

УДК 621.315.592

Сравнительная морфология и фотолюминесценция пленок ZnO, полученных методами SILAR и вакуумного напыления

© С.В. Денисюк¹, О.Н. Куданович¹, Н.И. Мухуров¹, А.А. Ходин¹, Е.А. Уткина²,
М.В. Меледина², А.А. Таболич³

¹ Государственное научно-производственное объединение „Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника“, 220072 Минск, Республика Беларусь

² Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013 Минск, Республика Беларусь

³ Институт физики Национальной академии наук Беларуси, 220072 Минск, Республика Беларусь

E-mail: denicuk.sv@gmail.com

Поступила в Редакцию 3 мая 2024 г.

В окончательной редакции 26 июля 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Получены функциональные слои оксида цинка на подложках из анодного оксида алюминия методами SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction, метод ионного наслаивания) и термического окисления в кислородсодержащей среде пленок цинка, осажденных в вакууме. Проведено исследование морфологии поверхности и сколов образцов пленок ZnO на подложках нанопористого оксида алюминия, а также получены спектры их фотолюминесценции. Установлены различия в структуре поверхности и оптических свойствах поликристаллических пленок ZnO в зависимости от условий получения.

Ключевые слова: оксид цинка, нанонити, фотолюминесценция, оксид алюминия.

DOI: 10.61011/FTP.2024.11.59479.6549A

1. Введение

Оксид цинка представляет собой прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3.27 эВ, обладающий *n*-типом проводимости за счет межузельного цинка и вакансий кислорода, и значительной энергией экситона (~ 60 мэВ). При нормальных условиях ZnO преимущественно имеет кристаллическую структуру вюрцита. У оксида цинка присутствуют два пика люминесценции: при ~ 378 нм, что соответствует краю полосы поглощения и рекомбинации экситонов, и при ~ 562 нм, что связано с наличием кислородных вакансий [1]. Отличительной особенностью ZnO является способность образовывать наночастицы различных форм: нанопроволоки, наностержни, нанопластины и др. [2]. Особенности электрофизических и оптических свойств оксида цинка позволяют использовать пленки ZnO в фотодетекторах, солнечных элементах, тонкопленочных транзисторах, а также при производстве плоских дисплеев, в пьезоэлектрических устройствах и газовых сенсорах [3,4]. Для получения ZnO используются как физические методы, такие как импульсное лазерное или магнетронное напыление, так и химические методы: золь-гель технология, спрей-пиролиз, гидротермальный и CVD-метод [5,6].

2. Методика эксперимента

Образцы пленок ZnO были сформированы на подложках из нанопористого анодного оксида алюминия (АОА),

полученных анодированием алюминия в 3%-м растворе щавелевой кислоты до толщины 40–42 мкм. После анодирования удалялась металлическая основа, а затем подложки подвергались отжигу для стабилизации их параметров. Одна сторона подложки представляет собой пористую поверхность с пора́ми диаметром 60–75 нм, а обратная сторона является беспористой (барьерный слой) [7].

Для формирования пленки оксида цинка методом SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction, метод ионного наслаивания) использовали катионный и анионный прекурсоры. В качестве катионного прекурсора использовался 0.1 М водный раствор ZnSO₄ с добавлением NH₄OH. В качестве анионного прекурсора выступал 1%-й раствор H₂O₂. Производилось 10 циклов окуна́ния для формирования однородной пленки ZnO. Часть образцов была подвергнута термической обработке при 300 °С в течение 1 ч. Вторая методика получения пленок ZnO включает стадии нанесения пленки металла в вакууме и ее термического окисления. Пленки цинка были нанесены на подложки с помощью установки вакуумного магнетронного напыления „Оратория 9“ до толщины 1.2–1.4 мкм, после чего были подвергнуты термическому окислению в муфельной электропечи СНОЛ 6.7/1300 при температурах в диапазоне от 300 до 600 °С.

Морфология образцов исследовалась на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi S-4800. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались при комнатной температуре в диапазоне 310–950 нм с помощью спектрометра HORIBA iHR320 (Japan) с возбуждением излучением Хе лампы в диапазоне ~ 350–520 нм.

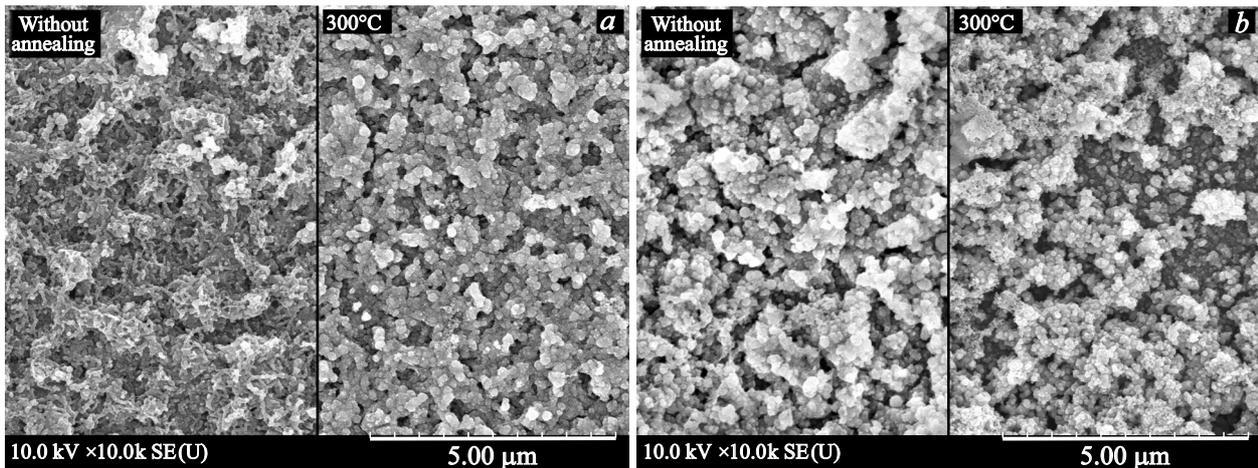


Рис. 1. РЭМ-изображения различных участков пленок ZnO, полученных методом SILAR на подложке анодного оксида алюминия: *a* — ZnO на пористой стороне подложки до отжига и после него; *b* — ZnO на барьерном слое подложки до отжига и после него.

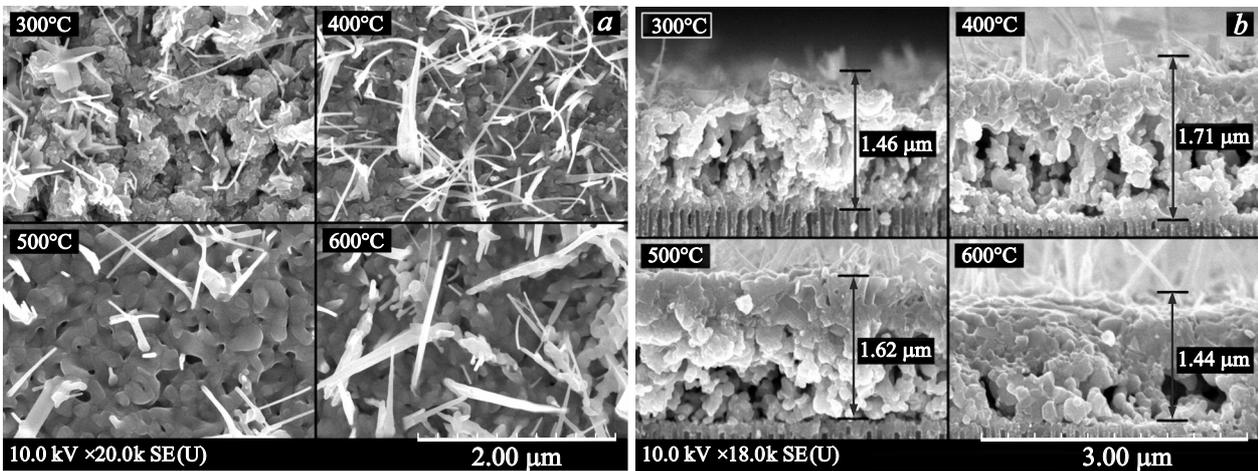


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности и сколов образцов пленок ZnO на нанопористом Al_2O_3 : *a* — морфология поверхности пленок ZnO, полученных окислением при температурах 300, 400, 500 и 600°C; *b* — сколы образцов с пленками ZnO, полученными окислением при температурах 300, 400, 500 и 600°C.

3. Обсуждение результатов

Слой оксида цинка на подложках из АОА, полученные методом SILAR, представляют собой мелкозернистые поликристаллические пленки толщиной 1–1.5 мкм. РЭМ-изображение оксида цинка, осажденного на пористую сторону алюмооксидной подложки, демонстрирует пленку, состоящую из конгломератов и отдельных сферических частиц диаметром от 100 до 400 нм, а также участки с неупорядоченной пористой структурой, межпоровым расстоянием 50–75 нм и размерами зерен от 100 до 300 нм (рис. 1, *a*). После отжига при температуре 300°C изображение поверхности образцов демонстрирует пористую структуру пленок ZnO и укрупнение составляющих пленку зерен до 250–500 нм. При этом наблюдаются участки отслаивания оксидной пленки от подложки. Пленка оксида цинка, осажденная

на барьерную сторону подложки, имеет мелкозернистую неупорядоченную структуру с размерами отдельных зерен от 50 до 300 нм и включениями фрагментов тонких пленок. После термической обработки при 300°C РЭМ-изображение поверхности пленки ZnO не демонстрирует заметных изменений в структуре пленки или размерах составляющих ее зерен (рис. 1, *b*).

При окислении слоя Zn, сформированного на пористой поверхности подложки АОА, при температуре 300°C на воздухе происходит образование поликристаллической пленки (рис. 2, *a*), которая имеет пористый микрорельеф, состоящий из конгломератов частиц неправильной формы с характерными размерами 200–400 нм. На поверхности пленки образуются одно- и двумерные наночастицы в виде нанонитей и нанопластинок. РЭМ-изображение скола образца демонстрирует, что образование наночастиц происходит только

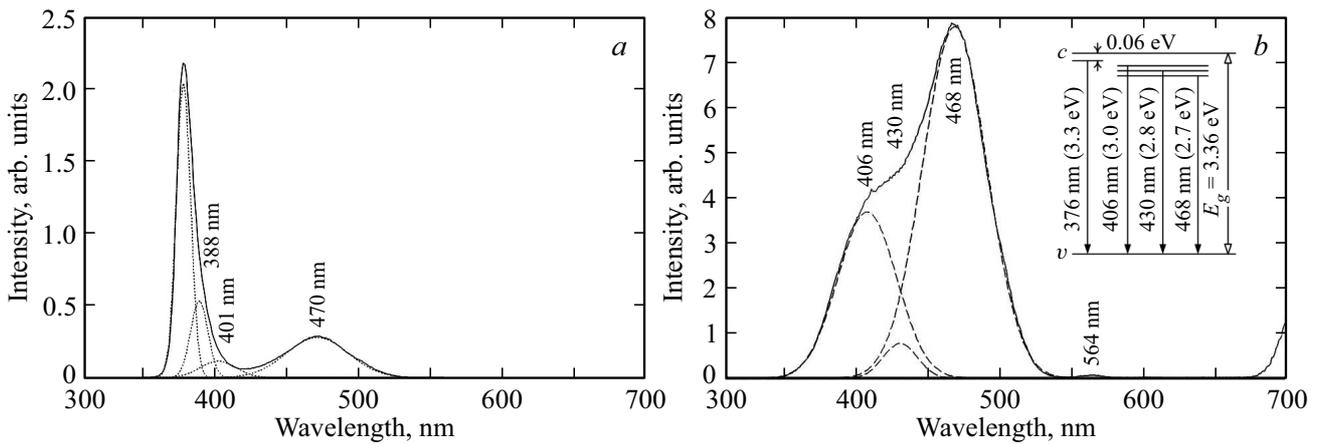


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции пленочных структур $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после окисления пленок Zn при 400°C (a) и 500°C (b). На вставке — основные переходы ФЛ в ZnO с участием экситонных состояний и межузельных атомов Zn .

на поверхности пленки (рис. 2, b). Диаметр нанонитей и толщина нанопластин составляют $\sim 20\text{--}30\text{ нм}$, при этом длина нанонитей может достигать 1 мкм . Увеличение температуры окисления до 400°C приводит к формированию оксидной пленки с более однородной поверхностью и росту количества и длины нанонитей до 2.0 мкм (рис. 2, a). Уменьшается количество нанопластин на единицу поверхности, а оставшиеся демонстрируют признаки превращения в конгломераты нанонитей. РЭМ-изображение скола образца выявляет три слоя пленки: пористое основание толщиной $\sim 1\text{ мкм}$, плотная квазипланарная поверхность толщиной $0.5\text{--}0.7\text{ мкм}$ и растущие на ней нанонити ZnO длиной до 1.5 мкм (рис. 2, b).

РЭМ-изображения поверхности образцов, полученных окислением пленки Zn на поверхности Al_2O_3 при температуре 500°C , демонстрируют пористый микрорельеф пленки, состоящий из частично сросшихся зерен округлой формы с размерами отдельных частиц $200\text{--}300\text{ нм}$ (рис. 2, a). На поверхности пленки ZnO образуются нанонити диаметром от 30 до 200 нм . По сравнению с образцами, полученными при температурах 300 и 400°C , наблюдается изменение диаметра нанонитей от вершины к основанию. При температуре окисления 600°C образуется схожая по морфологии поликристаллическая пленка, основным отличием которой является увеличение плотности нанонитей на единицу площади поверхности (рис. 2, a). Диаметры нанонитей варьируются от 50 до 200 нм при длине от 200 нм до 2 мкм с увеличением среднего диаметра. Трехслойная структура пленок, характерная для образцов, полученных при температуре 400°C , сохраняется и при температурах отжига 500 и 600°C (рис. 2, b).

Образование нанонитей ZnO наблюдалось в образцах, полученных методом термического окисления, в отличие от образцов, полученных методом SILAR; фотолюминесцентные характеристики последних в данной работе не исследовались. Спектры ФЛ образцов пленок

ZnO с нанонитями на подложке нанопористого AOA (рис. 3) демонстрируют наличие полос, характерных для гидроксида/пористого Al_2O_3 ($\sim 450/690\text{ нм}$), полученного анодированием в щавелевой кислоте, что согласуется с данными работ [8–10]. Источником такой фотолюминесценции может быть превращение внедренных в оксид алюминия анионных примесей (оксалатов) в активные центры эмиссии, а также структурные дефекты Al_2O_3 , в частности F/F^+ -центры [8,11,12]. Для окисленных при 400°C образцов ZnO полоса ФЛ при $\sim 400\text{ нм}$ выражена слабо (рис. 3, a), тогда как для окисленных при 500°C образцов данная полоса преобладает (рис. 3, b). Фотолюминесценция ZnO с участием экситонных переходов ($\sim 376\text{ нм}$) наблюдалась при температуре окисления 400°C (рис. 3, a) и не наблюдалась при температуре окисления 500°C (рис. 3, b). В то же время во втором случае наблюдалась серия полос $406/430/468\text{ нм}$, характерных для переходов с участием межузельных дефектов $I_{\text{Zn}}/I_{\text{Zn}}^+$ [13]. Таким образом, термическое окисление пленок Zn на подложках из нанопористого анодного алюминия дает различные результаты ФЛ, когда после окисления при 500°C преобладают ФЛ переходы с участием избыточного межузельного Zn .

4. Заключение

Оба рассмотренных метода позволяют получать функциональные слои оксида цинка, которые могут быть использованы в различных устройствах микроэлектроники. В то же время комбинация методов нанесения металла в вакууме с последующим термическим окислением позволяет получить пленки ZnO различной топологии с поверхностными нанонитями, размер и форма которых зависят от условий получения. Результаты исследования фотолюминесценции пленок ZnO с нанонитями свидетельствуют о переходе от экситонного механизма люминесценции к преимущественно межузельно-

му (Zn) при увеличении температуры окисления от 400 до 500°C с изменением микроморфологии нанонитей, формирующихся на квазипланарном слое оксида цинка.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект T23MЭ-045.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Hong, G. Cao, X. Zhang, J. Qu, Y. Deng, H. Liang, J. Tang. *Electrochimica Acta*, **283**, 959 (2018). DOI: 10.1016/j.electacta.2018.05.051
- [2] E.K. Droopu, B.S. Wee, S.F. Chin, K.Y. Kok, M.F. Maligan. *Biointerface Res. Appl. Chem.*, **12** (3), 4261 (2022). DOI: 10.33263/briac123.42614292
- [3] M.A. Borysiewicz. *Crystals*, **9** (10), 505 (2019). DOI: 10.3390/cryst9100505
- [4] A.V. Marikutsa, N.A. Vorob'eva, M.N. Rummyantseva, A.M. Gas'kov. *Russian Chem. Bull.*, **66** (10), 1728 (2017). DOI: 10.1007/s11172-017-1949-7
- [5] V.R.V. Gopal, S. Kamila. *Appl. Nanoscience*, **7** (3–4), 75 (2017). DOI: 10.1007/s13204-017-0553-3
- [6] I.A. Nagornov, A.S. Mokrushin, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, Ph.Yu. Gorobtsov, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Ceramics International*, **46** (6), 7756 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.11.279
- [7] Y. Patel, G. Janusas, A. Palevicius. *Materials Today: Proceedings*, **57** (2), 630 (2022). DOI: 10.1016/j.matpr.2022.02.044
- [8] G.S. Huang, X.L. Wu, Y.F. Mei, X.F. Shao. *J. Appl. Phys.*, **93** (1), 582 (2003). DOI: 10.1063/1.1529075
- [9] G. Rani. *J. Korean Ceram. Soc.*, **58**, 747 (2021). DOI: 10.1007/s43207-021-00151-3
- [10] S.C. Khoobaram, C.-H. Choi, S. Chidangil, S.D. George, S.D. George. *Nanomaterials*, **12** (3), 444 (2022). DOI: 10.3390/nano12030444
- [11] L. Cantelli, J.S. Santos, T.F. Silva, M.H. Tabacniks, A.O. Delgado-Silva, F. Trivinho-Strixino. *J. Luminesc.*, **207**, 63 (2019). DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.10.015
- [12] N. Mukhurov, S. Zhvavyi, Sergei N. Terekhov, A. Panarin, I.F. Kotova, P. Pershukovich, I. Khodasevich, I. Gasenkova, V. Orlovich. *J. Appl. Spectrosc.*, **75** (2), 214 (2008). DOI: 10.1007/S10812-008-9026-5
- [13] K. Bandopadhyay, J. Mitra. *RSC Adv.*, **5**, 23540 (2015). DOI: 10.1039/C5RA00355E

Редактор Г.А. Оганесян

Comparative morphology and photoluminescence of ZnO films obtained by SILAR and vacuum deposition methods

S.V. Denisuk¹, O.N. Kudanovich¹, N.I. Mukhurov¹, A.A. Khodin¹, E.A. Outkina², M.V. Meledina², A.A. Tabolich³

¹ State Scientific and Production Association of Optics, Optoelectronics and Laser Technology, 220072 Minsk, Republic of Belarus

² Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 220013 Minsk, Republic of Belarus

³ Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, 220072 Minsk, Republic of Belarus

Abstract Functional zinc oxide layers on anodic aluminum oxide substrates were obtained by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction and thermal oxidation in oxygen-containing medium of zinc films deposited in vacuum. The study of surface and spalling morphology of ZnO film samples on porous aluminum oxide substrates was carried out, and their photoluminescence spectra were obtained. Differences in the surface structure and optical properties of polycrystalline ZnO films depending on the conditions of preparation have been established.