

УДК 535.37

## ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Комиссаров М.Д. (Университет ИТМО)

Научный руководитель – кандидат ф.-м. н. Леонов Н.Б. (Университет ИТМО)

В работе экспериментально определена оптимальная температура окисления тонких металлических пленок цинка (Zn) и исследованы особенности высокотемпературного окисления полученных образцов. Люминесцентные свойства в зеленой области спектра для тонких нанокристаллических пленок оксида цинка (ZnO) исследованы с использованием зависимости спектров фотолюминесценции от температуры окисления. Изучено атомное распределение по глубине пленок и спектры валентных зон образцов при разных температурах окисления, полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

**Введение.** Интерес к исследованию тонких пленок цинка обусловлен их свойствами, подходящими для различных применений. В частности, они могут служить прекурсорами в процессах получения оксида цинка. Оксид цинка, в свою очередь, широко применяется как в промышленности, так и во многих отраслях жизнедеятельности. Его производят в сотнях тысяч тонн для красок, добавок для резины и пластмасс, фармацевтических препаратов и косметики. ZnO – широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны  $E_g = 3,37$  эВ и энергией связи экситона 60 мэВ при комнатной температуре, обладающий уникальными электрофизическими и оптическими свойствами, относящийся к группе прозрачных проводящих оксидов и занимающий одно из лидирующих мест по широте использования среди прочих полупроводников. Вследствие высокой химической и температурной стабильности его успешно применяют в качестве прозрачных в видимой и инфракрасной (ИК) областях спектра проводящих покрытий для электрических контактов, буферных слоев тонкопленочных солнечных элементов и устройств отображения информации.

**Основная часть.** В настоящее время существуют разные способы получения тонких пленок оксида цинка нанометрового масштаба различной морфологии. К наиболее часто используемым можно отнести метод химического осаждения из газовой фазы, метод магнетронного распыления, карботермический метод, выращивание из водного раствора, электролитическое осаждение, металлорганический синтез из газовой фазы, метод молекулярно-лучевой эпитаксии, золь-гель метод, метод импульсной лазерной абляции. Выбранный нами метод получения исходных пленок Zn лазерной абляции в вакуумной камере с дальнейшим окислением в муфельной печи является технологически простым, дешевым и хорошо воспроизводимым методом.

Одним из основных пунктов работы было экспериментальное определение необходимой температуры окисления тонких пленок Zn с целью регистрации фотолюминесценции в зеленой области спектра, свойства которой могут быть применимы для газоаналитических приложений. Начиная от температуры окисления 600°C вплоть до 750°C, интенсивность фотолюминесценции в зеленой области спектра линейно растет, что подтверждают данные, полученные на приборе Shimadzu RF-5301PC, в котором в качестве источника излучения использовалась ксеноновая лампа мощностью 150 Вт, а также данные, полученные при возбуждении фотолюминесценции ZnO третьей гармоникой Nd:YAG-лазера в вакуумной камере, где детектором являлся прибор Hamamatsu PMA C10027.

При дальнейшем увеличении температуры интенсивность фотолюминесценции не увеличивается, а наоборот приводит к очень интересным явлениям. Стоит отметить, что в качестве подложек для напыления тонких пленок Zn, использовался как плавленый кварц ( $\text{SiO}_2$ ), так и сапфир ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). При исследовании фотолюминесценции тонких пленок ZnO, полученных окислением в муфельной печи при 770°C, спектры у образцов с подложками из  $\text{SiO}_2$  расщеплялись или интенсивность фотолюминесценции сильно падала. На образцах с

$\text{Al}_2\text{O}_3$  при всех равных условиях таких резких изменений не наблюдалось. Как следствие был сделан вывод, что такие изменения вызваны материалом подложки, который влияет на итоговую морфологию тонких пленок  $\text{ZnO}$ . Такой вывод отчасти был подтвержден спектрами оптической плотности тонких пленок  $\text{ZnO}$ , окисленных при  $770^\circ\text{C}$ , полученных на спектрофотометре СФ-56 (ЛОМО), а также снимками с электронного микроскопа MERLIN (Carl Zeiss). Данный вопрос требовал дальнейших исследований.

Нами было выдвинуто предположение, что фотолюминесценция  $\text{ZnO}$  в зеленой области спектра имеет дефектную природу и вызвано вакансиями кислорода. Для подтверждения такой теории, совместно с центром «Физические методы исследования поверхности» научного парка СПбГУ были проведены исследования спектров энергетических зон образцов  $\text{ZnO}$ , полученных при разных температурах окисления, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на приборе Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific). Полученные данные позволили определить количественный состав тонких пленок  $\text{ZnO}$ , распределенного по их глубине. Для всех пленок, окисленных при  $750^\circ\text{C}$ , наблюдается заметный избыток цинка и недостаток кислорода. Следует отметить, что это соотношение не меняется на всей глубине травления пленки, т. е. пленка однородна по составу и все ее слои вносят одинаковый вклад в люминесценцию. Это явно указывает на то, что причиной зеленой фотолюминесценции в нашем случае являются кислородные вакансии. У образцов  $\text{ZnO}$ , окисленных при  $770^\circ\text{C}$ , изменился состав пленки: дефицит кислорода сменился дефицитом цинка. Однако маловероятно, что только небольшие композиционные изменения привели к такому резкому влиянию на люминесцентные свойства. Значительное увеличение энергии связи как цинка, так и кислорода свидетельствует об изменении структуры кристалла  $\text{ZnO}$ , она стала более рыхлой, увеличились межатомные расстояния.

**Заключение.** В работе проведен экспериментальный подбор температуры окисления тонких пленок  $\text{Zn}$ , полученных методом лазерной абляции. Приведены сравнения спектров фотолюминесценции и оптической плотности образцов  $\text{ZnO}$  в зависимости от температуры окисления. Подтверждены теоретические предположения о характере зеленой люминесценции образцов  $\text{ZnO}$  методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с последующим анализом количественного распределения атомов по глубине пленки и исследованием энергетических зон структур  $\text{ZnO}$  при температурах окисления от  $400$  до  $770^\circ\text{C}$ .

Текущие исследования помогут более глубоко понять фотолюминесценцию тонких пленок  $\text{ZnO}$  в зеленой области спектра, что в дальнейшем пригодится для использования таких нанокристаллических структур в приложениях, связанных с сенсорикой газов.

М.Д. Комиссаров (автор)

Подпись

Н.Б. Леонов (научный руководитель)

Подпись