

УДК 539.23

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОГО ОТЖИГА НА МОРФОЛОГИЮ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ZnO, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

© 2023 г. В. В. Томаев^{1, 4, *}, В. А. Полищук², Н. Б. Леонов³, Т. А. Варганиян³

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)”, Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Государственный университет морского и речного флота имени адмирала С.О. Макарова”, Санкт-Петербург, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский университет ИТМО”, Санкт-Петербург, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Санкт-Петербургский горный университет”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: tvaza@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Изучено влияние времени отжига на структурные и оптические свойства пленок ZnO, которые сформированы из пленок Zn, полученных методом магнетронного напыления с последующим окислением в атмосфере воздуха. Термическое окисление происходило в атмосфере воздуха в течение 7 и 24 ч соответственно, в программируемой муфельной печи при $T = 750^\circ\text{C}$. Обнаружено изменение структуры поверхности пленок в зависимости от времени отжига пленки Zn и материала подложки, которое проявляется в оптических свойствах пленок.

DOI: 10.31857/S0367676523702526, EDN: KIRFEB

ВВЕДЕНИЕ

По сравнению с другими металлооксидными полупроводниками, являющимися перспективными материалами для многих электронных устройств, особенность свойств ZnO связана с большой прямой запрещенной зоной (3.3 эВ) и высокой энергией связи экситона (60 мэВ), которая может обеспечить эффективное экситонное излучение даже при температурах выше комнатной [1–5].

Продолжающийся интерес к оксиду цинка обусловлен прежде всего наличием необычных оптических и электрофизических свойств [6] и подтверждается в работах как фундаментального [7, 8], так и прикладного характера [9, 10].

К настоящему времени известно большое число способов получения пленок ZnO, из которых нужно отметить: магнетронное распыление атомов Zn в атмосфере кислорода [11], электрохимическое окисление поверхности пленок и пластин цинка [12, 13], золь-гель метод [14, 15], термовакуумное напыление [16, 17], импульсное лазерное осаждение [18, 19], мокрая химия [20, 21], метод

осаждения из газообразной фазы MOCVD [22]. Каждый из указанных методов обладает своими достоинствами и недостатками.

Способы формирования пленок ZnO постоянно совершенствуются, но по основным процессам, происходящим во время роста пленки, необходимо обратить внимание на преимущества, которые представляет метод магнетронного распыления по причине большого числа изменяемых технологических параметров, оказывающих влияние друг на друга. Реактивное магнетронное распыление дает возможность выращивать тонкие пленки в широком диапазоне электрических, структурных, фазовых и оптоэлектронных свойств [23].

Изменение технологических параметров для выращивания наноструктурированных высококачественных тонких пленок является непростой задачей, так как корректировка одного параметра ведет к изменению значений других [24].

Важную роль при изготовлении качественного материала на основе ZnO играет наличие собственных или примесных дефектов [2]. Они включают вакансии (отсутствующие атомы в пра-

вильных положениях решетки), междоузлия (лишние атомы, занимающие междоузлия в решетке) и атомы замещения (атом Zn, занимающий узел решетки O или наоборот). Примесные дефекты могут сильно влиять на электрические и оптические свойства полупроводника, легирование, время жизни неосновных носителей заряда, эффективность люминесценции и др.

Например, ZnO является перспективным материалом при изготовлении на его основе светолучающих диодов (СИД) из-за излучения в видимой области спектра за счет собственных, либо примесных дефектов, а также имеет значительные преимущества для применений в области ультрафиолетовой (УФ) генерации [25, 26]. Однако сложность легирования ZnO при создании *p*-типа проводимости препятствует изготовлению на его основе гомоструктурного излучающего диода ZnO. Тем не менее, выращивание пленок ZnO *n*-типа на поверхности других материалов *p*-типа может являться альтернативным способом реализации излучающих диодов с *p*–*n*-гетеропереходом на основе ZnO [27–29].

Еще одно замечательное применение материалов на основе ZnO – композитные фотолюминесцентные углеродные наноматериалы [30], которые могут представлять собой новый класс материалов с уникальными оптическими свойствами. Каждый из композитов в отдельности, ZnO и углеродные наноматериалы, имеют то преимущество, что они нетоксичны и безвредны для окружающей среды. Рентабельные методы их производства наряду с простыми маршрутами синтеза также могут представлять значительный интерес. Кроме того, ZnO излучает фотолюминесценцию в УФ-диапазоне и видимой области спектра в зависимости от метода синтеза, формы и размера дефектов. В сочетании с углеродным наноматериалом модификация в композите поверхностных дефектов ZnO позволяет настраивать фотолюминесцентные свойства для получения, например, белого света. Более того, эффективная передача энергии от ZnO к углеродным наноструктурам делает их подходящим материалом не только в приложениях для сбора энергии, но и для применения в биосенсорах, фотодетекторах и низкотемпературных тепловизорах изображения.

Таким образом, многие важные оптические и люминесцентные характеристики в пленках ZnO в значительной степени зависят от выбора соответствующей примеси, характера точечных и протяженных дефектов, параметров синтеза и последующей обработки образца [31, 32].

Отклонение от стехиометрии δ в оксиде цинка $Zn_{1+\delta}O$ может быть вызвано образованием собственных точечных дефектов [33–35]. Избыток Zn по сравнению со стехиометрическим соотношением $[Zn] : [O] = 1$ может быть обусловлен об-

разованием как междоузельных атомов цинка, так и вакансиями кислорода [36, 37]. Оба типа дефектов являются донорными и, по мнению большинства исследователей, отвечают за проводимость *n*-типа материала.

Для изучения точечных дефектов в ZnO были выполнены как теоретические расчеты, так и экспериментальные исследования, однако имеющиеся в литературе данные не позволяют однозначно сделать вывод о природе дефектов.

Еще Крегером [38] были всесторонне рассмотрены дефекты структуры, электропроводность и диффузия в ZnO. На основании исследований Хауффе [39] он сделал вывод о том, что наблюдающийся характер диффузии обусловлен диффузией внедренных атомов цинка. Однако в дальнейшем стало понятным, что дефекты структуры и, таким образом, механизм диффузии, гораздо сложнее, чем это предполагалось вначале. Было установлено, что и электропроводность и, диффузионные характеристики заметно зависят от предварительной термической обработки образцов ZnO. Как выяснили Моор и Уильямс [40], цинк диффундирует приблизительно одинаково как в парах цинка, так и в атмосфере кислорода при давлении 1 атм, а это предполагает, что существенную роль в процессах диффузии может играть внутренняя атомная неупорядоченность.

Таким образом, в вопросах влияния собственных или внутренних дефектов на свойства пленок ZnO остается еще достаточно много того, что требует прояснения [41]. Поэтому, целью настоящей работы являлось исследование влияния продолжительного отжига на морфологию и оптические свойства пленок ZnO, полученных магнетронным напылением на подложках из кварца и сапфира.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Пленки ZnO были получены термическим окислением пленок Zn, состоящим из двух этапов. Для напыления образцов использовалась магнетронная установка Q150TS/E/ES.

На первом этапе на кварцевых и сапфировых подложках диаметром 20 мм методом магнетронного напыления наносились тонкие пленки Zn толщиной порядка 30 нм в атмосфере Ar – $p_{Ar} \approx 10^{-2}$ торр.

Мишень из Zn(99.99%) диаметром 57 мм и толщиной 2 мм располагалась на расстоянии 30 мм от вращающейся платформы с подложками. Скорость напыления составляла 10 нм/мин. Подложки были покрыты равномерным слоем Zn, что хорошо наблюдалось в отраженном свете.

На втором этапе подложки загружались в программируемую муфельную печь SNOL 12/1200 LSC 01и подвергались отжигу в атмосфере воздуха при температуре 750°C с целью получения пле-

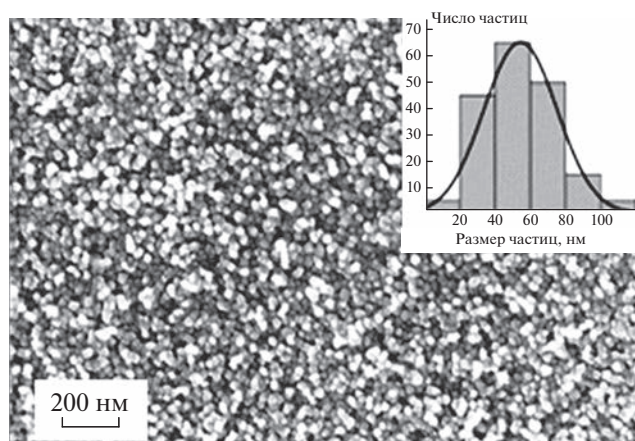


Рис. 1. Топография поверхности исходной пленки Zn толщиной 30 нм на кварце.

нок ZnO по методике, подробно описанной авторами в работе [42]. Время отжига составляло 7 и 24 ч.

Нами ранее установлено [42], что пленка металлического Zn начинала превращаться в пленку ZnO при 300°C, и полностью переходила в ZnO при температуре выше 400°C. В процессе окисления практически непрозрачная в видимой области пленка Zn преобразовывалась в прозрачную пленку ZnO, что подтверждалось рентгенофазовым анализом. Других фаз, кроме Zn и ZnO в пленках не наблюдалось.

Для исследования структуры и морфологии образцов использовался растровый сканирующий электронный микроскоп фирмы Zeiss "MERLIN". Подложки размещались на алюминиевых столиках, с помощью проводящего скотча для снятия

заряда с образцов. Параметры электронного пучка подбирались по максимальному разрешению наблюдаемых наночастиц на подложке, ускоряющее напряжение варьировалось от 5 до 10 кВ.

На рис. 1 представлена топография фрагмента исходной пленки Zn на подложке из кварца, которая имеет хорошо выраженный островковый характер частиц с равномерным распределением по поверхности. Показано распределение частиц по размерам на поверхности пленки Zn (методом случайной выборки), средний размер частиц составляет порядка 48 нм, а распределение частиц по размерам близко к гауссову.

Можно предположить, что неоднородности поверхности подложек влияют на первоначальный этап формирования частиц Zn в форме зародышей. Состав подложки, степень шероховатости, коэффициент термического расширения и другие свойства могут влиять на качество пленки Zn, на распределение частиц по размерам, средний размер частиц, форму и другие его характеристики. Последующее поступление материала к поверхности подложки должно приводить к устойчивому разрастанию частиц пленки.

На рис. 2 представлена топография поверхности пленки ZnO на кварцевой подложке после отжига в атмосфере сухого воздуха при $T = 750^\circ\text{C}$ в программируемой муфельной печи в течение 7 ч. Наблюдается изменение размеров частиц и появление свободных областей, не заполненных частицами. Нижняя область, прилегающая к подложке, образована более мелкими частицами, упакованными плотно со средним размером 51 нм. Распределение частиц по размерам смещается в большую сторону из-за рекристаллизации частиц ZnO и на поверхности можно наблюдать бо-

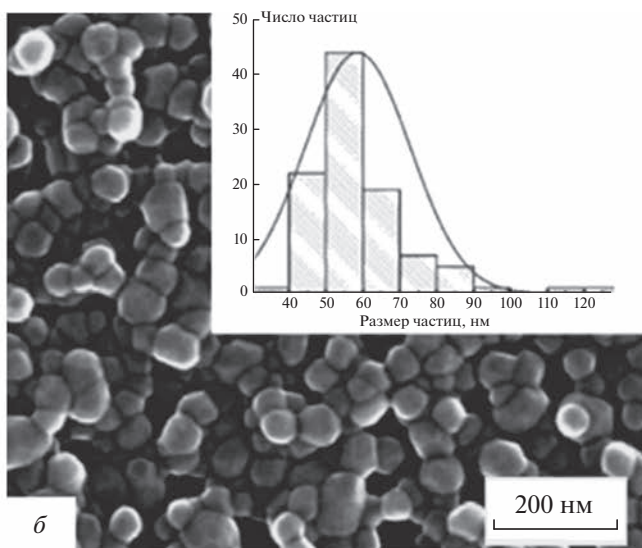
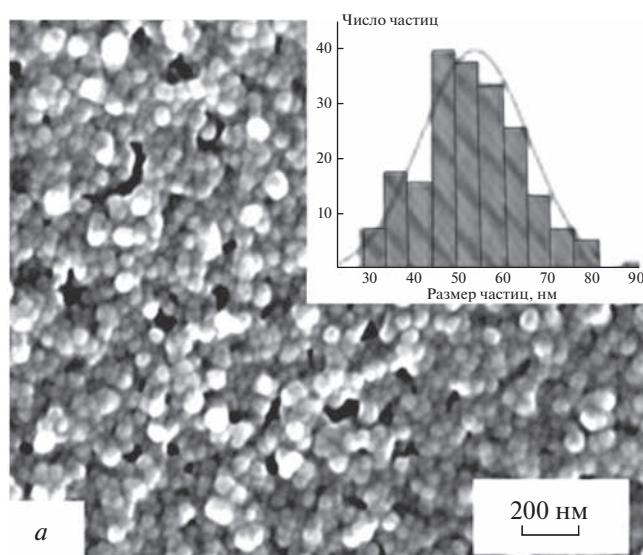


Рис. 2. Пленка ZnO на кварце (отжиг 7 ч) (а), пленка ZnO на сапфире (отжиг 7 ч) (б).

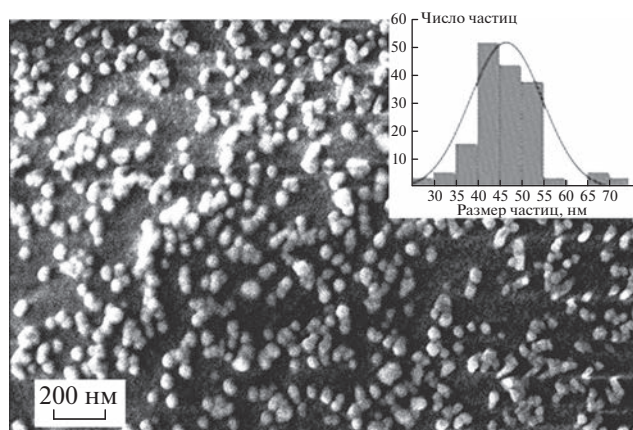


Рис. 3. Пленка ZnO на кварце (отжиг 24 ч).

лее крупные частицы со средним размером 80 нм. Общая площадь, занимаемая частицами, составляет ~95%.

На рис. 3 представлена морфология пленки ZnO, нанесенной на подложку из сапфира. Как видно распределение размеров микрочастиц имеет тенденцию к увеличению размеров. Средний размер составляет 60 нм.

Увеличение времени отжига исходной пленки Zn до 24 ч при температуре 750°C привело к радикальному изменению морфологии пленки ZnO. Этот результат представлен на рис. 3. Пленка представляет собой отдельно лежащие островки, имеющие форму близкую к шарикам, со средним размером 48 нм. Гистограмма распределения размеров частиц на поверхности пленки ZnO (методом случайной выборки) показана в правом углу рис. 3. Средний размер частиц несколько уменьшился до 46.6 нм. Площадь, занимаемая частицами, уменьшилась и составила ~53%.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Многочисленные исследования показывают, что имеется ряд факторов [31, 32], влияющих на люминесценцию в ZnO: метод выращивания или синтеза, содержание остаточных примесей, состояние поверхности, условия отжига.

Влияние на интенсивность люминесценции термообработки в воздушной среде должно быть главным образом вызвано созданием собственных дефектов: вакансий цинка и кислорода соответственно. Несмотря на то, что в оксиде цинка существует большое количество других собственных дефектов, только вакансии цинка и кислорода оказывают заметное влияние на люминесценцию из-за того, что другие виды дефектов имеют достаточно высокую энергию образования по сравнению с ними [8]. Исключением является межузельный цинк — дефект, который имеет низ-

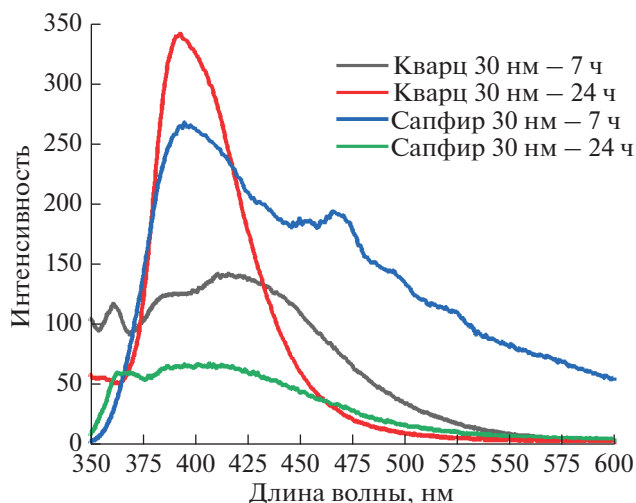


Рис. 4. Спектры фотолуминесценции для образцов ZnO.

кую энергию образования [8] и ведет себя как мелкий донор, поэтому он может принимать участие в процессе переноса энергии.

Спектры фотолуминесценции измерялись при комнатной температуре с помощью спектрофлуориметра RF-5301PC. Измерение спектров люминесценции проводились в геометрии “на отражение”: угол между направлением возбуждающего излучения и ФЭУ составлял 90 град. Все измерения были выполнены при комнатной температуре.

На рис. 4 показаны спектры фотолуминесценции для образцов ZnO на подложках из кварца и сапфира для времен отжига 7 и 24 ч соответственно. Для пленок ZnO, нанесенных на подложки из кварца и сапфира с временем отжига 7 ч, наблюдается сложная структура спектра. По всей видимости это связано с тем, что структура пленки еще не до конца сформирована и в ней еще содержится значительное количество дефектов. Так для пленки ZnO на подложке из сапфира при 7 ч отжига на спектре люминесценции можно наблюдать четыре широкие полосы с максимумами 360, 380, 420 и 425 нм. Из них первые две более слабые, но широкие полосы (360 и 380 нм) можно отнести к ультрафиолетовому краю поглощения пленки ZnO (их слабая интенсивность и ширина, как раз могут свидетельствовать о том, что структура ZnO еще до конца не сформирована), а две другие (420 и 425 нм) к синей области спектра с соответствующими центрами.

Для спектра люминесценции пленки ZnO на подложке из кварца при том же времени отжига количество широких полос еще больше — шесть, с максимумами 400, 440, 460, 475, 500 и 525 нм. Из них первые четыре можно отнести к синей обла-

сти спектра с соответствующими центрами, а последние два — к зеленой области спектра.

Характер спектров люминесценции пленки ZnO при времени отжига 24 ч на подложках из кварца и сапфира кардинально меняется. Спектр фотолюминесценции пленки ZnO нанесенной на подложку из кварца и отжигом 24 ч при возбуждении светом 250 нм представляет собой полосу краевой люминесценции экситонной линии с максимумом ~390 нм (3.18 эВ) и полушириной ~0.19 эВ. Сужение линии краевой люминесценции может быть связано с улучшением качества образца, уменьшением количества внутренних дефектов. Кроме того, интенсивность люминесценции пленки ZnO при более длительном отжиге (24 ч) на подложке кварца по сравнению с более коротким (7 ч) увеличивается более чем в два раза. Связано это может быть с тем, что увеличение времени отжига уменьшает число кислородных вакансий и атомов цинка в междоузлиях решетки.

Спектр фотолюминесценции пленки ZnO, нанесенной на подложку из сапфира и отжигом 24 ч при возбуждении светом 250 нм, состоит из трех широких полос с максимумами 360, 370 и 400 нм. Из них первые две более слабые, но широкие полосы (360 и 370 нм) могут относиться к ультрафиолетовому краю поглощения пленки ZnO, а другой (400 нм) к синей области спектра с соответствующим центром. Из наблюдений можно предположить, что подложка сапфира имеет лучшую адгезию к пленке ZnO чем кварц. Поэтому пленка ZnO на подложке из сапфира более напряжена, а значит дефектна, что может сказываться на люминесценции.

Интенсивность люминесценции пленки ZnO на сапфире при длительном отжиге по сравнению с коротким уменьшилась более чем в пять раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для пленок ZnO на подложках из кварца и сапфира при времени отжига 7 ч и температуре 750°C спектры люминесценции имеют сложный характер, проявляющийся в том, что спектр состоит из большого количества широких полос, имеющих максимумы в ультрафиолетовой, синей и зеленой областях. Очевидно, это связано с тем, что структура пленки еще не до конца сформирована и в ней еще содержится значительное количество дефектов.

Для пленки ZnO, нанесенной на подложку из кварца при времени отжига 24 ч и температуре 750°C, при возбуждении светом 250 нм, спектр фотолюминесценции представляет собой полосу краевой люминесценции экситонной линии с максимумом ~390 нм (3.18 эВ) и полушириной ~0.19 эВ. Это может быть связано с улучшением

качества образца и уменьшением количества внутренних дефектов. При этом интенсивность люминесценции пленки ZnO при более длительном отжиге (24 ч) на подложке кварца по сравнению с более коротким (7 ч) увеличивается более чем в два раза.

Спектр фотолюминесценции пленки ZnO, нанесенной на подложку из сапфира и отжигом 24 ч, при возбуждении светом 250 нм состоит из трех широких полос с максимумами 360, 370 и 400 нм. Из них первые две более слабые, но широкие полосы (360 и 370 нм) могут относиться к ультрафиолетовому краю поглощения пленки ZnO, а другой (400 нм) к синей области спектра с соответствующим центром. Вероятно, подложка сапфира имеет лучшую адгезию к пленке ZnO, чем кварц. Поэтому пленка ZnO на подложке из сапфира более напряжена, а значит дефектна, что и сказывается на люминесценции. Интенсивность люминесценции пленки ZnO уменьшилась на подложке из сапфира при длительном отжиге более чем в пять раз, а лучшая адгезия к поверхности не позволила избавиться от большого количества дефектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 041301.
2. Morkoç H., Özgür Ü. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. 490 p.
3. Singh A., Vishwakarma H.L. // IOSR-JAP. 2014. V. 6. No. 2. Ver. II. P. 28.
4. Özgür Ü., Hofstetter D., Morkoç H. // Proc. IEEE. 2010. V. 98. No. 7. P. 1255.
5. Rashmi R.K., Deepak .P, Saurabh K.P. // Res. Develop. Mater. Sci. V. 3. No. 3. P. 265.
6. Ellmer K., Klein A., Rech B. Transparent conductive zinc oxide. Springer series in materials science 104. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. 32 p.
7. Parihar V., Raja M., Paulose R. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 119.
8. Janotti A., Van de Walle C.G. // Rep. Prog. Phys. 2009. V. 72. P. 126501.
9. Kulkarni S.S., Shirsat M.D. // IJARPS. 2015. V. 2. No. 1. P. 14.
10. Nenavathu B.P., Sharma A., Dutta R.K. // J. Water Environ. Nanotechnol. 2018. V. 3(4). P. 289.
11. Pranav Y.D., Kartik H.P., Kamlesh V.C. et al. // Proc. Technology. 2016. V. 23. P. 328.
12. Damiani L.R., Mansano R.D. // J. Phys. Conf. Ser. 2012. V. 370. Art. No. 012019.
13. Kuz'mina A.S., Kuz'mina M.Yu., Kuz'min M.P. // Mater. Sci. Forum Subm. 2019. V. 989. No. 10. P. 210.
14. Balela M.D.L., Pelicano C.M.O., Ty J.D., Yanagi H. // Opt. Quant. Electron. 2017. V. 49. No. 3. 11 p.
15. Hasnidawani J.N., Azlina H.N., Norita H. et al. // Proc. Chemistry. 2016. V. 19. P. 211.

16. *Abdullah K.A., Awad S., Zaraket J., Salame C.* // Energy Proc. 2017. V. 119. P. 565.
17. *Fouad O.A., Ismail A.A., Zaki Z.I., Mohamed R.M.* // Appl. Catalysis B. 2006. V. 62. P. 144.
18. *Hassan N.K., Hashim M.R.* // Sains Malaysiana. 2013. V. 42. No. 2. P. 193.
19. *Dikovska A.Og., Atanasov P.A., Vasilev C. et al.* // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2005. V. 7. No. 3. P. 1329.
20. *Vincze A., Bruncko J., Michalka M., Figura D.* // Central Europ. J. Phys. 2007. V. 5. No. 3. P. 385.
21. *John A., Ko H.-U., Kim D.-G., Kim J.* // Cellulose. 2011. V. 18. P. 675.
22. *Habibi R., Daryan J.T., Rashidi A.M.* // J. Exper. Nanosci. 2009. V. 4. No. 1. P. 35.
23. *Feng T.-H., Xia X.-C.* // Opt. Mater. Express. 2016. V. 6. Art. No. 3735.
24. *Kelly P.J., Arnell R.D.* // Vacuum. 2000. V. 56. P. 159.
25. *Rahman F.* // Opt. Engin. 2019. V. 58(1). P. 010901.
26. *Guan N., Dai X., Babichev A.V. et al.* // Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 7904.
27. *Park G.C., Hwang S.M., Lee S.M. et al.* // Sci. Reports. 2015. V. 5. P. 10410.
28. *Macaluso R., Lullo G., Crupi I. et al.* // Electronics. 2020. V. 9. P. 991.
29. *Baratto C., Kumar R., Comini E. et al.* // Opt. Express. 2015. V. 23. No. 15. P. 18937.
30. *Rauwel P., Salumaa M., Aasna A. et al.* // J. Nanomaterials. 2016. V. 2016. Art. No. 5320625.
31. *Rodnyi P., Chernenko K., Klimova O. et al.* // Radiat. Measurements. 2016. V. 90. P. 136.
32. *Rodnyi P.A., Chernenko K.A., Venevtsev I.D.* // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125. No. 3. P. 372.
33. *Janotti A., Van de Walle C.G.* // Rep. Progr. Phys. 2009. V. 72. P. 126501.
34. *Zhang M., Averseng F., Krafft J.-M. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. No. 23. P. 12696.
35. *Guo H.-L., Zhu Q., Wu X.-L. et al.* // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 7216.
36. *Chen L., Zhai B., Huang Y.M.* // Catalysts. 2020. V. 10. P. 1163.
37. *Wang J., Xiang L., Komarneni S.* // Ceram. Internat. 2018. V. 44. No. 7. P. 7357.
38. *Kröger F.A.* The chemistry of imperfect crystals. Amsterdam: North-Holland Publ. Cj., 1964.
39. *Hauffe K.* Reactionen in und an Festen Stoffen, Berlin: Springer, 1955.
40. *Moore W.L., Williams E.L.* // Discuss. Faraday Soc. 1959. V. 28. P. 86.
41. *Leonov N.B., Komissarov M.D., Parfenov P.S. et al.* // Appl. Phys. A. 2022. V. 128. P. 665.
42. *Tomaev V.V., Polishchuk V.A., Vartanyan T.A. et al.* // Opt. Spectrosc. 2021. V. 129. No. 9. P. 1033.

Effect of prolonged annealing on the morphology and optical properties of ZnO films produced by magnetron sputtering

V. V. Tomaev^{a, d, *}, V. A. Polishchuk^b, N. B. Leonov^c, T. A. Vartanyan^c

^aSt. Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, 190013 Russia

^bAdmiral Makarov State University of Maritime and Inland Shipping, Saint-Petersburg, 198035 Russia

^cNational Research University ITMO, St. Petersburg, 197101 Russia

^dSt. Petersburg Mining University, St. Petersburg, 199106 Russia

*e-mail: tvaza@mail.ru

The effect of annealing time on the structural and optical properties of ZnO films, which are formed from Zn films obtained by magnetron sputtering followed by oxidation in air, is described. Thermal oxidation in air was carried out for 7 and 24 hours, respectively, in a programmable muffle furnace at $T = 750^\circ\text{C}$. A change in the structure of the film surface depending on the annealing time of the Zn film and the substrate material was found, which manifests itself in the optical properties of the films.