

3. Давыдов В. А. Излучение равномерно движущегося заряда в случае двух скачков во времени диэлектрической проницаемости.— Вестн. Моск. ун-та. Физ., астрон., 1976, 19, № 3, 53.
4. Давыдов В. А. Излучение равномерно движущегося заряда на нестационарном слое.— Изв. вузов. Радиофизика, 1979, 22, № 1, 95.

Поступила в редакцию  
16.02.79

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1980, Т. 21, № 3

УДК 535.736; 533.924

А. И. АКИШИН, М. К. АНТОШИН,  
С. К. ГУЖОВА, Л. В. ЕПИФАНОВА

### ТУШЕНИЕ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГЕТЕРОГЕННОЙ СМЕСИ $ZnO$ И ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНА ПРИ ОБРАБОТКЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ

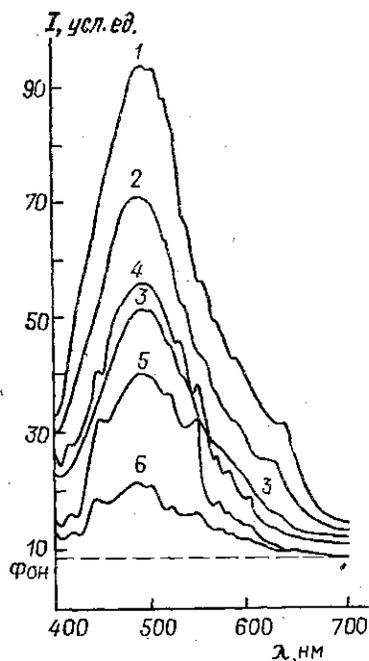
Исследование изменения оптических спектров поглощения  $ZnO$  и его гетерогенных смесей с полимерными смолами в результате воздействия ВЧ-разряда [1, 2] показало, что при этом наблюдается увеличение поглощения вблизи края собственного поглощения  $ZnO$ . Это связано с физико-химическим восстановлением атомов  $Zn$  в приповерхностном слое материала толщиной не менее 1 мкм, образующих новые центры поглощения. Поскольку  $ZnO$  является типичным кристаллофосфором, представляет интерес параллельное исследование спектров люминесценции этих материалов. Центрами люминесценции  $ZnO$ , образующими акцепторные уровни в запрещенной зоне, могут быть как катионы примесных металлов, так и катионы основного металла окисла, избыточные по сравнению с идеальной стехиометрией кристаллической решетки [3].

Исследовались спектры катодолюминесценции  $ZnO$  и его гетерогенных смесей с полиметилфенилсилоксаном (ПМФС) ( $ZnO + ПМФС$ ) как необработанных, так и обработанных плазмой ВЧ-разряда в кислороде и азоте. Люминесценция возбуждалась электронным пучком растрового электронного микроскопа с плотностью  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  и энергией электронов 20 кэВ в вакууме  $\sim 1,33 \cdot 10^7$  Па. Электроны таких энергий имеют в  $ZnO$  пробег  $\sim 10^{-2}$  см и порождают каскад вторичных электронов, которые при достижении энергии  $\sim 10$  эВ, равной двойной ширине запрещенной зоны, возбуждают люминесценцию, не вызывая радиационных нарушений решетки [4, 5]. Спектры катодолюминесценции регистрировались чувствительным в области 250—850 нм фотоэлектронным умножителем ФЭУ-79 в процессе возбуждения при комнатных температурах подложки (алюминий) и температуре 77 К.

Общей качественной характеристикой спектров является наличие трех максимумов свечения. Первый ( $\lambda \approx 350$  нм) расположен вблизи собственной границы поглощения  $ZnO$ , второй ( $\lambda \approx 500$  нм) — в видимой области спектра, третий ( $\lambda \approx 750$  нм) — в инфракрасной области. Положение этих максимумов сдвигается на 100 нм в сторону более длинных волн при увеличении температуры подложки от 77 К до комнатной. При этом соотношение между интегральной интенсивностью свечения в каждой из областей люминесценции, образованных вышеуказанными максимумами, остается неизменным; основной же вклад в

люминесценцию в диапазоне  $\lambda=250-850$  нм дает наиболее широкая полоса с максимумом при  $\lambda \approx 500$  нм.

На рисунке приводятся спектры люминесценции ZnO и ZnO+ПМФС в видимой области спектра при комнатной температуре подложки. Спектр 1 является спектром люминесценции необработанного плазмой особо чистого поликристаллического ZnO с размером микрокристаллов 1—4 мкм, используемого в нашем эксперименте. Он отличается от спектра собственной люминесценции чистого монокристалла ZnO [4]



Спектры люминесценции поликристаллического ZnO и его гетерогенных смесей с полиметилфенилсилоксаном

тем, что на гладкий контур главного широкого максимума при  $\lambda=470$  нм наложены менее значительные по интенсивности и более узкие боковые пики. Наблюдающийся сдвиг этих пиков вправо относительно максимума  $\lambda=470$  нм при изменении температуры подложки от 77 до 300 К позволяет связать наличие боковых пиков спектра 1 с механическими дефектами на поверхности поликристаллов ZnO, а также с возможными хемосорбционными поверхностными дефектами.

Спектры 2, 3 представляют собой спектры катодолюминесценции смесей ZnO+ПМФС (в пропорциях: 2—2:1, 3—1:1) до обработки плазмой. Сравнение спектров 1, 2, 3 показывает, что люминесценция гетерогенной смеси ZnO+ПМФС с различным содержанием ZnO определяется люминесцентными свойствами поликристаллической окиси цинка.

Спектры 4, 5 характеризуют люминесценцию ZnO+ПМФС (2:1) после обработки ВЧ-плазмой азота с энергией положительных ионов 9 эВ интегральным потоком: 4— $10^{18}$  см<sup>-2</sup>, 5— $10^{19}$  см<sup>-2</sup>.

Спектр 6 получен для ZnO+ПМФС (2:1) после обработки смеси ВЧ-плазмой кислорода с энергией положительных ионов 20 эВ и интегральным потоком  $10^{19}$  см<sup>-2</sup>.

Сравнение спектров 4, 5, 6 с исходным спектром 2 показывает, что как в кислородной, так и в азотной плазме происходит тушение люминесценции смеси ZnO+ПМФС, причем этот эффект находится в прямой зависимости от интегрального количества ионов, падающих на 1 см<sup>2</sup> поверхности, и от энергии ионов. Снижение интенсивности катодолюминесценции характеризуется сохранением основного контура спектра с максимумом  $\lambda=470$  нм, соответствующим собственной люминесценции ZnO.

Известно, что химическое воздействие молекулярного кислорода на ZnO тушит люминесценцию, а молекулярного азота — усиливает ее в соответствии с происходящим при этом процессом окисления (в кислороде) и восстановления (в азоте) атомов Zn, избыточных по сравнению с основной стехиометрией окисла [4]. Значительный эффект тушения люминесценции ZnO может быть также следствием аморфизации решетки [4].

Единый характер плазмохимического действия на люминесцентные свойства ZnO в смеси с ПМФС, наблюдающийся независимо от хими-

ческой природы ионов и атомов плазмы (спектры 5, 6), позволяет утверждать, что эффект тушения люминесценции вызывается одним и тем же физико-химическим процессом, происходящим на поверхности под действием ВЧ-плазмы. Таким процессом может быть последовательное восстановление атомов цинка положительными ионами плазмы, которое имеет место в диссоциирующей приповерхностной области решетки и может дать как концентрационное тушение в связи с переизбытком катионов в этой области, так и тушение вследствие возможной аморфизации решетки, вызванной коагуляцией восстановленных атомов Zn. При этом в случае воздействия кислородной плазмы роль аморфизации возрастает, так как процесс окисления восстановленного цинка атомарным кислородом плазмы должен увеличивать аморфизацию внешнего слоя.

При плазмообработке оксидных поликристаллов фактором, инициирующим изменение их оптических свойств, является оже-нейтрализация положительных ионов плазмы [6], эффективно передающая энергию ионизации электронам валентной зоны. Поскольку валентная зона ZnO образована 2p-состояниями кислорода, удаление электрона в результате оже-перехода означает образование дырки O<sup>-</sup> и анионной вакансии в решетке. Аналогичный процесс при  $\gamma$ - и фотоионизации ZnO приводит к концентрации O<sup>-</sup> на поверхности (вследствие их большой подвижности) и к избытку катионов в решетке [7]. В условиях плазмообработки на поверхности решетки существует избыток электронов, образующих отрицательный потенциал поверхности. Эти электроны могут диффундировать по анионным вакансиям внутрь решетки, нейтрализуя избыточные катионы и увеличивая содержание восстановленных атомов металла по отношению к исходной стехиометрии оксида. Таким образом, обогащение ZnO атомами металла при плазмообработке следует рассматривать как результат объемных диффузионных процессов, стимулированных оже-нейтрализацией положительных ионов плазмы на поверхности решетки.

Поскольку при обработке плазмой с кинетической энергией ионов  $\sim 10$  эВ коэффициент уноса массы ZnO составляет  $\sim 1$  а. е. м./ион, при интерпретации наблюдаемого тушения люминесценции можно пренебречь влиянием дефектов, связанных с имплантацией компонентов плазмы в поверхностный слой. Значительное плазмораспыление ZnO, по-видимому, объясняется выходом газообразного кислорода в результате гетерогенных плазмохимических реакций с участием O<sup>-</sup> на поверхности.

Авторы благодарят В. В. Михайлина за консультацию и интерес к работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гужова С. К. Вопросы имитации взаимодействия ионосферной плазмы с поверхностью космических аппаратов.— В кн.: Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Ч. 3. Харьков, 1976, с. 184.
2. Акишин А. И., Гужова С. К. Некоторые эффекты имитационного взаимодействия околоземной ионосферной плазмы с поверхностью космических аппаратов.— В кн.: Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Ч. 3. Харьков, 1976, с. 188.
3. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М., 1973, с. 84.
4. Москвин А. В. Катодолюминесценция. Т. 1. М.—Л., 1948, с. 21—48.
5. Михайлин В. В., Фок М. В. Труды ФИАН, 1975, 80, 147.
6. Гужова С. К. Канд. дис. М., 1978.
7. Казанский В. Б. Тезисы докладов Всесоюзного совещания по воздействию ионизирующего излучения на гетерогенные системы. М., 1976, с. 6.

Поступила в редакцию  
16.3.78