

УДК 621.382:620.191.4

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫМ ЛУЧОМ НА КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ МАССИВА НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO

© 2021 г. Е. Б. Якимов^а, Е. Е. Якимов^{а, *}, А. Н. Редькин^а

^аИнститут проблем технологии микроэлектроники РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*e-mail: yak@iptm.ru

Поступила в редакцию 20.01.2021 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 28.02.2021 г.

Исследовано влияние облучения низкоэнергетическим электронным пучком на катодолюминесценцию наностолбиков оксида цинка. Наностолбики выращивались методом газофазного синтеза на подложках окисленного кремния при температуре порядка 550°C. Показано, что на начальном этапе облучения превалирует процесс, приводящий к повышению интенсивности люминесценции, который зависит от тока электронного пучка. По-видимому, он связан со стимулированными электронным пучком химическими реакциями на поверхности образца. Отжиг при температуре 500°C приводит к подавлению этого процесса. При больших дозах облучения наблюдается гашение люминесценции, при этом скорость процесса существенно различается для исходного и отожженного образцов. Таким образом, этот эффект нельзя объяснить только формированием при облучении углеродсодержащей пленки. Обнаружен эффект “последствия” облучения. Это проявляется в уменьшении интенсивности люминесценции даже после выключения пучка.

Ключевые слова: широкозонные полупроводники, оксид цинка, катодолюминесценция, растровая электронная микроскопия, облучение электронным пучком, наноструктуры, газофазный синтез, радиационно-стимулированные реакции.

DOI: 10.31857/S1028096021090211

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка является одним из перспективных материалов для использования в оптоэлектронике. Это обусловлено большой шириной запрещенной зоны (3.4 эВ), прямым межзонным переходом и энергией связи экситона (60 мэВ), что позволяет получать УФ-излучение ZnO при температурах вплоть до 550 К. Помимо сказанного, материал обладает высокой радиационной стойкостью и сравнительной дешевизной. Для изготовления современных устройств требуются высокочистые материалы, которые можно получить различными методами самоорганизации, в частности, методом “самокаталитического” газофазного синтеза [1]. В результате такого синтеза выращиваются массивы монокристаллических наностержней, обладающих хорошим кристаллическим совершенством и низкой плотностью дефектов. Кроме того, у таких структур высокое отношение рабочей поверхности к объему, поэтому они представляют значительный научно-технический интерес.

В последнее время в научной литературе появилось много публикаций, связанных с практическим применением наностержней оксида цин-

ка не только в оптоэлектронике, но и в других областях, таких как газо- и фотосенсорная техника [2], фотовольтаика [3], холодная автоэлектронная эмиссия [4], микроэлектроника [5], создание автономных пьезоэлектрических источников тока [6] и др.

Для оптоэлектронных устройств таких, как лазеры, светодиоды, фотодетекторы, работающих в условиях интенсивной инжекции носителей заряда, одним из важных свойств является их стабильность. Ранее проведенные исследования влияния облучения как ультрафиолетовым лазером [7], так и низкоэнергетическим пучком электронов [8, 9] показали, что инжекция неравновесных носителей заряда существенно влияет на интенсивность свечения. Предложено несколько объяснений изменения интенсивности: перезарядка глубоких уровней, отжиг гидроксидных групп на поверхности образца и нарастание углеродной пленки в электронном микроскопе. Данная работа посвящена более детальному изучению эффекта изменения интенсивности люминесценции под воздействием электронного пучка.

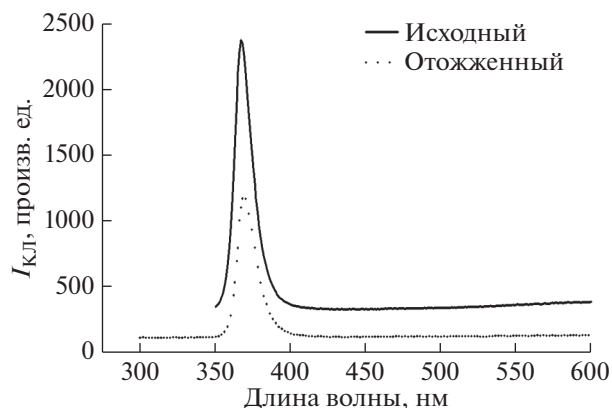


Рис. 1. Спектры катодолуминесценции отожженного и неотожженного массива наностержней ZnO.

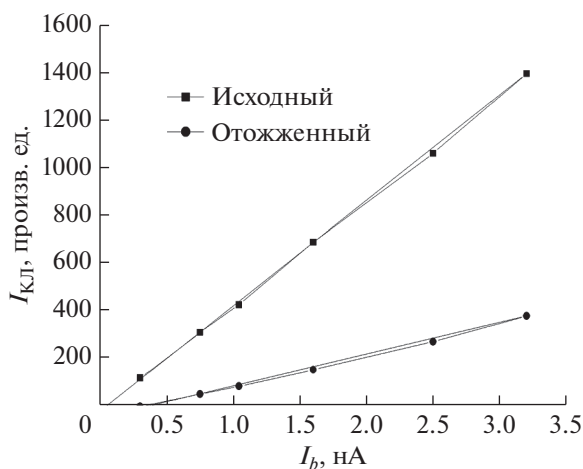


Рис. 2. Зависимость интенсивности экситонного свечения отожженного и исходного массива наностолбиков оксида цинка от тока электронного пучка.

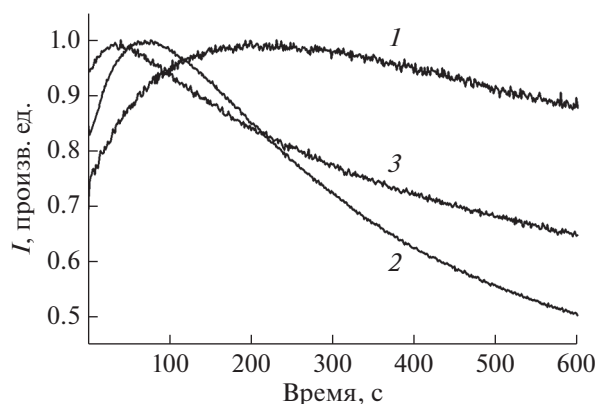


Рис. 3. Нормированные зависимости интенсивности максимума люминесценции неотожженного образца от времени облучения при токе пучка 0.8 (1), 1.6 (2) и 3.3 нА (3).

МЕТОДИКА

Массивы наностержней оксида цинка выращивались методом газофазного синтеза на подложках окисленного кремния при температуре роста порядка 550°C [10]. Полученные структуры представляли подслои поликристаллического ZnO, покрытый массивом наностержней. Далее образец разделялся на две части, одна из которых отжигалась при 500°C в течение одного часа на воздухе. Ранее было показано, что отжиг в таких условиях улучшает оптические характеристики оксида цинка, не влияя на морфологию [11]. Полученные образцы были исследованы в растровом электронном микроскопе JSM 6490 с системой для регистрации катодолуминесценции MonoCL3. Облучение проводилось в том же микроскопе. Облучение и измерение катодолуминесценции проводилось при энергии пучка 15 кэВ. Интенсивность “зеленой полосы” излучения в спектрах катодолуминесценции, которую обычно связывают с дефектами, в исследованных образцах была слабой, и спектр в основном состоял из полосы излучения 382 нм, соответствующей пику экситонного свечения (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования интенсивности максимума свечения показали, что для обоих типов образцов она линейно зависит от тока электронного пучка (рис. 2), что связано с вынужденной люминесценцией. В отожженном образце наклон зависимости был меньше, чем в исходном, что, вероятно, связано с уменьшением времени жизни неравновесных носителей заряда и свидетельствует об ухудшении совершенства кристалла.

На рис. 3 показано, что в случае неотожженного образца наблюдался рост люминесценции в течение десятков секунд, при этом скорость роста зависела от тока пучка, в случае отожженного образца наблюдался только нелинейный спад люминесценции. Кратковременный рост люминесценции может подтверждать предположение об отжиге ОН-групп на поверхности образца [12].

Рост, а затем спад интенсивности излучения при увеличении дозы облучения, наблюдаемый на исходном образце, свидетельствует о том, что влияние облучения электронным пучком нельзя описать одним механизмом. Возрастание интенсивности можно объяснить стимулированными облучением реакциями на поверхности, приводящими к подавлению поверхностной рекомбинации, либо диффузией атомарного водорода с поверхности и пассивацией центров безызлучательной рекомбинации. Следует отметить, что диссоциация водородсодержащих центров при облучении электронным пучком с последующей диффузией атомарного водорода ранее наблюда-

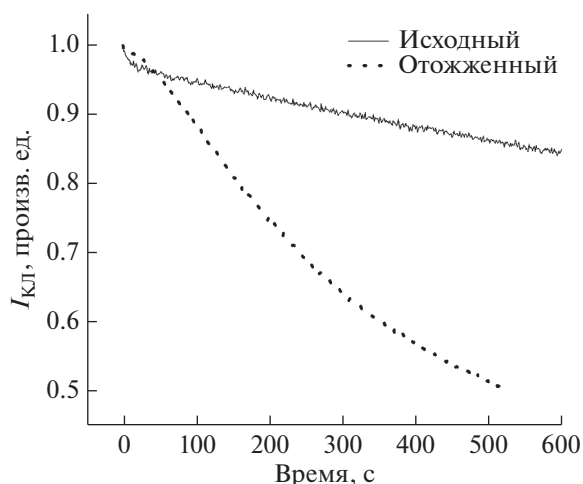


Рис. 4. Нормированные графики спада интенсивности при токе 3.3 нА для отожденного и неотожденного образцов наностолбиков ZnO.

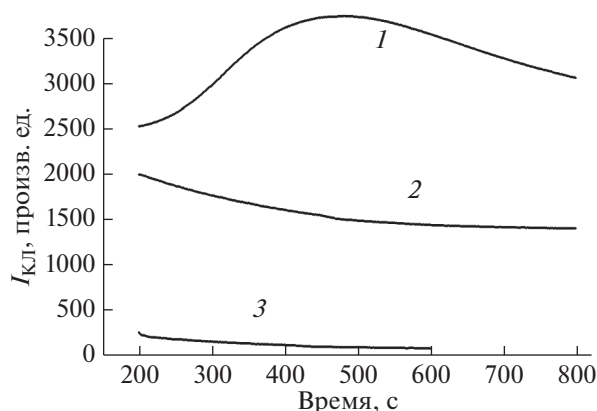


Рис. 5. Последовательные изменения интенсивности свечения на одном и том же месте исходного образца: 1 – первое измерение, 2 – второе и 3 – третье. Промежуток времени между измерениями 12 ч.

лась на кремнии [13, 14]. На отоженном образце механизм, отвечающий за рост интенсивности люминесценции, по-видимому, подавлен. Что касается спада интенсивности, он наблюдается на обоих типах образцов, и обычно в разных материалах он объяснялся образованием углеродной пленки под пучком, которая поглощает как часть энергии падающих электронов, так и выходящее излучение [15]. Однако в нашем случае спад интенсивности катодолюминесценции в исходном и отоженном образцах происходил с разной скоростью, несмотря на то, что морфология их поверхностей заметным образом не отличалась (рис. 4). Это не позволяет полностью исключить влияния формирования углеродной пленки, однако показывает, что для объяснения спада интенсивности катодолюминесценции необходимо

учитывать и другие механизмы, например, стимулированное облучением формирование или перестройку центров рекомбинации.

В случае исходного образца была также исследована возможность восстановления интенсивности люминесценции. Для этого после облучения электронный пучок выключался на 12 ч, а потом повторно облучалось то же место образца (рис. 5). Из графика видно, что интенсивность люминесценции не восстанавливается, из чего можно заключить, что гашение люминесценции в процессе облучения не связано с зарядкой поверхностного слоя электронным лучом. Более того, как видно из рисунка, после выдержки образца в откаченной до 10^{-6} Па камере микроскопа интенсивность становится меньше, чем при выключении пучка. Полученный результат свидетельствует о том, что процессы, запущенные облучением, продолжают некоторое время и после выключения пучка. Кроме того, это подтверждает сделанное выше утверждение о том, что наблюдаемый спад интенсивности нельзя объяснить только ростом углеродной пленки, поскольку этот рост должен был бы останавливаться при выключении пучка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было исследовано влияние облучения низкоэнергетическим электронным пучком на люминесценцию наностолбиков оксида цинка. Показано, что облучение стимулирует ряд процессов, влияющих на интенсивность катодолюминесценции. В начале облучения превалирует процесс, приводящий к повышению интенсивности люминесценции, который зависит от тока электронного пучка и наблюдается только на неотоженном образце. По-видимому, он связан со стимулированными электронным пучком химическими реакциями на поверхности образца. При повышении дозы облучения интенсивность катодолюминесценции начинала уменьшаться. Процесс гашения интенсивности обычно объяснялся формированием углеродной пленки на поверхности образца при облучении электронным пучком. Однако в настоящей работе скорость гашения существенно различается для исходного и отоженного образцов, что требует для своего объяснения привлечения и других механизмов, по-видимому, связанных со стимулированным облучением формированием дефектов в приповерхностных слоях образца. Обнаружен эффект “последствия” облучения, который проявляется в небольшом гашении интенсивности даже после выключения пучка.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа финансировалась в рамках Государственного задания № 075-00920-20-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Редькин А.Н., Маковей З.И., Грузинцев А.Н., Якимов Е.Е., Кононенко О.В., Фирсов А.А. // Неорг. материалы. 2009. Т. 45. № 11. С. 1330.
2. Lupan O., Ursaki V.V., Chai G., Chow L., Emelchenko G.A., Tiginyanu I.M., Gruzintsev A.N., Redkin A.N. // Sensors Actuators B: Chem. 2010. V. 144(1). P. 56.
3. Li L., Zhai T., Bando Y., Golberg D. // Nano Energy. 2012. V. 1. P. 91.
4. Ham H., Shen G., Cho J.H., Lee T.J., Seo S.H., Lee Ch.J. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 404. P. 69.
5. Sohn J.I., Choi S.S., Morris S.M., Bendall J.S., Coles H.J., Hong W.-K., Jo G., Lee T., Welland M.E. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 4316.
6. Zhu G., Yang R., Wang S., Wang Z.L. // Nano Lett. 2010. V. 10. № 8. P. 3151.
7. Грузинцев А.Н., Волков В.Т. // ФТП. 2011. Т. 45. № 11. С. 1476.
8. Xie R., Sekiguchi T., Ishigaki T., Ohashi N., Li D., Yang D., Liu B., Bando Y. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 134103.
<https://doi.org/10.1063/1.2189200>
9. Gruzintsev A.N., Red'kin A.N., Yakimov E.E., Yakimov E.B. // Phys. Status Solidi C. 2011. V. 8. № 4. P. 1403.
<https://doi.org/10.1002/pssc.201084006>
10. Редькин А.Н., Рыжова М.В., Якимов Е.Е., Грузинцев А.Н. // ФТП. 2013. Т. 47. № 2. С. 216.
11. Грузинцев А.Н., Якимов Е.Е. // Неорг. материалы. 2005. Т. 41. № 7. С. 828.
12. Dierre B., Yuan X.L., Sekiguchi T. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 043528.
<https://doi.org/10.1063/1.2973190>
13. Феклисова О.В., Якимов Е.Б., Ярыкин Н.А. // ФТП. 1994. Т. 28. С. 2179.
14. Feklisova O.V., Yakimov E.B., Yarykin N.A. // Mater. Science & Engineering B. 1996. V. 42. P. 274.
15. Dierre B., Yuan X.L., Yao Y.Z., Yokoyama M., Sekiguchi T. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2008. V. 19. P. 307.
<https://doi.org/10.1007/s10854-008-9603-7>

Electron Beam Irradiation Effect on Cathodoluminescence of ZnO Nanorod Array

E. B. Yakimov¹, E. E. Yakimov^{1,*}, and A. N. Redkin¹

¹Institute of Microelectronics Technology Problems, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

*e-mail: yak@iptm.ru

The effect of low-energy electron beam irradiation on the cathodoluminescence of ZnO nanorods have been studied. The nanorods were grown by gas-phase synthesis on oxidized silicon substrates at a temperature of about 550°C. It is shown that at the initial stage of irradiation the luminescence intensity increases and a rate of this process depends on electron beam current. Apparently it is associated with chemical reactions on sample surface stimulated by electron beam. Annealing at 500°C leads to annealing of this effect. Thus, this effect cannot be explained only by the formation of a carbon-containing film upon irradiation. At high irradiation doses luminescence quenching was observed. The quenching rates are different for initial and annealed samples. The “aftereffect” effect was found. This manifests itself in a decrease of the luminescence intensity even after the beam is turned off.

Keywords: wide bandgap semiconductors, zinc oxide, cathodoluminescence, scanning electron microscopy, nanostructures, gas-phase synthesis, e-beam irradiation, radiation-enhanced reaction.