

Оптические и фотолюминесцентные свойства в ультрафиолетовой и видимой полосах спектра тонких пленок ZnO, созданных с помощью корпускулярно-фотонной технологии

© Л.В. Григорьев^{1,2}, А.А. Семенов²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

e-mail: lvgrigoryev@mail.ru

Поступила в редакцию 10.09.2024 г.

В окончательной редакции 10.09.2024 г.

Принята к публикации 27.10.2024 г.

Исследованы структурные, оптические и фотолюминесцентные свойства тонких пленок ZnO, созданных по различным корпускулярно-фотонным технологиям: реактивным ионно-плазменным распылением, импульсным электронно-лучевым испарением и лазерной абляцией. Приведены результаты рентгеноструктурного анализа пленок оксида цинка, синтезированных на подложках из кварца КУ-1. Приведены спектры пропускания, спектры отражения, спектры поглощения и спектральная зависимость фотолюминесценции тонких пленок ZnO в ультрафиолетовом и видимом диапазонах спектра.

Ключевые слова: оксид цинка, дифрактограмма, реактивное ионно-плазменное распыление, импульсное электронно-лучевое распыление, лазерная абляция, спектр пропускания, спектр отражения, спектр фотолюминесценции.

DOI: 10.61011/OS.2024.10.59421.7064-24

Введение

В настоящее время исследование структурных и оптических свойств тонких пленок оксида цинка (ZnO) привлекает большое внимание исследователей. Это обусловлено возможностью создания на основе тонкопленочных структур, содержащих слой ZnO, фотоприемников УФ диапазона, акустоэлектронных приборов с фотоуправлением, планарных акустооптических микроприборов и фоточувствительных магнитооптических приборов [1–3]. Такие микроструктуры, содержащие пьезополупроводник ZnO, могут работать в составе волоконно-оптических и планарных устройств радиофотоники, магнитооптики, функциональной электроники и микрофотоники. Необходимость комплексного исследования структурных оптических свойств тонкой пленки ZnO обусловлена возможностью создания оптически управляемой микроэлектронной структуры для сенсоров, приборов акустоэлектроники, акустооптики, магнитооптики, радиофотоники.

В работе представлены результаты исследования структурных, оптических и фотолюминесцентных свойств тонкопленочных структур ZnO, сформированных на подложках из высокочистого кварца КУ-1.

Изготовление образцов

Тонкие пленки из ZnO создавались на поверхности полированных кварцевых пластин марки КУ-1 с помощью различных фотонно-корпускулярных технологий:

реактивного ионно-плазменного распыления, импульсного электронно-лучевого испарения и лазерной абляции [4]. Поверхность кварцевых пластин подвергалась полировке по 14 классу чистоты. Перед операцией нанесения на поверхность кварцевой подложки слоя из оксида цинка все подложки очищались от органических загрязнений промывкой в полярных и неполярных растворителях, далее подложки промывались в деионизованной воде, удельное сопротивление которой составляло более 1.0 МΩ. В качестве финишной очистки от оставшихся следов загрязнений, а также с целью повышения адгезии наносимого оксида цинка все кварцевые подложки подвергались ионной бомбардировке (ионному ассистированию) в аргоно-кислородной плазме. Затем рабочий объем установки, где находились подложки, откачивался до рабочего давления. Слои оксида цинка на поверхности подложек формировались методом реактивного ионно-плазменного распыления высокочистой металлической мишени, методом импульсного электронно-лучевого испарения мишени-таблетки или методом импульсной лазерной абляции мишени-таблетки из высокочистого порошка ZnO.

Ионно-плазменное распыление мишени проводилось на установке магнетронного распыления, в которой магнетрон работал в режиме постоянного тока. Синтез пленки оксида цинка происходил в газовой атмосфере, состоящей из 20% O₂ и 80% Ar₂. Давление газовой смеси O₂ + Ar₂ в процессе нанесения пленки оксида цинка в реакторе не превышало 1.01 Па. Нагрев кварцевой подложки осуществлялся с помощью инфракрасной лампы. Температура кварцевой подложки поддерживалась

равной 425 К. Толщина пленки ZnO, сформированной на подложке из полированного кварца, контролировалась косвенным методом: с помощью контроля изменения частоты высокочастотного кварцевого генератора — кварцевых микровесов.

Процесс электронно-лучевого напыления слоя ZnO проводился на установке фирмы LEYBOLD. С целью снижения влияния газовой подколпачной атмосферы на качество синтезируемой пленки оксида цинка был использован режим импульсного распыления мишени-таблетки из прессованного без каких-либо присадок порошка оксида цинка марки ОСЧ [4]. Ток луча составлял 150 mA, ускоряющее напряжение 1.8 kV. Электронно-лучевая пушка содержала накаливаемый вольфрамовый катод, а также схемы поворота электронного луча в магнитном поле и схему сканирования луча по распыляемой мишени. Давление в реакторном объеме установки не превышало 10^{-3} Pa. Температура кварцевой подложки поддерживалась равной 425 К. Нагрев кварцевой подложки осуществлялся с помощью фотонного отжига инфракрасной лампой. Контроль за толщиной пленки из оксида цинка также осуществлялся с помощью кварцевых микровесов.

Формирование тонких пленок ZnO методом лазерной абляции с целью уменьшения влияния состава атмосферы остаточных газов в реакционной зоне камеры на морфологию и фазовый состав пленки проводилось в импульсном режиме воздействия лазерного луча на мишень. Для исключения расплавления мишени, сопутствующего разбрызгивания крупных капель на подложку и прожига мишени осуществлялось сканирование лазерного луча по поверхности мишени. Рабочий объем реактора, в котором проводился синтез пленок оксида цинка, откачивался с помощью безмасляной двухконтурной откачной системы до остаточного давления, не превышающего 1.01 Pa. Для реализации процесса лазерной абляции был использован оригинальный импульсный DPSS YAG:Nd-лазер, работающий на основной длине волны генерации 1064 nm. Частота следования импульсов лазера могла варьировать в течение процесса нанесения пленки от 100 до 20 Hz. Энергия импульса лазерного излучения составляла 740 mJ. Длительность импульса лазерного излучения лежала в диапазоне 10–12 ns. DPSS-лазер работал в режиме генерации гигантских импульсов, для создания которых была модифицирована схема резонатора промышленного лазера, в которую ввели внутррезонаторный акустооптический модулятор собственной конструкции из парателлурита. Коллимированный поток лазерного излучения вводился в объем реакционной камеры через сапфировое окно. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность мишени из ZnO в пятно, диаметр которого не превышал $600 \mu\text{m}$. Распределение мощности лазерного излучения по сечению пучка описывалось гауссианом. Температура кварцевой подложки поддерживалась равной 425 К. Нагрев кварцевой подложки, как и ранее, осуществлялся с помощью освещения подложки инфракрасной лампой.

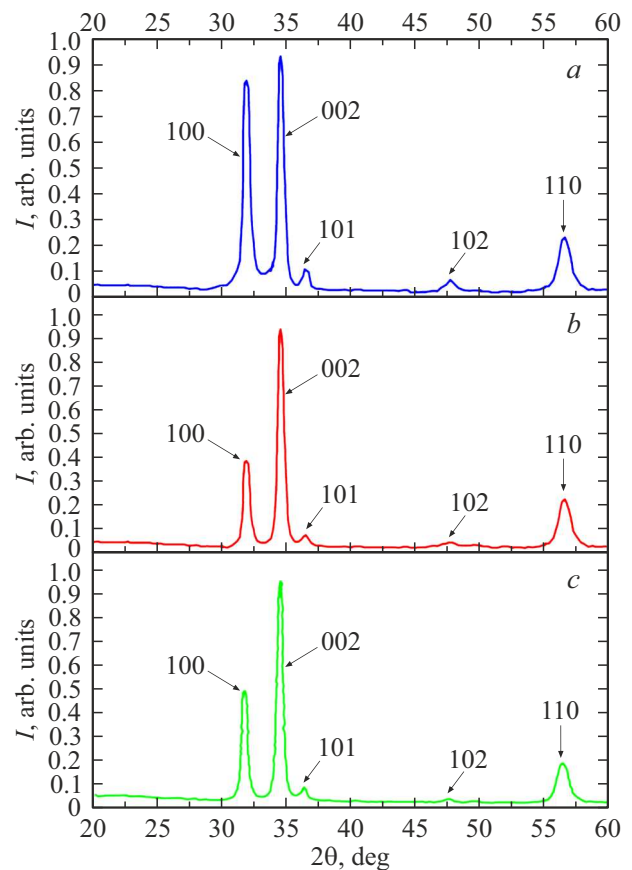


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма тонких пленок ZnO, созданных по различным корпускулярно-фотонным технологиям: *a* — лазерной абляцией, *b* — импульсным электронно-лучевым испарением, *c* — реактивным ионно-плазменным методом.

Толщина пленки в процессе роста на подложке контролировалась с помощью кварцевых микровесов.

В результате фотонно-корпускулярного напыления на поверхности подложек были сформированы слои из оксида цинка толщиной $3.0 \mu\text{m}$.

Экспериментальные результаты

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3М с излучением $\text{CuK}\alpha = 1.542 \text{ \AA}$, анодное напряжение рентгеновской трубки составляло 27 kV. Сканирование проводилось в диапазоне брэгговских углов 2θ : от 20° до 60° . Шаг сканирования составлял $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$. Время накопления импульсов в точке измерения составляло 10 s.

Дифрактограммы пленок ZnO, созданных методом реактивного ионно-плазменного распыления, приведены на рис. 1, *c*. Дифрактограммы пленок ZnO, созданных методом импульсного электронно-лучевого напыления, приведены на рис. 1, *b*. Дифрактограммы пленок ZnO, созданных методом импульсной лазерной абляции, приведены на рис. 1, *a*. При всех трех способах формирования

тонких пленок оксида цинка пленки ZnO имеют малую плотность структурных дефектов, находящихся как в объеме пленки ZnO, так и на межфазной границе раздела кварц-оксид цинка, что хорошо совпадает с данными по рентгеноструктурным исследованиям для тонких пленок ZnO, представленным в работах [5–7]. На всех дифрактограммах присутствует дифракционный максимум большой интенсивности, характерный для гексагонального оксида цинка (002), что свидетельствует о хорошем структурном совершенстве синтезируемых тонких пленок из оксида цинка. Кроме того, высокая интенсивность пика (002) также однозначно свидетельствует о наличии в тонкой пленке ZnO выделенной осевой текстуры в направлении оси, направленной перпендикулярно к поверхности подложки [5–7].

В результате обработки рентгеноструктурных данных методом Селякова-Шеррера [8] для пленки ZnO, сформированной методом ионно-плазменного распыления, было получено, что размеры нанокристаллитов оксида цинка не превышают 15 nm. Для пленки ZnO, сформированной методом импульсного электронно-лучевого распыления, размеры нанокристаллитов оксида цинка не превышали 13 nm. Для пленки ZnO, сформированной методом лазерной абляции, размеры находящихся в ее объеме нанокристаллитов оксида цинка не превышали 11 nm.

Наибольшая интенсивность пика (100) наблюдается у пленок, созданных методом лазерной абляции, наименьшая интенсивность наблюдается у пленок, созданных методом электронно-лучевого испарения.

Сдвиги положения максимумов рефлексов, видимые на дифрактограммах исследуемых образцов, а также изменение их интенсивности скорее всего происходят из-за увеличения межплоскостного расстояния в нанокристаллической пленке оксида цинка. Изменение межплоскостного расстояния может быть обусловлено возникающими растягивающими упругими напряжениями в пленке ZnO из-за сильного различия постоянных решеток синтезируемой полупроводниковой пленки и кварцевой подложки.

Из анализа и сравнения литературных данных [5,6] о дифрактограммах пленок ZnO, синтезированных высокочастотным распылением мишени из керамики оксида цинка, с дифрактограммами, рассмотренными нами выше, видна хорошая корреляция в угловом положении пика (002) рефлекса во всех рассмотренных случаях. Необходимо отметить, что при синтезе пленки оксида цинка методом высокочастотного распыления керамической мишени [5] отсутствуют дифракционные максимумы (100), (101), (102), (110), которые присутствуют на дифрактограммах образцов, изготовленных методами ионно-плазменного распыления металлической мишени, импульсного электронно-лучевого испарения и импульсной лазерной абляции.

Исследования спектров пропускания и отражения проводились в диапазоне длин волн от 375 до 800 nm

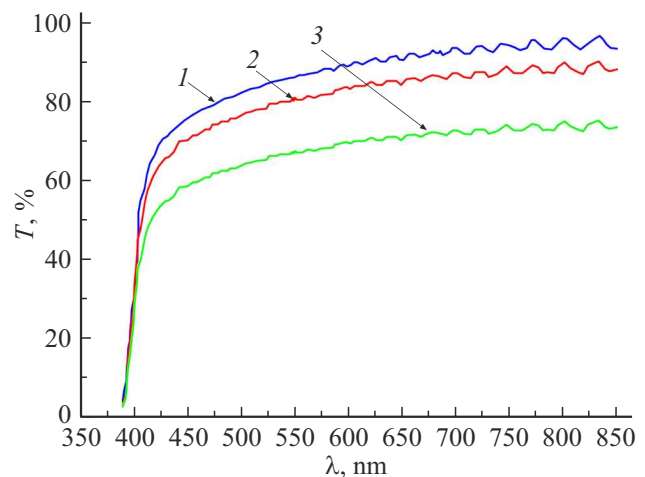


Рис. 2. Спектры пропускания пленок ZnO. Слой ZnO создан: 1 — лазерной абляцией, 2 — импульсным электронно-лучевым испарением, 3 — реактивным ионно-плазменным методом.

на спектрометре Perkin Elmer Lambda 650. Измерения проводились при комнатной температуре. Спектры пропускания $T(\lambda)$ оксида цинка приведены на рис. 2. Кривая 1 соответствует $T(\lambda)$ для пленки ZnO, созданной методом импульсной лазерной абляции. Кривая 2 соответствует $T(\lambda)$ для пленки ZnO, созданной методом импульсного электронно-лучевого испарения. Кривая 3 соответствует $T(\lambda)$ для пленки ZnO, созданной методом ионно-плазменного распыления металлической мишени. Из спектров пропускания видно, что в диапазоне длин волн 400–800 nm коэффициент пропускания лежит в интервале от 38 до 94%. Также на спектрах пропускания всех трех исследуемых нами пленок видны осцилляции, обусловленные интерференцией света в тонкой пленке. В спектральной полосе от 375 до 400 nm зависимости $T(\lambda)$ для всех исследуемых пленок оксида цинка совпадают, и различия начинаются после 400 nm. В спектральной полосе 400–428 nm у всех трех пленок оксида цинка происходит резкое нарастание коэффициентов пропускания с различной скоростью. После 430 nm резкий рост прекращается у пленки, синтезированной методом ионно-плазменного распыления мишени, и продолжается у пленок, синтезированных методом электронно-лучевого распыления и методом лазерной абляции. В полосе длин волн 400–450 nm наибольшая скорость роста пропускания обнаружена у пленки оксида цинка, синтезированной методом лазерной абляции. Далее, до 625 nm, пропускание пленки, синтезированной методом лазерной абляции, продолжает с прежней скоростью нарастать, находясь на 10–12% выше кривой $T(\lambda)$ для пленки, синтезированной методом электронно-лучевого испарения. Коэффициент пропускания пленки, синтезированной методом лазерной абляции на длине волны 625 nm, достигает 90% и далее в спектральной полосе 625–800 nm плавно увеличивается до 94%. Коэффициент пропускания пленки, синтезированной импульсным

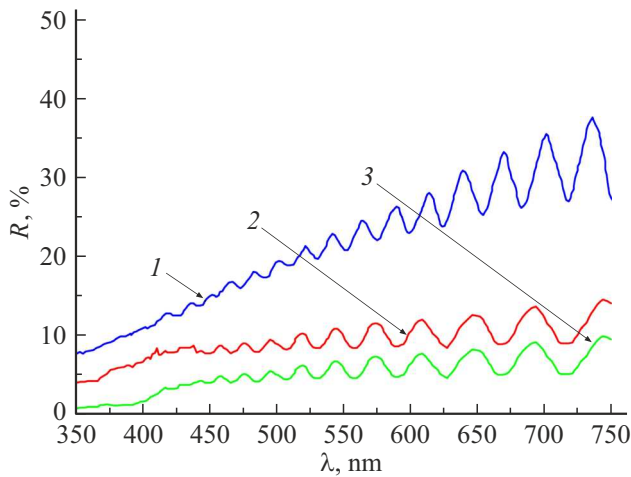


Рис. 3. Спектры отражения пленок ZnO. Слой ZnO создан: 1 — лазерной абляцией, 2 — импульсным электронно-лучевым испарением, 3 — реактивным ионно-плазменным методом.

электронно-лучевым испарением, в спектральной полосе 450–800 nm плавно нарастает от 75 до 82%.

Спектры отражения для всех трех исследуемых нами пленок ZnO приведены на рис. 3. Кривая 1 соответствует спектральной зависимости $R(\lambda)$ пленки, синтезированной методом импульсной лазерной абляции, кривая 2 соответствует спектральной зависимости $R(\lambda)$ пленки, синтезированной методом импульсного электронно-лучевого испарения, кривая 3 соответствует спектральной зависимости $R(\lambda)$ пленки, синтезированной методом ионно-плазменного распыления мишени. Необходимо отметить, что на всех зависимостях $R(\lambda)$ наблюдаются осцилляции, которые обусловлены эффектом интерференции света в тонкой пленке. Величина $R(\lambda)$ для пленки, синтезированной методом импульсной лазерной абляции, имеет вид монотонно нарастающей зависимости, которая может быть аппроксимирована двумя линейными функциями: в спектральной полосе от 350 до 550 nm коэффициент отражения квазилинейно увеличивается от 9 до 15%, далее в спектральной полосе 556–800 nm коэффициент отражения квазилинейно нарастает с меньшей скоростью (меньшим углом наклона к оси длин волн) до 26%. Зависимость $R(\lambda)$ пленки, синтезированной методом ионно-плазменного распыления металлической мишени, имеет сложный вид и состоит из трех областей: в спектральной полосе от 350 до 390 nm $R(\lambda)$ линейно увеличивается от 1.8 до 2.6%, затем в спектральной полосе 390–426 nm происходит резкое увеличение до 4.4% и далее в спектральном диапазоне 450–800 nm наблюдается монотонное квазилинейное увеличение $R(\lambda)$ до средней величины 4.6% с наличием значительных осцилляций, обусловленных эффектом интерференции в тонкой пленке. Зависимость $R(\lambda)$ пленки, синтезированной методом импульсного электронно-лучевого испарения, состоит из двух областей. В спектральной полосе 350–435 nm кривая 2 на

рис. 3 линейно нарастает от 4.8 до 7.4%, и далее в спектральной полосе 435–800 nm отражение квазилинейно нарастает до 8.3%. На этом графике $R(\lambda)$ также наблюдаются значительные осцилляции, обусловленные эффектом интерференции в тонкой пленке. Из совместного анализа зависимостей $T(\lambda)$ и $R(\lambda)$, а также с учетом анализа интерференционных полос в спектрах пропускания и отражения исследуемых пленок ZnO был определен показатель преломления пленок, который составил 2.36. Полученное значение близко к значению, полученному для пленки оксида цинка, синтезированной реактивным магнетронным распылением [5,6].

Спектральная зависимость коэффициента пропускания, коэффициента поглощения и показателя преломления пленки в области длин волн, где эффект интерференции не наблюдается, связаны [9,10] соотношением

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

Спектральная зависимость коэффициента пропускания пленки при наличии эффекта интерференции имеет вид [9]

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

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

Выражение для показателя преломления пленки [9,10]

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

Соотношение коэффициентов пропускания в минимуме и в максимуме при наличии интерференции может быть представлено [10] в виде соотношения

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

Спектральная зависимость коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ для всех трех исследуемых пленок ZnO была получена с помощью численного решения уравнений (1) и (2) с учетом соотношения (4). Для определения оптической ширины запрещенной зоны спектр поглощения $\alpha(\lambda)$ пленки ZnO был перестроен в координатах $(\alpha^2 - h\nu)$ [10]. После этого методом линеаризации переходной области были определены значения оптической ширины запрещенной зоны E_g . Для пленки, синтезированной методом импульсной лазерной абляции, значение E_g равно 3.30 eV. Значение E_g для пленки оксида цинка, синтезированной методом импульсного электронно-лучевого распыления, равно 3.29 eV. Значение E_g для пленки ZnO, сформированной методом реактивного ионно-плазменного распыления, равно 3.27 eV.

Исследование фотолюминесцентных свойств тонких пленок оксида цинка, синтезированных на кварцевой подложке по различной корпускулярно-фотонной технологии, проводилось на люминесцентном спектрометре

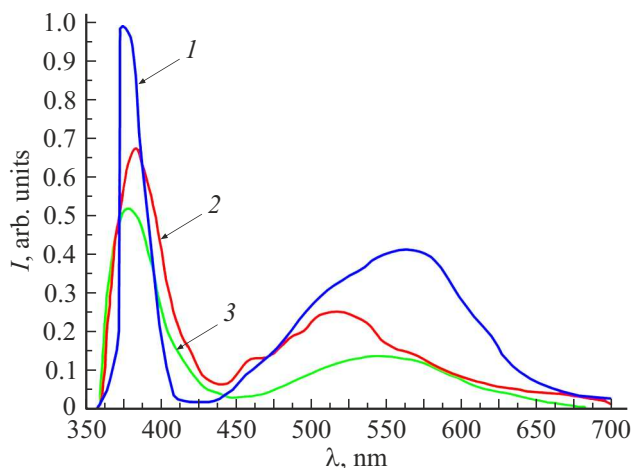


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции пленок ZnO. Слой ZnO создан: 1 — лазерной абляцией, 2 — импульсным электронно-лучевым испарением, 3 — реактивным ионно-плазменным методом.

Perkin Elmer LS50B при комнатной температуре. Длина волны возбуждающего излучения составляла 325 nm. Спектры фотолюминесценции исследуемых структур приведены на рис. 4 (кривая 1 — пленка создана методом лазерной абляции, кривая 2 — пленка создана методом импульсного электронно-лучевого распыления, кривая 3 — пленка создана методом реактивного ионно-плазменного напыления). На спектрах фотолюминесценции всех образцов присутствует интенсивная полоса люминесценции, находящаяся в ультрафиолетовой области около края собственного поглощения ZnO. Согласно литературным данным [11–14], эта полоса фотолюминесценции называется краевой люминесценцией (КЛ), которая обусловлена излучением различных экситонов Ванье-Мотта.

Максимум полосы люминесценции пленки ZnO, синтезированной методом импульсной лазерной абляции (рис. 4, кривая 1), находится на длине волны 375 nm и имеет полуширину 13 nm. Основываясь на литературных данных [12–15] для монокристаллического ZnO и тонких пленок ZnO, можно утверждать, что в спектральной полосе от 375 до 400 nm лежат линии фотолюминесценции донорно или акцепторно связанных экситонов. Ультрафиолетовая (УФ) полоса фотолюминесценции пленки, созданной методом импульсного электронно-лучевого испарения (рис. 4, кривая 2), имеет вид сложной кривой, состоящей из суммы двух гауссиан, максимумы которых находятся на 390 и 400 nm. Кроме того, эта УФ полоса фотолюминесценции имеет в 2.8 раза большую полуширину и в 1.3 раза меньшую интенсивность в сравнении с интенсивностью пика кривой 1. Также пик УФ фотолюминесценции, наблюдаемый в пленке, созданной электронно-лучевым распылением, по сравнению с аналогичным пиком УФ люминесценции для пленки оксида цинка, синтезированной методом лазерной аб-

ляции, сдвинут в область меньших энергий (больших длин волн), и его максимум находится на длине волны 390 nm. Сдвиг в длинноволновую область максимума полосы УФ люминесценции для пленки, сформированной электронно-лучевым испарением, относительно положения УФ максимума для пленки, созданной лазерной абляцией, с учетом большей полуширины пика может быть объяснен как поликристаллической структурой синтезированной пленки, так и большими размерами нанокристаллов ZnO, создающих эту поликристаллическую матрицу. УФ пик люминесценции пленки, сформированной методом реактивного ионно-плазменного распыления (рис. 4, кривая 3), имеет вид колоколообразной несимметричной кривой с максимумом, находящимся на длине волны 375 nm. Полуширина этого УФ пика люминесценции в 2.1 раза больше полуширины аналогичного пика для пленки, синтезированной методом импульсной лазерной абляции. Положение максимума УФ фотолюминесценции пленки, полученной ионно-плазменным распылением металлической мишени, совпадает с положением максимума УФ фотолюминесценции пленки, синтезированной методом лазерной абляции. На кривой УФ фотолюминесценции наблюдается асимметрия в нарастании и спаде интенсивности люминесценции: спектральная полоса „крыла“ кривой фотолюминесценции, ответственного за спад интенсивности, в 2.4 раза шире спектральной полосы нарастания люминесценции. Это может быть объяснено тем, что оптически активные ловушки, ответственные за УФ фотолюминесценцию, имеют преимущественную энергию активации в диапазоне энергий от 3.3 до 2.9 eV [11,12].

Фотолюминесценция в сине-зеленой полосе спектра для каждой исследуемой пленки оксида цинка имеет вид, отличающий их друг от друга. Для пленки, синтезированной методом импульсной лазерной абляции, полоса сине-зеленой фотолюминесценции имеет вид несимметричной колоколообразной кривой с областью нарастания в 1.2 раза большей „крыла“ спада люминесценции. Также она имеет наибольшую интенсивность среди всех пиков, находящихся в сине-зеленой области спектра, и ее максимум составляет 39% от интенсивности УФ пика. Согласно литературным данным [13–15], ловушками, ответственными за люминесценцию ZnO в сине-зеленой полосе спектра, являются вакансии кислорода или цинка в объеме тонкой пленки. Поэтому можно предположить их наибольшую концентрацию в пленке ZnO, созданной методом лазерной абляции. Сине-зеленая люминесценция пленки, синтезированной методом импульсного электронно-лучевого испарения, имеет вид несимметричной кривой с областью нарастания 425–510 nm и затянутой областью спада 525–700 nm. Область нарастания кривой сине-зеленой фотолюминесценции может быть аппроксимирована наложением трех гауссиан с максимумами 463, 480 и 515 nm. Спектральное крыло спада интенсивности фотолюминесценции содержит две области: зеленую и красную. Максимумы интенсивности при этом находятся на 522 и 560 nm. В сравнении в

интенсивностью фотолюминесценции пленки, созданной методом лазерной абляции, пик фотолюминесценции пленки, сформированной методом электронно-лучевого испарения, имеет интенсивность, меньшую в 1.7 раза. Интенсивность люминесценции красной полосы меньше интенсивности сине-зеленой полосы в 2.6 раза. Это позволяет предположить, что в пленках ZnO, синтезированных электронно-лучевым испарением, присутствует значительно меньшая концентрация вакансий кислорода и цинка в сравнении с пленками ZnO, созданными методом лазерной абляции. Люминесценция в сине-зеленой полосе спектра пленки, сформированной методом реактивного ионно-плазменного распыления металлической мишени, имеет вид симметричной колоколообразной кривой с максимумом на 550 nm. На этой кривой не наблюдаются локальные пики фотолюминесценции. Это позволяет предположить отсутствие в объеме пленки оксида цинка электрически активных дефектов, фотолюминесценция которых наблюдалась нами в рассмотренных ранее образцах. Интенсивность пика сине-зеленой полосы фотолюминесценции пленки, синтезированной ионно-плазменным методом, наименьшая среди всех рассмотренных нами и 2.9 раза меньше интенсивности пика полосы сине-зеленой люминесценции пленки, синтезированной методом лазерной абляции. Таким образом можно предположить, что концентрация оптически активных ловушек, вакансий кислорода или цинка, в пленках ZnO, созданных методом реактивного ионно-плазменного распыления металлической мишени, наименьшая среди всех трех исследованных типов пленок.

Выводы

На всех дифрактограммах исследованных пленок оксида цинка присутствует дифракционный максимум большой интенсивности, характерный для гексагонального оксида цинка (002), что свидетельствует о хорошем структурном совершенстве пленок. Высокая интенсивность пика (002) также однозначно свидетельствует о наличии во всех исследованных пленках ZnO выделенной осевой текстуры в направлении оси, перпендикулярной к поверхности подложки. Сдвиги максимумов рефлексов, видимые на дифрактограммах исследуемых пленок оксида цинка, а также изменение их интенсивности, скорее всего, происходят из-за увеличения межплоскостного расстояния. Для пленок, созданных методом ионно-плазменного распыления, размеры нанокристаллитов оксида цинка не превышают 15 nm, для пленок, созданных методом электронно-лучевого испарения, размеры нанокристаллитов оксида цинка не превышают 13 nm, а для пленок, сформированных методом лазерной абляции, размеры находящихся в ее объеме нанокристаллитов оксида цинка не превышают 11 nm.

Показатель преломления для всех исследованных пленок составляет не более 2.36.

Для всех трех видов исследуемых пленок оксида цинка определены значения оптической ширины запрещенной зоны E_g . Для пленки, синтезированной методом импульсной лазерной абляции, E_g равна 3.30 eV, для пленки, синтезированной методом импульсного электронно-лучевого распыления, E_g равна 3.29 eV, для пленки, сформированной методом реактивного ионно-плазменного распыления, E_g равна 3.27 eV.

На спектрах фотолюминесценции всех исследуемых образцов присутствует интенсивная полоса люминесценции, находящаяся в УФ области около края собственного поглощения ZnO. Эта полоса УФ фотолюминесценции обусловлена излучением различных экситонов Ванье-Мотта.

Наибольшая интенсивность полосы УФ фотолюминесценции зарегистрирована у пленки ZnO, сформированной лазерной абляцией. Максимум полосы УФ люминесценции находится на длине волны 375 nm и имеет полуширину 13 nm. УФ полоса фотолюминесценции пленки, созданной методом импульсного электронно-лучевого испарения, имеет сложный вид кривой, состоящей из суммы двух гауссиан. Максимумы этих гауссиан находятся на 390 и 400 nm. УФ полоса фотолюминесценции пленки, полученной электронно-лучевым испарением, имеет в 2.8 раза большую полуширину и в 1.3 раза меньшую интенсивность в сравнении с интенсивностью УФ полосы пленки оксида цинка, полученной лазерной абляцией. Необходимо отметить сдвиг в область меньших энергий (больших длин волн) максимума на длине волны 390 nm пика УФ фотолюминесценции пленки, полученной электронно-лучевым испарением. Сдвиг в длинноволновую область максимума полосы УФ люминесценции с учетом большей полуширины пика может быть объяснен как поликристаллической структурой синтезированной пленки, так и большими размерами нанокристаллитов ZnO, формирующих пленку. УФ полоса люминесценции пленки, сформированной методом реактивного ионно-плазменного распыления металлической мишени, имеет вид колоколообразной асимметричной кривой с максимумом на 375 nm с полушириной в 2.1 раза большей полуширины аналогичного пика пленки, синтезированной методом импульсной лазерной абляции. Положение максимума этого пика УФ фотолюминесценции совпадает с положением максимума аналогичного пика УФ фотолюминесценции пленки, созданной методом лазерной абляции. Наблюдаемая асимметрия областей нарастания и спада интенсивности люминесценции может быть объяснена тем, что в пленке ZnO, синтезированной методом реактивного ионно-плазменного распыления, оптически активные ловушки, ответственные за УФ фотолюминесценцию, имеют преимущественную энергию активации в диапазоне энергий от 3.3 до 2.9 eV.

Анализ фотолюминесценции в сине-зеленой полосе спектра для всех типов исследованных пленок позволил установить, что наибольшая концентрация оптически активных ловушек — вакансий кислорода или цинка —

наблюдалась в пленке ZnO, созданной методом лазерной абляции. Наименьшая концентрация оптически активных ловушек, ответственных за фотолюминесценцию в синезеленой полосе спектра, наблюдалась в пленке ZnO, созданной реактивным ионно-плазменным методом.

Большая энергия связи экситона и очень быстрое время спада УФ фотолюминесценции, составляющее единицы наносекунд, позволяет использовать тонкие пленки ZnO для создания быстродействующих сцинтилляторов и УФ фотодетекторов. В этой связи из всех типов исследованных пленок, сформированных по трем различным корпускулярно-фотонным технологиям, для создания тонкопленочных сцинтилляторов и УФ фотодетекторов наиболее подходит пленка ZnO, созданная на подложке методом импульсной лазерной абляции.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Wen-Che, K. Hui-Ling, L. Kun-Hsu. *Optics Express*, **23** (3), 2187 (2015).
- [2] C.L. Wei, Y.E. Chen, C.C. Cheng. *Thin Solid Films*, **518** (11), 3059 (2010).
- [3] B.D. Yao, V.F. Chang, F. Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **81** (4), 757 (2002).
- [4] О.Г. Вендик, Ю.Н. Горин, В.Ф. Попов. *Корпускулярно-фотонная технология* (Высшая школа, М., 1984).
- [5] А.Н. Закирова, П.Н. Крылов, И.А. Суворов, И.В. Федотова. *Вестник Удмуртского государственного университета. Серия „Физика конденсированного состояния вещества“*, **4**, 14 (2012).
- [6] А.Г. Веселов, О.А. Кирясова, А.А. Сердобинцев. *ФТП*, **42** (4), 496 (2008).
- [7] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков. *ФТП*, **45** (11), 1476 (2011).
- [8] А.А. Русаков. *Рентгенография металлов* (Атомиздат, М., 1977).
- [9] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (Наука, М., 1977).
- [10] С.А. Алексеев, В.Т. Прокопенко, А.Д. Яськов. *Экспериментальная оптика полупроводников* (Политехника, СПб., 1994).
- [11] D.G. Thomas. *J. Phys. Chem. Sol.*, **15**, 86 (1960).
- [12] T. Berseth et. al. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 262112 (2006).
- [13] Bei Chen Hu, N. Zhou, Q.Y. Zhang, Chung-Yu Ma. *Physica Status Solidi (B)*, **258** (10), 2100024 (2021).
- [14] C. Ton-That. *Phys. Rev. B*, **86**, 115205 (2012).
- [15] B.D. Yao, V.F. Chang, F. Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **81** (4), 757 (2012).