

06

Фотолюминесцентная спектроскопия и рентгеноструктурный анализ эволюции дефектной структуры ZnO в процессе термообработки

© М.Х. Гаджиев¹, А.С. Тюфтяев¹, М.В. Ильичев¹, Д.И. Юсупов¹, С.Н. Антипов¹, А.Э. Муслимов²

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

² Отделение „Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова“ Курчатова комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

E-mail: antipov@ihed.ras.ru

Поступило в Редакцию 31 марта 2026 г.

В окончательной редакции 4 июня 2026 г.

Принято к публикации 5 июня 2026 г.

Предложено комплексное использование рентгеноструктурного анализа и фотолюминесцентной спектроскопии при исследовании эволюции дефектной структуры ZnO в процессе термообработки. Определена температура термообработки на воздухе 400 °С, при которой достигается максимальная концентрация вакансий кислорода с сохранением низкого уровня других типов точечных дефектов. Отжиг при более высоких температурах приводит к локальным искажениям кристаллической решетки, образованию комплексов дефектов, формированию глубоких безызлучательных центров.

Ключевые слова: оксид цинка, фотолюминесценция, спектроскопия, микроструктуры, термообработка, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.17.63484.20705

Оксид цинка (ZnO) является уникальным сцинтилляционным материалом с кинетикой высвечивания люминесценции менее 1 ns при воздействии ионизирующего излучения [1]. Кроме того, ZnO активно исследуется в качестве эффективного фотокатализатора в процессах разложения органических загрязнителей при воздействии солнечного излучения [2–4]. В основе процессов люминесцентного высвечивания и фотокатализа лежит генерация электрон-дырочных пар, которые в первом случае рекомбинируют, а во втором, наоборот, сепарируясь и диффундируя к поверхности катализатора, генерируют активные формы кислорода. В [5] показано, что кислородные вакансии являются одним из ключевых факторов фотокаталитической активности ZnO. В связи с этим важно знать закономерности изменения состава ZnO при термообработке.

В [6] исследованы термическая деградация (на воздухе) поверхности объемных монокристаллов ZnO. Показано, что поверхность имеет повышенную шероховатость уже после отжига при 300 °С. При повышении температуры отжига до 900 °С на поверхности наблюдаются капли металлического Zn, подтверждающие преимущественную потерю кислорода с поверхности. Аналогичные результаты получены в [7]: методом позитронной аннигиляционной спектроскопии подтверждено, что при температуре свыше 300 °С интенсивно генерируются кислородные вакансии. Множество работ [8–10] посвящено структурным исследованиям процессов термообработки ZnO. Авторы связывают уменьшение параметров кристаллической ячейки ZnO с увеличением концентрации кислородных вакансий. Здесь следует учитывать, что в рентгеноструктурном

анализе по причине высокой проникающей способности рентгеновских лучей исследуется атомная структура на глубинах до десятка микрометров. С точки зрения фотокаталитического применения ZnO основную роль играют носители заряда, генерируемые в приповерхностном слое толщиной до 100 nm. Это соответствует глубине проникновения излучения при оптической накачке ~ 100 nm [11]. При оптическом возбуждении в спектре фотолюминесценции (ФЛ) ZnO отчетливо проявляются полосы ультрафиолетовой (УФЛ) и зеленой (ЗЛ) люминесценции, связанные с экситонной рекомбинацией и точечными дефектами, соответственно. Природа центров свечения в зеленой области является предметом дискуссий, однако множество исследователей связывает их с нейтральными или заряженными вакансиями кислорода [12–15]. На основе теоретических расчетов, а также исследования электронного парамагнитного резонанса выявлены два вклада вакансий кислорода в зеленое излучение: в области 500–504 nm и в области 554–564 nm. Таким образом, изменение концентрации вакансий кислорода в ZnO при термообработке должно идентифицироваться как по спектрам ФЛ, так и по изменению параметров кристаллической ячейки при рентгеноструктурном анализе (РСА).

В представленной работе использованы ФЛ-спектроскопия и РСА в качестве взаимодополняющих методов исследования термостимулированной эволюции дефектной структуры приповерхностного слоя ZnO.

Микроструктуры ZnO были синтезированы с использованием микроволновой плазмы аргона атмосферного давления. Для генерации плазмы использовался сверхвысокочастотный плазмотрон, работающий на

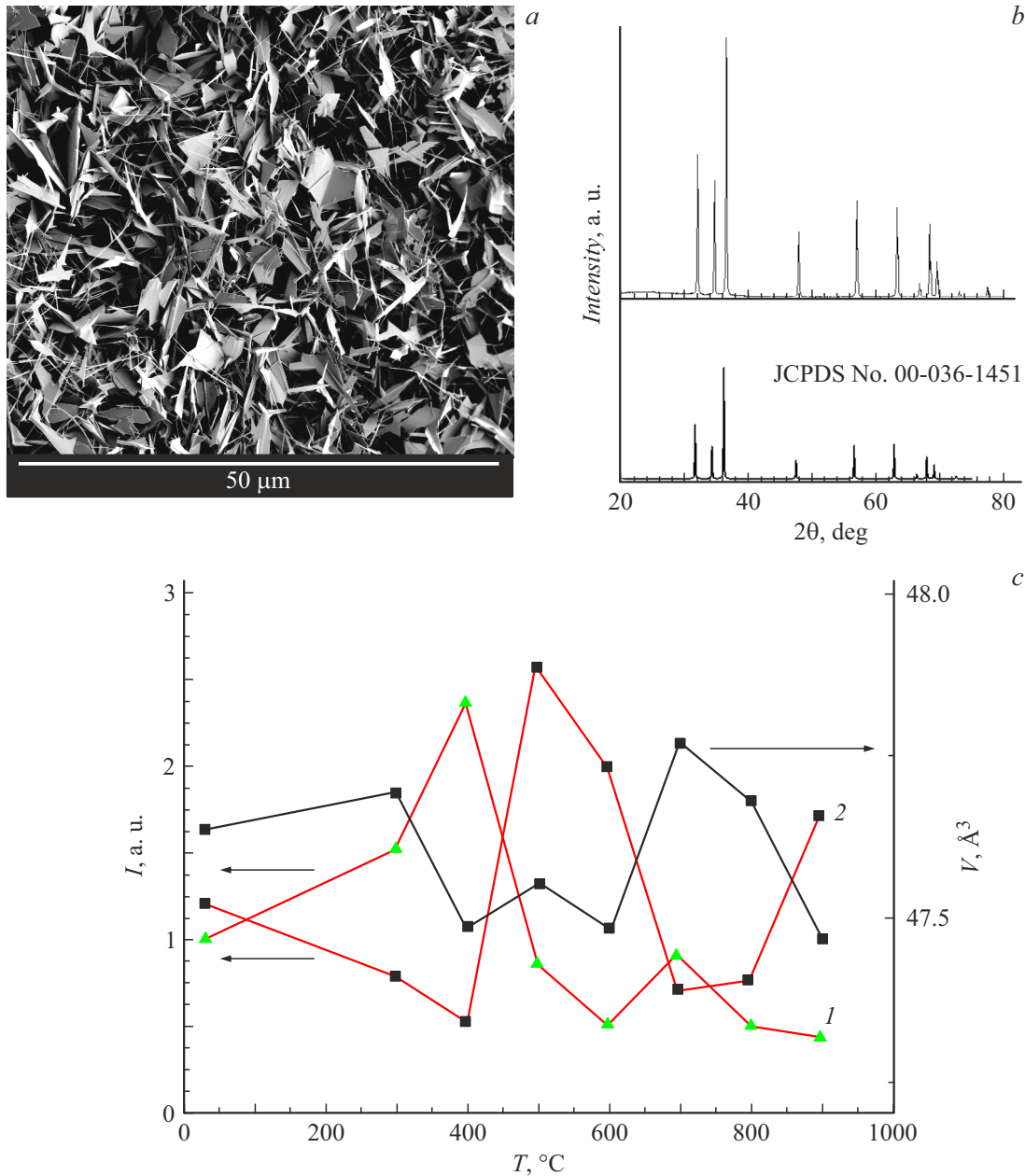


Рис. 1. *a* — РЭМ-изображение микроструктур ZnO; *b* — рентгенограмма синтезированных микроструктур ZnO и референтная рентгенограмма; *c* — зависимость объема кристаллической ячейки ZnO, и отношение интегральных интенсивностей I полос $CB-V_O$ и Zn_i-V_O и Zn_i-V_O и Zn_i-O_i (кривая 1) и Zn_i-V_O и Zn_i-O_i (кривая 2) от температуры обработки на воздухе.

частоте 2.45 GHz, с прямоугольным волноводом и кварцевой трубкой, в которой возбуждался объемный СВЧ-разряд безэлектродного типа. Частицы цинка размером $\sim 30-50 \mu\text{m}$ (99.999% (metals basis), Alfa Aesar) марки осч засыпались в вертикальную разрядную трубку, после чего окисленный материал собирался через открытый конец разрядной трубки в сосуд. Последующая термообработка микроструктур ZnO проводилась в воздушной среде в трубчатой печи Nabertherm в диапазоне температур $300-900^\circ\text{C}$ в течение 30 min. Микроскопические исследования проводились на растворяющем электронном микроскопе (РЭМ) Jeol Neoscope 2

(JCM-6000), оснащенном энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором (ЭРМ). PCA выполняли на дифрактометре X'PERT PRO (PANalytical, Нидерланды) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (1.5405 Å). Перед проведением PCA образцы микроструктур ZnO тщательно растирались. Спектры ФЛ получали при комнатной температуре на спектрофлуориметре CM 2203 (SOL-Instruments, Беларусь) с длиной волны возбуждающего излучения 315 nm.

По данным электронной микроскопии (рис. 1, *a*) ансамбль микроструктур ZnO содержал как нитевидные образования, так и плоские структуры размером до

Зависимость отношения интегральных интенсивностей основных полос ($CB-V_O$ и Zn_i-V_O , Zn_i-V_O и Zn_i-O_i) зеленой люминесценции в оксиде цинка от температуры обработки

Отношение интегральных интенсивностей	$T, ^\circ\text{C}$							
	25	300	400	500	600	700	800	900
$I_{CB-V_O}/I_{Zn_i-V_O}$	0.83	1.92	2.59	0.33	0.25	1.30	0.66	0.25
$I_{Zn_i-V_O}/I_{Zn_i-O_i}$	1.21	0.78	0.52	2.57	2.00	0.71	0.76	1.71

нескольких микрометров. Синтезированные микроструктуры относились к фазе гексагонального вюрцита ZnO (рис. 1, *b*). По данным ЭРМ в ансамбле микроструктур ZnO наблюдался недостаток кислорода. При попадании металлического цинка в зону плазменной обработки со среднемаассовой температурой плазмы свыше 3000 К происходит его почти мгновенное испарение. В дальнейшем пары цинка опускаются в зону синтеза. Зарождение и разрастание микроструктур ZnO осуществляется в условиях локального недостатка активного кислорода. С этим связан значительный разброс по размерам и форме синтезированных микроструктур ZnO.

По данным РСА были оценены изменения параметров кристаллической ячейки исходных и термообработанных на воздухе микроструктур ZnO (рис. 1, *c*). Можно увидеть, что при нагревании до 300 °C объем ячейки незначительно растет, после чего резко падает при 400 °C и далее практически не изменяется до температуры обработки 600 °C. При дальнейшем нагревании до 700 °C объем ячейки снова резко растет, после чего наблюдается только спад. Теоретические расчеты с использованием метода функционала плотности показывают [16], что вакансии кислорода вызывают сжимающую релаксацию в ZnO, а вакансии цинка — растягивающую. Энергия образования вакансий цинка в ZnO составляет порядка 5–6 eV, а вакансий кислорода — 2–3 eV. При низких температурах обработки преимущественными структурными дефектами в ZnO являются вакансии кислорода и междоузельный цинк. Основное влияние на параметры кристаллической ячейки оказывают вакансии кислорода. Междоузельный цинк легко внедряется в октаэдрические пустоты. Из-за анизотропии вюрцитной структуры вакансии кислорода вызывают более сильное уменьшение параметра *c*, чем параметра *a*: плотноупакованные кислородные и цинковые слои расположены перпендикулярно базисному направлению *c*, поэтому удаление кислорода сильнее влияет на их расположение. Было оценено поведение параметров *a* и *c* в отдельности в зависимости от температуры обработки. Действительно, вариации параметра *c* превосходили вариации параметра *a* более чем на 25%. При образовании кислородных вакансий атомы кислорода, покидая узловое положение, могут мигрировать в решетке оксида цинка. В аниондефицитном ZnO миграция атомов кислорода преимущественно осуществляется через образовавшиеся ранее кислородные вакансии. Миграция через окта-

эдрические пустоты затруднена из-за высокой энергии активации. Расчеты из первых принципов [17] показывают, что миграция атомов кислорода осуществляется преимущественно вдоль *c*-оси ZnO. Особенностью синтезированных микроструктур ZnO является малая удельная поверхность, образованная базисной гранью. Поверхность в основном образована неполярными и полуполярными гранями. При этом могут создаваться условия „закупорки“ каналов миграции вдоль *c*-оси, для высвобождения которых будет необходима дополнительная энергия. На температурных участках „закупорки“ будет накапливаться междоузельный кислород, способствующий расширению кристаллической решетки [17]. На рис. 1, *c* эти участки соответствуют температурам 300 и 700 °C, после которых наблюдается релаксация кристаллической решетки.

При применении операции деконволюции спектров ЗЛ и идентификации отдельных полос в соответствии с [13–15] удалось подтвердить результаты РСА процесса термообработки ZnO (см. таблицу и рис. 1, *c*). Здесь учтено, что вероятность излучательных переходов в зеленой полосе в чистом ZnO определяется концентрацией собственных точечных дефектов, а их пространственное распределение предположительно считается однородным. Нагрев до 400 °C приводит к увеличению концентрации вакансий кислорода и содержания междоузельного кислорода. Концентрация вакансий кислорода растет быстрее, чем содержание междоузельного цинка. Цинк из-за высокого давления паров частично сублимируется. Дальнейший нагрев до 500 °C приводит к релаксации решетки ZnO с выведением междоузельного кислорода, часть из которого участвует в аннигиляции по механизму „френкелевских“ пар. При этих же температурах начинает разрушаться цинковая подрешетка. Удаление каркасного цинка приводит к уменьшению концентрации вакансий кислорода. В дальнейшем, при нагревании до 700 °C, концентрация междоузельного кислорода снова возрастает из-за притока кислорода из нижележащих слоев.

Отношение интенсивностей УФЛ и ЗЛ в ZnO отражает баланс между излучательными процессами, связанными с экситонными переходами в идеальной кристаллической решетке и дефектными состояниями соответственно. Отношение интенсивностей максимумов ультрафиолетовой и зеленой полос люминесценции в зависимости от температуры обработки пред-

ставлено на рис. 2, *a*. Можно выделить два участка: 1) 300–700 °С — плавный переход к доминированию канала зеленой люминесценции; 2) свыше 700 °С — подавление канала ультрафиолетовой люминесценции.

Спектральное положение пика ультрафиолетовой люминесценции в зависимости от температуры обработки приведено на рис. 2, *b*. Увеличение концентрации вакансий кислорода приводит к красному смещению пика из-за сужения запрещенной зоны, вызванного перекрытием состояний вакансий с валентной зоной [18]. Максимальное смещение достигается при 400 °С, что соответствует результатам, полученным в [19]. Дальнейший нагрев приводит к обратному смещению в коротковолновую область. Такое поведение может определяться несколькими процессами, связанными с высокой концентрацией собственных дефектов: дефект-индуцированной модификацией или ренормализацией запрещенной зоны, значительными локальными искажениями кристаллической решетки и т. д.

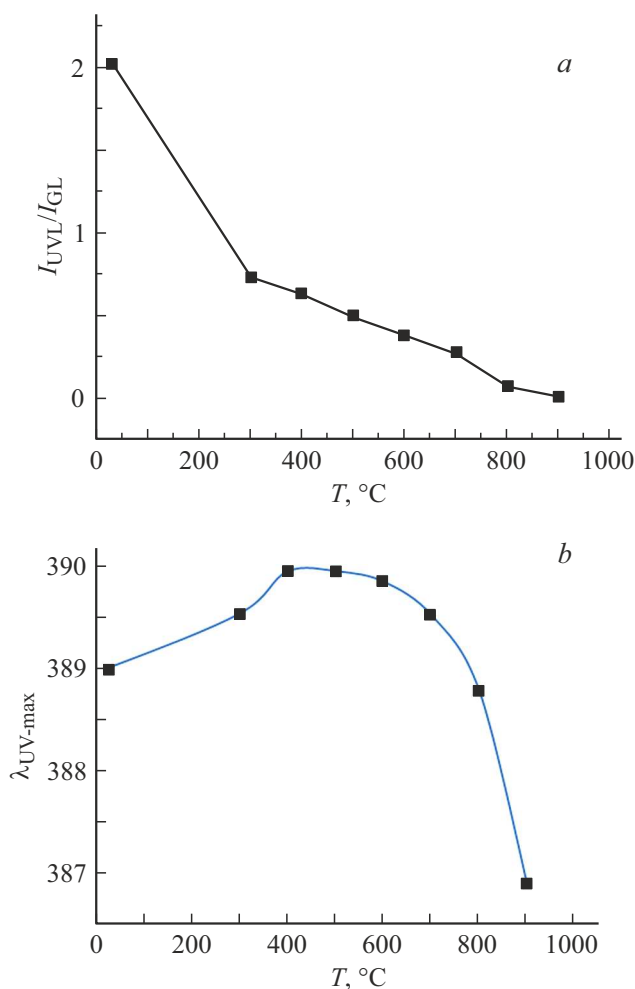


Рис. 2. Зависимость спектральных характеристик микроструктур ZnO от температуры обработки: отношение максимумов интенсивностей ультрафиолетовой и зеленой полос люминесценции (*a*); спектральное положение максимума ультрафиолетовой полосы (*b*).

Таким образом, в представленной работе предложено комплексное использование рентгеноструктурного анализа и фотолюминесцентной спектроскопии при исследовании эволюции дефектной структуры ZnO в процессе термообработки. Определена температура термообработки на воздухе 400 °С, при которой достигается максимальная концентрация вакансий кислорода при низкой концентрации других точечных дефектов. Отжиг при более высоких температурах приводит к локальным искажениям кристаллической решетки, образованию комплексов дефектов, формированию глубоких безызлучательных центров.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственных заданий ОИВТ РАН № 075-00270-26-00 и НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Catedral-Raduban, J. Olejníček, K. Hibino, Y. Maruyama, A. Písařková, K. Shinohara, T. Asaka, L. Lebedevová Volfová, M. Kohout, Z. Jiaqi, Y. Akabe, M. Nakajima, J.A. Harrison, R. Hippler, N. Sarukura, S. Ono, Z. Hubička, K. Yamanoi, *Adv. Opt. Mater.*, **12**, 2400377 (2024). DOI: 10.1002/adom.202400377
- [2] N. Turkten, M. Bekbolet, J. Photochem. Photobiol. A, **401**, 112748 (2020). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.112748
- [3] S.-G. Heo, S.-I. Jo, G.-H. Jeong, *Current Appl. Phys.*, **46**, 46 (2023). DOI: 10.1016/j.cap.2022.12.004
- [4] Y.K. Mishra, G. Modi, V. Cretu, V. Postica, O. Lupan, T. Reimer, I. Paulowicz, V. Hrkac, W. Benecke, L. Kienle, R. Adelung, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 14303 (2015). DOI: 10.1021/acsami.5b02816
- [5] V.C. Antony Ajin, A. Jestin Lenus, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **197**, 109705 (2025). DOI: 10.1016/j.mssp.2025.109705
- [6] R. Khanna, K. Ip, Y. Heo, D. Norton, S.J. Pearton, F. Ren, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3468 (2004). DOI: 10.1063/1.1801674
- [7] T.K. Roy, D. Sanyal, D. Bhowmick, A. Chakrabarti, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **16**, 332 (2013). DOI: 10.1016/j.mssp.2012.09.018
- [8] X. Li, Y. Wang, W. Liu, G. Jiang, Ch. Zhu, *Mater. Lett.*, **85**, 25 (2012). DOI: 10.1016/j.matlet.2012.06.107
- [9] O. Dobrozhan, R. Pshenychnyi, S. Vorobiov, D. Kurbatov, V. Komanicky, A. Opanasyuk, *SN Appl. Sci.*, **2**, 365 (2020). DOI: 10.1007/s42452-020-2145-1
- [10] J. López-Villarreal, V.C. Castro-Peña, F. Solis-Pomar, C. Gutierrez-Lazos, M. Meléndrez, E. Guerra, E. Pérez-Tijerina, A. Fundora, *J. Sci. Technol. Appl.*, **6**, 108 (2019). DOI: 10.34294/j.jsta.19.6.45
- [11] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morko, *Appl. Phys.*, **98**, 041301 (2005). DOI: 10.1063/1.1992666

- [12] П.А. Родный, К.А. Черненко, И.Д. Вeneвцев, *Оптика и спектроскопия*, **125** (3), 357 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.09.46551.141-18 [P.A. Rodnyi, K.A. Chernenko, I.D. Venevtsev, *Opt. Spectrosc.*, **125** (3), 372 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18090205].
- [13] S.B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **63**, 075205 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevB.63.075205
- [14] L.S. Vlasenko, G.D. Watkins, *Phys. Rev. B*, **71**, 12521 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.71.125210
- [15] C.H. Ahn, Y.Y. Kim, D.C. Kim, S. Mohanta, H. Cho, *J. Appl. Phys.*, **105**, 013502 (2009). DOI: 10.1063/1.3054175
- [16] Z. Wang, H. Wang, X. Wang, Y. Chen, D. Wenxin, F. Xianzhi, A. Masakazu, *J. Phys. Chem. C*, **125** (5), 3242 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c11260
- [17] P. Erhart, K. Albe, *Phys. Rev. B*, **73**, 115207 (2006). DOI: 10.1103/physrevb.73.115207
- [18] H. Liu, F. Zeng, Y. Lin, G. Wang, F. Pan, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 181908 (2013). DOI: 10.1063/1.4804613
- [19] J. Liu, Y. Zhao, Y. Jiang, C.M. Lee, Y.L. Liu, G.G. Siu, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 231907 (2010). DOI: 10.1063/1.3525714