PACS numbers: 68.37.Hk, 77.55.hf, 78.20.Ci, 78.66.Nk, 79.60.Bm, 81.15.Cd, 82.80.Pv

Наноструктуровані тонкі плівки ZnO, одержані методом радіочастотного магнетронного осадження

В. В. Заіка¹, Н. К. Швачко¹, В. Л. Карбівський¹, В. Х. Касіяненко², І. В. Сухенко¹, А. П. Сорока¹

¹Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульв. Академіка Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна ²Вінницький національний технічний університет, Хмельницьке шосе, 95, 21021 Вінниця, Україна

Метод радіочастотного магнетронного нанесення використано для одержання наноструктурованих тонких плівок ZnO. Для оцінки товщини плівки та дослідження морфології її поверхні був використаний метод сканувальної електронної мікроскопії. Спостерігається однорідна морфологія поверхні без явних сторонніх включень; також оцінено товщину плівки, яка лежить в діяпазоні 267-272 нм. Одержані плівки, характеризуються розвиненою наноповерхнею з утворенням кластерів майже сферичної форми та їхнім середнім діяметром приблизно від 25 до 40 нм. Було встановлено, що плівки з товщиною близько 270,0 нм мають гарну прозорість у видимому діяпазоні зі значеннями від 60% до 85%. Методом Таука одержано значення ширини забороненої зони, що складає 3,31 eB. Методом рентґенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) було встановлено збільшення енергії зв'язку Zn2p- та Zn3d-рівнів у плівці у порівнянні з порошком ZnO, що свідчить про відтік електронної густини від йонів Цинку. Встановлено зміну співвідношення кількости атомів Оксиґену до кількости атомів Цинку на поверхні та в об'ємі плівки методом РФС. РФС-спектри Оксиґену було розкладено на 3 компоненти, перша з яких відповідає йонам О²⁻ у матриці ZnO, друга — йонам O²⁻ в регіонах з дефіцитом Оксиґену, і третя — за адсорбовані види Оксиґену та гідроксильні групи на поверхні плівки. Із одержаних спектрів валентної зони було встановлено, що дно валентної зони складається переважно з 3d-станів Цинку, а стеля валентної зони зумовлюється гібридизованими O2p- та Zn4s-станами.

The radiofrequency magnetron deposition method is used to fabricate nanostructured thin ZnO films. The scanning electron microscopy method is used to estimate the film thickness and to study its surface morphology. A

229

homogeneous surface morphology without obvious foreign inclusions is observed, and the film thickness is estimated to be in the range of 267-272nm. The obtained films exhibit a developed nanosurface featuring the formation of nearly spherical clusters with an average diameter ranging from 25 to 40 nm. As found, the films with a thickness of about 270.0 nm have good transparency in the visible range with values ranging from 60% to 85%, and the band gap of 3.31 eV is obtained using the Tauc method. An increase in the binding energy of the Zn2p and Zn3d levels in the film compared to ZnO powder is found by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) that indicates an outflow of electron density from zinc ions. The change in the ratio of oxygen atoms to zinc atoms on the surface and in the film volume is determined by the XPS method. The analysed XPS spectra of oxygen are decomposed into 3 components, the first of which corresponds to O^{2-} ions in the ZnO matrix, the second corresponds to O^{2-} ions in oxygendeficient regions, and the third corresponds to adsorbed oxygen species and hydroxyl groups on the film surface. From the obtained valence-band spectra, it is found that the bottom of the valence band consists mainly of 3dzinc states, and the top of the valence band is determined by hybridised O2pand Zn4s states.

Ключові слова: магнетронне напорошення, тонкі плівки ZnO, РФС, CEM, валентна зона, заборонена зона.

Key words: magnetron sputtering, ZnO thin films, XPS, SEM, valence band, band gap.

(Отримано 1 травня 2023 р.; після доопрацювання — 5 травня 2023 р.)

1. ВСТУП

В галузі фізики металів третього тисячоліття появилися матеріяли, що мають фізичні властивості металів, хоча за природою не мають прямого відношення до металів, наприклад провідний полімер PEDOT:PSS, оксид графену та наночастинки двоокису Титану. Така тенденція супроводжується тим, що застосування чистих металів на практиці часто уступає своє місце сполукам, які похідні від них, але зберігають властивості металів, наприклад електричні.

Перспективними у цьому плані є тонкі плівки оксидів металів з достатньо високими провідними властивостями, що найшли своє застосування, наприклад в енергетиці та спінтроніці. Зокрема, в оксиді Цинку спостерігається феромагнетизм після його допування атомами металів: Со, Mn, Fe, Cu. Перспективним напрямом у сучасній металурґії є також карботермічне відновлення оксидів металів, що є великонадійним на шляху перетворення оксидів металів у метали. Для ефективної реалізації цього є одержання розвиненої поверхні. Тому дослідження фізичних влас-

230

тивостей оксидів металів з розвиненою поверхнею є актуальною задачею.

Серед інших оксидів металів останнім часом тонкі плівки ZnO привертають значну увагу дослідників завдяки комплексу своїх унікальних властивостей: пряма заборонена зона шириною у 3,37 еВ [1], гарна прозорість у видимому діяпазоні, питома провідність у 6,24·10⁻⁴ Ом/см [2], значна енергія зв'язку екситонів, що складає 60 меВ.

Враховуючи низьку собівартість та їхню екологічну безпечність, тонкі плівки ZnO є цікавим об'єктом для досліджень у багатьох сферах прикладної фізики. Саме тому намагаються використовувати їх в якості хемічних сенсорів, в оптоелектронних пристроях і сонячних комірках в якості прозорих провідних електрод [3].

Багато методів синтези використовується для одержання тонких плівок ZnO, серед яких: золь-ґель, хемічне осадження з парової фази, спрей-піроліза, магнетронне осадження [4-6]. Серед усіх методів радіочастотне магнетронне осадження виділяється завдяки високій однорідності за нанесення на підкладинки, великій площі, низькій температурі синтези, простоті, а також масштабованості процесу. Останнє спрощує процедуру впровадження лабораторних досліджень у промислові процеси. Також нанесення тонких плівок може бути спрощене за рахунок простішої синтези мішені. Одним з таких шляхів може бути створення мішені з порошку оксиду Цинку за допомогою пресування, що робить процес синтези більш гнучким.

Враховуючи викладене вище, постає потреба в лабораторних дослідженнях фізико-хемічних властивостей плівок ZnO для подальшого вдосконалення методів одержання їх з метою впровадження плівок у виробництво.

2. СИНТЕЗА ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Тонкі плівки ZnO було осаджено методом радіочастотного магнетронного нанесення (13,56 ± 0,135 МГц) з використанням високочистої мішені з пресованого порошку ZnO (99,9%) діяметром у 4 см. В якості підкладинки використовувалося мікроскопічне скло, попередньо очищене ацетоном та ізопропіловим спиртом в ультразвуковій ванні протягом 20 хвилин і промите дейонізованою водою. Після цього скло було транспортовано у вакуумну камеру та встановлено над мішенню ZnO на віддалі у 4 см. Форвакуумний і дифузійний насос з азотною пасткою було задіяно для одержання високого вакууму в 5·10⁻⁵ Па. Для утворення плазми використовувався арґон (99,9%). Тиск всередині камери під час нанесення становив 1,3 Па. Плівки осаджувалися за потужности магнетрона у 80 Вт.

232

Оптичні криві пропускання було одержано на UV-vis-NIRспектрофотометрі Spekol-1500 в діяпазоні хвиль 180–1100 нм.

РФС-спектри остовних рівнів зразків було одержано на рент'єнівському спектрометрі JEOL Japan XPS 2400. Робочий вакуум під час експерименту становив не менше 10^{-7} Па. Використовували випромінення від маґнійової аноди з енергією лінії MgK_α у 1253,6 еВ. Енергетична роздільча здатність становила 0,1 еВ. Йонне щавлення зразків проводили в атмосфері арґону за напруги у 3,0 кВ і струму у 30,0 мА упродовж 30,0 хв. Під час одержання спектрів зарядка зразків не спостерігалася. Енергія зв'язку С1*s* становила 284,2 еВ.

Морфологічну аналізу поверхні після вирощування тонкої плівки ZnO проводили за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (SEM, Tescan Mira 3).

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

За допомогою сканувального електронного мікроскопа було одержано зображення поверхні тонких плівок ZnO. На рисунку 1 зображено характерну морфологію плівки, яка складається з утворень майже сферичної форми із середнім діяметром у 25-40



Рис. 1. СЕМ-зображення тонкої плівки ZnO.¹



Рис. 2. СЕМ-зображення тонкої плівки ZnO.²

нм. Окрім того, зерно — щільно паковане й утворює злегка текстуровану поверхню. Дані плівки є доволі гомогенними без явних сторонніх включень на достатньо великій досліджуваній поверхні.

Для оцінки товщини плівки нами було зруйновано її поверхню. З рисунків 2 видно, що товщина плівки лежить у діяпазоні 267–272 нм; отже, одержані плівки є достатньо однорідними за товщиною. Порівнюючи дані з літературою [7, 8], вдалося встановити ріст плівок уздовж осі *с*.

Для встановлення хемічного складу поверхні, а також з'ясування особливостей електронної будови було одержано РФСспектри досліджуваних сполук. Кількісна хемічна аналіза (табл. 1) показала наявність трьох хемічних елементів у досліджуваних зразках, а саме, Оксиґену, Цинку та Карбону, який присутній у всіх зразках. Кількісна хемічна аналіза проводилася на основі «wide»-спектру шляхом порівняння інтенсивности піків $Zn2p_{3/2}$, O1s з урахуванням перерізу фотойонізації за допомогою програми SpecSurf.

Переважно під час синтези плівок оксиду Цинку за допомогою радіочастотного магнетронного нанесення одержують нестехіометричні плівки з більшим вмістом Цинку [9]. У нашому випадку така картина не є характерною для порошку та поверхні плівки, в той час як після щавлення плівки арґоном спостерігалася зміна співвідношення хемічних елементів. Дана особливість може бути пов'язана з адсорбованою водою та гідроксильними групами на поверхні плівки.

01*s*-спектер Оксиґену був розкладений на 3 компоненти (рис. 3). Перший пік з енергією у 529,64 еВ відповідає йонам O^{2^-} в матриці ZnO зі структурою вюрциту з переважно йонними хемічними зв'язками Zn-O [10]. Пік з енергією у 530,8 еВ належить йонам O^{2^-} у реґіонах з дефіцитом Оксиґену в матриці ZnO [11] або Оксиґену, що знаходиться в поверхневих шарах. Останній пік з енергією у 531,71 еВ пов'язаний з адсорбованими або хемічно адсорбованими формами Оксиґену, а саме, O₂, CO, H₂O, або поверхневими гідроксильними групами [12]. Отже, перерозподіл інтенсивности піків має відображати зміни в кількості оксиґенових вакансій і адсорбованих елементів на поверхні. Таким чином, враховуючи розвинену наноповерхню плівки, можна ствер-

Зразок	Zn, ат.%	О, ат.%
Порошок ZnO	48,2	51,8
Плівка ZnO	47,5	52,5
Плівка ZnO після щавлення арґоном	56,9	43,0

ТАБЛИЦЯ 1. Кількісна хемічна аналіза.³



Рис. 3. РФС-спектри O1s: a) порошку ZnO; б) плівки ZnO; в) плівки ZnO після щавлення арґоном.⁴

джувати, що вона має ліпшу адсорбційну здатність у порівнянні з порошком, що може бути корисним для створення хемічних сенсорів.

Спектри остовних рівнів Zn показують два чітких піки $\text{Zn}2p_{3/2}$ з енергією зв'язку у 1021,4 eB і $\text{Zn}2p_{1/2}$ з енергією у 1044,5 eB (рис. 4). Після щавлення плівки арґоном енергія зв'язку піків Zn2p збільшилася, що пов'язане з відтоком електронної густини від атомів Цинку. Спін-орбітальне розщеплення піків $\text{Zn}2p_{3/2}$ — $2p_{1/2}$ становило 23,1 eB; згідно з [13], дане розщеплення є характерним для ZnO.

На рисунку 5 зображено фотоелектронний спектер валентної зони зразків, одержаний з використанням випромінення MgK_{α} . Незначне зростання інтенсивности в інтервалі енергій від 2,5 еВ до 7 еВ пов'язане з O2p-орбіталями Оксиґену та частково зі станами O2p, гібридизованими з Zn4s [14]. Головний максимум інтенсивности з енергією у 9,2–9,5 еВ в основному належить до 3*d*орбіталей Цинку. Отже, дно валентної зони майже цілком склада-



Рис. 4. РФС-спектри Zn2*p* порошку ZnO, поверхні плівки ZnO та плівки ZnO після щавлення арґоном.⁵



Рис. 5. Зайнята частина валентної смуги порошку ZnO, поверхні плівки ZnO та плівки ZnO після щавлення арґоном.⁶

ється з 3d-станів Цинку, в той час як стеля валентної зони — зі станів O2p та Zn4s. Також спостерігається незначний пік приблизно на 22 eB, який пов'язаний з O2s-станами Оксиґену. Значна ріжниця в інтенсивності піків у валентній зоні пояснюється істотною ріжницею у перерізі фотойонізації для валентних рівнів (табл. 2).

Оскільки спектрофотометричні методи досліджень є доволі точними для визначення ширини забороненої зони тонких плівок, ми провели детальне дослідження їх.

Тонкі плівки ZnO мають гарну прозорість у видимому діяпазоні спектру зі значенням 60–85% (рис. 6). Методом Таука [16] було визначено ширину забороненої зони плівки ZnO, яка дорівнює



ТАБЛИЦЯ 2. Переріз фотойонізації валентних рівнів ZnO [15].⁷

Рис. 6. Спектер пропускання плівки ZnO (*a*). Визначення забороненої зони методом Таука (*б*).⁸

3,31 eB.

4. ВИСНОВКИ

Тонкі наноструктуровані плівки ZnO було синтезовано методом магнетронного нанесення з мішені пресованого порошку. Товщина плівок складала $\cong 270$ нм.

Плівки мають гарну прозорість у видимому діяпазоні спектру, зокрема 60-85%, а також широку заборонену зону в 3,31 еВ.

Виявлено, що плівки складаються з кластерів майже сферичної форми із середнім розміром у 25–40 нм.

За рахунок розвиненої наноповерхні плівкам притаманна краща абсорбційна здатність у порівнянні з порошком ZnO.

Основний внесок у структуру дна валентної зони вносять 3*d*стани Цинку, в той час як стеля валентної смуги формується гібридизованими O2*p*- та Zn4*s*-станами.

подяка

Цю роботу було підтримано бюджетною програмою 6541230 №6.8/23-П в рамках проєкту «Сонячні елементи на основі перовськітів і апатитів».

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА-REFERENCES

- H. Liu, F. Zeng, Y. Lin, G. Wang, and F. Pan, *Appl. Phys. Lett.*, 102, No. 18: 181908 (2013); https://doi.org/10.1063/1.4804613
- C. Tian, X. Chen, J. Ni, J. Liu, D. Zhang, Q. Huang, and X. Zhang, Solar Energy Materials and Solar Cells, 125: 59 (2014); doi:10.1016/j.solmat.2014.02.028
- 3. B. Mehmood, M. I. Khan, M. Iqbal, A. Mahmood, and W. Al-Masry, *Int. J. Energ. Res.*, 45, No. 2: 2445 (2020); https://doi.org/10.1002/er.5939
- 4. L. Znaidi, Mater. Sci. Eng. B-Adv., 174, Nos. 1–3: 18 (2010); https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001
- S. Shrikant, M. Paolo, O. Takafumi, Sh. Junichiro, N. Janne-Petteri, K. Maarit, M. Koji, L. Chaoyang, K. Toshiyuki, I. Ataru, and M.-L. Leopoldo, *Thin Solid Films*, 685: 180 (2019); https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.06.010
- A. K. Ambedkar, M. Singh, V. Kumar, S. Kumar, B. Singh, A. Kumar, and Y. Gautam, Surf. and Inter., 19: 100504 (2020); https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100504
- Z. A. Wang, J. B. Chu, H. B. Zhu, Z. Sun, Y. W. Chen, and S. M. Huang, Solid Stat. Electron., 53, No. 11: 1149 (2009); https://doi.org/10.1016/j.sse.2009.07.006
- S. Sharma, S. Vyas, C. Periasamy, and P. Chakrabarti, Superlattice Microst., 75: 378 (2014); https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.07.032
- M. Loeza-Poot, R. Mis-Fernández, I. Rimmaudo, E. Camacho-Espinosa, and J. L. Peca, *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 104: 104646 (2019); https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104646
- R. Al-Gaashani, S. Radiman, A. R. Daud, N. Tabet, and Y. Al-Douri, *Ceram. Int.*, **39**, No. 3: 2283 (2013); https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.075
- 11. D. K. Kim and H. B. Kim, J. Alloy Compd., 509, No. 2: 421 (2011); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.047
- 12. V. P. Singh and Ch. Rath, RSC Adv., 5, No. 55: 44390 (2015); https://doi.org/10.1039/C5RA04767F
- NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database Number 20 (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology: 2000), 20899; https://dx.doi.org/10.18434/T4T88K
- 14. A. G. Joshi, S. Sahai, N. Gandhi, Y. G. R. Krishna, and D. Haranath, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, No. 12: 123102 (2010); https://doi.org/10.1063/1.3354025
- 15. N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura, M. Sigematsu, T. Tazawa et al., *Handbook* of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Tokyo: JEOL Ltd: 1991).
- 16. J. Tauc, Materials Research Bulletin, 3, Iss. 1: 37 (1968); https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8

¹G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Blvd.,

²Vinnytsia National Technical University,

UA-03142 Kyiv, Ukraine

^{95,} Khmelnytske Shose,

UA-21021 Vinnytsia, Ukraine

¹ Fig. 1. SEM image of the ZnO thin film.

 $^{^{\}rm 2}$ Fig. 2. SEM image of the ZnO thin film.

³ TABLE 1. Quantitative chemical analysis.

 ⁴ Fig. 3. XPS spectra of O1s: a) ZnO powder; δ) ZnO film; c) ZnO film after argon treatment.
⁵ Fig. 4. XPS spectra of Zn2p, ZnO powder, ZnO film surface, and ZnO film after argon

treatment. ⁶ Fig. 5. Occupied part of the valence band of ZnO powder, ZnO film surface, and ZnO film after argon treatment. ⁷ TABLE 2. Photoionization cross section of the valence levels of ZnO [15].

⁸ Fig. 6. Transmission spectrum of ZnO film (a). Determination of the band gap by the Tauc method (6).