

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК, ОСАЖДЕННЫХ В ВАКУУМЕ ПРИ МНОГОИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА КЕРАМИКУ ИЗ ОКСИДА ЦИНКА

А.Н. Чумаков¹⁾, П.П. Першукевич¹⁾, А.А. Шевченко²⁾, А.Г. Кароза¹⁾, А.С. Мацукович¹⁾, Н.А. Босак¹⁾

¹⁾Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
пр. Независимости, 68, Минск, 220072, Беларусь, n.bosak@ifanbel.bas-net.by

²⁾Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,
ул. Платонова, 41, Минск, 220005, Беларусь, alexshev56@mail.ru

Проведены исследования тонкой пленки, полученной при многоимпульсном высокочастотном ($f \sim 20\text{--}30$ кГц) лазерном воздействии на керамику из оксида цинка в вакууме и осажженной на кварцевую подложку. Изучена морфология полученной пленки с помощью атомно-силовой микроскопии, выявлены особенности ее спектров комбинационного рассеяния и спектров фотолюминесценции.

Введение

Большой интерес для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов в УФ области спектра представляют пленки оксида цинка. Для получения пленок оксида цинка используются различные методы: осаждение паров химическим способом, молекулярная эпитаксия, термическое, магнетронное и лазерное напыление [1, 2]. В настоящей работе исследуются возможности получения пленок оксида цинка на кварцевых подложках при многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии в условиях относительно низкого вакуума с использованием преимуществ режима эффективного эрозионного плазмообразования [3].

Экспериментальная установка и методы исследований

Для лазерного осаждения пленок оксида цинка на кварцевые подложки в вакууме использована экспериментальная лазерная установка, обеспечивающая работу в различных режимах генерации лазерного излучения: моноимпульсном и многоимпульсном с регулируемой частотой повторения лазерных импульсов от 5 до 50 кГц. Установка состоит из источника лазерного излучения, оптической системы транспортировки лазерного излучения к мишени, вакуумной камеры и измерительно-диагностического комплекса. В качестве источника лазерного излучения в установке использован лазер на неодимовом стекле ($\lambda = 1.06$ мкм).

Для получения многоимпульсного режима генерации лазера с высокой частотой повторения лазерных импульсов внутри резонатора вблизи глухого зеркала помещался пассивный оптический затвор из радиационно облученного кристаллического фторида лития LiF с F_2^- - центрами окраски. Частота повторения лазерных импульсов изменялась уровнем накачки лазера и изменением оптической плотности затвора. Длительность лазерных импульсов на полувысоте составляла ~ 85 нс.

Интенсивное осаждение пленок получено при $q = 34$ МВт/см² и частоте повторения импульсов $f \sim 20\text{--}30$ кГц. Вакуумная камера обеспечивала

проведение экспериментов при пониженном давлении воздуха до 2.7 Па.

Для получения распыляемой керамической мишени использовался порошок оксида цинка с содержанием основного вещества 99,95 масс.%. В качестве временного связующего использовался поливиниловый спирт (10%). После гранулирования порошок формовался одноосным прессованием при давлении 300 МПа и обжигался в воздушной среде при 1100 °С в течение 2 ч.

Морфология пленок исследовалась с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа Certus. АСМ-изображение полученной пленки размером 100×100 мкм на кварцевой подложке КУ представлено на рис. 1.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались на спектрометре Nanoflex в спектральном интервале 50-900 см⁻¹ в режиме усреднения 30 спектров по 1 с. В качестве источника возбуждения комбинационного рассеяния света использовался аргоновый лазер с длиной волны излучения 488 нм и мощностью на образце 2 мВт. В спектральном интервале 200-2550 см⁻¹ спектры КРС регистрировались на спектрометре SpectroPro 500i после 30 сканов. Рассеяние возбуждалось излучением с длиной волны 532 нм, мощность на образце не превышала 25 мВт. Геометрия сбора рассеянного излучения – “обратное рассеяние”.

Измерения спектров фотолюминесценции (СФЛ) и спектров возбуждения фотолюминесценции (СВФЛ) проводились на автоматизированном спектрофлуориметре СДЛ-2, состоящем из светосильного монохроматора возбуждения МДР-12 и монохроматора регистрации МДР-23. Величины обратной линейной дисперсии монохроматоров 2,4 и 1,3 нм/мм. Оси возбуждения и регистрации располагались под углом 90°. В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа ДКсШ-120. Регистрация светового сигнала после прохождения монохроматора осуществлялась с помощью охлаждаемого фотоумножителя ФЭУ-100 (диапазон 230–800 нм) в режиме счета фотонов. Регистрация свечения осуществлялась таким образом, что угол между плоскостью пластины и осью регистрации составлял 25°.

Результаты и их обсуждение

Микроструктура полученных тонких пленок на кварцевой подложке КУ представлена на их АСМ-изображениях (рис. 1). Видно, что осажденные частицы имеют конусообразную форму с диаметром основания и высотой порядка микрона.

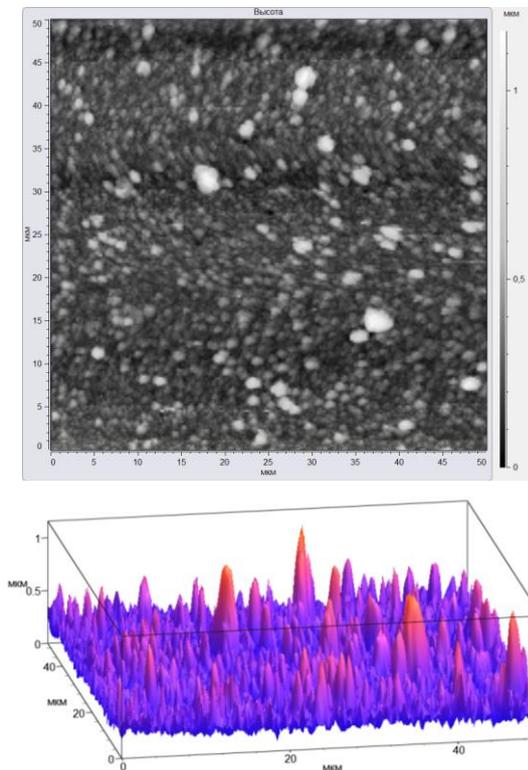


Рис. 1. АСМ-изображения пленки ZnO размером 100×100 мкм на кварцевой подложке КУ.

Спектры комбинационного рассеяния полученных пленок представлены на рис. 2. В спектрах КР имеются две выраженные полосы в области 100 см^{-1} и в области 545 см^{-1} , соответствующие микрокристаллам ZnO [4]. В спектре (рис. 2б) наблюдаются также две полосы 1344 см^{-1} и 1566 см^{-1} , характерные для пленок аморфного углерода и обозначенные как D и G [5].

Спектры возбуждения фотолюминесценции исходной керамики оксида цинка и полученной пленки (рис. 3) состоят из нескольких полос, вклад которых изменяется в зависимости от длин волн регистрации. Широкие диффузные спектры фотолюминесценции этих же образцов (рис. 4) также состоят из нескольких полос, положение и форма которых зависит от длин волн возбуждения.

Можно предположить, что СВФЛ представляет собой суперпозицию полос, принадлежащих различным центрам свечения, которые вносят определенный вклад в суммарный спектр и занимают различное спектральное положение. То же можно сказать и о спектрах возбуждения. В области длин волн 250 – 380 нм форма СВФЛ исходной керамики оксида цинка, 445 (1), 550 (2) нм (рис. 3а), достаточно подобна форме всех СВФЛ полученной нами пленки (рис. 3б). Видно, что в СВФЛ

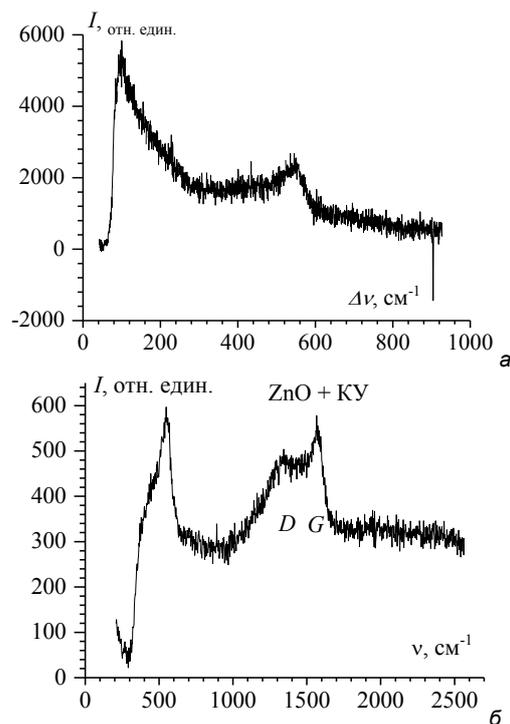


Рис. 2. Спектр КР пленки оксида цинка.

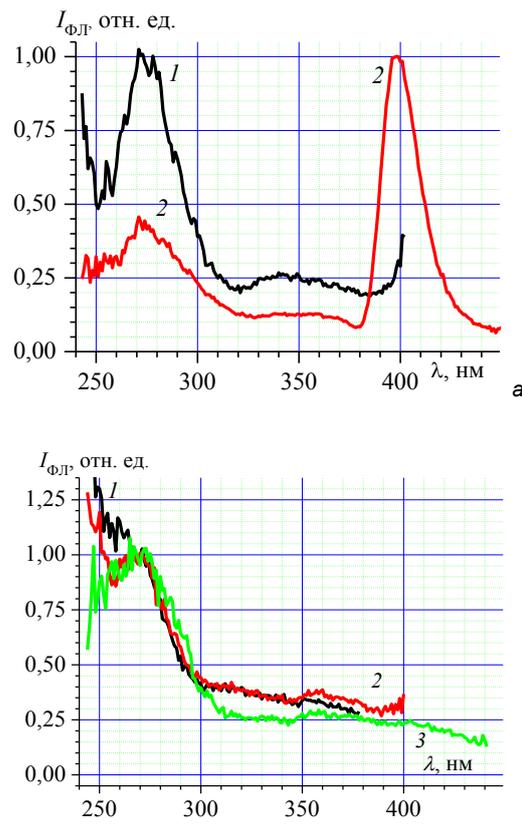


Рис. 3. Спектры возбуждения фотолюминесценции исходной керамики оксида цинка, полученные при регистрации на длинах волн: 445 (1), 550 (2) нм (рис. 3а) и спектры лазерно-осажденной на кварц КУ пленки, полученные при регистрации на длинах волн: 420 (1), 445 (2) и 510 (3) нм (рис. 3б).

проявляются три или более испускающих центра. Им соответствуют полосы с максимумами на длинах волн вблизи 270, 360 и 395 нм (рис. 3).

В СФЛ керамики оксида цинка явно проявляются три испускающих центра (рис. 4а). Им соответствуют полосы с максимумами вблизи 415, 440 и 550 нм. (Могут существовать и скрытые полосы). Можно отметить, что полоса 550 нм, которой в СВФЛ соответствует интенсивная полоса 395 нм, является доминирующей. Последнее свидетельствует о том, что исходный образец состоит преимущественно из структурной модификации ZnO, которая подобна получаемой в пленках авторами [2]. В исходной керамике центров испускания с полосами вблизи 440 нм, а тем более вблизи 415 нм, значительно меньше.

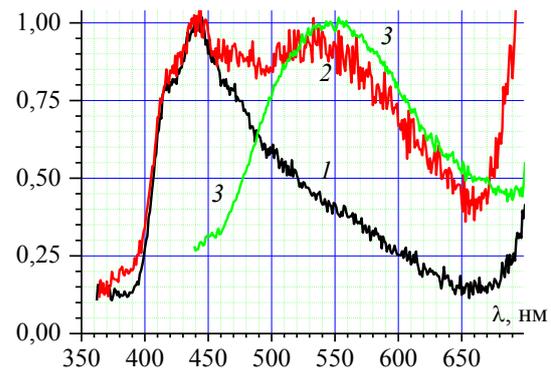
В СФЛ полученной нами пленки, наоборот, доминируют центры испускания, которым соответствуют спектры с максимумами вблизи 405 и 440 нм; заметна также слабая полоса около 485 нм (рис. 4б). Центров с характерной полосой 395 нм в спектре возбуждения и широкой полосой вблизи 530 – 550 нм в спектре испускания явно не обнаружено.

Из анализа представленных данных (рис. 3, 4) следует, что и в исходной керамике оксида цинка, и в полученной нами пленке (наряду с отличающимися) существуют центры испускания с весьма близкими спектроскопическими характеристиками (например, полосы около 410 и 440 нм в СФЛ), которые, возможно, близки и по структуре. Из литературных данных следует, что образование различных испускающих центров (соответственно, и полос) может быть связано с фазовыми состояниями (кристаллическими или аморфными), различными дефектами (дислокациями), дивакансиями кислорода и т.д.

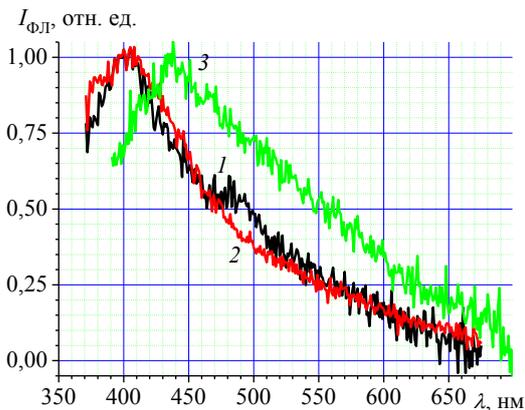
Заключение

Реализован режим эффективного лазерного осаждения тонких пленок из керамики оксида цинка в вакууме. Поверхность полученной пленки имеет регулярную микроструктуру с остроконечными частицами высотой в полмикрона. Возможно, что полосы в СФЛ в области 405-440 нм связаны с присутствием в образцах углерода. Вследствие использования в исходной керамике поливинилового спирта в качестве связующего полученные пленки содержат микроструктуры из оксида цинка с примесью аморфного углерода, что может представлять интерес для создания

субстратов, используемых в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния.



а



б

Рис. 4. Спектры фотолюминесценции исходной керамики оксида цинка, полученные при возбуждении на длинах волн: 275 (1), 330 (2), 395 (3) нм (а) и спектры лазерно-осажденной на кварц КУ пленки, полученные при возбуждении на длинах волн: 275 (1), 330 (2) и 370 (3) нм (б).

Список литературы

1. Жерихин А.Н., Худобенко А.И., Вилльямс Р.Т., Вилкинсон Д., Усер К.Б., Хионг Г., Воронов В.В. // Квант. электрон. 2003. Т. 33. № 11. С. 975 – 980.
2. Тарасенко Н.В., Буцень А.В. // Квант. электр. 2010. Т. 40. № 11. С. 986 – 1003.
3. Минько Л.Я., Чумаков А.Н., Босак Н.А. // Квант. электрон. 1990. Т. 17. № 11. С. 1480–1484.
4. Marquina J., Power Ch., Gonzales J. // Rev. Mex. Fis. S 53. 2007. № 7. С. 170–173.
5. Ferrary A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2001. № 301 С. 075414 (13).

STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF FILMS DEPOSITED BY MULTIPULSE LASER ACTION ON ZINC OXIDE CERAMICS IN VACUUM

A.N. Chumakov¹, P.P. Pershukovich¹, A.A. Shevchenok², A.G. Karoza¹, A.S. Matsukovich¹, N.A. Bosak¹

¹B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 68 Nezalezhnastsi Ave., Minsk, 220072, Belarus, n.bosak@ifanbel.bas-net.by

²Powder Metallurgy Institute, str. Platonova, 41, Minsk, 220005, Belarus, alexshev56@mail.ru

Research of thin films, obtained by high-frequency multipulse $f \sim 20\text{--}30$ kHz laser action on zinc oxide ceramics in vacuum and deposited on a quartz substrate are conducted. The morphology of obtained films is studied using atomic force microscopy. Features of its spectra of Raman scattering and photoluminescence spectra are revealed and discussed.