

09

Влияние ультрафиолетовой засветки и влажности на спектры фотолюминесценции оксида цинка

© Х.А. Абдуллин¹, М.Т. Габдуллин², В.В. Кудряшов¹,
С.Е. Кумеков³, Н.К. Саитова³

¹ Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа,
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы,
Казахстан

² Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

³ Казахский национальный исследовательский технический университет
им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан
E-mail: kh.a.abdullin@mail.ru

Поступило в Редакцию 30 июня 2017 г.

В окончательной редакции 4 апреля 2018 г.

Исследованы структура, электрические и люминесцентные свойства массивов наностержней оксида цинка, выращенных гидротермальным методом. Обнаружено, что экспозиция образцов ультрафиолетовым светом либо наличие паров воды в газовой атмосфере существенно изменяют спектры фотолюминесценции. Экспозиция образцов приводит к существенному росту интенсивности собственной и уменьшению примесной фотолюминесценции. Присутствие паров воды приводит к обратному эффекту. Показано, что наблюдаемые эффекты происходят из-за изменения приповерхностного изгиба зон и толщины обедненной области.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.13.46331.16940

Характеристики полупроводниковых материалов критически зависят от электронных уровней, вносимых примесями и дефектами, в частности от состояния поверхности полупроводников. На этом базируется создание различных газовых сенсоров на оксидах металлов [1], среди которых оксид цинка ZnO является одним из основных материалов. Чувствительность сенсоров во многом определяется морфологией [2]. Сенсоры созданы на основе эффектов влияния газовой атмосферы на электросопротивление ZnO, спектры оптического поглощения, интен-

сивность собственной и примесной фотолюминесценции (ФЛ) [3–5]. Изменение электросопротивления слоев ZnO при варьировании газового состава связано с изменением на поверхности ZnO концентрации кислородных центров, являющихся эффективными ловушками заряда. В результате появления в поверхностной области отрицательно заряженных центров возникает поверхностный изгиб зон и уменьшается электрическая проводимость ZnO. Эффект влияния газовой атмосферы на спектры ФЛ в ZnO более комплексный и может иметь несколько различных механизмов. В настоящей работе приводятся результаты исследования зависимости спектров ФЛ и электросопротивления в образцах массивов наностержней оксида цинка ZnO-NR (NR — nanorods) от состава атмосферы и от засветки ультрафиолетовым (УФ) светом.

Образцы ZnO-NR были выращены на подложках из кремния либо стекла. Для создания тонкого (около 30 nm) затравочного слоя использован раствор 0.4 g ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2$ в 10 ml этилового спирта, равномерное распределение по поверхности подложек достигалось методом центрифугирования (spin-coating method).

Раствор для гидротермального синтеза слоев ZnO-NR состоял из водного раствора 0.03 M уротропина $C_6H_{12}N_4$ и 0.03 M нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Синтез проводился в водяной бане на магнитной мешалке с подогревом в течение ~ 1.5 h при $95^\circ C$.

На рис. 1, *a* приведена фотография поверхности ZnO-NR, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) Quanta 3D 200i, а на рис. 1, *b* показана дифрактограмма ZnO-NR. Видно, что образцы состоят из монокристаллических стержней ZnO длиной ~ 500 nm и диаметром ~ 50 nm. Ось (002) стержней ZnO ориентирована преимущественно перпендикулярно подложке.

Спектры ФЛ образцов ZnO-NR измерялись с помощью люминесцентного спектрометра Cary Eclipse (Agilent) при комнатной температуре, возбуждение осуществлялось на длине волны 300 nm. Типичный спектр ФЛ синтезированных образцов ZnO-NR (рис. 2) состоит из полосы NBE (NBE — near-band-edge emission) вблизи края собственного поглощения с максимумом при 378 nm и шириной на половине высоты 0.155 eV и полосы DLE (DLE — deep level emission) с максимумом при ~ 580 nm, возникающей при излучательных переходах через глубокие уровни.

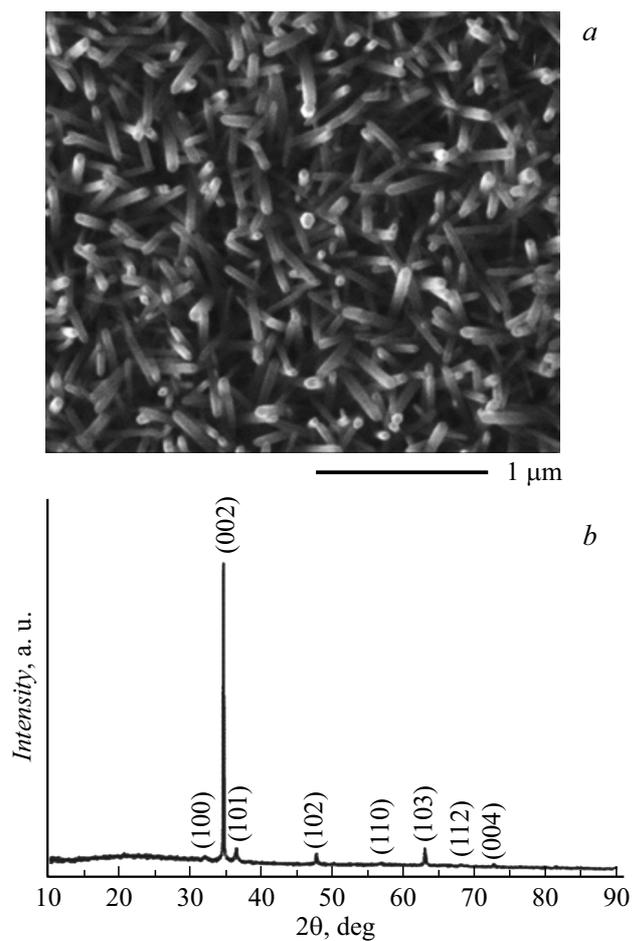


Рис. 1. SEM-снимок (a) и дифрактограмма (b) синтезированных массивов наностержней ZnO.

Исследовано влияние на спектры ФЛ ряда факторов, таких как плазменная обработка, УФ-засветка и состав газовой атмосферы. С целью исследования воздействия на спектры ФЛ плазмы проведена обработка образцов в радиочастотной (27 МГц) плазме в атмосфере водорода

(Н-обработка). Обработка проводилась в кварцевом трубчатом реакторе с электродами емкостного типа при давлении газа ~ 60 Па и мощности высокочастотного генератора ~ 20 W без нагрева образцов. Типичное время Н-обработки составляло 4 min, при такой длительности морфология поверхности образцов не менялась. Н-обработка радикально влияет на спектры ФЛ образцов ZnO-NR (рис. 2, *b*). В результате кратковременной Н-обработки наблюдалось полное исчезновение полосы DLE и рост интенсивности полосы NBE более чем в 20 раз.

Обнаружено, что при записи спектров ФЛ наблюдается существенный рост интенсивности NBE и синхронное уменьшение DLE (рис. 3, *a* и *b*) с последующим достижением стационарного состояния. При выключении УФ-возбуждения (отмечено черной полосой внизу на рис. 3, *a*) наблюдается возврат к исходным значениям. Эффект увеличения интенсивности NBE наблюдался во всех исследованных образцах.

Для создания более интенсивной УФ-засветки использовалась лампа „черного света“ мощностью 4 W с полосой излучения $\sim 365\text{--}370$ nm. Освещение длительностью до 1 h проводилось на расстоянии ~ 1 cm от поверхности образца, после чего записывался спектр ФЛ. Обнаружено существенное изменение спектра ФЛ (рис. 2, *a*, кривая 2) после УФ-экспозиции, интенсивность полосы NBE значительно увеличивается, а полосы DLE падает. При хранении исходный спектр ФЛ восстанавливается за несколько суток.

Исследованы спектры ФЛ в атмосфере сухого и влажного азота (рис. 3). Для этих измерений камера с образцом продувалась потоком сухого азота, для подачи влажного азота газ пропускаться через барботер с водой. Моменты поступления импульса влажного азота с последующей продувкой сухим азотом отмечены на рис. 3, *a* стрелками, а на рис. 3, *b* — черной полосой внизу. Видно, что влажный газ вызывает быстрое падение интенсивности полосы NBE и рост примесной полосы DLE, а затем ФЛ возвращается к своему равновесному значению. Примесная полоса DLE отсутствовала после Н-обработки, однако полоса NBE демонстрировала такой же характер реакции на влажный азот, как и в образцах до Н-обработки.

Были проведены одновременные измерения интенсивности полос NBE и DLE в спектрах ФЛ и электрического сопротивления слоя ZnO-NR. При измерении спектров ФЛ образец располагался на держателе таким образом, чтобы возбуждающий луч, имеющий размеры

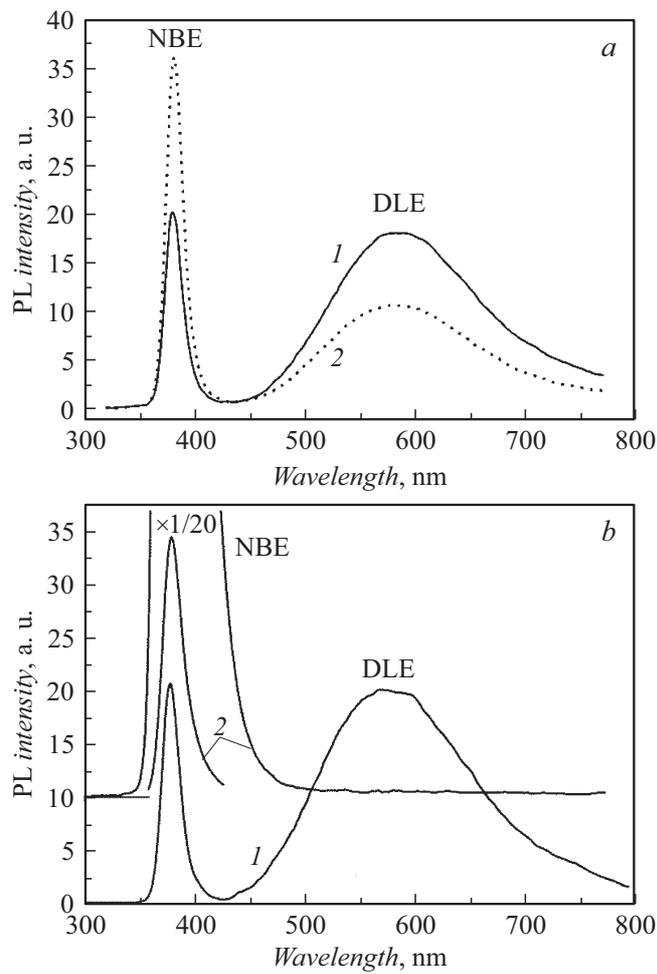


Рис. 2. Спектры ФЛ образца ZnO-NR, выращенного гидротермальным методом. *a* — исходный спектр (1) и после засветки УФ-светом в течение времени ~ 1 h (2), *b* — исходный спектр (1) и после обработки в водородной плазме в течение 4 min (2).

$\sim 1 \times 8$ mm, попадал на образец в пространство между электрическими контактами. Измерение сопротивления проводилось при фиксированном напряжении 1 V. На рис. 3, *b* показаны результаты таких измерений.

Из рис. 3, *b* видно, что возрастание фототока через образец при облучении светом с длиной волны 300 nm происходит по несколько иному закону, чем рост интенсивности полосы NBE. Различная кинетика фототока и ФЛ наблюдается также при воздействии влажного газа (рис. 3, *b*). Кинетика фототока имеет быструю и медленную составляющие. Быстрая составляющая фототока близка к кинетике ФЛ, в то же время кинетика фототока имеет существенную медленную составляющую.

Рост тока через образец ZnO при освещении УФ-светом, вызывающим межзонные переходы, связан с известным эффектом замороженной фотопроводимости PC (PC — persistent conductivity). Точная природа эффекта в ZnO до сих пор обсуждается [6]. Предполагается, что УФ-свет восстанавливает поверхность, т.е. удаляет адсорбированный (физически либо химически связанный) кислород. Атомы кислорода являются эффективными электронными акцепторами. Поэтому они, находясь на поверхности ZnO, захватывают свободные электроны. УФ-свет удаляет кислородные специи с поверхности. Механизм этого эффекта, а также то, в какой форме удаляется кислород (в виде молекул кислорода, углекислого газа, паров воды), является пока дискуссионным [6,7]. Когда кислород покидает образец, захваченные на поверхности электроны освобождаются и участвуют в переносе, а электрическое сопротивление образца падает — наблюдается фотопроводимость. УФ-свет также оказывает влияние на электрические свойства ZnO во время процесса роста [8] и может вызвать деградацию поверхности оксида цинка [7].

Обнаруженная чувствительность спектров ФЛ к засветке УФ-светом и наличие паров воды в газовой атмосфере является следствием изменения поверхностного изгиба зон и ширины обедненной области, электрическое поле которого стремится разделить созданные светом электронно-дырочные пары. Под действием УФ-освещения электроны, захваченные поверхностными ловушками, высвобождаются, уменьшается ширина обедненной области [4,9], это облегчает формирование экситонов с последующей излучательной рекомбинацией, и интенсивность полосы NBE растет. Рост числа центров V_O^+ в обедненной области также может вносить вклад в увеличение полосы NBE.

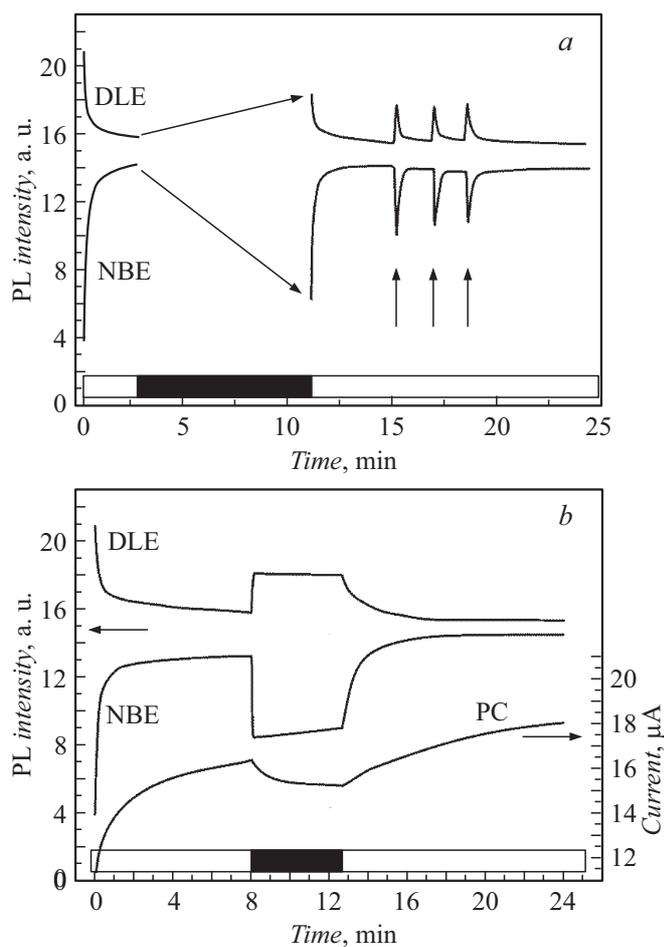


Рис. 3. *a* — кинетика изменения интенсивности полос NBE и DLE в образце ZnO-NR. Цвет полосы снизу соответствует случаям, когда образец находился под УФ-возбуждением (белый) и в темноте (черный). Образец находился в потоке сухого азота, стрелки соответствуют моментам напуска влажного азота. *b* — синхронные измерения кинетики тока (PC) в образце ZnO-NR и интенсивности собственной (NBE) и примесной (DLE) ФЛ. Цвет полосы снизу соответствует случаям, когда образец находился в потоке сухого азота (белый) и в потоке влажного азота (черный).

Следует отметить, что интенсивность полосы NBE под действием внешних факторов изменяется примерно одинаково в образцах до и после H-обработки. В то же время параметры обедненной области весьма сильно меняются после H-обработки из-за концентрации носителей. Поэтому возможен дополнительный вклад в механизм чувствительности ФЛ к внешним воздействиям, связанный с водородными центрами, присутствующими до H-обработки и доминирующими после H-обработки. Для выяснения их роли необходимы дальнейшие исследования.

Таким образом, обнаружено значительное возрастание интенсивности полосы NBE под действием УФ-света в образцах ZnO-NR. Эффект наблюдается в широком диапазоне изменения электрических параметров образцов. Обнаружена противоположная реакция примесной и межзонной ФЛ на УФ-засветку и присутствие паров воды в газовой атмосфере. Быстрая, интенсивная и воспроизводимая реакция спектров ФЛ при комнатной температуре на внешние воздействия позволяет использовать наблюдаемые эффекты для создания низкотемпературных датчиков на основе ZnO-NR.

Работа выполнена при поддержке гранта МОН РК BR05236404.

Список литературы

- [1] Zhang J., Liu X., Neri G., Pinna N. // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. N 5. P. 795–831.
- [2] Yeh L.-K., Luo J.-C., Chen M.-C., Wu C.-H., Chen J.-Z., Cheng I.-C., Hsu C.-C., Tian W.-C. // *Sensors.* 2016. V. 16. N 11. P. 1820.
- [3] Tan C.H., Tan S.T., Lee H.B., Ginting R.T., Oleiwi H.F., Yap C.C., Jumali M.H.H., Yahaya M. // *Sensors Actuators B: Chemical.* 2017. V. 248. P. 140–152.
- [4] Liu X., Sun Y., Yu M., Yin Y., Yang B., Cao W., Ashfold M.N.R. // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. P. 2557–2562.
- [5] Majithia R., Ritter S., Meissner K.E. // *Anal. Chim. Acta.* 2014. V. 812. P. 206–214.
- [6] Madel M., Huber F., Mueller R., Amann B., Dickel M., Xie Y., Thonke K. // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 121. N 12. P. 124301.
- [7] Gurwitz R., Cohen R., Shalish I. // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. N 3. P. 033701.
- [8] Абдуев А.Х., Асваров А.Ш., Ахмедов А.К., Эмиров Р.М., Беляев В.В. // *Письма в ЖТФ.* 2017. Т. 43. В. 22. С. 40–47.
- [9] Cretì A., Valerini D., Taurino A., Quaranta F., Lomascolo M., Rella R. // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. N 7. P. 073520.