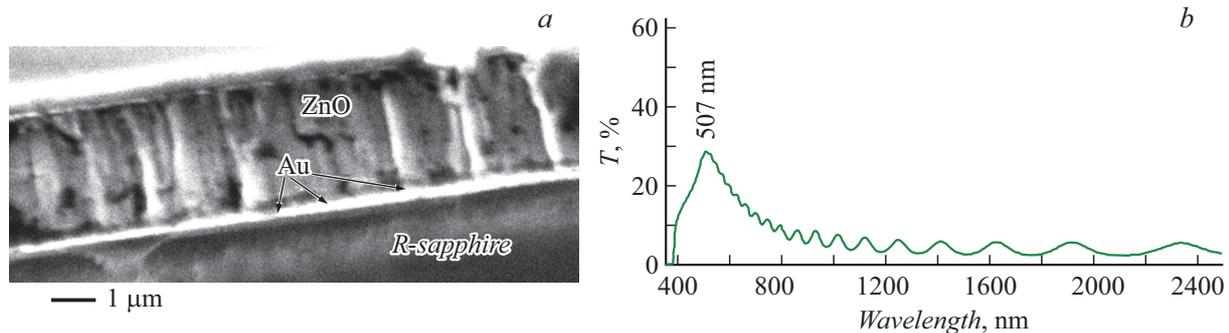
**Ключевые слова:** ZnO, сапфир, золото, интерференция, люминесценция.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.24.50421.18459

В последнее время оксид цинка (ZnO), который традиционно являлся одним из основных материалов пьезоэлектроники, фотоники, уверенно захватывает свою нишу в биомедицинских технологиях [1–4]. Этому способствует биосовместимость, бактерицидность, иммуномодулирующие и другие свойства ZnO. Анализ литературы демонстрирует, что оптимальной конфигурацией ZnO для биомедицинских приложений являются наночастицы. В то же время наименее затратными и воспроизводимыми являются тонкопленочные технологии. Недавно [5] было предложено использовать специфические свойства планарных структур на основе нанопористого оксида алюминия в качестве метки в биологических системах. Суть инновации заключается в представлении набора осцилляций в спектре люминесценции нанопористого оксида алюминия в виде штрихкода. Каждый штрих соответствует длине волны заданной осцилляции, а толщина штриха — ее интенсивности. Аналогичные особенности люминесцентных свойств оксида цинка также могли бы найти применение, однако в настоящее время отсутствует технология создания нанопористого ZnO. Тем не менее, учитывая специфику роста оксида цинка на различных подложках, можно, создать столбчатую микроструктуру оксида цинка, поддерживающую распространение света между ее поверхностями. Такая система позволит промодулировать спектр излучения с формированием набора осцилляций. Традиционно для усиления эффективности торцы микрорезонатора покрывают высокоотражающей металлической пленкой, например пленкой золота. Рассмотренную схему можно реализовать на подложках сапфира ромбоэдрической

ориентации с использованием „наностроек“ золота в качестве буферного слоя. Одновременно с этим центры окраски в подложках сапфира могут являться источником излучения. Известно [6,7], что на ромбоэдрической (*R*) плоскости сапфира благодаря структурно-геометрическому подобию решеток традиционно растет пленка (110) ZnO с осью [0001] кристаллитов, расположенной параллельно подложке. С другой стороны, для пленок с вюрцитной структурой наблюдается сильная тенденция к текстурированию вдоль оси [0001], направленной перпендикулярно подложке [8]. Ранее нами [9] было показано, что использование буферных слоев золота способствует текстурированию пленки ZnO вдоль [0001], а в случае применения базисных подложек сапфира даже наблюдается эпитаксиальный рост. Объединяя полученные ранее результаты, можно резюмировать, что для формирования столбчатой микроструктуры пленки ZnO с ярко выраженными границами оптимальным является использование *R*-сапфира с подслоем золота в виде наностроек. Подслоем золота в свою очередь будет выполнять функцию высокоотражающего покрытия. Исследованию особенностей спектра люминесценции системы ZnO/Au/*R*-сапфир посвящена настоящая работа.

В качестве подложек использовалась ромбоэдрическая плоскость сапфира, обработанная химико-механическим способом до значений шероховатости порядка 0.2 nm. Пленки ZnO осаждались методом магнетронного распыления. Предварительно на подложку методом термического осаждения наносился слой золота толщиной порядка 25 nm. Слой золота подбирался в соответствии с расчетами, представленными в [10], и необходимостью



**Рис. 1.** Электронно-микроскопическое изображение среза (а) и спектр пропускания (b) образца пленки ZnO на ромбоэдрической плоскости сапфира с подслоем наностроек золота.

реализации прямого механизма роста пар–кристалл без формирования микрокристаллов ZnO по механизму пар–жидкость–кристалл [11].

Далее подложка прогревалась при температуре 730°C для осуществления этапа коалесценции осажденных атомов золота с образованием наностроек. На следующем этапе наносилась пленка ZnO при температуре 810°C в атмосфере кислорода при давлении 1.33 Па. Скорость роста пленок составляла  $\sim 2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Для структурных исследований пленки использовалась электронная дифракция „на отражение“ (горизонтальный электронограф, ускоряющее напряжение 75 kV). Исследование спектров излучения осуществлялось возбуждением катодоллюминесценции (КЛ) в пленках скользящим электронным пучком электронографа. Микроскопические исследования поперечного среза образца проводились на растровом электронном микроскопе Jeol Neoscope 2 (JCM-6000).

Пленка оксида цинка по данным дифракции быстрых электронов текстурирована вдоль оси  $c$  [0001]. Микроскопическое изображение среза пленки (рис. 1, а) демонстрирует ее столбчатую микроструктуру. Толщина пленки порядка 3  $\mu\text{m}$ . У основания пленки наблюдаются наночастицы золота с размерами порядка 250–300 nm.

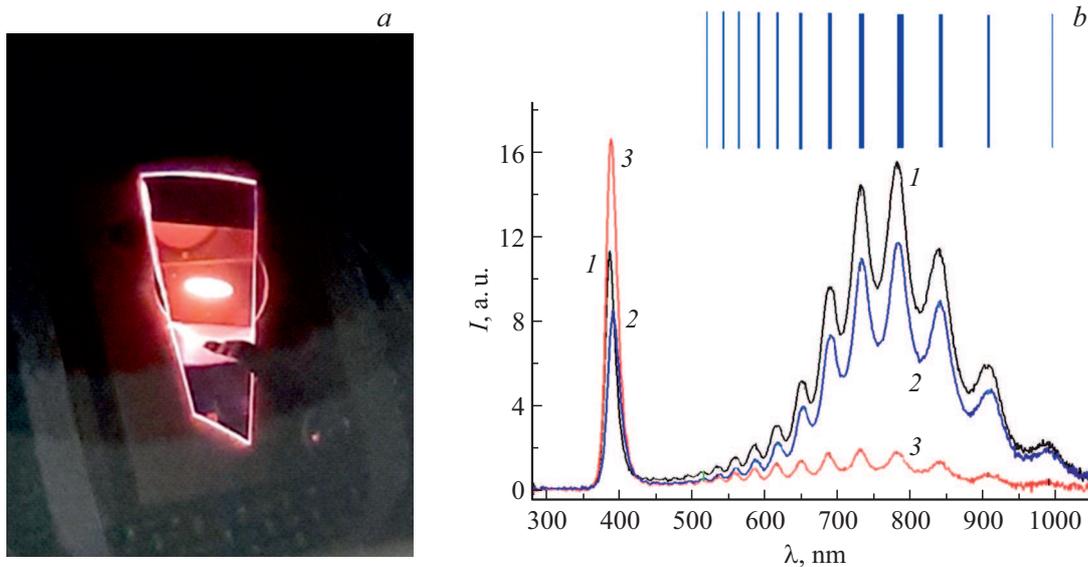
В спектре пропускания выделяется максимум в области 507 nm (рис. 1, b). В целом образец демонстрирует нехарактерное для пленок ZnO на сапфире низкое пропускание в широком спектральном диапазоне. Облучение электронами образца при ускоряющем напряжении 70 kV вызывало алое свечение (рис. 2, а). В спектре люминесценции (рис. 2, b) наблюдались две полосы: узкая в области 385–392 nm и широкая в области 550–1000 nm. Положение и форма полос КЛ зависели от режима возбуждения. На спектральной зависимости КЛ, особенно в длинноволновой области, наблюдались ярко выраженные осцилляции.

Ранее во вводной части обсуждалось, что такие факторы, как присутствие подслоя золота, тенденция к текстурированию вдоль направления [0001], приводят к формированию пленки ZnO со столбчатой микроструктурой с ярко выраженными границами между элементами на R-

сапфире. В соответствии с результатами, полученными в [10], можно оценить усредненный диаметр наностроек золота  $\sim 250 \text{ nm}$ , что находится в хорошем согласии с их микроскопическим изображением (рис. 1, а). Отсутствие процесса неоднородного разрастания кристаллитов, характерного для эпитаксиального роста, позволяет получить отдельные элементы микроструктуры ZnO, близкие по высоте, что увеличивает общую плоскостность поверхности пленки. Спектр пропускания (рис. 1, b) свидетельствует об преимущественном поглощении излучения в наностройках золота. Так, пик в области 507 nm связан с появлением межзонных переходов в золоте в более длинноволновой области [10]. Узкий пик в области 385–392 nm (рис. 2, b) связан с краевой люминесценцией в ZnO. Следует отметить, что при минимальном воздействии электронного пучка пик располагается в области 385 nm, а при увеличении времени воздействия (до 3 min) или фокусировке пучка электронов смещается в область 390–392 nm. Вероятно, это связано с локальным нагревом и уменьшением ширины запрещенной зоны ZnO, которая описывается моделью Варшни [12].

Широкая полоса катодоллюминесценции в длинноволновой области традиционно связана с примесью трехвалентного титана в сапфире [13]. При этом можно наблюдать ее подавление при фокусировке пучка. Известно, что температурное гашение люминесценции является активационным процессом. При фокусировке пучка происходит локальный нагрев, который приводит к подавлению люминесценции. Имеются данные [14], которые показывают, что уже при температуре порядка 300°C происходит существенное гашение полос люминесценции  $\text{Ti}^{3+}$ .

Осцилляционный характер спектра КЛ образца является следствием классической интерференции на тонкой пленке. Это подтверждается характерным смещением интерференционных полос при наклоне образца относительно направления на фотодетектор, а также оценкой толщины пленки  $d$  по следующей формуле, справедливой при нормальном расположении фотодетек-



**Рис. 2.** Оптическое изображение образца в процессе излучения при ускоряющем напряжении 70 kV (a) и спектры излучения (КЛ) в различных режимах возбуждения (b) образца пленки ZnO на R-сапфире с подслоем наностроек золота. 1 — время облучения 10 s; 2 — время облучения 3 min; 3 — время облучения 10 s, фокусированный пучок электронов. На вставке набор осцилляций представлен в виде штрихкода, каждый штрих соответствует длине волны заданной осцилляции, а толщина штриха — ее интенсивности.

тора относительно возбуждаемой на образце области:

$$d = \frac{\lambda^2}{2\Delta\lambda \left( n(\lambda) - \lambda \frac{dn(\lambda)}{d\lambda} \right)}, \quad (1)$$

где  $\Delta\lambda$  — расстояние между максимумами полос,  $n(\lambda)$  — показатель преломления на длине волны  $\lambda$ . Используя  $n(\lambda)$  из литературы (например, [15,16]), при оценке по формуле (1) получаем  $d \sim 2.7\text{--}2.9 \mu\text{m}$  в зависимости от используемого  $n(\lambda)$ , что соответствует результатам микроскопических исследований.

В рассматриваемом случае примечательно то, что источник интерферирующего света находится не в самой пленке ZnO [17], а в сапфировой подложке; таким образом, интерференция наблюдается в геометрии „на прохождение“ и захватывает широкий спектральный диапазон.

Интерференционные полосы отчетливо выражены и заметны даже в спектральной области краевого излучения ZnO. Это указывает на высокое качество выращенной пленки, столбчатая структура которой поддерживает распространение света между ее поверхностями.

Таким образом, в работе исследованы люминесцентные свойства пленок ZnO на ромбоэдрической плоскости сапфира с буферным слоем наностроек золота. Микроскопическое изображение среза пленки ZnO демонстрирует ее столбчатую микроструктуру. Спектр пропускания с характерным максимумом в области 507 nm свидетельствует о преимущественном поглощении излучения в наностройках золота. В спектре люминесценции образца обнаружен набор осцилляций, являющийся следствием классической интерференции

на тонкой пленке. Набор осцилляций может быть представлен в виде штрихкода (вставка на рис. 2, b), в котором каждый штрих соответствует длине волны заданной осцилляции, а толщина штриха — ее интенсивности. Высокая воспроизводимость и простота изготовления подобных тонкопленочных структур на основе ZnO с учетом чувствительности интерференционных явлений на таких структурах к внешней среде создают перспективы их применения в качестве элементов различных хемо- и биосенсоров.

### Финансирование работы

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ в рамках выполнения работ по государственным заданиям ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-12099 мк).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Krishnakumar T., Jayaprakash R., Pinna N., Singh V.N., Mehta B.R., Phani A.R. // Mater. Lett. 2009. V. 63. N 2. P. 242–245.
- [2] Padmavathy N., Vijayaraghavan R. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2008. V. 9. N 3. P. 035004.

- [3] *Darroudi M., Sabouri Z., Oskuee R.K., Khorsand Zak A., Kargar H., Abd Hamid M.H.N.* // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. N 3. P. 4827–4831.
- [4] *Huang Z., Zheng X., Yan D., Yin G., Liao X., Kang Y., Yao Y., Huang D., Hao B.* // *Langmuir.* 2008. V. 24. N 8. P. 4140–4144.
- [5] *Santos A., Balderrama V.S., Alba M., Formentín P., Ferré-Borrull J., Pallarés J., Marsal L.F.* // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. N 8. P. 1050–1054.
- [6] *Муслимов А.Э., Исмаилов А.М., Бабаев В.А., Каневский В.М.* // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. N 5. С. 790–795.
- [7] *Муслимов А.Э., Исмаилов А.М., Бабаев В.А., Каневский В.М.* // *Поверхность.* 2019. № 12. С. 61–65.
- [8] *Podlogar M., Richardson J.J., Vengust D., Daneu N., Samardžija Z., Bernik S., Rečnik A.* // *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 22. N 15. P. 3136–3145.
- [9] *Власов В.П., Буташии А.В., Каневский В.М., Муслимов А.Э., Ли Л.Е., Ракова Е.В., Бабаев В.А., Исмаилов А.М.* // *Кристаллография.* 2014. Т. 59. № 5. С. 806–808.
- [10] *Ушаков Н.М., Васильков М.Ю., Федоров Ф.С.* // *Письма в ЖТФ.* 2017. Т. 43. В. 14. С. 26–33.
- [11] *Li S.Y., Lee C.Y., Tseng T.Y.* // *J. Cryst. Growth.* 2003. V. 247. N 3–4. P. 357–362.
- [12] *Varshni Y.P.* // *Physica.* 1967. V. 34. N 1. P. 149–154.
- [13] *Burton H., Debardeleben C., Amir W., Planchon T.A.* // *Opt. Express.* 2017. V. 25. N 6. P. 6954–6962.
- [14] *Drabik J., Cichy B., Marciniak L.* // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. N 26. P. 14928–14936.
- [15] *Liu J., Lee S., Ahn T.H., Park J.Y., Koh K.H., Park K.H.* // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. N 26. P. 263102.
- [16] *Morkoc H., Ozgur U.* *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology.* John Wiley & Sons, 2008. 488 p.
- [17] *Wang Y.G., Ohashi N., Ryoken H., Haneda H.* // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. N 11. P. 114917.