

Наноконпозиты опал–ZnO: структура и эмиссионные свойства

© Г.А. Емельченко[¶], А.Н. Грузинцев*, М.Н. Ковальчук*, В.М. Масалов, Э.Н. Самаров,
Е.Е. Якимов*, С. Barthou⁺, И.И. Зверькова

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

* Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

⁺ Universite P. et M. Curie, Case 80, 4 Place Jussieu,
75252 Paris Cedex 05, France

(Получена 13 января 2005 г. Принята к печати 23 января 2005 г.)

Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа исследована структура композитов опал–ZnO. Показано, что в процессе термообработки инфильтрованных образцов происходит твердофазная реакция взаимодействия на границе раздела опал–ZnO с образованием силиката цинка β -Zn₂SiO₄ и его высокотемпературной фазы — виллемита Zn₂SiO₄. Исследована зависимость структуры и эмиссионных свойств наноконпозита от степени заполнения. Для образца, прошедшего 25 циклов заполнения, обнаружена люминесценция в синей области спектра (430 нм), обусловленная фазой β -Zn₂SiO₄. Угловые зависимости спектров люминесценции и отражения конпозита опал–ZnO с 4 циклами заполнения свидетельствуют об эффекте подавления спонтанного излучения оксида цинка в фотонной щели.

1. Введение

Создание эффективных излучателей света на основе фотонных кристаллов приобретает все больший интерес у исследователей в последние годы [1–3]. Наиболее перспективными являются трехмерные (3D) фотонные структуры, в частности опаловые матрицы [4–7]. Ряд работ посвящен исследованию излучательных свойств органических молекул, полупроводниковых нанокристаллов и редкоземельных ионов, введенных в опаловую матрицу [3–5]. Авторы [8] продемонстрировали усиление зеленой люминесценции ZnO, осажденного в мезопоры аэрогеля диоксида кремния. Люминесценция квантовых точек оксида цинка обнаружена в структуре опал–ZnO [9] и в аморфном слое диоксида кремния, нанесенного на пленку оксида цинка на кремниевой подложке, после соответствующей термообработки [10]. В нашей недавней работе [11] разработана технология инфильтрации оксида цинка в трехмерную опаловую решетку методом химического осаждения из раствора, получены образцы конпозитов ZnO–опал, преимущественно люминесцирующие в ультрафиолетовой (УФ) области спектра при комнатной температуре. Получение качественных наноструктур с использованием оксида цинка с преобладающим свечением в ультрафиолетовой области спектра необходимо для создания мощных полупроводниковых источников света в этом диапазоне. Являясь полным аналогом нитрида галлия по своим оптическим, электрическим и структурным параметрам, оксид цинка существенно проще в технологии получения и более стоек в эксплуатации. Более того, энергия связи свободного экситона в ZnO \sim 60 мэВ [12], что в 2 раза больше, чем в нитриде галлия. В результате экситонное излучение является доминирующим каналом рекомбинации в ZnO при комнатной температуре.

В данной работе исследована структура инфильтрованных оксидом цинка опаловых матриц методами рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ее зависимость от степени заполнения и эмиссионные свойства конпозитов опал–ZnO. Обнаружено, что интенсивность экситонного излучения ZnO приобретает анизотропию, соответствующую частотной и угловой дисперсии первой фотонной щели опала.

2. Экспериментальная часть

Заполнение пустот опаловой матрицы осуществляли пропиткой раствором нитрата цинка Zn(NO₃)₂ · nH₂O с дальнейшим разложением нитрата до оксида при термообработке на воздухе в течение 15 мин при 600–800°С. Методика пропитки изложена в работе [11]. Были приготовлены образцы с размерами \sim 5 × 4 × 3 мм со степенью заполнения оксидом цинка 30, 50 и 100% от объема пор. Размер шаров диоксида кремния изменялся для разных образцов в интервале 220–320 нм. Для электронно-микроскопического исследования тонкие образцы из наноконпозитов были приготовлены механической шлифовкой массивных образцов с последующим утоньшением методом ионного травления. Исследования структуры были выполнены на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2000FX. Для определения элементного состава использовали рентгеновскую энергодисперсионную спектроскопию. Спектрометр позволял регистрировать элементы начиная с Na. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Siemens-D500 с излучением CuK α .

Исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) и отражения наноконпозитов опал–оксид цинка. Измерения проведены при комнатной температуре с высоким угловым разрешением при различной мощности накачки

[¶] E-mail: emelch@issp.ac.ru
Fax: (096)5224693

импульсным азотным лазером (с длиной волны излучения 337.1 нм, длительностью импульса 0.6 нс и выходной мощностью 2.3 МВт) и различных углах детектирования. Спектры отражения измерялись с помощью излучения галогеновой лампы накаливания мощностью 50 Вт, прошедшего через монохроматор МДР-23, для различных углов падения света на поверхность образца. Спектральное разрешение в оптических экспериментах было не хуже 0.1 нм.

3. Структура

Были исследованы образцы нанокомпозитов опал-ZnO, различающиеся числом циклов заполнения оксидом цинка пространства между шарами SiO₂, составляющими опал: 4 и 25 циклов. Рассчитанная по кривой набора веса [11] доля пор, заполненных оксидом цинка, составила 30 и 100% для этих образцов соответственно. Из электронно-микроскопических изображений и электронограмм следует, что исследованные образцы опалов представляют собой регулярную структуру из шаров аморфного SiO₂ размером 240–260 нм. Пространство между шарами заполнено (полностью или частично) поликристаллическим материалом, в составе которого, как показывает анализ спектров характеристического рентгеновского излучения, преобладает Zn в сравнении с Si. Наличие кремния в спектрах материала между шарами объясняется тем, что область возбуждения характеристического рентгенов-

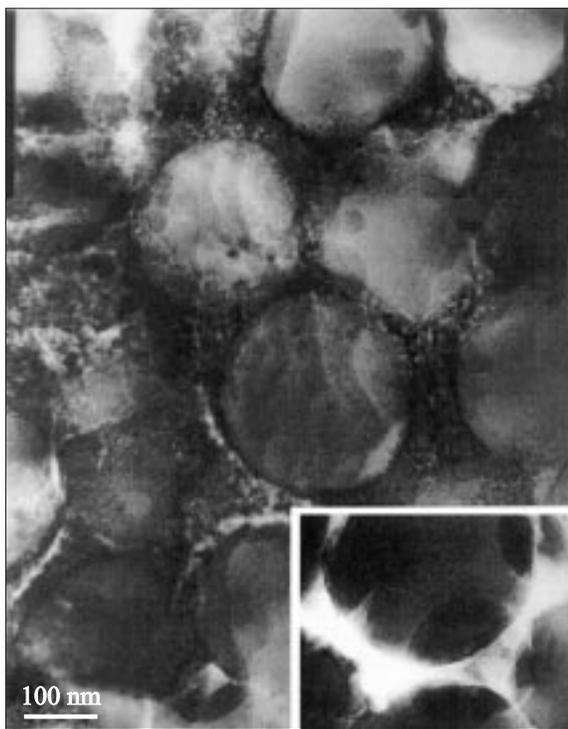


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение областей композита опал-ZnO после 4 циклов заполнения.



Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение области композита опал-ZnO после 25 циклов заполнения.

ского излучения превышает размеры пор. Полученные изображения и рентгеновские спектры показывают, что после 4 циклов заполнения не происходит полного насыщения оксидом цинка свободного пространства между шарами. Так, из рис. 1 (вставка) видно, что наряду с участками между сферами, характеризующимися темным неоднородным контрастом, есть светлые однородные незаполненные участки. На темных участках четко видна мелкозернистая структура заполняющего материала (рис. 1). Электронограммы показывают, что этот материал — поликристаллический.

После 25 циклов происходит полное заполнение пор между опалами, что хорошо показано на рис. 2.

Шары опалов, прошедших 4 стадии заполнения ZnO, имеют четкие границы, некоторые из них имеют кайму с очень темным контрастом (рис. 1). Шары опалов в образцах, подвергшихся 25-кратному заполнению ZnO, напротив, имеют очень расплывчатые границы (рис. 2), что позволяет сделать предположение о наличии твердофазных реакций на границе раздела опал-ZnO.

Электронограммы обоих образцов показывают наличие поликристаллического материала между шарами опалов. Расчет векторов дифракции выявил, что наряду с отражениями, принадлежащими оксиду цинка, на электронограммах присутствуют отражения другой кристаллической фазы. Однако вследствие большого фона на электронограммах из-за аморфности кластеров опалов трудно точно установить, какому именно кристаллическому веществу принадлежат дополнительные отражения.

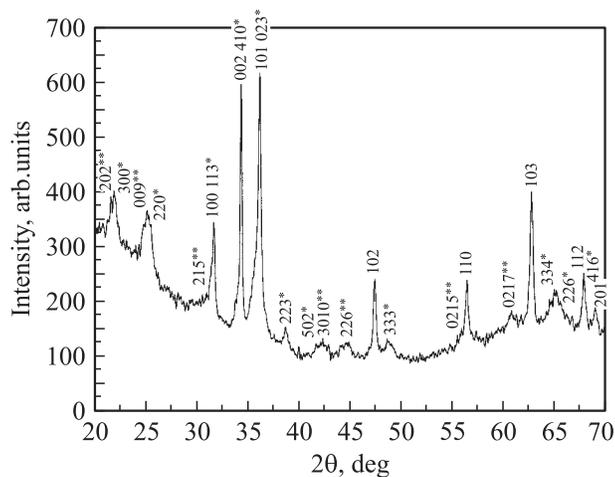


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма шлифа, приготовленного из композита опал-ZnO с 4 циклами заполнения. Индексы отражений без звездочек относятся к фазе ZnO, с одной звездочкой — к фазе Zn_2SiO_4 , с двумя звездочками — к фазе $\beta-Zn_2SiO_4$.

Для выявления фазового состава кристаллических фаз были измерены рентгеновские дифрактограммы шлифов, приготовленных из образцов опалов с 4 и 25 циклами заполнения. Анализ дифрактограмм показывает, что в образце с 4 циклами заполнения основной фазой является оксид цинка (рис. 3). Кроме оксида цинка присутствует силикат цинка $\beta-Zn_2SiO_4$ (ICDD, PDF-2, 14-0653) и в небольшом количестве его высокотемпературная фаза — виллемит Zn_2SiO_4 (ICDD, PDF-2, 37-1485). В образце с 25 циклами заполнения основной фазой является силикат цинка $\beta-Zn_2SiO_4$, также присутствуют виллемит и оксид цинка. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что при термообработке пропитанных нитратом цинка образцов происходит взаимодействие оксида цинка с аморфным диоксидом кремния с образованием силикатов цинка. Так как термообработка происходит в каждом цикле заполнения, то, чем больше циклов проходит образец, тем большая часть оксида цинка трансформируется в силикат цинка. Следует отметить факт образования фазы виллемита в наших образцах. По данным (ICDD, PDF-2, 14-0653) силикат цинка $\beta-Zn_2SiO_4$ преобразуется в виллемит при температуре 960°C , а температура отжига в наших экспериментах не превышала 800°C . Снижение температуры фазового перехода может быть обусловлено нанометровым размером этих кристаллов.

4. Спектры люминесценции и отражения

На рис. 4 приведены спектры ФЛ опалов, прошедших 4 (кривая 1) и 25 стадий (кривая 2) заполнения ZnO, измеренные при комнатной температуре. На образцах с 4 стадиями заполнения хорошо видны экситонный

ультрафиолетовый пик с максимумом при 382 нм и зеленый пик с максимумом при 530 нм, характерные для гексагональной фазы оксида цинка. При этом преобладание экситонного свечения говорит о высоком кристаллическом и стехиометрическом качестве образующегося ZnO в порах опала. Увеличение числа стадий заполнения приводит к наличию в спектрах свечения наноконпозитов опал-ZnO двух широких полос с максимумами при 430 и 515 нм. Если зеленое свечение в данном случае может быть связано с вакансиями кислорода в оксиде цинка [11], то синяя полоса обусловлена фазой силиката цинка $\beta-Zn_2SiO_4$ [13]. Отсутствие экситонной люминесценции оксида цинка на кривой 2 может быть обусловлено наличием большого количества примеси кремния в оставшейся фазе ZnO после 25 стадий заполнения и термообработки наноконпозита.

Сравнение приведенных на рис. 4 спектров люминесценции говорит о возможности использования образцов с 4 стадиями заполнения для получения ультрафиолетовых излучателей с распределенной обратной связью. В этом случае матрица опала формирует разрешенные оптические моды излучателя, а внедренный в поры опала оксид цинка является излучающей средой. Благодаря этому экситонная люминесценция ZnO происходит только в некоторые выделенные направления. В связи с этим нами были проведены исследования угловой зависимости спектров ФЛ и отражения наноконпозитов с интенсивной ультрафиолетовой полосой свечения (4 стадии заполнения).

На рис. 5 приведены спектры ФЛ образцов наноконпозита опал-ZnO после 4 стадий заполнения при перпендикулярном возбуждении, регистрируемые под разными углами φ относительно поверхности. Интенсивность люминесценции была поделена на синус угла регистрации, чтобы компенсировать ее изменения за счет закона Ламберта. Тем не менее хорошо видно, что для малых углов имеет место резкое падение интенсивности экситонного свечения оксида цинка с максимумом

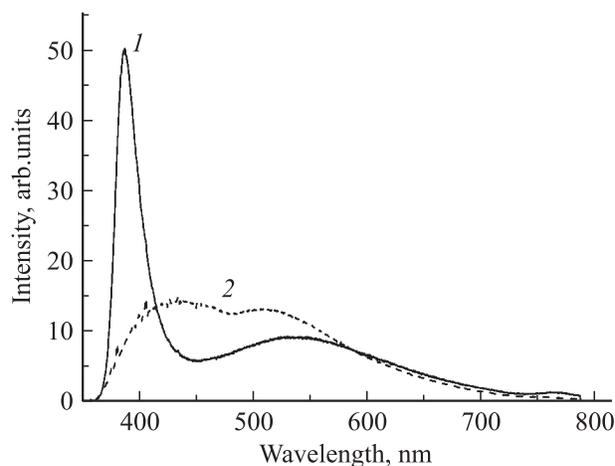


Рис. 4. Спектры ФЛ образцов наноконпозитов опал-ZnO, различающихся числом циклов заполнения оксидом цинка пространства между шарами SiO_2 , составляющими опал: 1 — 4 цикла, 2 — 25 циклов. Температура измерения 300 K .

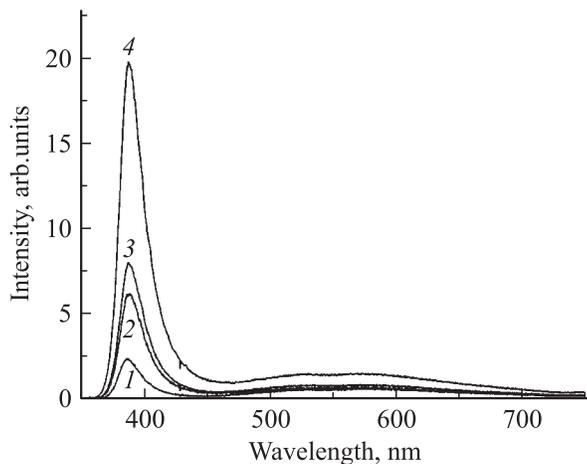


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции нанокompозита опал–ZnO после 4 циклов заполнения, поделенные на $\sin \varphi$, при различных углах регистрации φ : 1 — 12°, 2 — 20°, 3 — 35°, 4 — 50°. Плотность мощности возбуждения 70 МВт/см². Температура измерения 300 К.

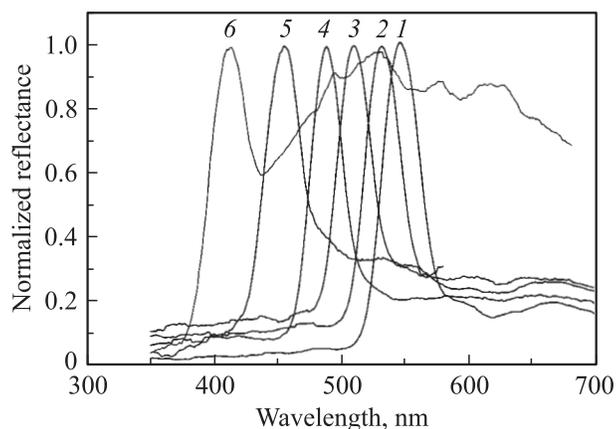


Рис. 6. Спектры отражения нанокompозита опал–Zn (4 цикла заполнения) для различных углов падения света относительно поверхности: 1 — 90°, 2 — 67.5°, 3 — 52.5°, 4 — 45°, 5 — 30°, 6 — 22.5°. Температура измерения 300 К.

при 382 нм. Это можно объяснить наличием стоп-зоны для фиолетового света вдоль некоторых направлений в опаловой структуре.

Для регистрации стоп-зон материала исследовались спектры зеркального отражения структур ZnO–опал для разных углов падения света (рис. 6). Видно, что пик отражения, соответствующий стоп-зоне, смещается в коротковолновую область спектра для малых углов падения. Именно из-за отсутствия коротковолновых колебаний вдоль этих направлений в опаловой матрице происходит (практически) гашение экситонного излучения оксида цинка (рис. 5, кривые 1, 2) в спектрах ФЛ нанокompозита. Происходит эффект подавления спонтанного излучения оксида цинка в фотонной щели. Поэтому оксид цинка начинает сильнее излучать вдоль других направлений фотонного кристалла.

5. Заключение

Анализ структуры композитов опал–ZnO методами ПЭМ и РФА показал, что в процессе термообработки инфильтрованных образцов происходит твердофазная реакция взаимодействия на границе раздела опал–ZnO с образованием силиката цинка β -Zn₂SiO₄ и его высокотемпературной фазы — виллемита Zn₂SiO₄. Отмечено образование фазы виллемита в наших образцах при температуре до 800°С, что значительно ниже температуры фазового перехода (960°С) по опубликованным данным. Для образца, прошедшего 25 циклов заполнения, отсутствует люминесценция в области эмиссии экситона в ZnO, но наблюдается широкая полоса в синей области спектра (430 нм), обусловленная фазой β -Zn₂SiO₄. Угловая зависимость спектров люминесценции композита опал–ZnO с 4 циклами заполнения свидетельствует о резком снижении интенсивности экситонного свечения оксида цинка с максимумом при 382 нм для малых углов падения. Это можно объяснить наличием стоп-зоны для фиолетового света вдоль некоторых направлений в опаловой структуре. Это подтверждается измерениями угловой зависимости спектров зеркального отражения. Происходит эффект подавления спонтанного излучения в фотонной щели.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Программы РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“, Министерства промышленности и науки РФ (контракт № 40.012.1.1.11.54), грантов РФФИ (проект № 04-02-97263, 04-02-16437) и ИНТАС (проект № 2002-0796).

Список литературы

- [1] T.F. Kraus, R.M. De La Rue. *Progr. Quant. Electron.*, **23**, 51 (1999).
- [2] J.G. Fleming, S.Y. Lin. *Optics Lett.*, **24** (1), 49 (1999).
- [3] S.G. Romanov, T. Maka, C.M. Sotomayor Torres, M. Müller, R. Zentel. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 731 (2001).
- [4] S.V. Gaponenko, V.N. Bogomolov, E.P. Petrov, A.M. Kapitonov, D.A. Yarotsky, I.I. Kalosha, A.A. Eychmueller, A.L. Rogach, J. McGilp, U. Woggon, F. Gindele. *IEEE J. Lightwave Technol.*, **17**, 2128 (1999).
- [5] V.N. Astratov, V.N. Bogomolov, A.A. Kaplyanskii, A.V. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich, Yu.A. Vlasov. *Il Nuovo Cimento*, **17D**, 1349 (1995).
- [6] D.J. Norris, Yu.A. Vlasov. *Adv. Mater.*, **13**, 371 (2001).
- [7] S.G. Romanov, C.M. Sotomayor Torres. *Phys. Rev. E*, **69**, 046 611 (2004).
- [8] C.M. Mo, Y.H. Li, Y.S. Liu, Y. Zhang, L.D. Zhang. *J. Appl. Phys.*, **83** (8), 4389 (1998).
- [9] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, Г.А. Емельченко, И.А. Карпов, В.М. Масалов, Г.М. Михайлов, Е.Е. Якимов. *ФТП*, **37** (3), 330 (2003).
- [10] K.K. Kim, N. Koguchi, Y.W. Ok, T.Y. Seong, S.J. Park. *Appl. Phys. Lett.*, **84** (19), 3810 (2004).
- [11] В.М. Масалов, Э.Н. Самаров, Г.И. Волкодав, Г.А. Емельченко, А.В. Баженов, С.И. Божко, И.А. Карпов, А.Н. Грузинцев, Е.Е. Якимов. *ФТП*, **38** (7), 884 (2004).

- [12] *Current Topics on Materials Science*, ed. by E. Kaldis (North-Holland Publishing Company, 1981) v. 7, p. 244.
- [13] X. Xu, P. Wang, Z. Qi, H. Ming, J. Xu, H. Liu, C. Shi, W. Ge. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, L607 (2003).

Редактор Л.В. Шаронова

Opal–ZnO nanocomposites: structure and emission properties

G.A. Emelchenko, A.N. Grusintsev*, M.N. Kovalchuk*,
V.M. Masalov, E.N. Samarov, E.E. Yakimov*,
C. Barthou⁺, I.I. Zverkova

Institute of Solid State Physics,
Russian Academy of Sciences,
142432, Chernogolovka, Russia

*Institute of Microelectronics Technology & High Purity
Materials, Russian Academy of Sciences,
142432, Chernogolovka, Russia

⁺Universite P. et M. Curie, Case 80, 4 Place Jussieu,
75252 Paris Cedex 05, France

Abstract The structure of the opal–ZnO composites has been studied by TEM and X-ray methods. It has been found that the solid state reaction of the opal–ZnO interface interaction is occurring during the heat treatment of infiltrated samples and results in the formation of the zinc silicate β -Zn₂SiO₄ and its high temperature modification of willemite Zn₂SiO₄. Nanocomposite structure and emission properties have been studied in dependence on the filling degree. The blue luminescence at 430 nm stipulated for the β -Zn₂SiO₄ phase has been observed for the sample with 25 filling cycles. Angular dependences of the photoluminescence and reflection spectra of the opal–ZnO composite with 4 filling cycles demonstrate the suppression effect of the ZnO spontaneous emission in the stop band.