

## **Особенности интерпретации спектров люминесценции пленок оксида цинка на сапфире**

**А. М. Исмаилов, А. Э. Муслимов**

Приведены особенности интерпретации спектральной зависимости люминесцентных свойств пленок ZnO на сапфире. Для комплексного анализа рассмотрены пленки ZnO различной толщины, полученные в кислородной среде при различных температурах подложки, с использованием стадии рекристаллизационного отжига. Показано, что в спектре катодолюминесценции тонких пленок ZnO полученных при низкой температуре подложки наблюдается только красная (650 – 1000 нм) полоса сапфировой подложки, а люминесценция пленки ZnO подавлена избыточной дефектностью. Длительный рекристаллизационный отжиг приводит к повышению качества тонких пленок ZnO и появлению широкой (430 – 740 нм) полосы в ZnO. С повышением температуры подложки и толщины пленок в спектрах катодолюминесценции проявляются только полосы связанные с ZnO: полоса краевого свечения (максимум 390 нм) и красная полоса (500 – 950 нм с максимумом в области 710 нм), связанные с заряженными вакансиями цинка. Фокусировка пучка приводит к локальному нагреванию образца и увеличению концентрации междоузельного цинка. С этим связано смещение полосы краевого свечения в область 410 нм, а также синее смещение полосы дефектной люминесценции.

**Ключевые слова:** сапфир, оксид цинка, пленки, люминесценция.

**DOI: 10.30791/1028-978X-2020-10-28-33**

### **Введение**

Интерес к оксиду цинка (ZnO), благодаря уникальному сочетанию оптических, электрических, пьезоэлектрических свойств, при его высокой радиационной и термической стойкости и коммерческой доступности ежегодно не только не угасает, но и постоянно расширяется. Одним из новых перспективных направлений, является использование ZnO, как сверхбыстрого детекторного материала [1] для ионизирующего и ультрафиолетового (УФ) излучения. В спектре излучения ZnO присутствуют две компоненты излучения: краевая люминесценция, находящаяся вблизи края фундаментального поглощения (380 – 400 нм) с характерным временем высвечивания менее 1 нс, и зеленая люминесценция, связанная с дефектами, с максимумом в области 450 – 650 нм и медленной кинетикой затухания. Ввиду этого, для сверхбыстрых детекторов и сцинтилляторов требуются совершенные

объемные кристаллы ZnO, однако основной на сегодняшний день метод гидротермального синтеза, используемый для выращивания крупных совершенных монокристаллов ZnO [2] не дает требуемой производительности. Альтернативой объемным кристаллам являются тонкие пленки. Основным подложечным материалом для получения тонкопленочных структур на основе ZnO является сапфир, благодаря твердости, химической стойкости, оптической прозрачности в широком диапазоне длин волн, а также промышленным масштабам производства. Имеется множество работ [3 – 5], а также обзорных исследований [6] посвященных росту оксида цинка на подложках сапфира различных ориентаций и исследованию его электрофизических и оптических свойств. Если технология формирования пленок ZnO с заданными электрофизическими свойствами достаточно развита, то природа многих центров свечения в ZnO не имеет однозначной интерпретации. То

же самое касается и центров свечения в сапфире. Между тем, для применения пленок ZnO на сапфире в технологии детектирования ионизирующего и УФ-излучения необходимы исследования люминесцентных свойств с применением различных методов возбуждения, например, рентгенолюминесценции (РЛ), фотолюминесценции (ФЛ) и катодолюминесценции (КЛ). При этом, следует иметь ввиду: положение и форма полосы излучения люминесценции зависят от способа возбуждения, а также возможна модификация материала при облучении. Помимо этого, известно, что такие методы как РЛ и КЛ, имеющие много большую энергию чем ФЛ, проникают не только в пленку, но и в подложку, а также могут приводить к локальному перегреву обоих. Как результат, затруднена интерпретация получаемых спектров люминесценции: возникает проблема разделения спектральных зависимостей люминесцентных свойств пленки ZnO и подложки сапфира.

Цель представленной работы — на примере спектров катодолюминесценции при различных режимах возбуждения, рассмотреть особенности интерпретации спектральной зависимости люминесцентных свойств пленок ZnO на сапфире. Для комплексного анализа используются пленки ZnO различной толщины, полученные при различных температурах, до и после стадии рекристаллизационного отжига.

### Эксперимент

В качестве подложек использовали сапфировые пластины диаметром 50,8 мм и толщиной 0,43 мм. Угол отклонения от плоскости R (012) составлял  $\sim 0,15^\circ$ . Обе поверхности пластин полировали: одну — химико-механическим способом для получения предельно низкой величины шероховатости, вторую — механическим способом до оптически прозрачной поверхности. Пластина отжигали при температуре 1200 °C в течение 1 ч, после чего пластину разрезали на несколько частей. На поверхность пластин наносили подслои золота для повышения кристаллического качества пленок ZnO [7, 8]. Далее наносили пленки ZnO на автоматизированном магнетронном комплексе “ВАТТ АМК-МИ” (ООО “ФерриВагт”, Казань) при следующих параметрах осаждения: тип I — температура подложки  $T_{\text{п}}$  — 650 °C, ток разряда 100 мА, время — 20 мин, давление кислорода —  $10^{-2}$  мм рт.ст., толщина пленки — 2,4 мкм; тип II — температура подложки  $T_{\text{п}}$  — 850 °C, ток разряда — 100 мА, время — 4 ч, давление кислорода —  $10^{-2}$  мм рт.ст.,

толщина — 24,4 мкм. Толщину определяли измерением профиля канавки в пленке с использованием метода зондовой микроскопии. Пленки типа I на следующем этапе дополнительно подвергали длительному рекристаллизационному отжигу в муфельной печи при  $T_{\text{п}} = 850$  °C в атмосферных условиях. Исследование методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ) и возбуждение катодолюминесценции (КЛ) в пленках осуществляли электронным пучком электронографа ЭГ-75, энергия электронов которого составляла 40 и 70 кэВ, с фокусировкой (обозначение — фокус) и расфокусировкой (далее в тексте без обозначения).

### Результаты и их обсуждение

В процессе осаждения были получены образцы типа I и типа II. По данным ДБЭ образец типа I слаботекстурирован, структура была ближе к поликристаллической. После рекристаллизационного отжига при  $T_{\text{п}} = 850$  °C происходило значительное улучшение структуры, однако полной эпитаксии не достигалось. Образец типа II по данным ДБЭ был эпитаксиальным и ориентирован относительно подложки. В спектре КЛ образца типа I (рис. 1, кривая 1), полученном при ускоряющем напряжении 40 кВ наблюдалась только широкая полоса в области 650 – 1000 нм с максимумом в области 780 нм. После отжига спектр КЛ радикально трансформировался (рис. 1, кривая 2): появляется широкая полоса в области 430 – 650 нм с осцилляциями, плато в области 650 – 740 нм и полоса в области 740 – 1000 нм с двумя пиками на 760 и

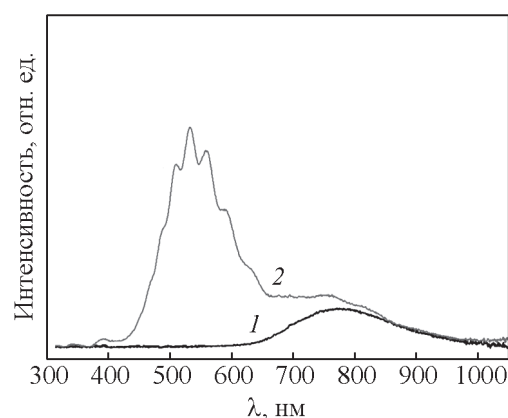


Рис. 1. Спектры КЛ образца типа I при ускоряющем напряжении 40 кВ: 1 — исходный образец; 2 — после рекристаллизационного отжига.

Fig. 1. KL spectra of type I sample at 40 kV accelerating voltage: 1 — initial sample; 2 — after recrystallization annealing.

840 нм. На обоих кривых наблюдается слабый пик на 694 нм. Также на рис. 1, кривой 2 в окрестностях пика 694 нм имеют место слабые спутанные пики. Спектры КЛ образца типа II (рис. 2, кривые 1, 2) при ускоряющих напряжениях 40 и 70 кВ были идентичны: узкая полоса в области краевого свечения 380 – 410 нм с максимумом на 390 нм и широкая полоса в области 500 – 950 нм с максимумом в области 710 нм. Ширина на полувысоте пика краевой люминесценции составила 200 мэВ. Спектр КЛ (рис. 2, кривая 3) образца типа II при ускоряющем напряжении 70 кВ с фокусировкой отличался смещением пика полосы краевого свечения на 20 нм и максимума широкой полосы в область 650 нм, а также уменьшением ее интенсивности. Ширина на полувысоте пика краевой люминесценции составляла 330 мэВ.

В первую очередь следует обратить внимание на особенности, проявляющиеся в пленках ZnO осажденных в условиях избытка кислорода. Имеется большая вероятность присутствия дефектов типа вакансий цинка  $V_{Zn}$  и междоузельного кислорода  $O_i$ . Пики люминесценции на спектральной зависимости для них должны быть в положениях 520 и 626 нм, согласно [9, 10]. Также вероятно присутствие дефектов типа  $O_{Zn}$ , пик которых лежит в области 520 нм [12]. Выделить эти дефекты на спектральных зависимостях (рис. 1 и 2) сложно, поскольку они лежат в широкой полосе так называемой дефектной (зеленой) люминесценции ZnO. Однако, они могут играть важную роль в процессах трансформации спектров КЛ в процессе внешнего воздействия, рекристаллизации. Следует отметить,

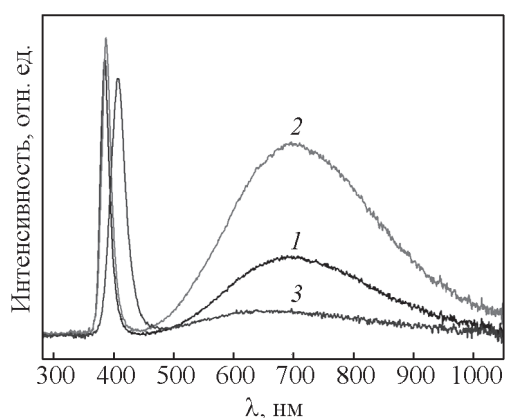


Рис. 2. Спектры КЛ образца типа II при различных ускоряющих напряжениях: 1 — 40 кВ; 2 — 70 кВ; 3 — 70 кВ с фокусировкой.

Fig. 2. KL spectra of type sample at different accelerating voltage: 1 — 40 kV; 2 — 70 kV; 3 — 70 kV with focusing.

отсутствие дефектов типа  $V_{O}$ , на исходных пленках (рис. 1, кривая 1, рис. 2, кривые 1 – 3) имеющие самую низкую энергию образования и присутствующими обычно в пленках ZnO в термодинамическом равновесии. Рост в условиях избытка кислорода смещает стехиометрию в пленках ZnO в сторону избытка кислорода.

В исходной пленке типа I (рис. 1, кривая 1) из-за низкого кристаллического качества отсутствует люминесценция непосредственно пленки ZnO. Это известный эффект гашения люминесценции за счет избыточного содержания дефектов. При этом, благодаря высокой энергии электронов мы имеем широкую красную полосу свечения сапфировой подложки. Основной пик 694 нм соответствует R-линии примеси хрома, который практически всегда присутствует в кристаллах сапфира. Сателлиты в окрестности пика 694 нм (рис. 1, кривая 2) можно охарактеризовать как антистоксовы фоновые спутники и колебательные повторения R-линии [13]. Широкая полоса в области 650 – 1000 нм с максимумом в области 780 нм связана с наличием трехвалентных ионов титана в сапфире, а также с ян-теллеровским расщеплением основного состояния [14]. Особенно это заметно на рис. 1, кривой 2, в виде проявления двух горбов на 760 и 840 нм. Разрешение этих пиков и усиление интенсивности красной полосы люминесценции подложки сапфира также свидетельствует об улучшении кристаллического качества пленок ZnO типа I после рекристаллизационного отжига. Интегральное рассеяние, на многочисленных дефектах присутствующих в объеме исходной пленки ZnO существенно снижается после ее отжига. Наличие плато в области 650 – 740 нм (рис. 1, кривая 2) связано с высвечиванием дефектов формирующихся в условиях избыточного содержания атомов кислорода в процессе отжига и улучшения качества пленки. Также обращает на себя внимание появление широкой полосы в области зеленой люминесценции. По всей видимости, отжиг при 850 °C в течение длительного времени приводит к интенсивной десорбции кислорода и перестройке структуры дефектов пленок ZnO, появлению дефектов типа  $V_{O}$ ,  $Zn_{O}$  и переходам типа мелкий донор – акцептор связанный с кислородом. Наличие осцилляций связано с перестройкой микроморфологии пленки в результате отжига. Исходная пленка с буферным слоем золота была получена при сравнительно низкой температуре. Дальнейший длительный рекристаллизационный отжиг при высокой температуре приводит к коагуляции атомов золота на границе пленка – подложка и ориентиро-

ванному разрастанию связанных с ними кристаллитов ZnO. В результате формируется близкая к плоскопараллельной структура пленки ZnO работающая при скользящем облучении по принципу Фабри – Перо. Следует отметить, что узкая полоса красной люминесценции характерная для качественных пленок ZnO после отжига не проявилась (рис. 1, кривая 2).

В спектре КЛ (рис. 2, кривые 1 – 3) пленки типа II полосы отвечающие за подложку сапфира отсутствовали, что связано с толщиной пленки ZnO. Наблюдается полоса краевого свечения характерная для эпитаксиальных пленок ZnO с шириной на полувысоте 200 мэВ. Как и следовало ожидать, ее интенсивность возрастает при увеличении ускоряющего напряжения от 40 до 70 кВ. При этом обращает на себя внимание так называемая оранжево-красная полоса в ZnO, присутствующая на спектре КЛ с максимумом 710 нм. Согласно результатам [15] этот пик связан с заряженными вакансиями цинка и не связан с примесью азота. В пользу этого также свидетельствует увеличение интенсивности пика при росте ускоряющего напряжения с 40 до 70 кВ. Однако, более интересные эффекты возникают при фокусировке пучка электронов, приводящего к локальному перегреву в области пятна. В первую очередь обращает на себя внимание смещение максимума краевой люминесценции в область 410 нм, а также ее уширение (ширина на полувысоте 330 мэВ). Как известно [16] пик в этой области связан с дефектами типа  $Zn_i$ . В данном случае увеличение дефектов  $Zn_i$  связано с локальным перегревом под действием сфокусированного пучка электронов, о чем свидетельствует уширение полосы краевого свечения. Энергия образования вакансий кислорода VO меньше энергии образования  $Zn_i$  и при нагревании наверняка кислород интенсивно десорбируется с поверхности пленки ZnO. Однако, избыточные сверх стехиометрии атомы кислорода находящиеся в междоузлиях, диффузионная активность которых многократно возрастает при нагревании, заполняют образующиеся кислородные вакансии. С этим связано отсутствие на спектрах КЛ (рис. 2) пиков в области 490 – 500 нм. Помимо этого, локальный нагрев образца приводит к сужению ширины запрещенной зоны в ZnO, что также может являться причиной смещения максимума краевой люминесценции в область 410 нм.

Остается непонятным подавление широкой полосы красной люминесценции ZnO при фокусировке пучка. Возможно, это связано с температурным гашением КЛ в этой области, либо

перераспределением энергии возбуждения. Тем не менее, смещение максимума красной полосы в область 650 нм можно связать с так называемым “синим” [16] смещением люминесценции, наблюдаемым при увеличении температуры образца.

## Выводы

Приведены особенности интерпретации спектральной зависимости люминесцентных свойств пленок ZnO на сапфире, на примере спектров катодолюминесценции при различных энергиях возбуждения. Для комплексного анализа рассмотрены пленки ZnO различной толщины, полученные в кислородной среде при различных температурах подложки, с использованием стадии рекристаллизационного отжига.

Показано, что в спектре катодолюминесценции тонких пленок ZnO полученных при низкой температуре подложки наблюдается только красная (650 – 1000 нм) полоса сапфировой подложки, а люминесценция пленки ZnO подавлена избыточной дефектностью.

Длительный рекристаллизационный отжиг приводит к повышению качества тонких пленок ZnO и появлению широкой (430 – 740 нм) полосы в ZnO. С увеличением толщины пленок в спектрах катодолюминесценции проявляются только полосы связанные с ZnO: полоса краевого свечения (максимум 390 нм) и красная полоса (500 – 950 нм с максимумом в области 710 нм) связаны с заряженными вакансиями цинка. Фокусировка пучка приводит к локальному нагреванию образца и увеличению концентрации междоузельного цинка. С этим связано смещение полосы краевого свечения в область 410 нм, а также синее смещение полосы дефектной люминесценции.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”, в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-0800598).*

## Литература/References

1. Wilkinson J., Ucer K.B., Williams R.T. The oscillator strength of extended exciton states and possibility for very fast scintillators. Nucl. Instr. Methods Phys. Res. A, 2005, vol. 537, iss. 1 – 2, pp. 66 – 70.
2. Pearton S.J., Norton D.P., Ip K., Heo Y.W., Steiner T. Retracted: Recent progress in processing and properties

- of ZnO. Progress in Materials Science, 2005, vol. 50, iss. 3, pp. 293 – 340.
3. Fons P., Iwata K., Niki S., Yamada A., Matsubara K.. Growth of high-quality epitaxial ZnO films on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. J. Cryst. Growth, 1999, vols. 201 – 202, pp. 627 – 632.
  4. Chen Y., Bagnall D.M., Koh H.J., Park K.T., Hiraga K., Zhu Z.Q., Yao T. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization. J. Appl. Phys., 1998, vol. 84, art. 3912.
  5. Fons P., Iwata K., Niki S., Yamata A., Matsubara K., Watanabe M. Uniaxial locked growth of high-quality epitaxial ZnO films on (11 $\bar{2}$ 0) $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. J. Cryst. Growth, 2000, vol. 209, issue 2 – 3, pp. 532 – 536. Doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00614-4
  6. Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. J. Applied Physics, 2005, vol. 98, art. 041301.
  7. Muslimov A.E., Butashin A.V., Kolymagin A.B. et al. Real structure of the ZnO epitaxial films on (0001) leucosapphire substrates coated by ultrathin gold layers. Crystallogr. Rep., 2016, vol. 61, pp. 63 – 65.
  8. Vlasov, V.P., Butashin, A.V., Kanevsky, V.M. et al. Influence of ensembles of gold nanoparticles on the growth of ZnO on the sapphire (0001) surface. Crystallogr. Rep., 2014, vol. 59, pp. 736 – 738.
  9. Zhao Q.X., Klason P., Willander M., Zhong H.M., Lu W., Yang J.H. Deep-level emissions influenced by O and Zn implantations in ZnO. Appl. Phys. Lett., 2005, vol. 87, art. 211912 (1 – 3).
  10. Liu X., Wu X., Cao H., Chang R.P.H. Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition. J. Appl. Phys., 2004, vol. 95, iss. 6, art. 3141.
  11. Kohan A.F., Ceder G., Morgan D., Van de Walle C.G. First-principles study of native point defects in ZnO. Phys. Rev. B, 2000, vol. 61, art. 15019.
  12. Lin B., Fu Z., Jia Y. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. Appl. Phys. Lett., 2001, vol. 79, art. 943.
  13. Nelson D.F., Sturge M.D. Relation between absorption and emission in the region of the R lines of ruby. Phys. Rev. A, 1965, vol. 137, issue 4a, pp. A1117 – A1130. Doi.org/10.1103/PhysRev.137.A1117
  14. Luca M., Coron N., Dujardin C. et al. Scintillating and optical spectroscopy of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ti for dark matter searches. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2009, vol. 606, iss. 3, pp. 545 – 551.
  15. Anantachaisilp S., Smith S. M., Ton-That C. et al. Nature of red luminescence in oxygen treated hydrothermally grown zinc oxide nanorods. Journal of Luminescence, 2015, vol. 168, pp. 20-25.
  16. Bixia Lin, Zhuxi Fu, Yunbo Jia. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. Applied Physics Letters, 2001, vol. 79, issue 7, pp. 943-945. doi:10.1063/1.1394173

*Статья поступила в редакцию — 14.05.2020 г.  
после доработки — 16.06.2020 г.  
принята к публикации — 17.06.2020 г.*

**Исмаилов Абубакар Магомедович** — Дагестанский государственный университет (367000, Махачкала, Республика Дагестан, ул. Гаджиева, 43-а), доцент, кандидат физико-математических наук, специалист в области роста тонких пленок и их характеристики. E-mail: [egdada@mail.ru](mailto:egdada@mail.ru).

**Муслимов Арсен Эмирбегович** — Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН (119333, Москва, Ленинский пр., 59), доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области роста тонких пленок и их характеристики. E-mail [amuslimov@mail.ru](mailto:amuslimov@mail.ru).

## **Features of interpretation of luminescence spectra of zinc oxide films on sapphire**

**A. M. Ismailov, A. E. Muslimov**

In the presented work features of interpretation of luminescent spectral dependence properties of ZnO films on sapphire are given. For complex analysis, films of ZnO of different thickness obtained in oxygen medium at different substrate temperatures are considered using the stage of recrystallization annealing. It is shown that only a red (650 – 1000 nm) band ZnO sapphire substrate is observed in the spectrum of cathodoluminescence of thin films obtained at low temperature of the substrate, and luminescence of the film ZnO fed by excessive defect. Prolonged recrystallization annealing results in improved quality of thin ZnO films and a broad (430 – 740 nm) band in the ZnO. With an increase the film thickness, only bands associated with ZnO appear in the cathodoluminescence spectra: the edge luminescence band (maximum 390 nm) and the red band (500 – 950 nm with a maximum in the region of 710 nm) are associated with charged zinc vacancies. Focusing the beam leads to local heating of the sample and an increase in the concentration of interstitial zinc. This is due to the displacement of the edge light band into the 410 nm region, as well as the blue mixing of the defective luminescence band.

**Keywords:** sapphire, films, zinc oxide, luminescence.

---

***Ismailov Abubakar** — Dagestan State University (367000, Russia, the Republic of Dagestan, Makhachkala, Gadzhiyev Street, bld. 43-a), PhD (Phys-Math), associated professor, specialist in the field of growth of thin films and their characterization. E-mail: egdada@mail.ru.*

***Muslimov Arsen** — FSRC “Crystallography and Photonics” RAS (Leninskii pr. 59, Moscow, 117333 Russia), Dr Sci (Phys-Math), leading researcher, expert in the field of growth of thin films and their characterization. E-mail: amuslimov@mail.ru.*