

Оптические и фотолюминесцентные свойства тонкопленочной структуры ZnO–ЦТСЛ в ультрафиолетовом и видимом диапазонах спектра

© Л.В. Григорьев^{1,2}, Я.Б. Егорова¹, Н.А. Быков¹, А.А. Семенов², А.А. Никитин²

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² СПбГЭТУ „ЛЭТИ“,
197022 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: grigoryev@oi.ifmo.ru

Поступила в редакцию 29.06.2019 г.

В окончательной редакции 29.06.2019 г.

Принята к публикации 12.07.2019 г.

Представлены результаты исследования структурных, оптических и фотолюминесцентных свойств тонкопленочной структуры ZnO–сегнетоэлектрическая керамика ЦТСЛ. Приведены результаты рентгеноструктурного анализа пленки оксида цинка, синтезированной на подложке из ЦТСЛ и на кварцевой подложке. Приведены спектры пропускания, отражения и поглощения и спектральная зависимость фотолюминесценции тонкопленочной структуры ZnO–ЦТСЛ и структуры ZnO–SiO₂ в ультрафиолетовом и видимом диапазонах спектра.

Ключевые слова: оксид цинка, сегнетоэлектрик, спектр пропускания, спектр отражения, спектр фотолюминесценции, электронно-лучевой метод.

DOI: 10.21883/OS.2019.12.48697.226-19

Введение

Исследование физических свойств структур полупроводник–сегнетоэлектрик на основе оксида цинка (ZnO) привлекает большое внимание исследователей, что обусловлено возможностью создания быстродействующих микроэлектронных датчиков ультрафиолетового (УФ) излучения [1,2]. Такие сенсоры УФ излучения могут работать в составе волоконно-оптических устройств радиофоники. Необходимость исследования оптических свойств структуры полупроводник–сегнетоэлектрик, содержащей слой ZnO на различных сегнетоэлектрических подложках, обусловлена возможностью создания оптически управляемой структуры полевого транзистора.

В работе представлены результаты исследования структурных, оптических и фотолюминесцентных свойств тонкопленочной структуры ZnO–керамика цирконий–титан–свинец, легированной лантаном (ЦТСЛ), и структуры тонкая пленка ZnO — диоксид кремния (ZnO–SiO₂).

Изготовление образцов

Тонкопленочные структуры ZnO–ЦТСЛ создавались на основе полированных пластин из керамики ЦТСЛ. Керамические пластины формировались методом горячего прессования из предварительно синтезированного порошка ЦТСЛ стехиометрического состава. Структура ZnO–SiO₂ формировалась на поверхности полированных кварцевых пластин из кварца марки КУ-1. Поверх-

ность керамических и кварцевых пластин подвергалась полировке по 12 классу чистоты. Перед операцией нанесения на поверхность подложки слоя из оксида цинка все подложки очищались от органических загрязнений в полярных и неполярных растворителях. Далее подложки промывались в деионизованной воде, удельное сопротивление которой было не менее 1.0 МΩ. Для финишной очистки от следов загрязнений, а также с целью повышения адгезии подложки к наносимой пленке из ZnO все подложки подвергались ионной бомбардировке в аргонокислородной плазме. Затем рабочий объем откачивался до давления, не превышающего 10⁻³ Па. Слой ZnO на поверхности подложек формировался методом импульсного электронно-лучевого испарения мишени-таблетки из порошка ZnO марки ОСЧ [3]. Контроль толщины напыляемой пленки осуществлялся с помощью кварцевых микровесов. В результате импульсного электронно-лучевого напыления на поверхности подложек сформировался слой из ZnO толщиной 2.5 μm.

Экспериментальные результаты

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3М с излучением CuK_α = 1.542 Å, анодное напряжение рентгеновской трубки составляло 25 kV. Сканирование проводилось в диапазоне брэгговских углов 2θ, от 20 до 60°, с шагом Δ2θ = 0.05°. Время накопления импульсов в точке измерения составляло 15 s.

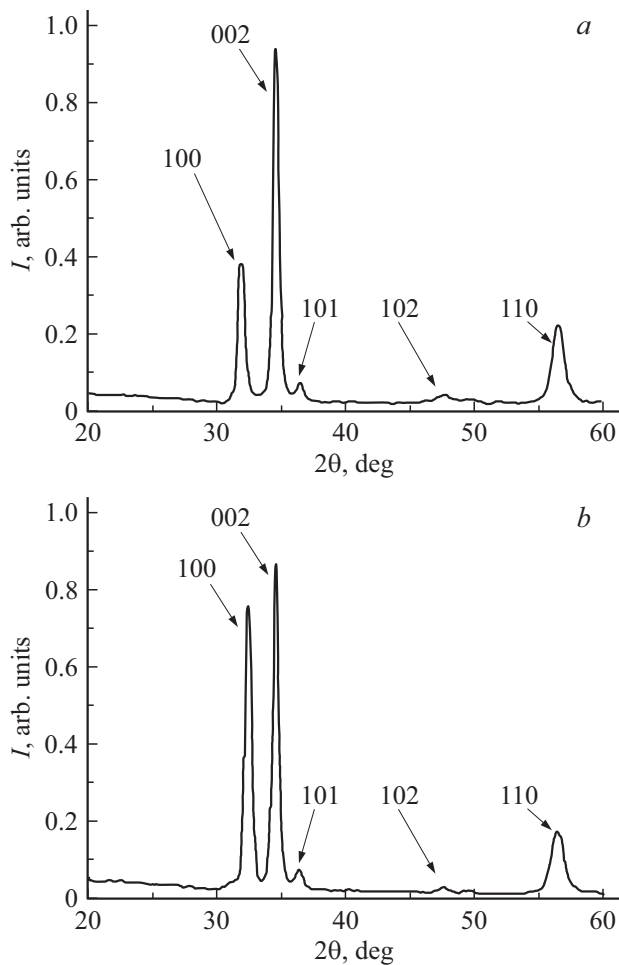


Рис. 1. Дифрактограммы тонкой пленки ZnO в структурах ZnO–кварц (а) и ZnO–ЦТСЛ (b).

Дифрактограммы пленок ZnO, структур ZnO–SiO₂, ZnO–ЦТСЛ, синтезированных методом импульсного электронно-лучевого напыления, приведены на рис. 1. Аналогично результатам, представленным в работе [4], пленки ZnO на кварцевых подложках имеют малую плотность структурных дефектов, находящихся на границе раздела диоксид кремния–оксид цинка. Поэтому дифрактограмма слоя ZnO в структуре ZnO–SiO₂ (рис. 1, а) была принята за эталон при последующем сравнении с ней структурных свойств образцов ZnO–ЦТСЛ.

На всех дифрактограммах (рис. 1, а, б) присутствует дифракционный максимум большой интенсивности, характерный для гексагонального ZnO (002), свидетельствующий о структурном совершенстве синтезируемых пленок и наличии выделенной осевой текстуры в направлении оси, перпендикулярной поверхности подложки [4].

При импульсном электронно-лучевом методе напыления слоя ZnO на различные подложки наблюдается изменение интенсивности дифракционных максимумов, ответственных за направления (100). Нанесение пленки ZnO на подложку из полированной керамики ЦТСЛ

не вызывало смещение дифракционного пика (100) в сравнении с положением аналогичного пика на дифрактограмме структуры ZnO–SiO₂.

Наибольшая интенсивность дифракционных максимумов (002) наблюдается у структуры ZnO–кварц, что свидетельствует о наибольшем совершенстве синтезированного слоя ZnO по сравнению со слоем оксида цинка, нанесенном на поверхность сегнетоэлектрической керамики ЦТСЛ.

На дифрактограммах сдвиги положения максимумов и изменение их интенсивности могут происходить из-за увеличения межплоскостного расстояния, которое обусловлено упругими растягивающими напряжениями, возникающими при синтезе пленки ZnO на подложках из полированной керамики ЦТСЛ.

По данным рентгеноструктурного анализа все синтезируемые пленки имеют нанокристаллическую структуру. Размеры кристаллов в слое ZnO структуры ZnO–ЦТСЛ, вычисленные по формуле Селякова–Шеррера [5], не превышали 23 нм, а размеры нанокристаллов в слое ZnO, нанесенного на кварцевую подложку, не превышали 15 нм. Увеличение в полтора раза размеров нанокристаллов оксида цинка в структуре ZnO–ЦТСЛ по сравнению с размерами нанокристаллов ZnO в структуре ZnO–кварц, скорее всего, обусловлено наличием у керамической подложки структурного разупорядочения, характерного для керамических материалов.

Сравнение литературных данных о характере дифрактограмм пленок ZnO, синтезированных высокочастотным (ВЧ) распылением мишени из керамики ZnO [4], с результатами рентгеноструктурного анализа, приведенными выше, показывает корреляцию в положении пика (002) дифрактограмм во всех случаях. Кроме того, совместный анализ вида дифрактограмм пленок, синтезированных методом импульсного электронно-лучевого напыления и методом ВЧ распыления, показывает отсутствие дифракционных максимумов (100), (101), (102), (110) на дифрактограммах образцов, изготовленных методом ВЧ распыления. Минимальные размеры нанокристаллов ZnO, синтезированных на кварцевых подложках обоими методами, практически совпадают.

Исследования спектров пропускания и отражения проводились в диапазоне длин волн от 300 до 800 нм на спектрометре Perkin Elmer Lambda 650. Измерения проводились при комнатной температуре. Спектры пропускания оксида цинка приведены на рис. 2. Из графика спектра пропускания видно, что в диапазоне длин волн 400–800 нм коэффициент пропускания (T) находится в диапазоне от 40 до 84%. На графике спектра пропускания видны осцилляции, обусловленные эффектом интерференции в тонкой пленке. Спектральная зависимость коэффициента пропускания, коэффициента поглощения и показателя преломления пленки в области длин волн, где эффект интерференции не наблюдается, связаны

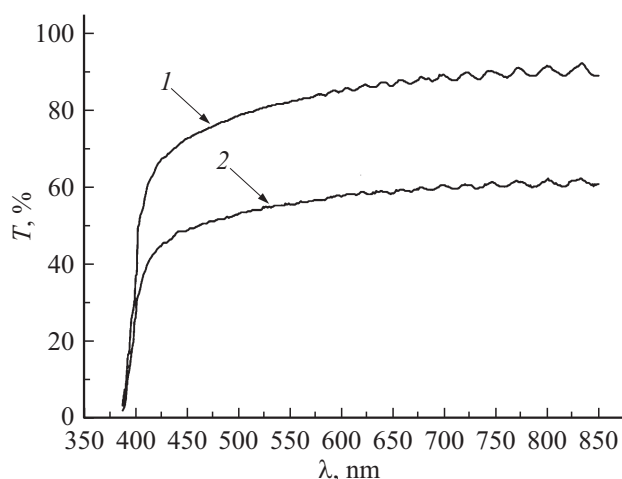


Рис. 2. Спектры пропускания пленки ZnO в структурах ZnO–кварц (1) и ZnO–ЦТСЛ (2).

соотношением [6,7]

$$T_0 = \frac{(1 - R)^2 \left[1 + \left(\frac{\lambda \alpha}{4\pi n} \right)^2 \right]}{\exp(\alpha d) - R^2 \exp(-\alpha d)}. \quad (1)$$

Спектральная зависимость коэффициента пропускания пленки при наличии эффекта интерференции имеет вид [6]

$$T = \frac{(1 - R_{12})^2}{1 + R_{12}^2 - 2R_{12} \cos(4\pi n d / \lambda)}, \quad (2)$$

где $R_{12} = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$.

Выражение для показателя преломления пленки [6,7]

$$n = \frac{\lambda_m \lambda_{m-1}}{2d[\lambda_{m-1} - \lambda_m]}. \quad (3)$$

Соотношение коэффициентов пропускания в минимуме и в максимуме при наличии интерференции может быть представлено в виде соотношения [6]

$$\frac{T_{\min}}{T_{\max}} = \left(\frac{2n}{n^2 + 1} \right) = T_0^2. \quad (4)$$

Спектр отражения пленок ZnO приведен на рис. 3. На спектре отражения также наблюдаются осцилляции, обусловленные эффектом интерференции света в тонких пленках. Таким образом, на основании совместных спектров пропускания и отражения с учетом анализа интерференционных полос в спектре пропускания и спектре отражения был определен показатель преломления для пленок оксида цинка, который составил 2.36. Полученное значение показателя преломления близко к значениям, полученным для пленок оксида цинка, синтезированного реактивным магнетронным распылением [8].

Спектральная зависимость коэффициента поглощения ZnO была получена с помощью численного решения

уравнений (1) и (2) с учетом соотношения (4). Затем для определения оптической ширины запрещенной зоны спектр поглощения пленки ZnO был перестроен в координатах $(\alpha^2 - hv)$, и методом линеаризации переходной области была определена оптическая ширина запрещенной зоны. Она составила 3.29 eV для пленки оксида цинка, нанесенной на поверхность кварцевой подложки. Величина оптической запрещенной зоны для пленки оксида цинка, нанесенной на поверхность сегнетокерамики ЦТСЛ, составила 3.26 eV.

Исследование люминесцентных свойств структур проводилось на люминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS50B при комнатной температуре, длина волны возбуждающего излучения составляла 320 nm. Спектры фотолюминесценции исследуемых структур приведены на рис. 4 (графики 1 и 2). На всех спектрах присутствует узкая интенсивная полоса люминесценции, находящаяся в УФ области около края собственного поглощения.

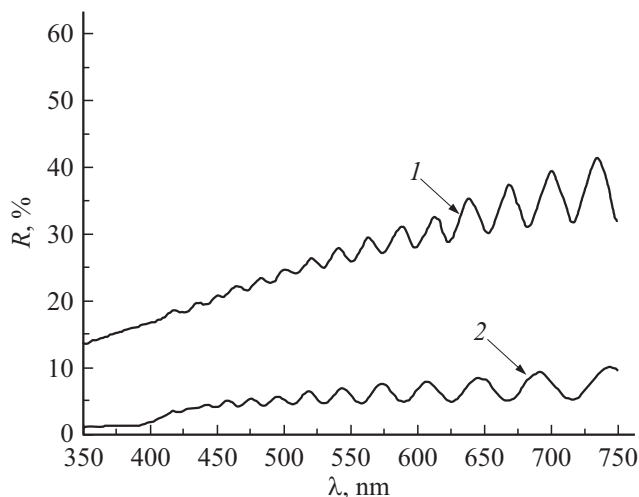


Рис. 3. Спектры отражения пленки ZnO в структурах ZnO–кварц (1) и ZnO–ЦТСЛ (2).

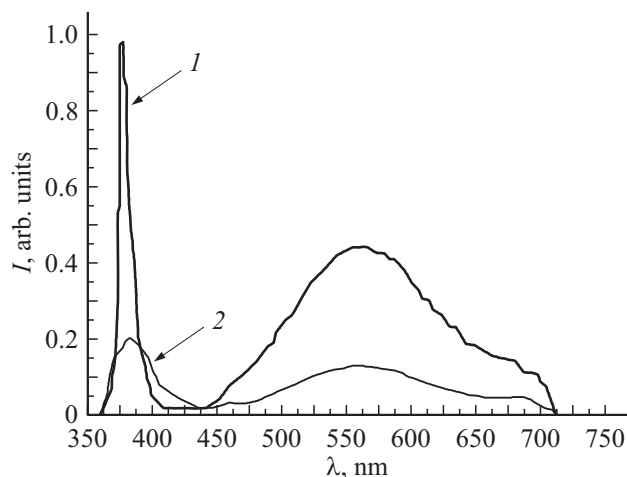


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции структур: 1 — ZnO–кварц; 2 — ZnO–ЦТСЛ.

В литературе эта полоса фотолюминесценции называется краевой люминесценцией (КЛ) [9], которая обусловлена излучением различных экситонов Ванье–Мотта. Максимум полосы люминесценции, соответствующей слою ZnO, нанесенному на поверхность SiO₂ (рис. 4, график 1), находится на длине волны 377 nm и имеет полуширину 15 nm. Согласно литературным данным, у монокристаллического оксида цинка в полосе от 370 до 367 nm расположены линии излучения донорно и акцепторно связанных экситонов [10]. Большая энергия связи экситона и очень быстрое время спада этой полосы люминесценции, составляющее единицы наносекунд, позволяет использовать ее для создания быстродействующих стинциляторов на основе ZnO. Сдвиг в длинноволновую область максимума полосы УФ люминесценции при совпадающей одинаковой полуширине пика может быть объяснен поликристаллической структурой синтезированной пленки. Полоса УФ фотолюминесценции структуры ZnO–ЦТСЛ (рис. 4, график 2) не совпадает по положению с предыдущей полосой, ее максимум сдвинут в область длинных волн и находится на длине волны 382 nm. Кроме того, эта полоса имеет существенно меньшую интенсивность (в 5 раз менее интенсивная, чем полоса структуры ZnO–кварц), полуширина полосы составляет 28 nm. Такое соотношение интенсивностей полос УФ фотолюминесценции двух исследуемых образцов может быть объяснено следующим образом: процессом, ответственным в исследуемой структуре за интенсивную фотолюминесценцию в УФ диапазоне спектра, является рекомбинация экситонов в объеме нанокристаллической пленки ZnO, находящейся на поверхности сегнетоэлектрика [11,12]. В пользу этого утверждения свидетельствует положение узких полос фотолюминесценции в исследованных структурах в УФ диапазоне спектра, а также их сходство с экситонной полосой фотолюминесценции [9] монокристаллического оксида цинка. Значительно отличающаяся интенсивность полос УФ люминесценции позволяет предположить, что концентрации экситонов в слое полупроводника в структурах ZnO–SiO₂ и ZnO–ЦТСЛ имеют существенно различные значения. Интенсивность полосы фотолюминесценции структуры ZnO–ЦТСЛ в УФ диапазоне меньше в 5 раз интенсивности аналогичной полосы фотолюминесценции, структуры ZnO–кварц, это позволяет утверждать, что имеет место наибольшая концентрацию экситонов в объеме полупроводниковой пленки ZnO, синтезированной на подложке из кварца. Энергия активации оптически активных ловушек, ответственных за полосу УФ люминесценции, находится в диапазоне от 3.29 до 3.32 eV. Эти значения близки к литературным данным для энергии активации ловушек в монокристаллическом оксиде цинка.

У всех исследуемых структур наблюдаются широкие полосы люминесценции, лежащие в сине-зелено-желтой спектральной полосе видимого диапазона. Кроме того, эти широкие полосы фотолюминесценции имеют

сильно различающиеся значения полуширины и величины интенсивности. Интенсивность широкой полосы фотолюминесценции структуры ZnO–SiO₂ максимальна в сравнении с полосой для образца ZnO–ЦТСЛ. Ее максимум находится на длине волны 559 nm, а полуширина наибольшая из всех и составляет 124 nm. Интенсивность этой широкой полосы больше в 4.5 раза интенсивности УФ полосы фотолюминесценции образца ZnO–ЦТСЛ. Интенсивность широкой полосы фотолюминесценции образца ZnO–ЦТСЛ наименее интенсивная. Максимум широкой полосы фотолюминесценции структуры ZnO–ЦТСЛ находится на длине волны 550 nm и имеет полуширину 78 nm. График широкой полосы фотолюминесценции структуры ZnO–ЦТСЛ имеет симметричный вид относительно положения максимума: на нем присутствует область плавного нарастания и снижения интенсивности, которые могут быть обусловлены люминесценцией оптически активных дефектов с энергией активации от 2.48 до 1.97 eV. К таким дефектам, ответственным за фотолюминесценцию в этом спектральном диапазоне, можно отнести вакансии кислорода, вакансии цинка, межузельный кислород и межузельный цинк [10–15]. Эти дефекты образуются при импульсном электронно-лучевом испарении мишени из спрессованного порошка оксида цинка из-за нарушения стехиометрического состава оксида цинка. Энергия активации оптически активных дефектов и спектральное положение широких максимумов имеет корреляцию с литературными данными [12]. Согласно литературным данным, ответственными за полосу люминесценции с максимумом 492 nm являются вакансии кислорода [13]. Вакансии цинка ответственны за полосу люминесценции с максимумом 528 nm [13]. Различие интенсивностей широких полос фотолюминесценции может быть обусловлено различной концентрацией указанных типов ловушек в объеме пленки ZnO. Наибольшая концентрация ловушек наблюдается в слое ZnO у структуры ZnO–кварц.

Выводы

Методом импульсного электронно-лучевого распыления пленки ZnO из порошка оксида цинка удалось сформировать на поверхности полированных кварцевых пластин и полированных пластин из сегнетоэлектрической керамики ЦТСЛ тонкие наноструктурированные пленки ZnO, содержащие малое количество структурных дефектов. Об этом свидетельствует интенсивный максимум (002) на дифрактограммах исследуемых пленок.

Интенсивность полосы УФ фотолюминесценции пленки ZnO на подложке из кварца наивысшая по сравнению со структурой ZnO–ЦТСЛ. Интенсивность полосы фотолюминесценции в УФ области может быть связана с концентрацией экситонов в пленке оксида цинка. Интенсивность полосы фотолюминесценции определяется концентрацией экситонов в слое ZnO, которая наиболее

высока в структуре ZnO–кварц. Полосы люминесценции в сине-зеленой области видимого спектра, присутствующие в спектрах всех исследуемых структур, могут быть связаны с присутствием точечных дефектов в объеме пленки ZnO, таких как вакансии кислорода, вакансии цинка, межузельный кислород и межузельный цинк. Различие интенсивности полос фотолюминесценции в сине-зелено-желтой области спектра обусловлено различной концентрацией ловушек в объеме пленки ZnO.

Таким образом, пленки ZnO, синтезированные методом импульсного электронно-лучевого испарения на поверхности кварца и сегнетоэлектрической керамики, могут быть использованы для создания фотолюминесцентных и фотоприемных структур, способных работать преимущественно в УФ диапазоне спектра.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Wen-Che T., Hui-Ling K., Kun-Hsu L.* // Optics Express. 2015. V. 23. Iss. 3. P. 2187–2195.
- [2] *Wei C.L., Chen Y.E., Cheng C.C.* // Thin Solid Films. 2010. V. 518. N 11. P. 3059–3062.
- [3] *Вендик О.Г., Горин Ю.Н., Попов В.Ф.* Корпускулярно-фотонная технология. М.: Высшая Школа, 1984. 239 с.
- [4] *Закирова А.Н., Крылов П.Н., Суворов И.А., Федотова И.В.* // Вест. Удмуртского государственного университета. Сер. Физика конденсированного состояния вещества. 2012. В. 4. С. 14–17.
- [5] *Русаков А.А.* Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
- [6] *Уханов Ю.И.* Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 366 с.
- [7] *Алексеев С.А., Прокопенко В.Т., Яськов А.Д.* Экспериментальная оптика полупроводников. СПб.: Политехника, 1994. 246 с.
- [8] *Веселов А.Г., Кирясова О.А., Сердобинцев А.А.* // ФТП. 2008. Т. 42. № 4. С. 496–499.
- [9] *Thomas D.G.* // J. Phys. Chem. Solids. 1960. V. 15. P. 86–96.
- [10] *Berseth T. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 262112.
- [11] *Bagnal D.M., Chen Z., Yao T.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 1038–1040.
- [12] *Yao B.D., Chang V.F., Wang F.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. N 4. P. 757–759.
- [13] *Ton-That C.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 115205.
- [14] *Грузинцев А.Н., Волков В.Т.* // ФТП. 2011. Т. 45. В. 11. С. 1476–1480.
- [15] *Yao B.D., Chang V.F., Wang F.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. N 4. P. 757–759.