09

Влияние условий синтеза на сцинтилляционные характеристики тетраподов ZnO

© В.В. Краснова [1], А.Э. Муслимов [1], И.Д. Веневцев [2], М.П. Фараджева [2], А.С. Лавриков [1], Л.А. Задорожная [1], В.М. Каневский [1]

[1] Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия
[2] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 16 июня 2025 г.
Принято к публикации 17 июня 2025 г.

Приводятся результаты сравнительного анализа морфологии, структурно-фазового состава и сцинтилляционных характеристик тетраподов ZnO, полученных карботермальным и газофазным синтезом. При газофазном синтезе наряду с классическими тетраподами формируются структуры типа „лепестков“, повышается кристаллическое качество и улучшаются сцинтилляционные характеристики структур ZnO. За счет малого времени высвечивания мгновенное значение интенсивности быстрой ультрафиолетовой компоненты со временем спада $\sim 0.7-1.0$ ns на два порядка выше интенсивности медленной.

Ключевые слова: оксид цинка, микроскопия, люминесценция, сцинтилляторы, тетраподы, лепестки.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.17.60973.20342

Оксид цинка (ZnO) является уникальным материалом с кинетикой высвечивания люминесценции менее 1 ns при воздействии ионизирующего излучения [1–3]. Благодаря этому ZnO считается наиболее перспективным сцинтилляционным материалом для изучения быстроменяющихся процессов. Сверхбыстрой кинетикой высвечивания обладает только ультрафиолетовая полоса люминесценции (УФЛ), связанная с экситонной рекомбинацией в ZnO. Напротив, полоса дефектной зеленой люминесценции (ЗЛ) характерна для структур ZnO с низким кристаллическим качеством и сопровождается длительной кинетикой высвечивания. ZnO отличается широким морфологическим разнообразием [4]: от одноосных нано- и микрокристаллов до микропорошков с иерархической структурой. Обнаружено [1,3,5–8], что спектральное положение максимума УФ-люминесценции в ZnO зависит от условий синтеза, структурного совершенства, морфологии образцов. Концентрация точечных дефектов в ZnO коррелирует с величиной удельной площади поверхности [9] и соответственно увеличивается с уменьшением размеров частиц. Можно предположить, что высокая концентрация дефектов приводит к изгибу запрещенной зоны и красному смещению пика УФ-люминесценции. Однако в том же исследовании [9], а также в нашем опыте изучения коммерческих наночастиц обнаружено, что УФ-пик для наночастиц ZnO располагается, так же как у объемных кристаллов, в области $373-383$ nm. Вероятно, положение УФ-пика в ZnO зависит еще и от природы преобладающих дефектов. Несмотря на это, многообразие форм ZnO позволяет использовать его в зависимости от решаемых задач и конфигурации сцинтилляционного элемента.

Иерархические структуры микротетраподы (далее тетраподы) ZnO, состоящие из монокристаллических стержней с вюрцитной структурой, исходящих из вершин тетраэдра [10], отличаются своей повышенной функциональностью. Ранее нами [11,12] были исследованы тетраподы ZnO, полученные карботермальным синтезом, включая введение легирующих добавок в исходную шихту. Особенностью карботермального синтеза является узкая ростовая зона в тигле со сверхкритическим пресыщением атомами цинка. Выше этой зоны концентрация атомов цинка и кислорода резко падает до минимальных значений и рост тетраподов блокируется. Как показали исследования, эти условия были идеальными для синтеза классических тетраподов ZnO. Однако из-за высокой скорости роста тетраподы характеризовались большими линейными размерами, низким кристаллическим качеством и неудовлетворительными сцинтилляционными характеристиками. Для замедления процесса роста необходимо расширение приростовой зоны и снижение концентрации атомов цинка в газовой фазе.

В настоящей работе предложено трансформировать карботермальный синтез в газофазный путем удаления углеродных фильтров и провести сравнительный анализ структурно-фазового состава, люминесцентных свойств и сцинтилляционных характеристик тетраподов ZnO, полученных разными методами.

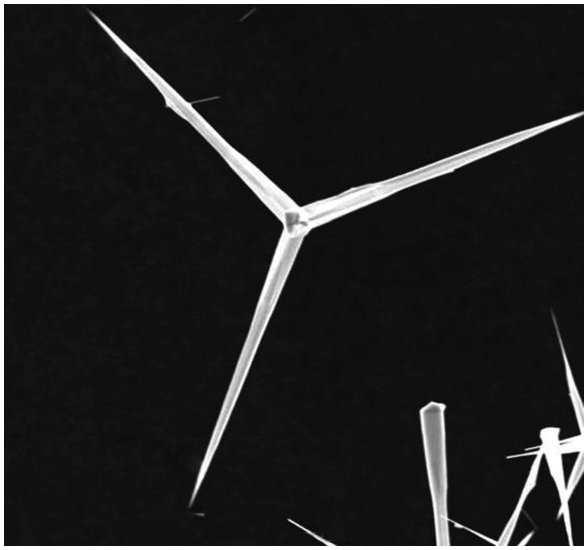
Получение тетраподов ZnO выполнено карботермальным синтезом по методике, описанной в [13]. В качестве прекурсоров использованы следующие реактивы: Zn-гранулы металлические диаметром ~ 5 mm (99.999 %, metals basis, Alfa Aesar) марки осч. Источ-

ником углерода при карботермальном синтезе служили фильтры целлюлозные обеззоленные. Было получено два типа тетраподов: с использованием углеродных фильтров (К-тип) и без использования углеродных фильтров (Г-тип). В обоих случаях синтез проводили в корундовых тиглях при температуре 1010 °C с изотермической выдержкой (50 min). Поскольку морфология и свойства тетраподов ZnO сильно зависели от секторального положения, отбор образцов для сравнения проводился из одинаковых секторов. Микроскопические исследования проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Jeol Neoscope 2 (JCM-6000). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре X'PERT PRO (PANalytical, Нидерланды) с использованием CuK_α-излучения (1.5405 Å). Для получения достаточного количества мелких кристаллов, ориентированных случайным образом, порошки перед исследованием растирались. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) получали на спектрофлуориметре СМ 2203 (SOL-Instruments, Беларусь). Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) измерялись в геометрии „на отражение" при непрерывном рентгеновском возбуждении (40 kV, 10 mA). Основной вклад при таком напряжении на рентгеновской трубке вносит тормозное излучение с максимумом при $\sim 25-30$ keV. Для регистрации излучения образца использовались монохроматор МДР-2 и система счета фотонов Hamamatsu H8259-01. Кинетика РЛ исследовалась при импульсном рентгеновском возбуждении; измерение производилось при помощи установки, описанной в [14], методом однофотонного счета.

По данным РФА синтезированные структуры К- и Г-типов относятся к фазе гексагонального вюрцита ZnO (JCPDS N 05-0664) [15]. Параметры кристаллических решеток приведены в таблице. Согласно полученным данным, при карботермальном синтезе формируются структуры ZnO с увеличенным объемом кристаллической решетки (увеличение порядка 1 %), в то время как при газофазном синтезе параметры близки к параметрам стандарта ZnO [15]. По данным электронной микроскопии (рис. 1) образцы К-типа представляли собой классические тетраподы с длиной стержней порядка $40-50\,\mu$m и диаметром у ядра, достигающим $7-8\,\mu$m. При газофазном синтезе помимо классических тетраподов с размерами стержней до $10\,\mu$m наблюдались крупные образования типа „лепестков" с латеральным размером до $8-10\,\mu$m и толщиной до $5\,\mu$m. На спектрах ФЛ (рис. 2) для обоих типов образцов наблюдаются типичные полосы УФЛ и ЗЛ, однако сильно отличается соотношение интенсивностей I их максимумов: отношение $I_{\mathrm{UVL}}/I_{\mathrm{GL}}$ для образца К-типа и Г-типа составляет 0.21 и 0.77 соответственно. Кроме того, в области $590-630$ nm полосы ЗЛ для образца К-типа (кривая *1* на рис. 2) наблюдается усиление, связанное с междоузельным кислородом [16].

Структурные параметры синтезированных образцов

Тип	$a = b$, Å	c, Å	V, Å^3
К	3.255	5.216	47.846
Г	3.247	5.203	47.491
Стандарт [15]	3.247	5.203	47.491



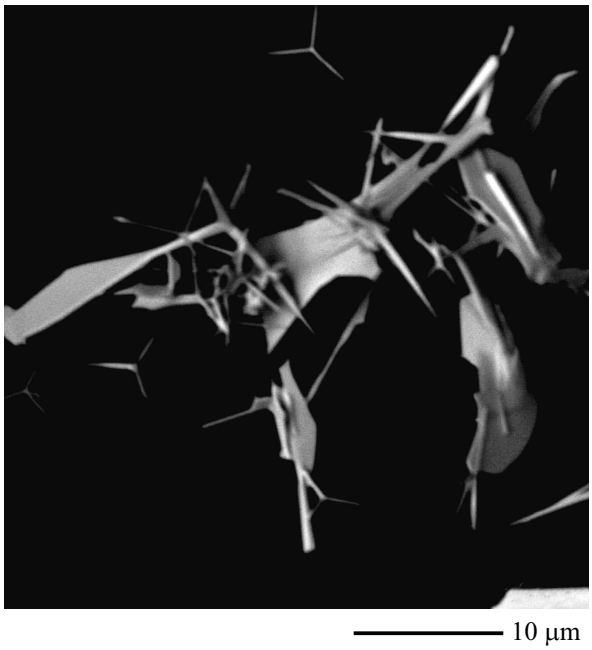


Рис. 1. РЭМ-изображения микроструктур К-типа (карботермальный синтез) (*a*) и Г-типа (газофазный синтез) (*b*).

Типичными дефектами в ZnO являются вакансии кислорода, вследствие чего ZnO является полупроводником *n*-типа. Наличие междоузельного кислорода O_i^{2-} обычно представляется маловероятным из-за большого ионного радиуса 140 pm. Однако результаты РФА и ФЛ образца К-типа подтверждают высокое содержание междоузельного кислорода, приводящего к расширению кристаллической решетки. На стадии зарождения тетра-

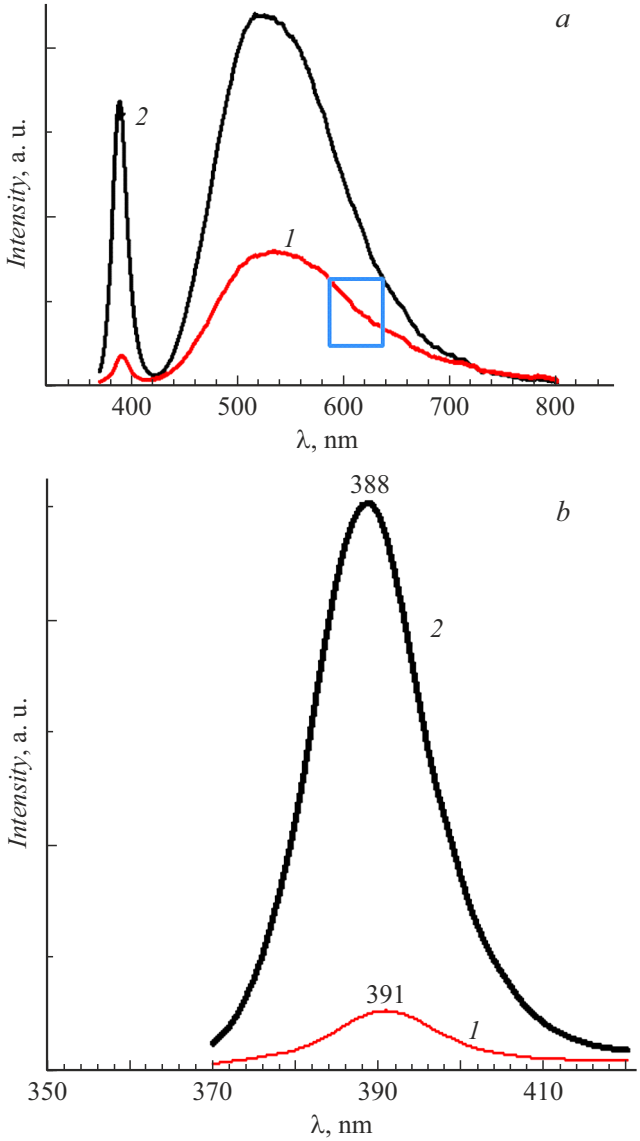


Рис. 2. *a* — спектры ФЛ микроструктур K-типа и Г-типа; *b* — УФ-полоса спектров ФЛ образцов в увеличенном масштабе. *1* — K-тип, *2* — Г-тип. Рамкой отмечена полоса 590–630 nm, связанная с междоузельным кислородом.

подов ZnO формируется сфалеритное ядро [17]. Далее из ядра разрастаются четыре вюрцитных стержня. Можно предположить, что при высокой концентрации цинка и узкой зоне роста стержни разрастаются не только за счет адатомов, но и за счет кластеров в системе Zn–O, формирующихся в газовой фазе. В этом случае сборка структуры идет с захватом диффундирующих в газовой фазе атомов, которые не успевают встроиться в матрицу ZnO. Такой моделью можно объяснить высокую скорость роста тетраподов ZnO, концентрацию и соответственно дефектность при карботермальном синтезе. Важно отметить, что междоузельный кислород создает деформацию решетки по всему объему. Поэтому широкая интенсивная ЗЛ наблюдается в спектрах как ФЛ, так и РЛ при возбуждении глубоко проникающим рентгеновским излучением. При газофазном синтезе концентрация цинка в зоне роста снижается за счет ее расширения. При этом снижается скорость спонтанного зародышеобразования тетраподов в газовой фазе, но возникают условия для вторичного зародышеобразования на гранях и ребрах сформированных тетраподов. Этим объясняется образование структур типа „лепестки“. Кроме того, можно заметить красное смещение пика УФЛ (рис. 2, *b*) при карботермальном синтезе и ухудшении кристаллического качества тетраподов.

Спектр РЛ тетраподов Г-типа, приведенный на рис. 3, *a*, содержит как полосу УФЛ в диапазоне 370–420 nm, так и ЗЛ в диапазоне 460–650 nm. Максимум излучения УФЛ приходится на длину волны 391 nm. Интенсивность этой полосы составляет около 2.5 % от интегральной интенсивности. Кинетика РЛ приведена на рис. 3, *b* в двух диапазонах: от 0 до 20 μs и от 0 до 40 ns (на вставке), где за 0 взято время, соответствующее максимальной интенсивности излучения. Время спада приближенно оценивалось моноэкспоненциальной аппроксимацией в соответствующих временны́х диапазонах. Интенсивное излучение в наносекундном диапазоне соответствует УФЛ. Без учета ширины возбуждающего импульса (порядка 0.8 ns) оно имеет время спада 0.7–1.0 ns, его интенствность составляет около 5 % от полной интенсивности. Отличие от доли, полученной из спектральных измерений, связано с разницей в условиях облучения. Из рисунка видно, что в границах использованного диапазона люминесценция затухает не полностью, что может приводить к заниженному значению полной интенсивности. Медленная зеленая люминесценция спадает неэкспоненциально. Характерное время можно приблизительно оценить как 4–6 μs. Несмотря на малую долю, за счет малого времени высвечивания мгновенное значение интенсивности УФЛ на два порядка больше, чем у ЗЛ.

В работе приведены результаты сравнительного анализа структурно-фазового состава, спектрально-кинетических свойств образцов ZnO, полученных карботермальным и газофазным синтезом. Показано, что при газофазном синтезе наряду с классическими тетраподами формируются структуры типа „лепестков“. При этом повышается кристаллическое качество и усиливается ультрафиолетовая полоса люминесценции. Кроме того, обнаружено красное смещение пика УФЛ при ухудшении кристаллического качества тетраподов. Быстрая люминесценция при рентгеновском возбуждении имеет максимум при 391 nm, ее интенсивность составляет 2.5–5 % от интегральной интенсивности. В то же время интенсивность УФЛ при импульсном возбуждении примерно на два порядка выше, чем у ЗЛ.

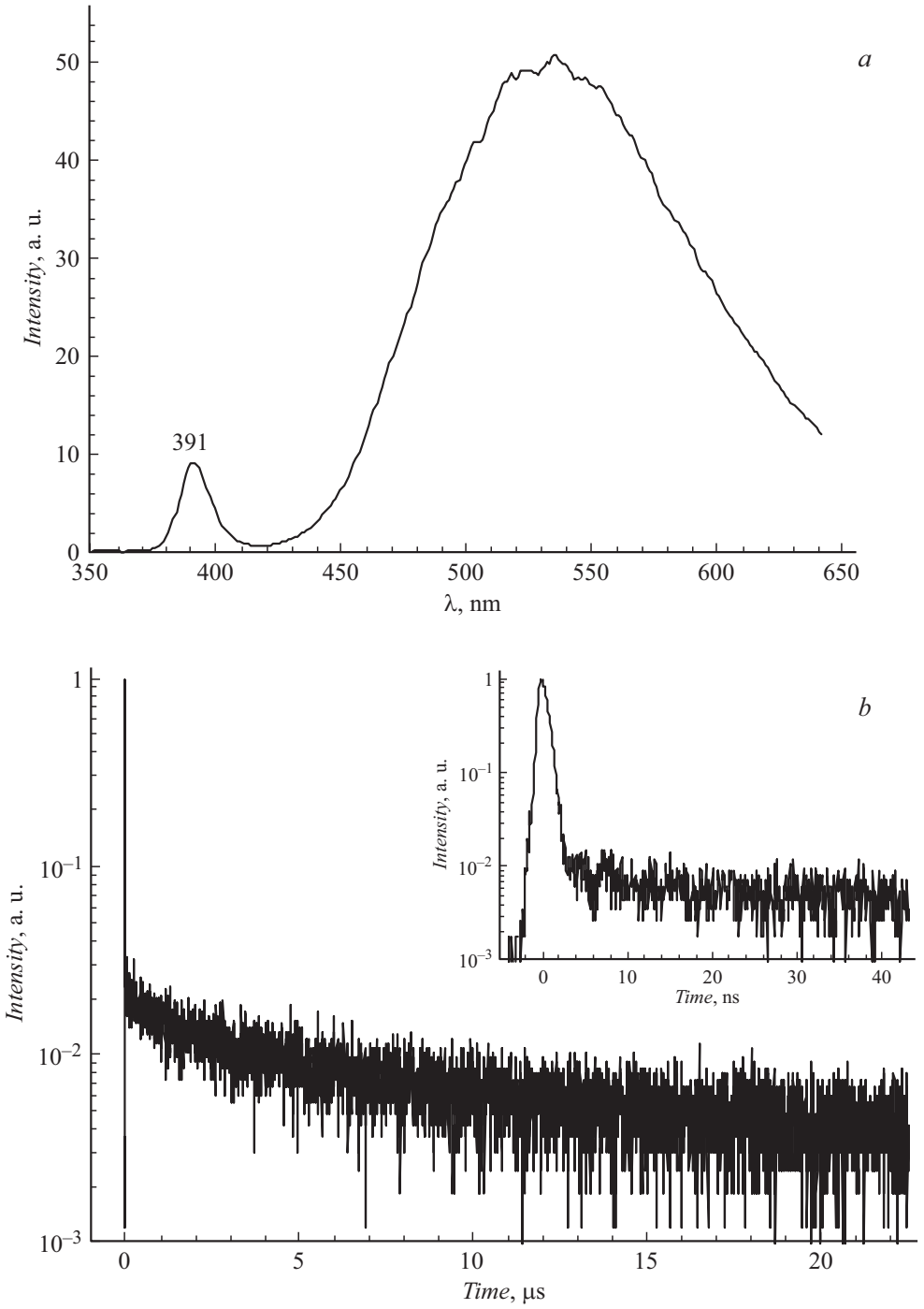


Рис. 3. *a* — спектр РЛ образца Г-типа; *b* — кинетика высвечивания образца Г-типа. На вставке приведен участок кинетики, соответствующий быстрой УФЛ.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-29-00696, https://rscf.ru/project/24-29-00696/).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Y. Furukawa, M. Tanaka, T. Nakazato, T. Tatsumi, M. Nishikino, H. Yamatani, T. Fukuda, J. Opt. Soc. Am. B, **25** (7), B118 (2008). DOI: 10.1364/josab.25.00b118

[2] M. Cadatal-Raduban, J. Olejnicek, K. Hibino, Y. Maruyama, A. Pisarikova, K. Shinohara, T. Asaka, L.L. Volfova, M. Kohout, Z. Jiaqi, Y. Akabe, M. Nakajima, J.A. Harrison, R. Hippler, N. Sarukura, S. Ono, Z. Hubicka, K. Yamanoi, Adv. Opt. Mater., **12** (21), 2400377 (2024). DOI: 10.1002/adom.202400377

[3] I.D. Venevtsev, A.P. Tarasov, A.E. Muslimov, E.I. Gorokhova, L.A. Zadorozhnaya, P.A. Rodnyi, V.M. Kanevsky, Materials, **14** (8), 2001 (2021). DOI: 10.3390/ma14082001
[4] D.K. Sharma, S. Shukla, K.K. Sharma, V. Kumar, Mater. Today: Proc., **49**, 3028 (2020). DOI: 10.1016/j.matpr.2020.10.238
[5] P.T. Hsieh, Y.C. Chen, K.S. Kao, M.S. Lee, C.C. Cheng, J. Eur. Ceram. Soc., **27** (13-15), 3815 (2007). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.053
[6] J. Ji, A.M. Colosimo, W. Anwand, L.A. Boatner, A. Wagner, P.S. Stepanov, T.T. Trinh, M.O. Liedke, R. Krause-Rehberg, T.E. Cowan, F.A. Selim, Sci. Rep., **6**, 31238 (2016). DOI: 10.1038/srep31238
[7] M.J.F. Empizo, K. Fukuda, R. Arita, Y. Minami, K. Yamanoi, T. Shimizu, R.V. Sarmago, Opt. Mater., **38**, 256 (2014). DOI: 10.1016/j.optmat.2014.10.044
[8] L. Kumar, Y. Kumari, A. Kumar, M. Kumar, K. Awasthi, Mater. Chem. Front., **1** (7), 1413 (2017). DOI: 10.1039/c7qm00058h
[9] X. Zhang, J. Qin, Y. Xue, P. Yu, B. Zhang, L. Wang, R. Liu, Sci. Rep., **4** (1), 4596 (2014). DOI: 10.1038/srep04596
[10] О.А. Ляпина, А.Н. Баранов, Г.Н. Панин, А.В. Кнотько, О.В. Кононенко, Неорган. материалы, **44** (8), 958 (2008). [O.A. Lyapina, A.N. Baranov, G.N. Panin, A.V. Knotko, O.V. Kononenko, Inorg. Mater., **44** (8), 846 (2008). DOI: 10.1134/S0020168508080116].
[11] И.Д. Веневцев, А.Э. Муслимов, Л.А. Задорожная, А.С. Лавриков, П.А. Родный, В.М. Каневский, Оптика и спектроскопия, **128** (11), 1652 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.11.50168.120-20 [I.D. Venevtsev, A.E. Muslimov, L.A. Zadorozhnaya, A.S. Lavrikov, P.A. Rodnyi, V.M. Kanevskii, Opt. Spectrosc., **128** (11), 1784 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20110272].
[12] А.Э. Муслимов, А.Д. Царенко, А.С. Лавриков, А.А. Ульянкина, В.М. Каневский, Письма в ЖТФ, **49** (16), 8 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.16.55960.19577 [A.E. Muslimov, A.D. Tsarenko, A.S. Lavrikov, A.A. Ulyankina, V.M. Kanevskii, Tech. Phys. Lett., **49** (8), 45 (2023). DOI: 10.61011/TPL.2023.08.56687.19577].
[13] Л.Н. Демьянец, Л.Е. Ли, А.С. Лавриков, С.В. Никитин, Кристаллография, **55** (1), 149 (2010). [L.N. Demyanets, L.E. Li, A.S. Lavrikov, S.V. Nikitin, Crystallogr. Rep., **55** (1), 142 (2010). DOI: 10.1134/S1063774510010219].
[14] P.A. Rodnyi, S.B. Mikhrin, A.N. Mishin, A.V. Sidorenko, IEEE Trans. Nucl. Sci., **48** (6), 2340 (2001). DOI: 10.1109/23.983264
[15] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (*JCPDS*), file N 05-0664.
[16] K. Kocsis, M. Niedermaier, J. Bernardi, T. Berger, O. Diwald, Surf. Sci., **652**, 253 (2016). DOI: 10.1016/j.susc.2016.02.019
[17] Y. Ding, Z.L. Wang, T. Sun, J. Qiu, Appl. Phys. Lett., **90**, 153510 (2007). DOI: 10.1063/1.2722671