

09.1

Зеленовато-белое излучение микростенок ZnO, полученных методом магнетронного распыления горячей мишени

© А.П. Тарасов¹, А.М. Исмаилов², А.Э. Муслимов¹¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия² Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

E-mail: tarasov.a@crys.ras.ru

Поступило в Редакцию 15 августа 2023 г.

В окончательной редакции 9 сентября 2023 г.

Принято к публикации 13 сентября 2023 г.

Впервые исследованы процессы формирования двумерных микроструктур ZnO, полученных методом магнетронного распыления горячей мишени. Полученные микроструктуры обладали морфологией многослойных стенок толщиной 1–2 μm и характеризовались присутствием пор размерами до 10 μm. С помощью методов спектроскопии в УФ- и видимом диапазонах, а также фотолюминесцентной спектроскопии обнаружена существенная модификация оптических свойств структур в результате термообработки. В частности, отжиг приводил к значительному усилению узкой полосы краевой УФ-люминесценции, а также к появлению интенсивной полосы видимого излучения. Достаточно длинноволновое положение (максимум соответствует ~ 545 nm) и большая ширина (FWHM ~ 140 nm) этой полосы служат причиной визуально наблюдаемого яркого белого свечения с зеленым оттенком.

Ключевые слова: оксид цинка, горячая мишень, магнетронное распыление, двумерные структуры, микростенки, белая люминесценция, источник белого света.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.22.56590.19707

Стремительное развитие мировой экономики и снижение запасов энергоресурсов выдвигают высокие требования к энергоэффективности промышленного оборудования, устройств, приборов. Значительная часть энергозатрат приходится на осветительное оборудование. С изобретением светоизлучающих диодных устройств отошли на второй план традиционно применяемые лампы накаливания, флуоресцентные лампы. Основными компонентами так называемых белых светодиодов являются светодиоды, излучающие в синей области спектра, и люминофоры, которые поглощают кванты синего света и преобразуют их в кванты с более низкой энергией [1,2]. В качестве синих светодиодов используются многослойные структуры, чаще всего на основе InGaN/GaN. Отдельные слои в многослойной структуре могут быть напряженными, что влияет на параметры зонной структуры InGaN и снижает эффективность возбуждения люминофора. В качестве люминофора обычно используются порошки сложных соединений, легированных редкоземельными элементами, например YAG:Ce [3], Sr₃GdNa(PO₄)₃F:Du [4]. Также сегодня активно развивается направление органических люминофоров [5–7]. В целом используемая концепция интегрирования в одном корпусе светодиода и люминофора приводит к усложнению технологии и снижению выхода годной продукции. Оптимальным является использование доступного и технологичного материала с широким спектром излучения в видимой области и большим световыходом. Поиск материалов с такими свойствами, отвечающих всем необходимым для производства требованиям, в настоящее время актуален. В связи с этим перспективным

для исследований представляется широкозонный полупроводник оксид цинка (ZnO). Благодаря своим уникальным электрофизическим и оптическим свойствам, возможности получения огромного разнообразия микро- и наноструктур, а также сравнительной дешевизне этот материал рассматривается для различных приложений в оптоэлектронике и фотонике [8].

Спектр люминесценции ZnO в типичном случае содержит две основные полосы: узкую полосу краевой люминесценции в области 380–390 nm и относительно широкую полосу видимой люминесценции, часто характеризующейся максимумом в зеленом диапазоне 490–530 nm. Вместе с тем исследования собственных дефектов в ZnO демонстрируют широкий спектр возможных излучательных переходов, охватывающих практически всю видимую область [9]. Говоря о собственных дефектах, такие переходы связывают в основном с вакансиями кислорода (V_O) и цинка (V_{Zn}), междоузельными кислородом (O_i) и цинком (Zn_i) в различных зарядовых конфигурациях, а также с их комплексами. В этом смысле изучение дефектов в ZnO, в том числе процессов их создания, представляется хотя и сложной, но полезной задачей. Одним из способов создания высокой плотности дефектов в ZnO является использование режима „горячего“ распыления из неохлаждаемой мишени в методе магнетронного распыления [10]. В режиме осаждения микрокластеров ZnO с низкой диффузионной активностью формируются дефектные межзеренные границы. Кроме того, на начальных стадиях роста в условиях подавленной латеральной активности микрокластеров ZnO высока вероятность формирования дву-

мерных (2D) структур. 2D-структуры, в том числе на основе ZnO, активно исследуются в связи с их уникальными свойствами, обеспечиваемыми большим отношением поверхности к объему, пористости и т.д. [11,12]. Применительно к фотонике развитая морфология 2D-структур обеспечивает высокий световыход в результате увеличения эффективной площади излучающей поверхности. Так, яркую УФ-люминесценцию демонстрируют 2D-наноструктуры ZnO с морфологией стенок, листов, гребешков и т.п. [13–15]. При этом яркость излучения определяется преимущественно размерностью кристаллов, а не их морфологией при равнозначных условиях формирования [15]. Разветвленная структура массивов 2D-кристаллитов ZnO может обеспечить обратную связь, достаточную для возбуждения стимулированного излучения и, в частности, случайной лазерной генерации [16,17]. Кроме того, 2D-морфология облегчает объемные и поверхностные диффузионные процессы и может позволить радикально влиять на люминесцентные свойства структуры при использовании термообработки.

В настоящей работе впервые исследованы процессы формирования 2D-микроструктур ZnO на *r*-плоскости сапфира методом магнетронного распыления горячей мишени и их влияние на спектральные особенности ZnO в ближнем УФ- и видимом диапазонах. Исследовано влияние термообработки на оптические и излучательные свойства полученных микроструктур.

В качестве подложек в работе использовалась полированная химико-механическим способом *r*-плоскость сапфира. Пленки ZnO осаждали методом магнетронного распыления с отсечением режима охлаждения по методике, описанной в работе [10], при температуре 750°C в атмосфере кислорода при давлении 1.33 Па. Сила разрядного тока 500 mA, время осаждения 35 min. Постростовый отжиг пленок ZnO проводился в трубчатой печи в открытой атмосфере в течение 8 h при температуре 800°C.

Для структурных исследований пленок применялся метод рентгеновской дифракции (РД). Рентгенограммы были получены на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Нидерланды) в геометрии Брэгга–Брентано. Использовалось излучение от медного анода ($\text{CuK}\alpha_2 = 1.54 \text{ \AA}$). Анализ дифрактограмм и идентификация пиков осуществлялись в программе High Score Plus с использованием базы данных ICSD (PDF-2). Электронно-микроскопические исследования поперечного скола образца проводились на растровом электронном микроскопе Jeol Neoscope 2 (JCM-6000).

Фотолюминесценция (ФЛ) образцов исследовалась при возбуждении третьей гармоникой (355 nm) импульсного Nd:YAG-лазера. Длительность импульса и частота следования импульсов составляли 10 ns и 15 Hz соответственно. Плотность мощности фотовозбуждения на поверхности образца $\sim 0.1 \text{ MW/cm}^2$ (диаметр лазерного пятна на образце $\sim 200 \mu\text{m}$). Регистрация ФЛ образца осуществлялась с помощью монохроматора МДР-206, совмещенного с CCD-камерой „Видеоскан“. Спектры

полного пропускания регистрировались с помощью двухлучевого спектрофотометра SPECORD 200 PLUS, оборудованного интегрирующей сферой. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Толщина пленки ZnO на *r*-плоскости сапфира по данным электронной микроскопии составляет 53 μm . Средняя скорость роста пленок ZnO порядка 1.51 $\mu\text{m/min}$, что является высокой скоростью, сравнимой со скоростью роста одноосных микрокристаллов ZnO. Высокая скорость достигается за счет эмиссии кластеров [10] с поверхности перегретой мишени и встраивания в растущую пленку ZnO. Поверхность пленки ZnO является шероховатой и морфологически однородной.

На следующем этапе пленка ZnO механически отделялась от сапфировой подложки. Этому способствуют значительное (более 10 раз) различие коэффициентов термического расширения ZnO и сапфира и достаточно большая толщина пленки. По данным электронной микроскопии нижняя (обратная) поверхность пленки (рис. 1, *a*), прилегающая к поверхности подложки во время роста, радикально отличалась от верхней, свободной поверхности. Нижняя поверхность представляла собой сотоподобную структуру с линейными размерами пор 3–10 μm и глубиной до 5 μm . Толщина стенок пор составляла 1–2 μm , что позволяет характеризовать их как микростенки. Наблюдалась многослойная структура стенок. Подобная картина послыного роста наблюдалась также при формировании наностенок ZnO на *r*-плоскости сапфира в результате газотранспортного синтеза [17]. По данным РД (рис. 1, *b*) пленка ZnO как с лицевой, так и с обратной стороны была текстурирована вдоль направления [0001]. На кривой РД, зарегистрированной с обратной стороны пленки, дополнительно наблюдались отражения, связанные с паразитными [013]-кристаллитами. Параметры решетки ZnO, рассчитанные по данным РД, различались значительно для двух сторон пленки. Параметры $d_{001} = 2.61 \text{ \AA}$ и $d_{013} = 1.48 \text{ \AA}$ для пористой части пленки были близки к параметрам стандарта ($d_{001} = 2.60 \text{ \AA}$ и $d_{013} = 1.477 \text{ \AA}$). В то же время параметр $d_{001} = 2.56 \text{ \AA}$ для лицевой стороны пленки был более чем на 1% меньше стандарта, что дает значение напряжения порядка 2%.

Спектры ФЛ пленки (рис. 2, *a*) подтверждают более высокое качество нижней стороны пленки по сравнению с ее верхней стороной. В частности, до термообработки пленки сигнал с ее верхней стороны при использованном уровне возбуждения был слабым, и получить спектр с приемлемым соотношением сигнал/шум не удалось. ФЛ с нижней стороны пленки, наоборот, легко наблюдалась (кривая 1 на рис. 2, *a*). Она была представлена только узкой полосой краевой люминесценции ZnO с максимумом при 385 nm и шириной на половине высоты (FWHM) 15 nm, видимое излучение отсутствовало.

Постростовая обработка позволила улучшить оптическое качество пленки, что существенно отразилось на ее ФЛ. В случае верхней стороны пленки отжиг привел к появлению полосы краевой люминесценции

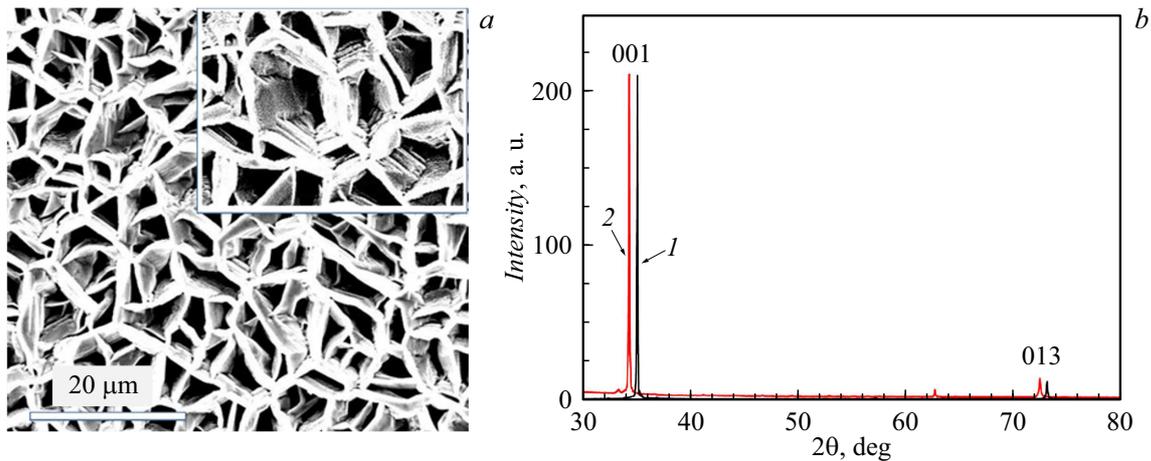


Рис. 1. *a* — электронно-микроскопическое изображение нижней поверхности пленки ZnO (со стороны подложки); *b* — рентгенограммы, зарегистрированные с верхней (1) и нижней (2) сторон пленки ZnO.

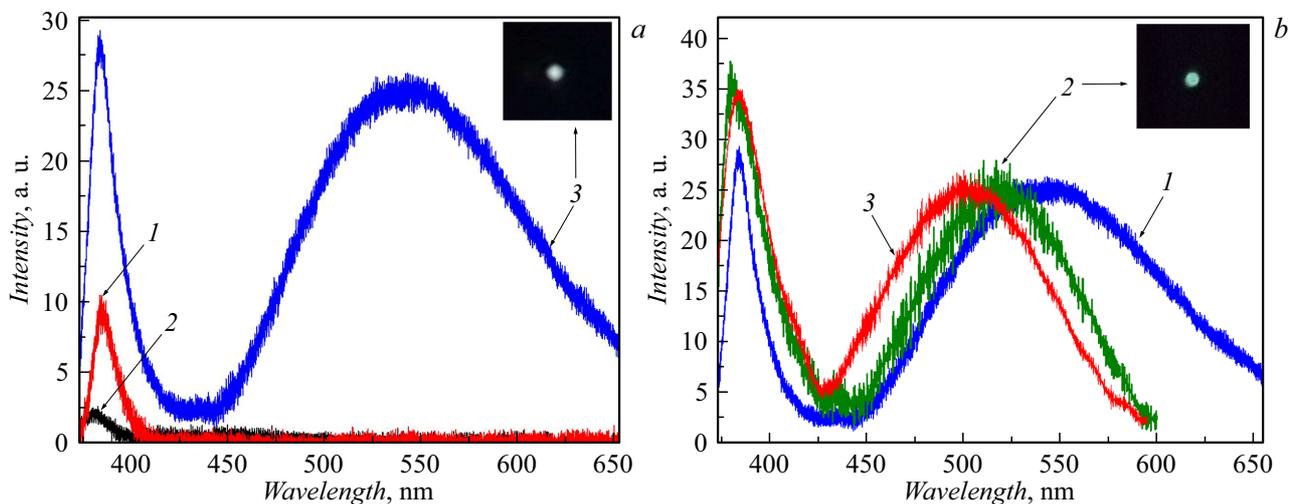


Рис. 2. *a* — спектры ФЛ пленки ZnO. 1 — нижняя сторона до отжига, 2 — верхняя сторона после отжига, 3 — нижняя сторона после отжига (на вставке — фотография излучающей пленки в этом случае). *b* — спектры ФЛ различных структур ZnO. 1 — пленка ZnO, исследуемая в настоящей работе (нижняя сторона после отжига), 2 — микрокристаллы ZnO, полученные модифицированным методом термического испарения (на вставке — фотография излучающих микрокристаллов), 3 — пленка ZnO, полученная методом газотранспортного синтеза.

с интенсивностью, достаточной для ее надежной регистрации (кривая 2 на рис. 2, *a*). Кроме того, стала заметной также слабая полоса в синем диапазоне с максимумом примерно при 450 nm. ФЛ, регистрируемая с обратной стороны пленки, существенно усилилась (кривая 3 на рис. 2, *a*). Так, интенсивность полосы краевой люминесценции увеличилась более чем в 3 раза. Однако наиболее заметное изменение — появление существенной по интенсивности полосы видимой люминесценции, формирующей основную долю излучения. Ее максимум приходится на длину волны ~ 545 nm, а FWHM составляет ~ 140 nm (0.58 eV), благодаря чему полоса занимает всю зеленую и желтую части спектра, а также частично синюю и красную части. Достаточно длинноволновое положение и большое значение FWHM

этой полосы служат причиной визуально наблюдаемого яркого белого свечения с зеленым оттенком (см. вставку на рис. 2, *a*).

Для сравнения на рис. 2, *b* показаны спектры ФЛ исследуемой пленки после отжига (кривая 1), а также микрокристаллов ZnO, выращенных модифицированным методом термического испарения (кривая 2) (наподобие изученных в работах [18,19]), и микропленки ZnO, синтезированной газотранспортным методом [20] (кривая 3). Для удобства сравнения спектры нормированы на максимум видимой компоненты излучения. И микропленка, и микрокристаллы в аналогичных условиях возбуждения также демонстрируют две полосы люминесценции: краевая люминесценция и видимое излучение. Однако FWHM полосы видимого излучения

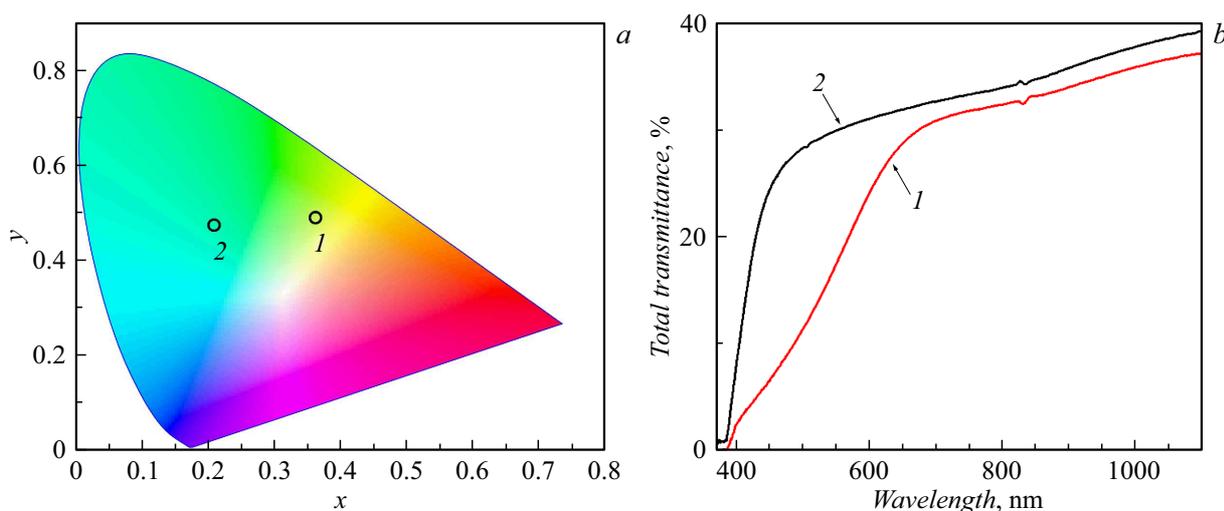


Рис. 3. *a* — цветовые точки, соответствующие излучению пленки ZnO (точка 1; соответствует кривой 1 на рис. 2, *b*) и микрокристаллов ZnO (точка 2; соответствует кривой 2 на рис. 2, *b*), на хроматической диаграмме CIE1931. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи. *b* — спектры полного пропускания пленки ZnO, зарегистрированные до (1) и после (2) термообработки.

для этих структур значительно меньше ($v \sim 1.4$ раза), а ее положение более коротковолновое (максимум полосы соответствует длинам волн $\sim 500\text{--}515\text{ nm}$) в сравнении со случаем исследуемой пленки. Как следствие, визуально излучение этих структур выглядит зелено-голубым (см. вставку на рис. 2, *b*), при этом голубой оттенок достигается в том числе за счет достаточно широкой (FWHM $\sim 28\text{--}30\text{ nm}$) полосы краевой люминесценции, занимающей частично синюю часть спектра. На рис. 3, *a* приведена хроматическая диаграмма в соответствии со стандартами МКО (CIE) 1931 г. с отложенными на ней точками, соответствующими данным ФЛ исследуемой пленки и микрокристаллов (см. спектры 1 и 2 на рис. 2, *b*). Хроматические координаты в случае пленки составили $x = 0.362$, $y = 0.488$.

Появление видимого излучения пленки (с обратной стороны) после ее термообработки связано, по-видимому, не только с диффузией дефектов в ее структуре и активным образованием дефектов типа V_{O_2} , но и с деактивацией центров поглощения видимого излучения. На это указывает сравнение спектров полного пропускания пленки, зарегистрированных до и после ее отжига (рис. 3, *b*). В частности, до отжига пленки спектр ее пропускания (кривая 1 на рис. 3, *b*) содержит широкую полосу поглощения (в диапазоне примерно $400\text{--}650\text{ nm}$), что кроме отсутствия видимой люминесценции объясняет оранжево-коричневатый цвет пленки. Отжиг привел к значительному увеличению пропускания пленки в видимом диапазоне (кривая 2 на рис. 3, *b*). При этом визуально пленка значительно посветлела и приобрела серо-зеленый цвет.

В заключение отметим, что полученная структура ZnO может служить основой для дальнейших исследований, направленных на разработку источника белого

света. Подбор и контроль цветового тона излучения такого устройства предположительно могут быть осуществлены с помощью варьирования условий постростовой обработки, введения примесей во время роста, а также путем формирования гибридных материалов на основе ZnO.

Благодарности

Авторы благодарят И.Д. Веневцева за помощь в проведении исследований пленок.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН (в части синтеза образцов), а также при поддержке гранта Президента РФ МК-3140.2022.1.2 (в части исследования структурных и оптических свойств).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.-M. Bourim, J.I. Han, *Electron. Mater. Lett.*, **11** (6), 982 (2015). DOI: 10.1007/s13391-015-5180-0
- [2] I.-W. Cho, B. Lee, M.-Y. Ryu, K. Lee, J.S. Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, **78** (4), 275 (2021). DOI: 10.1007/s40042-020-00041-7
- [3] A.C. Berends, M.A. van de Haar, M.R. Krames, *Chem. Rev.*, **120** (24), 13461 (2020). DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00618
- [4] L. Han, Y. Sun, J. Sun, *J. Rare Earths*, **34** (1), 12 (2016). DOI: 10.1016/s1002-0721(14)60571-8

- [5] G.M. Farinola, R. Ragni, *Chem. Soc. Rev.*, **40** (7), 3467 (2011). DOI: 10.1039/c0cs00204f
- [6] W.-Y. Wong, C.-L. Ho, *J. Mater. Chem.*, **19** (26), 4457 (2009). DOI: 10.1039/b819943d
- [7] S. Mukherjee, P. Thilagar, *Dyes Pigm.*, **110**, 2 (2014). DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.05.031
- [8] J. Rodrigues, N.B. Sedrine, M.R. Correia, T. Monteiro, *Mater. Today Chem.*, **16**, 100243 (2020). DOI: 10.1016/j.mtchem.2020.100243
- [9] A. Galdámez-Martinez, G. Santana, F. Güell, P.R. Martínez-Alanis, A. Dutt, *Nanomaterials*, **10** (5), 857 (2020). DOI: 10.3390/nano10050857
- [10] A.M. Ismailov, V.A. Nikitenko, M.R. Rabadanov, L.L. Emiraslanova, I.S. Aliev, M.K. Rabadanov, *Vacuum*, **168**, 108854 (2019). DOI: 10.1016/j.vacuum.2019.108854
- [11] S.-W. Kim, H.-K. Park, M.-S. Yi, N.-M. Park, J.-H. Park, S.-H. Kim, S.-L. Maeng, C.-J. Choi, S.-E. Moon, *Appl. Phys. Lett.*, **90** (3), 033107 (2007). DOI: 10.1063/1.2430918
- [12] C. Li, L. Yu, X. Fan, M. Yin, N. Nan, L. Cui, S. Ma, Y. Li, B. Zhang, *RSC Adv.*, **10** (6), 3319 (2020). DOI: 10.1039/c9ra07933e
- [13] A. Pan, R. Yu, S. Xie, Z. Zhang, C. Jin, *J. Cryst. Growth*, **282** (1), 165 (2005). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.05.003
- [14] M.M. Brewster, M.Y. Lu, S.K. Lim, M.J. Smith, X. Zhou, S. Gradecak, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2** (15), 1940 (2011). DOI: 10.1021/jz2008775
- [15] А.П. Тарасов, Л.А. Задорожная, Б.В. Набатов, И.С. Волчков, В.М. Каневский, *Кристаллография*, **68** (2), 281 (2023). DOI: 10.31857/S0023476123020194 [A.P. Tarasov, L.A. Zadorozhnaya, B.V. Nabatov, I.S. Volchkov, V.M. Kanevsky, *Cryst. Rep.*, **68** (2), 293 (2023). DOI: 10.1134/S1063774523020190].
- [16] L. Miao, S. Tanemura, H.Y. Yang, S.P. Lau, *Int. J. Nanotechnol.*, **6** (7-8), 723 (2009). DOI: 10.1504/IJNT.2009.02531
- [17] А.П. Тарасов, С.М. Брискина, В.М. Маркушев, Л.А. Задорожная, И.С. Волчков, *Opt. Mater.*, **102**, 109823 (2020). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.109823
- [18] А.П. Тарасов, А.С. Лавриков, Л.А. Задорожная, В.М. Каневский, *Письма в ЖЭТФ*, **115** (9), 554 (2022). DOI: 10.31857/S1234567822090026 [A.P. Tarasov, A.S. Lavrikov, L.A. Zadorozhnaya, V.M. Kanevsky, *JETP Lett.*, **115** (9), 502 (2022). DOI: 10.1134/S0021364022100514].
- [19] А.П. Тарасов, А.Е. Муслимов, В.М. Каневский, *Materials*, **15** (24), 8723 (2022). DOI: 10.3390/ma15248723
- [20] Л.А. Задорожная, А.П. Тарасов, И.С. Волчков, А.Е. Муслимов, В.М. Каневский, *Materials*, **15** (22), 8165 (2022). DOI: 10.3390/ma15228165