

Влияние УФ-излучения на оптические свойства оксида цинка

К. О. Янушкевич

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, Республика Беларусь

В работе проведено исследование влияния ультрафиолетового облучения на оптические свойства наноструктурированных пленок оксида цинка, сформированных на подложках монокристаллического кремния методом электрохимического осаждения. Полученные пленки состоят из разноориентированных заостренных на конце столбиков. Облучение полученных пленок УФ-излучением привело сначала к увеличению интенсивности видимой люминесценции в 4 раза, а дальнейшая обработка – к ее затуханию и резкому усилению экситонной люминесценции оксида цинка в 2 раза, что является следствием удаления адсорбированного кислорода на поверхности и миграции точечных дефектов из приповерхностного слоя. Полученные результаты могут быть использованы для модуляции оптических свойств наноструктурированных пленок оксида цинка.

Ключевые слова: оксид цинка, электрохимия, фотолюминесценция, ультрафиолет, область обеднения, адсорбция, кислород.

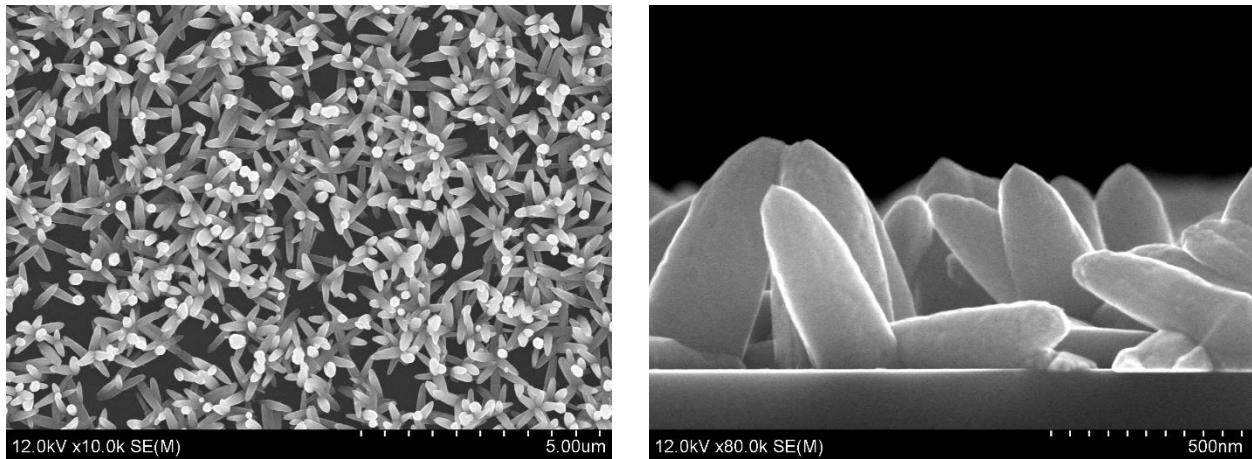
Введение

Оксид цинка (ZnO) представляет собой прямозонный полупроводник n-типа проводимости с запрещенной зоной около 3,2 эВ и большой энергией связи экситонов около 60 мэВ. Кроме того, оксид цинка обладает высокой адсорбционной способностью, что делает наноструктуры на его основе перспективными для применения в качестве УФ датчиков и сенсоров различных газов [1, 2]. Однако, такие дефекты как кислородные и цинковые вакансии и междоузлия, адсорбированные примеси на поверхности сильно влияют на процессы генерации и рекомбинации свободных носителей заряда, что в свою очередь определяет электронные и оптические свойства оксида цинка. Эти дефекты могут приводить к ухудшению качества работы устройств, что стимулирует поиск и разработку методов для контроля и изменения концентрации дефектов. Среди прочих методов УФ-обработка уже зарекомендовала себя в улучшении поверхностной электропроводности пленок оксида цинка.

В этой работе показано, что ультрафиолетовая обработка позволяет улучшить оптические свойства тонких пленок, а также является простым способом управления концентрацией точечных дефектов кислорода и цинка в приповерхностном слое оксида цинка.

Изготовление образцов проводилось методом электрохимического осаждения оксида цинка из водного раствора нитрата цинка концентрацией 0,05М на подложки монокристаллического кремния марки ЭКЭС-0,01 (111). Температура раствора поддерживалась на уровне 80 оС. Исследование оптических свойств оксида цинка проводилось методом оптической спектроскопии путем анализа спектров фотолюминесценции. Регистрация спектров проводилась на спектрометре-монокроматоре MS 7504i, для возбуждения использовалась монохроматическое излучение с длиной волны 340 нм, выделенное из общего спектра Хе-лампы. Для ультрафиолетовой обработки использовалась УФ лампа модели UF-0701 мощностью 36 Вт с максимумами излучения в диапазоне длин волн 185–254 нм. Морфология исследовалась методом сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) с использованием установки Hitachi S-4800.

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения образца, полученного в режиме электрохимического осаждения при плотности тока 0,5 мА и времени процесса 600 сек. Полученная структура представляет собой массив из разноориентированных заостренных на конце столбиков, высота которых составляет 600 нм, а диаметр в основании около 280 нм.

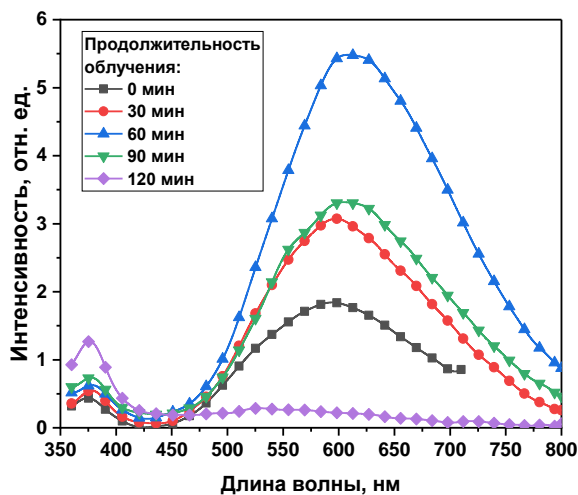


а) вид сверху

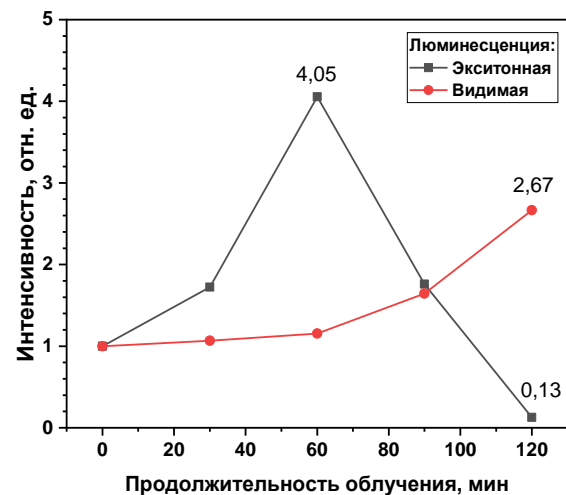
б) вид сбоку

Рис. 1. СЭМ-изображения исследуемой структуры: вид сверху (а) и сбоку (б)

На рис. па представлены спектры фотолюминесценции полученной пленки оксида цинка. Спектр состоит из двух полос: слабая узкая полоса на 373 нм (3,33 эВ) и широкая интенсивная с максимумом на 591 нм (2,10 эВ) (желтая). Фотолюминесценция оксида цинка в ультрафиолетовой области соотносят с излучательной рекомбинации свободных экситонов [3]. Происхождение фотолюминесценции в видимом спектре связывают с излучательными переходами на энергетические уровни, расположенные в глубине запрещенной зоны оксида цинка. Присутствующая «желтая» люминесценция связана с переходами с зоны проводимости на уровни дважды ионизированной вакансии кислорода [4].



а) Спектры фотолюминесценции при разной продолжительности облучения УФ



б) Зависимость интенсивности максимумов экситонной и видимой фотолюминесценции

Рис. 2. – Спектры фотолюминесценции наностолбиков оксида цинка (а); интенсивность максимума видимой и УФ-полосы люминесценции в зависимости от времени экспонирования (б)

На рис. 2б представлена зависимость интенсивности видимой и экситонной полосы излучения от времени обработки образца под УФ-излучением. Заметно, что через 60 минут интенсивность видимой люминесценции увеличилась в 4 раза, по отношению к начальной величине. Дальнейшее облучение приводит к практически полному затуханию интенсивности видимой люминесценции и росту экситонной полосы в два раза уже на 120 минуте.

Адсорбируясь кислород формирует на поверхности отрицательный заряд, что приводит к образованию области обеднения в приповерхностном слое. Фотосгенерированные носители

заряда под действием поля участвуют в процессах удаления кислорода с поверхности, что приводит к устранению обедненной области и, как следствие, перераспределению вероятностей энергетических переходов в пользу излучательных переходов на уровни преобладающих вакансий кислорода, что и приводит к увеличению интенсивности видимой фотолюминесценции [5]. В работе [6] по результатам XPS-анализа показано, что процессу УФ-обработки сопутствует снижение плотности как кислородных, так и цинковых вакансий и междоузлий, которые являются центрами люминесценции в видимой области спектра. Таким образом, после удаления обедненного слоя можно говорить об аннигиляции или миграции точечных дефектов с приповерхностного слоя в объем полупроводника, следствием чего является значительное снижение «дефектной» люминесценции и усиление экситонной.

Проведено исследование влияния УФ воздействия на кинетику фотолюминесценции оксида цинка. С удалением адсорбированного кислорода происходит усиление интенсивности видимой фотолюминесценции в 4 раза, что соответствует высокой адсорбционной способности пленки. Продолжительная обработка – к ее затуханию и резкому усилению экситонной люминесценции оксида цинка в 2 раза. Полученные результаты могут быть использованы для модуляции оптических свойств и улучшения кристаллической решетки оксида цинка при разработке ультрафиолетовых датчиков, газовых сенсоров на его основе.

Список источников

- [1] **Panda, S.** Preparation of transparent ZnO thin films and their application in UV sensor devices / S.K. Panda, C. Jacob // *Solid-State Electronics*. — 2012. — Vol. 73. — P. 44–50.
- [2] **Zhu, L.** Temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review / Ling Zhu, Wen Zeng // *Sensors and Actuators A: Physical*. — 2017. — Vol. 267. — P. 242–261.
- [3] **Fonoberov, V.** Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in ZnO quantum dots and nanocrystals / V. Fonoberov, K. Alim, A. Balandin, F. Xiu, J. Liu // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. — 2006. — Vol. 73. — P. 165317.
- [4] **Galdámez-Martínez, A.** Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review / A. Galdámez-Martínez, G. Santana, F. Güell, P. R. Martínez-Alanis, A. Dutt // *Nanomaterials*. — 2020. — Vol. 10. — 857 p.
- [5] **Jin, C.** Ultraviolet-illumination-enhanced photoluminescence effect in zinc oxide thin films / C. Jin, A. Tiwari, R.J. Narayan // *Journal of Applied Physics*. — 2005. — Vol. 98. — P. 083707.
- [6] **Alam, J.** Room-temperature ultraviolet-ozone annealing of ZnO and ZnMgO nanorods to attain enhanced optical properties/ M.J. Alam, P. Murkute, S. Sushama, H. Ghadi, S. Mondal, S. Paul, D. Das, S. Pandey, S. Chakrabarti // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. — 2020. — Vol. 38. — P. 18777–18790.

The effect of UV treatment on the optical properties of zinc oxide

K. O. Yanushkevich

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

Annotation

In this paper the effect of ultraviolet treatment on the optical properties of the electrodeposited zinc oxide nanostructured films was investigated. Obtained films have a structure of differently oriented columns with height of 600 and width 200 nm. UV treatment of the obtained structures provide to increase in the intensity of visible luminescence band for 4 times, but continuous exposure leads to its disappearance and a 2 times increase in exciton luminescence band of zinc oxide. The obtained results can be used to modulate the optical properties of nanostructured zinc oxide films.

Keywords: zinc oxide, electrodeposition, photoluminescence, UV treatment, depletion region, adsorption, oxygen.