

УДК 539.231:535.016

PACS: 81.15.Cd

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-5-97-102

EDN: NHPDOE



## Эволюция спектра УФ-люминесценции в структурах ZnO при возбуждении быстрыми электронами

А. М. Исмаилов, А. Э. Муслимов

*Приводятся результаты исследования эволюции спектров УФ-люминесценции в ансамблях вискерсов и тетраподов ZnO при возбуждении быстрыми электронами с энергией 60 кэВ. Показано, что увеличение времени воздействия и фокусировка пучка электронов на ансамбль кристаллически совершенных вискерсов ZnO приводит только к уширению УФ-полосы в длинноволновую область спектра люминесценции. Аналогичное воздействие на ансамбль тетраподов ZnO с низким кристаллическим качеством приводит к длинноволновому смещению и уширению УФ-полосы спектра люминесценции. Наблюдаемые эффекты связаны с травлением поверхности структур ZnO в процессе воздействия быстрых электронов и увеличением концентрации междоузельного цинка.*

*Ключевые слова:* оксид цинка, катодолюминесценция, краевая люминесценция.

### Введение

Оксид цинка, благодаря своим уникальным свойствам является сегодня наиболее изучаемым материалом. За последние 20 лет вышло несколько обзоров охватывающих всесторонние исследования фундаментальных свойств ZnO и устройств на основе [1–3]. Несмотря на это, ежегодное количество публикаций только увеличивается. Особенное место занимают исследования связанные с применением ZnO в оптических и оптоэлектронных устройствах: ширина запрещенной

зоны (~ 3,27 эВ) и большая энергия связи экситона (60 мэВ) по сравнению с GaN (~ 26 мэВ) при комнатной температуре. В этой связи, весьма актуально изучение наиболее интенсивных центров свечения в ZnO, поиск условий их спектрального смещения и усиления. Ультрафиолетовое (УФ) излучение в ZnO наблюдается на краю фундаментальной полосы поглощения (краевая люминесценция). Оно обусловлено рекомбинацией, как свободных, так и связанных на примесях экситонов. При комнатной температуре наблюдается только излучение, связанное с рекомбинацией свободных экситонов, благодаря их большой энергии связи. В ультрафиолетовой области спектра люминесценции ZnO также может наблюдаться дополнительная полоса, смещенная в длинноволновую область [4]. Эту полосу связывают с рекомбинацией электронно-дырочной плазмы, неупругим рассеянием экситонов друг на друге, а также мелким уровнем в запрещенной зоне формируемым дефектами. Интересны наблюдаемые в экспериментах синее и красное смещения краевой люминесценции в ZnO в коротковолновую и длинноволновую область, соответственно. Высокая концентрация носителей заряда в по-

Исмаилов Абубакар Магомедович<sup>1</sup>, доцент, к.ф.-м.н.

E-mail: egdada@mail.ru

Муслимов Арсен Эмирбегович<sup>2</sup>, в.н.с., д.ф.-м.н.

E-mail: amuslimov@mail.ru

<sup>1</sup> Дагестанский государственный университет.

Россия, 367000, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. Гаджиева, 43-а.

<sup>2</sup> Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Россия, 119333, Москва, Ленинский просп., 59.

Статья поступила в редакцию 15.05.2023

После доработки 31.05.2023

Принята к публикации 5.06.2023

© Исмаилов А. М., Муслимов А. Э., 2023

лупроводниках влияет на энергетическое положение уровней запрещенной зоны, так называемые эффекты Бурштейна-Мосса [5] и сужения запрещенной зоны [6]. Эффект сужения запрещенной зоны связан с электрон-электронным отталкиванием и локализацией волновой функции электронов. Повышение концентрации электронов выше критической приводит к синему смещению края поглощения (эффект Бурштейна-Мосса). Величина сдвига при проявлении эффекта Бурштейна-Мосса намного больше, поэтому в спектрах люминесценции низкоомного ZnO доминирует синий сдвиг краевой люминесценции. В спектрах люминесценции ZnO также может наблюдаться термический красный сдвиг краевой люминесценции. Например, локальный нагрев, в соответствии с моделью Варшни [7] приводит к сужению запрещенной зоны. Отдельный интерес представляют результаты исследования [8], в котором обнаружен аномальный красный сдвиг краевой люминесценции в наноструктурах ZnO и зависимость его спектрального положения от их диаметра. Авторы подтверждают прямую связь красного сдвига с междоузельным цинком и толщиной нарушенного слоя. Присутствие дефектов приводит к изгибу зонной структуры на поверхности образцов ZnO и ограничению электронов. В [9] исследованы спектры КЛ наночастиц при энергиях электронов до 20 кэВ. Авторами обнаружена зависимость спектрального положения краевой люминесценции от плотности наночастиц. Для частиц низкой плотности смещения максимума краевой люминесценции не наблюдается, в то время как при увеличении плотности частиц имеет место красное смещение. Красное смещение положения краевой люминесценции авторы связывают с реабсорбцией УФ-излучения. Следует заметить, традиционно при катодолюминесцентном анализе не учитывается возможное травление ZnO в потоке электронов обнаруженное нами ранее в [10].

В данной работе был обнаружен красный сдвиг и уширение полосы краевой люминесценции при электронном возбуждении с энергией электронов более 50 кэВ. Для изучения его природы был проведен сравнительный анализ спектров катодолюминесценции (КЛ) образцов ZnO кристаллически совершенных и дефектных, полученных разными методами.

## Эксперимент

Были синтезированы несколько типов образцов ZnO: Тип I – ансамбль вискероидов; Тип II – ансамбль тетраполюсов. Ансамбль вискероидов был выращен самокаталитическим газофазным осаждением при температуре подложки 550 °C. Ансамбли тетраполюсов были синтезированы карботермальным методом. Микроскопические исследования осуществлялись на растровом электронном микроскопе Jeol Neoscope 2 (JCM-6000). Спектры КЛ снимали возбуждением потоком быстрых электронов с энергией 60 кэВ, ток пучка ~1 мкА. Для сравнения снимались спектры рентгенолюминесценции (РЛ). Глубина проникновения электронного пучка в объем ZnO [11], составляет соответственно ~4–7 мкм. Рентгеновское излучение проникало на десятки микрометров и фиксировалось излучение подложки сапфира.

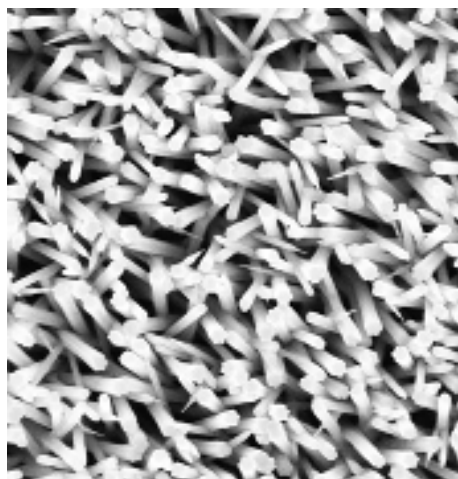
## Результаты и обсуждение

На первом этапе был синтезирован ансамбль вискероидов ZnO (рис. 1а) с следующими морфологическими параметрами: гексагональные призмы и стержни длиной порядка 15 мкм, с диаметрами порядка 500 нм и 150 нм, соответственно.

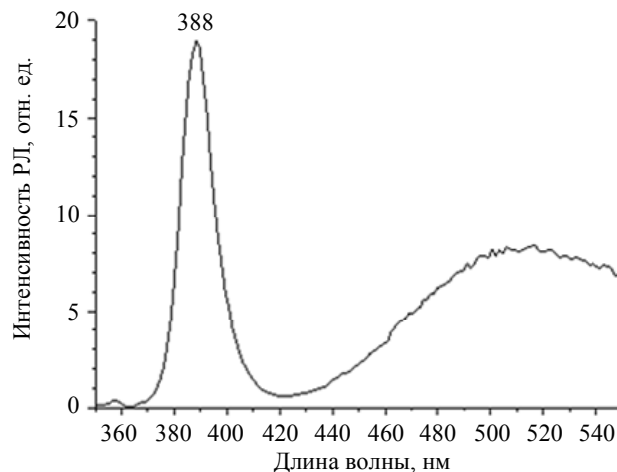
В спектре РЛ (рис. 1б) обнаружена наиболее интенсивная полоса краевой люминесценции с максимумом на длине волны 388 нм. Иная картина наблюдается при возбуждении люминесценции потоком быстрых электронов с различным уровнем фокусировки (рис. 1в). При увеличении времени облучения наблюдается уширение УФ-полосы в длинноволновую область. При этом, формы и положения основных максимумов (рис. 1в, кривые 1, 2) 392 нм и 396 нм люминесценции практически не претерпевают изменения. Следует отметить частичное гашение полосы дефектной (зеленой) при увеличении времени воздействия и фокусировке пучка. Значительное уширение УФ-полосы наблюдается при фокусировке пучка электронов (рис. 1в, кривая 3). При этом визуализируется максимум на 388 нм, который ранее был обнаружен на спектрах РЛ. Кроме того, наблюдается общая тенденция к усилению интенсивности УФ-полосы с увеличением воздействия. Эти дан-

ные вместе с наблюдаемым сохранением спектрального положения УФ-полосы, исключают значительный нагрев образца – противоречие с эффектом температурного гашения люминесценции и моделью красного смещения Варшни.

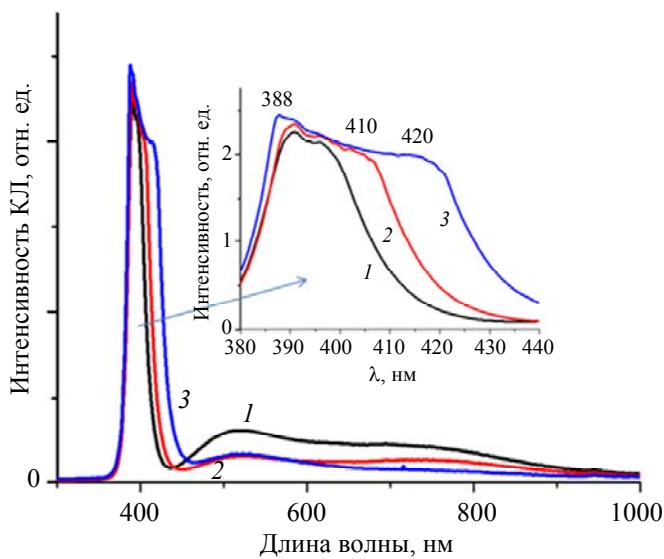
При обсуждении спектров люминесценции важно учитывать особенности зонной структуры с учетом изгиба энергетических зон [8], связанного с нарушенным приповерхностным слоем (рис. 2).



а)



б)



в)

Рис. 1. Морфология ансамбля вискероv ZnO (а) – 20×20 мкм<sup>2</sup>. Спектры РЛ (б) и КЛ (в) ансамбля вискероv ZnO. Обозначения: 1 – спектр КЛ через 1 минуту после облучения; 2 – спектр КЛ через 5 минут после облучения. 3 – спектр КЛ (фокусированный пучок электронов) через 5 минут облучения. Энергия электронов 60 кэВ

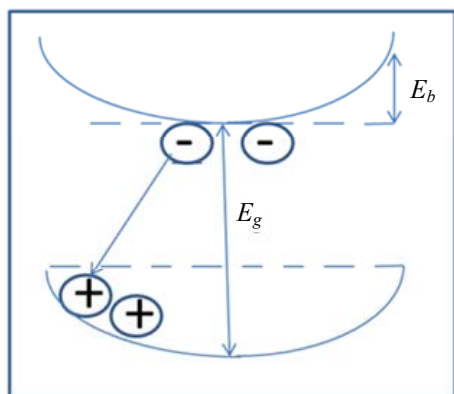


Рис. 2. Схема представления зонной структуры с нарушенным приповерхностным слоем

Энергетическое положение полосы краевой люминесценции, наблюдаемой в структурах ZnO определяется согласно схеме (рис. 2):  $E = E_g - E_b$ , где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $E_b$  – энергетический изгиб зонной структуры на поверхности образца. Учитывая высокую проникающую способность рентгеновского излучения можно утверждать, полоса 388 нм характеризует наиболее кристаллически совершенные вискеры, с учетом минимального влияния дефектов поверхности и, соответственно, минимизации величины  $E_b$ . В процессе воздействия быстрыми электронами разрушаются (травятся) приповерхностные слои вискеро́в (увеличивается  $E_b$ ), максимум краевой люминесценции смещается в область 392 нм (рис. 1в, кривая 1). Полоса 395 нм, вероятно, связана с мелким уровнем в запрещенной зоне формируемым дефектами. Увеличение времени воздействия электронами не изменяет положения максимум краевой люминесценции 392 нм, дополнительно появляется полоса 410 нм, связанная с междоузельными атомами Zn<sub>i</sub> [12]. Поскольку термическая десорбция атомов отсутствуют, наиболее вероятным механизмом травления является радиоллиз (Оже-распад) [13]. Высокоэнергетический электрон выбивает один из электронов с глубоких уровней цинка. Образовавшаяся дырка заполняется электроном с внешних оболочек ионов кислорода, в результате чего изменяется потенциал Маделунга ионов кислорода в решетке ZnO и они легко десорбируются. В свою очередь катионы цинка нейтрализуются налетающими электронами: близкие к поверхности образца катионы десорбируются, залегающие более глубоко занимают внедренное положение в решетке. При фокусировке пучка, а также за счет многократного переотражения налетающих электронов от стенок близлежащих вискеро́в, увеличивается скорость травления. На кривой 3 (рис. 2в) визуализируется полоса 388 нм, от внутренней более совершенной части вискеро́в, а также расширенная (до 425 нм) полоса связанная с примесью Zn<sub>i</sub>. При ее достаточно высокой концентрации примесный уровень размывается в примесную зону. Травление поверхности вискеро́в подтверждается подавлением зеленой люминесценции при длительном или фокусированном воздействии.

Для сравнения были исследованы дефектные структуры тетраподов ZnO, полученные методом карботермального синтеза. Были синтезированы структуры (рис. 3а) с длинами «ног» до 40 мкм и диаметром до 10 мкм.

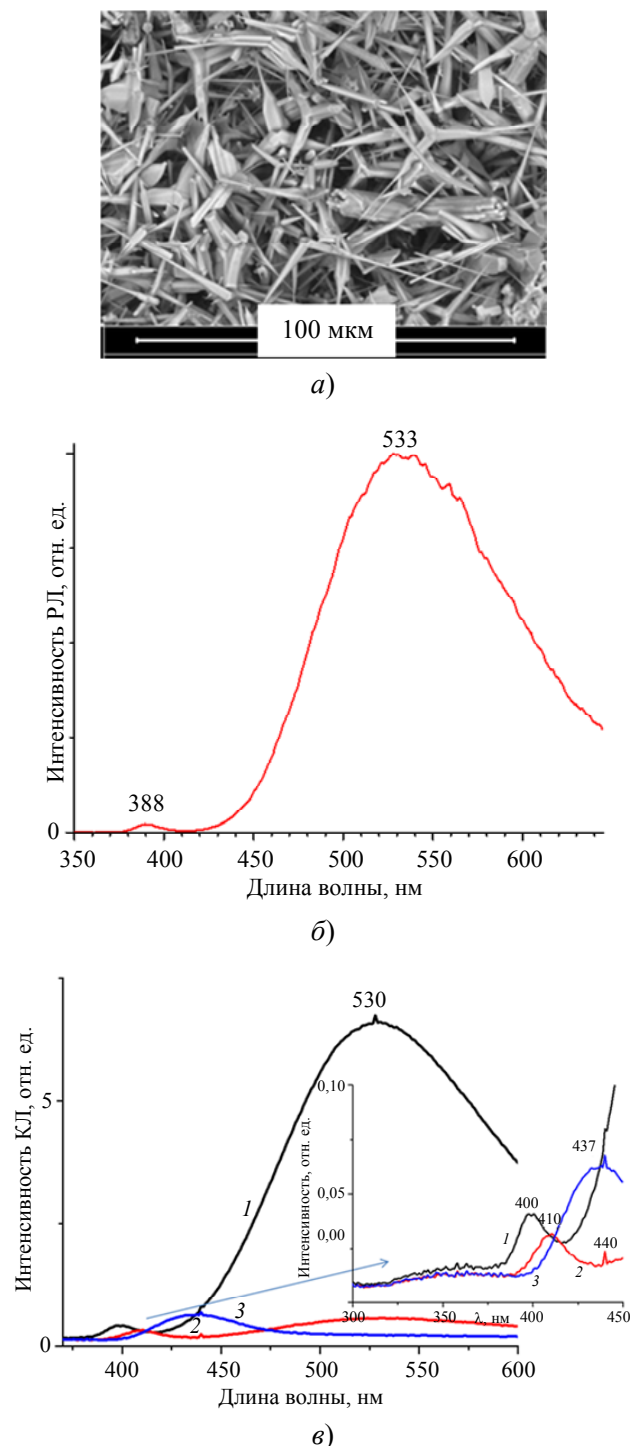


Рис. 3. Морфология ансамбля тетраподов ZnO (а). Спектры РЛ (б) и КЛ (в) ансамбля тетраподов ZnO. Обозначения: 1 – спектр КЛ через 1 минуту после облучения; 2 – спектр КЛ через 5 минут после облучения; 3 – спектр КЛ (фокусированный пучок электронов) через 5 минут облучения. Энергия электронов 60 кэВ

Кристаллическая дефектность поверхности тетраподов подтверждалась методами РЛ (рис. 3б) и КЛ (рис. 3в, кривая 1). На спектрах наблюдается низкоинтенсивная узкая УФ-полоса и высокоинтенсивная широкая дефектная (зеленая) полоса. Максимумы интенсивности зеленой полосы на спектрах КЛ и РЛ совпадают, порядка 530 нм. Максимум краевой люминесценции, по данным РЛ, также как и у монокристаллических вискеро́в ZnO, приходится на 388 нм. Максимум краевой люминесценции по данным КЛ (глубина проникновения электронов много меньше, чем при рентгеновском возбуждении) приходится на 400 нм (рис. 3в, кривая 1), что подтверждает высокую дефектность поверхности и увеличенное значение  $E_b$ , характеризующего кривизну зон. По мере увеличения времени воздействия (рис. 3в, кривая 2), в результате чрезмерного растравливания поверхности, подавляется зеленая люминесценция за счет значительного изменения соотношения концентрации различных центров окраски в ZnO [14], а также усиливается полоса 410 нм, связанная с увеличением концентрации  $Zn_i$ . При фокусировке пучка узкая полоса в УФ-области трансформируются в широкую полосу 400–500 нм, свидетельствующая о появлении комплексов, агрегаций  $Zn_i$ . На всех спектрах КЛ тетраподов наблюдается пик 440 нм, вероятно, связанный с примесным легированием при карботермальном синтезе.

### Заключение

В работе приводятся результаты исследования эволюции спектров УФ-люминесценции в ансамблях вискеро́в и тетраподов ZnO при возбуждении быстрыми электронами с энергией 60 кэВ. Показано, что увеличение времени воздействия и фокусировка пучка электронов на ансамбль кристаллически совершенных вискеро́в ZnO приводит только к уширению УФ-полосы в длинноволновую область спектра люминесценции. Спектральное положение полосы краевой люминесценции не претерпевает изменения. Аналогичное воздействие на ансамбль кристаллически дефектных тетраподов ZnO приводит к длинноволновому смещению и уширению УФ-полосы спектра люминесценции. Наблюдаемые эф-

фекты связаны с травлением поверхности структур ZnO в процессе воздействия быстрых электронов по механизму Оже-распада. Воздействие приводит к интенсивной десорбции материала с поверхности тетраподов ZnO и увеличению концентрации междоузельного цинка, образованию его комплексов и агломераций.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.*

*Авторы благодарят Ополченцева А. М., Лаврикова А. С. и Веневцева И. Д. за помощь в проведении исследований.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Dog̃an S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H. / J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. P. 041301.
2. Klingshirn C. / Chem. Phys. Chem. 2007. Vol. 8. P. 782–803.
3. Sharma D., Shukla S., Sharma K., Kumar V. / Materials Today: Proceedings. 2022. Vol. 49. P. 3028–3035.
4. Bagnall D. M., Chen Y. F., Zhu Z., Yao T., Koyama S., Shen M. Y., Goto T. / Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 70. P. 2230–2232.
5. Mariappan R., Ponnuswamy V., Suresh P. / Superlattices and Microstructures. 2012. Vol. 52. P. 500–513.
6. Roth A. P., Webb J. B., Williams D. F. / Phys. Rev. B. 1982. Vol. 25. P. 7836.
7. O'Donnell K. P., Chen X. / Applied Physics Letters. 1991. Vol. 58 (25). P. 2924–2926.
8. Sharma P., Tiwari S., Barman P. / Journal of Luminescence. 2022. Vol. 251. P. 119231.
9. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. – М.: Мир, 1984. Кн. 1. Гл. 3.
10. Исмаилов А., Муслимов А. / Прикладная физика. 2021. № 5. С. 75–80.
11. Dierre B., Yuan X. L., Ohashi N., Sekiguchi T. / Journal of Applied Physics. 2008. Vol. 103 (8). P. 083551.
12. Song Y., Zhang S., Zhang C., Yang Y. Crystals. 2019. Vol. 9 (8). P. 395.
13. Knotek M. L., Feibelman P. J. / Phys. Rev. Lett. 1978. Vol. 40. P. 964.
14. Wagner M. R., Callsen G., Reparaz J. S., Schulze J.-H., Kirste R., Cobet M., Meyer B. K. / Physical Review B. 2011. Vol. 84 (3). P. 035313.

## Evolution of UV luminescence spectrum in ZnO structures under fast electron excitation

*A. M. Ismailov<sup>1</sup> and A. E. Muslimov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Dagestan State University  
43-a Gadjeva st., Makhachkala, 367000, Russia  
E-mail: egdada@mail.ru

<sup>2</sup> FSRC “Crystallography and Photonics” RAS  
59 Leninskii Ave., Moscow, 119333, Russia

*Received 15.05.2023; revised 31.05.2023; accepted 5.06.2023*

***The presented work presents the results of the study of the evolution of UV luminescence spectra in ZnO whisker and tetrapod ensembles when excited by fast electrons with an energy of 60 keV. It has been shown that increasing the exposure time and focusing the electron beam on the ensemble of crystalline ZnO viscors only leads to widening of the UV band into the long-wavelength region of the luminescence spectrum. A similar effect on the ensemble of defective ZnO tetrapods leads to long-wave mixing and widening of the UV band of the luminescence spectrum. The observed effects are associated with surface etching of ZnO structures during exposure to fast electrons and an increase in the concentration of interstitial zinc.***

*Keywords:* zinc oxide, cathodoluminescence, near band luminescence.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-5-97-102

### REFERENCES

1. Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Dog̃an S., Avrutin V., Cho S.-J. and Morkoç H., J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005).
2. Klingshirn C., Chem. Phys. Chem. **8**, 782–803 (2007).
3. Sharma D., Shukla S., Sharma K. and Kumar V., Materials Today: Proceedings **49**, 3028–3035 (2022).
4. Bagnall D. M., Chen Y. F., Zhu Z., Yao T., Koyama S., Shen M. Y. and Goto T., Appl. Phys. Lett. **70**, 2230–2232 (1997).
5. Mariappan R., Ponnuswamy V. and Suresh P., Superlattices and Microstructures **52**, 500–513 (2012).
6. Roth A. P., Webb J. B., Williams D. F. / Phys. Rev. B. 1982. Vol. 25. P. 7836 (1982).
7. O’Donnell K. P., Chen X. / Applied Physics Letters. 1991. Vol. 58 (25). P. 2924–2926 (1991).
8. Sharma P., Tiwari S., Barman P. / Journal of Luminescence. 2022. Vol. 251. P. 119231 (2022).
9. Jonebury Patrick Eclin et al., Scanningelectron microscopy and X-ray microanalysis, New York; London, 1981.
10. Ismailov A. V. and Muslimov A. E., Applied Physics, № 5, 75–80 (2021) [in Russian].
11. Dierre B., Yuan X. L., Ohashi N., Sekiguchi T. / Journal of Applied Physics. 2008. Vol. 103 (8). P. 083551 (2008).
12. Song Y., Zhang S., Zhang C., Yang Y. Crystals. 2019. Vol. 9 (8). P. 395 (2019).
13. Knotek M. L., Feibelman P. J. / Phys. Rev. Lett. 1978. Vol. 40. P. 964 (1978).
14. Wagner M. R., Callsen G., Reparaz J. S., Schulze J.-H., Kirste R., Cobet M., Meyer B. K. / Physical Review B. 2011. Vol. 84 (3). P. 035313 (2011).