Uzbek Journal of Physics
DOI: https//doi.org/10.52304/.v25i2.428

Топология поверхности тонких плёнок $ZnO_{1-x}S_x$, полученных методом ультразвукового спрей-пиролиза

С.З. Зайнабидинов[1], Х.Ж. Мансуров[1], А.Й. Бобоев[*2], Ф.К. Халлоков[3], Н.Ю. Юнусалиев[1]

[1]Андижанский государственный университет, ул. Университетская, 129, 170100, Андижан, Узбекистан
[2]НИИ физики полупроводников и микроэлектроники при Национальном университете Узбекистана, ул. Новый Алмазар, 20, 100174 Ташкент, Узбекистан
[3]Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекиста, пос. Улугбек, ул. Хуросон, 1, 100214, Ташкент, Узбекистан

Получена 22.05.2023, revised 18.06.2023

* Corresponding author: e-mail aboboevscp@gmail.com, Phone: +998 90 122 20 50

Определено, что на поверхности пленок $ZnO_{1-x}S_x$ в процессе нанесения металлооксидных слоев формируются нанооcтровки $ZnO_{1-x}S_x$ со средней высотой около 30–50 нм и плотностью 2.9×10^{11} см$^{-2}$. Определено, что толщина выращенного слоя составляет ~400 нм, диаметр нанооcтровков $ZnO_{1-x}S_x$ от 50 до 200 нм, слои растут перпендикулярно к подложке вдоль оси *z* с кристаллографической ориентацией (111). С ростом дозы γ-облучения средняя площадь основания и высота нанооcтровков уменьшаются и становятся почти одинакового размера и геометрической формы. Установлено, что почти 90% нанообъектов имеют высоту 18 нм после γ-облучения дозами 5×10^6 рад.

Ключевые слова: топология, нанооcтровки, γ-облучение, нанокристаллит, геометрическая форма, кристаллографическая ориентация, состав пленки.

It has been determined that $ZnO_{1-x}S_x$ nanoislands with an average height of about 30–50 nm and densities of 2.9×10^{11} cm^{-2} are formed on the surface of $ZnO_{1-x}S_x$ films during the deposition of metal oxide layers. It is determined that the thickness of the grown layer is ~400 nm, and the diameter of $ZnO_{1-x}S_x$ nanocrystals is from 50 to 200 nm, and layers grow perpendicular to the substrate along the z axis with crystallographic orientation (111). It has been determined that under the influence of γ-irradiation, the average base area and the height of nanoislands decrease and become almost the same size and geometric shape. It has been established that almost 90% of nano-objects have a height of 18 nm after γ-irradiation with doses of 5×10^6 rad.

Keywords: topology, nanoislands, γ-irradiation, nanocrystallite, geometric shape, crystallographic orientation, film composition.

I. Введение

Топологические свойства поверхности, такие как шероховатость, пористость или размер частиц, относятся также к характеристикам поверхности пленки,. Эти свойства особенно актуальны в катализе, где каталитическую активность металлооксидных пленок можно повысить за счет увеличения площади поверхности, за счет формирования нанотекстурированной морфологии. Морфология также может влиять на оптические свойства (такие как отражение или поглощение) пленок оксидов металлов, что делает их перспективными кандидатами для применения их в фотогальванических и оптоэлектронных приборах.

Авторы работы [1] синтезировали ZnO пленки с помощью импульсного лазерного осаждения и обнаружили, что топология поверхности пленок

существенно зависит от температуры подложки и лазерного излучения. Авторы работы [2] синтезировали SnO пленки методом химического распылительного пиролиза и изучили топологию, также они отметили, что морфология пленки значительно влияет на ее газочувствительные характеристики. В работе [3] отмечено, что на шероховатость поверхности Fe_2O_3 пленок существенно влияют количество циклов осаждения и температура подложки. В целом, топология поверхности пленок оксидов металлов является одним из важных параметров, влияющим на их физические и химические свойства, и требует тщательного изучения в процессе синтеза. Процитированные исследования подчеркивают важность понимания роли методов осаждения [4, 5], условий роста и свойств подложки в управлении топологией поверхности пленок оксидов металлов.

Гамма-облучение может существенно влиять на топологию металлооксидных пленок [6, 7]. Исследования показали, что γ-облучение может вызывать шероховатость поверхности, рост зерен и изменять кристаллическую структуру пленок оксидов металлов, что приводит к изменению их топологии [8, 9] Кроме того, влияние γ-облучения можно использовать для контролируемого роста нанопроволок или для формирования наноструктур на металлооксидных пленках [10]. При контролируемых дозе и времени облучения можно создать модификацию поверхности, улучшающую смачиваемость, адгезию и другие свойства поверхности пленок оксидов металлов.

В связи с этим в данной работе представлены экспериментальные результаты по исследованию морфологии металлооксидных пленок ZnO, легированных S, также влияние γ-облучения на их топологию.

II. Образцы и методика эксперимента

Для нанесения металлооксидных пленок ZnO, легированных S, на кремниевые подложки нами использован метод ультразвукового спрей пиролиза по технологии, описанной в работе [11]. В качестве прекурсоров для получения пленок ZnO использовали водные растворы ацетата цинка. Для проведения легирования в водные растворы ацетата цинка добавляли в необходимой концентрации легирующие элементы, такие как тиомочевина или ацетат аммония, для получения *p*-типа проводимости [12-13]. В результате ультразвукового воздействия на эти растворы происходит переход жидкости в пар без существенного нагрева жидкости. Образованный в результате воздействия ультразвука пар осаждается на подложку.

Подложку нагревали до температур, достаточных для термического разложения прекурсоров $Zn(CH_3COO)_2$, и на её поверхности происходит осаждение атомов ZnO и O с образованием пленок ZnO. Химические реакции, протекающие при синтезе этих плёнок можно представить в виде [13]:

$$Zn(CH_3COO)_2+2H_2O+CH_4N_2S\rightarrow$$
$$ZnO(S)+2NH_3+2CH_3COOH+2CO_2$$

Таким образом, были получены образцы, представляющие собой тонкие плёнки $ZnO_{1-x}S_x$ толщиной порядка 400 нм, напыленные на кремниевые подложки.

Исследования рельефных и энерго-дисперсионных рентгеновских спектров полученных металлооксидных слоев $ZnO_{1-x}S_x$ проводили методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) JSM-IT200 (JEOL).

III. Экспериментальные результаты

Для исследования состояния рельефа поверхности тонких плёнок $ZnO_{1-x}S_x$ использован атомно-силовой микроскоп (АСМ) Solver-NEXT SPM 9700HT (Shimadzu). Как известно, при расчете профиля, полученного методом АСМ, за нуль отсчета принимается максимальная глубина отклонения зонда [14]. При исследовании системы с малой плотностью островков и небольшим коэффициентом заполнения площади материалом гетеослоя вероятность попадания зонда на поверхность подложки и, следовательно, правильного выбора нуля, велика. Плотность островков в наших пленках достигает $\sim 10^{11}$ см$^{-2}$, поэтому вопрос о нулевой точке отсчета нуждается в дополнительном исследовании. В качестве критерия правильности определения нулевой точки может быть взято отношение рассчитанной по полученному АСМ средней толщины покрытия к измеренной в эксперименте. Если указанное отношение меньше единицы, то это означает, что существует сплошной подслой и нулевая точка расположена на нем. Если отношение больше единицы, то сплошного подслоя не существует, а наиболее вероятной причиной такого расхождения является

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

особенность метода АСМ при измерении перепада высот. Высота некоторого выступа на плоской поверхности определяется с максимальной точностью, но определение глубины небольшого зазора между островками из-за сравнительно большого диаметра острия и возникновения боковых токов по его периметру производится со значительной погрешностью.

На рис. 1 показано, что трехмерное (верхний снимок) и одномерное (нижний снимок) АСМ изображения формирующихся во время нанесения тонких пленок нанооствровков со средней высотой нанообъектов 30–50 нм. Из верхнего рисунка видно, что поверхность пленок состоит из массива нанооствровков, также на нижнем рисунке показан профиль их распределения по высоте в выделенном направлении. На рис. 2 приведено распределение нанооствровков по высоте в плёнке $ZnO_{1-x}S_x$. Из рис. 2 видно, что примерно половина нанообъектов имеет высоту, лежащую в пределах 15–25 нм, что говорит о существенной однородности островков. Кроме того, из экспериментальных результатов АСМ исследований определено, что средняя плотность нанооствровков составляют 2.9×10^{11} см$^{-2}$.

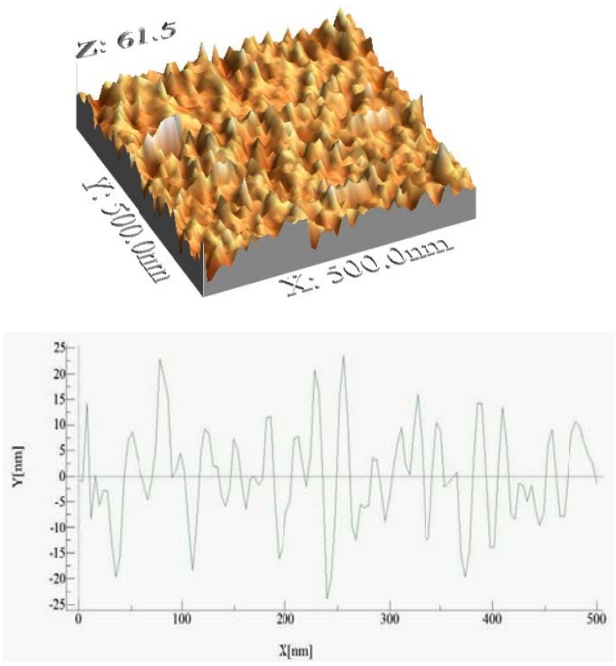


Рисунок 1. Топография и рельеф поверхности металлооксидных пленок $ZnO_{1-x}S_x$: верхний снимок – 3D изображение поверхности и нижний снимок – профиль вдоль выделенного направления.

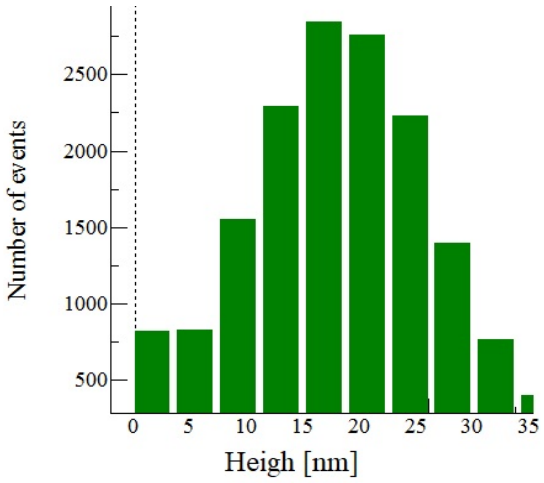


Рисунок 2. Распределение нанооствровков по высоте в плёнке $ZnO_{1-x}S_x$.

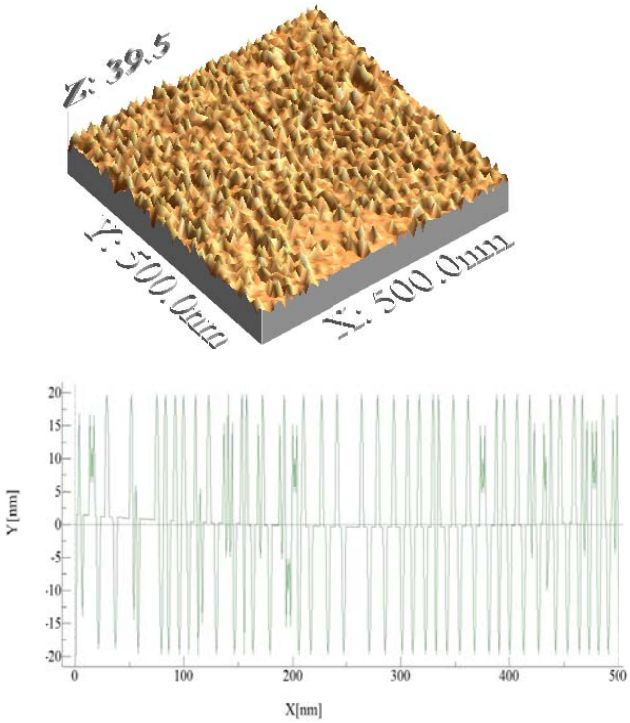


Рисунок 3. Топография и рельеф поверхности металлооксидных пленок $ZnO_{1-x}S_x$ после γ-облучения дозой 5×10^6 рад. Верхний снимок – 3D изображение поверхности металлооксидной пленки. Нижний снимок – профиль поверхности металлооксидных пленок вдоль выделенного направления.

На рис. 3 показано трехмерное (верхний снимок) и одномерное (нижний снимок) АСМ изображения поверхности плёнок $ZnO_{1-x}S_x$ после γ-облучения дозой 5×10^6 рад. Видно, что под

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

влиянием γ-облучения средняя площадь основания и высота наноостровков уменьшаются.

Авторами работы [15] также установлено, что воздействие γ-облучения приводят к уменьшению размеров зерен кристаллитов и к улучшению оптоэлектронных свойств наноструктурированных пленок. В наших экспериментах также наблюдается уменьшение высоты наноостровков, и такие γ-облучения приводят почти к одинаковым размерам и геометрическим формам.

На рис. 4 представлен профиль распределения наноостровков $ZnO_{1-x}S_x$ по высоте, откуда видно, что почти 90% нанообъектов имеет высоту 18 нм. Это свидетельствует о том, что на поверхности пленок формируется почти одинаковые наноостровки $ZnO_{1-x}S_x$.

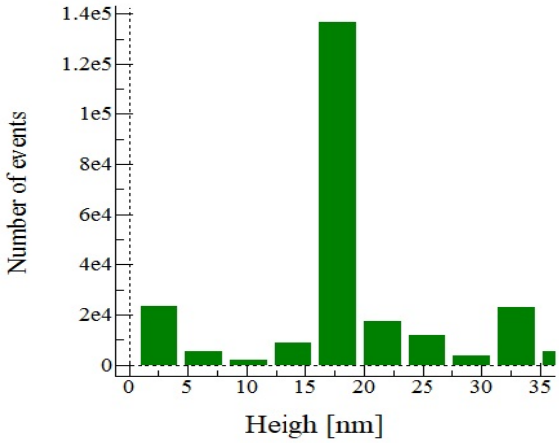


Рисунок 4. Распределение наноостровков по высоте в плёнках $ZnO_{1-x}S_x$. после γ-облучения дозой 5×10^6 рад

На рис. 5 показано СЭМ изображение поверхности полученных пленок $ZnO_{1-x}S_x$. Видно, что в результате нанесения пленок на Si формируется плотные, с различными геометрическими формами и размерами нанокристаллиты $ZnO_{1-x}S_x$ кубической структуры, которые, по оценкам [15], возможно, принадлежат к пространственной группе F43m. Толщина выращенного слоя составляет 400 нм, а диаметр нанокристаллитов $ZnO_{1-x}S_x$ – от 50 до 200 нм. Они растут перпендикулярно подложке вдоль оси *z*. Полученные пленки $ZnO_{1-x}S_x$ высоко упорядочены с большой степенью совершенства (рис. 5).

Экспериментальные данные, полученные нами рентгенодифракционными исследованиями, соответствуют данным СЭМ. Таким образом, установлено, что на поверхности полученных пленок формируются нанокристаллиты $ZnO_{1-x}S_x$ с кристаллографической ориентацией (111).

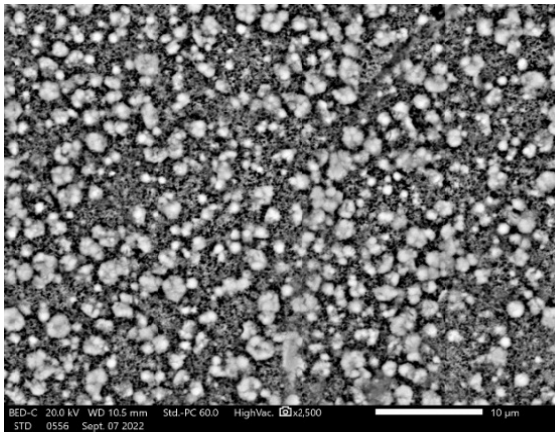


Рисунок 5. СЭМ изображение поверхности полученных пленок $ZnO_{1-x}S_x$

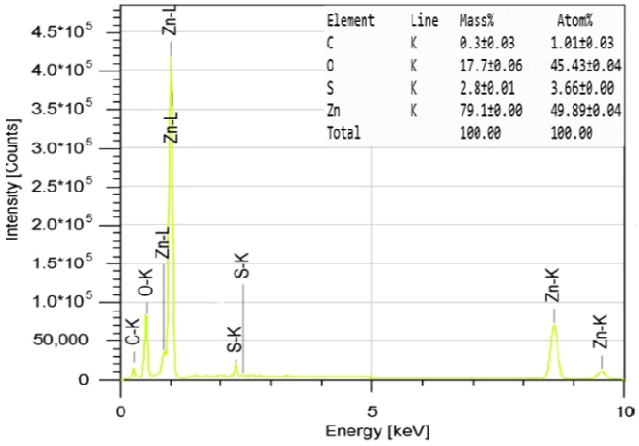


Рисунок 6. Энерго-дисперсионный рентгеновский спектр пленки $ZnO_{1-x}S_x$.

На рис. 6 представлен энерго-дисперсионный рентгеновский вид пленки. Из анализа этих данных определены атомные содержания Zn, O, S и C в зависимости от толщины полученной пленки, которые показывают, что они имеют распределения соответственно в следующих относительных величинах 0.4989, 0.4543, 0.0366 и 0.0101 в приповерхностной области пленки.

СЭМ изображение нанесенных пленок ZnO<S> после γ-облучения дозой 5×10^6 рад приведено на рис. 7. Видно, что облучение γ-квантами приводит к уменьшению размеров нанокристаллитов $ZnO_{1-x}S_x$ на поверхности пленок, т.е. γ-облучение дозой 5×10^6 рад способствует формированию наноразмерных квантовых объектов, которые, возможно,

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

обусловливают появление новых свойств металлооксидных пленок.

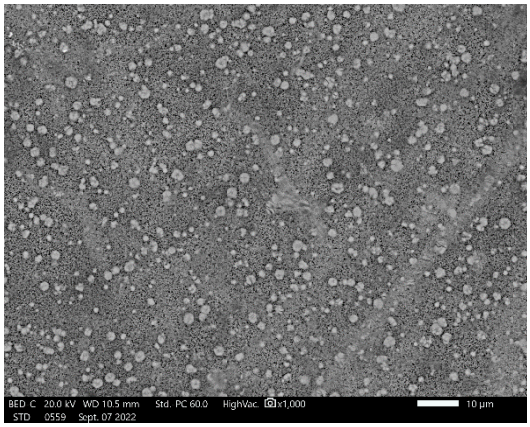


Рисунок 7. СЭМ-изображение поверхности полученной пленки ZnO<S> после γ-облучения дозой 5×10^6 рад.

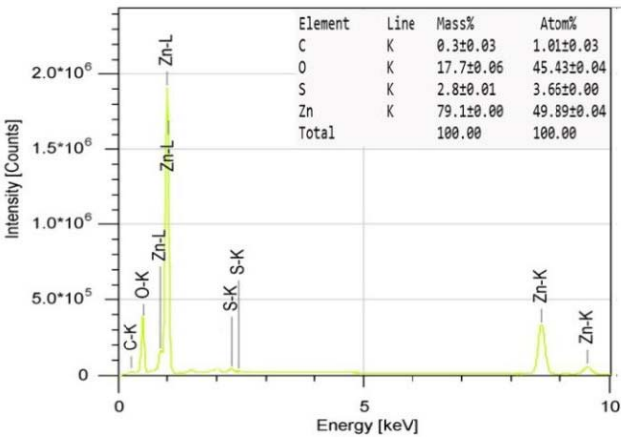


Рисунок 8. Энерго-дисперсионный рентгеновский спектр ZnO<S> после γ-облучения дозой 5×10^6 рад.

На рис. 8 представлен энерго-дисперсионный рентгеновский спектр пленки ZnO<S> после γ-облучения дозой 5×10^6 рад. Из рис. видно, что, наряду с интенсивными линиями основных элементов, также появляются более сильные линии примесных атомов цинка, серы, кислорода и углерода; их интенсивности увеличены почти в 4 раза, в то время как их атомное содержание не изменяется. Это позволяет предположить, что влияние γ-облучения на нанокристаллиты $ZnO_{1-x}S_x$ приводит к изменению их размеров и форм.

IV. Заключение

Таким образом, получены образцы, представляющие собой тонкие плёнки $ZnO_{1-x}S_x$ толщиной порядка 1 μм, напыленные на кремниевые подложки. АСМ исследования металлооксидных пленок показали, что в процессе нанесения тонких пленок формируются нанооствровки со средней высотой около 30–50 нм и плотностью 2.9×10^{11} см$^{-2}$. Определено, что под влиянием γ-облучения средняя площадь основания и высота нанооствровков уменьшаются и становятся почти одинакового размера и геометрической формы. Установлено, что почти 90% нанообъектов имеют высоту 18 нм после γ-облучения дозой 5×10^6 рад. Из данных СЭМ определено, что толщина выращенного слоя составляет ~400 нм, а диаметр нанокристаллитов $ZnO_{1-x}S_x$ меняется от 50 до 200 нм, и они растут перпендикулярно к подложке вдоль оси *z* с кристаллографической ориентацией (111). Установлено, что атомные содержания Zn, O, S и C имеют распределения соответственно в следующих относительных величинах 0.4989, 0.4543, 0.0366 и 0.0101 в приповерхностной области пленки. Установлено, что влияние γ-облучения дозой 5×10^6 рад позволяет уменьшить размеры нанокристаллитов $ZnO_{1-x}S_x$, что приводит к изменению их плотности и геометрических форм.

Метаданные

Topology of the surface of thin films $ZnO_{1-x}S_x$ obtained by ultrasonic spray pyrolysis

S.Z. Zainabidinov[1], Kh.J. Mansurov[1], A.Y. Boboev[2], F.K. Khallokov[3], N.Yu. Yunusaliyev[1]

[1]Andijan State University, University str. 129, 170100, Andijan, Uzbekistan
[2]Institute of Semiconductor Physics and Microelectronics at the National University of Uzbekistan, Novyi Almazar str., 20, 100174 Tashkent, Uzbekistan.
[3]Institute of Nuclear Physics AN RYz, Khurasan str. 1, 100214, Tashkent, Uzbekistan.

It has been determined that $ZnO_{1-x}S_x$ nanoislands with an average height of about 30–50 nm and densities of 2.9×10^{11} cm^{-2} are formed on the surface of $ZnO_{1-x}S_x$ films during the deposition of metal oxide layers. It is determined that the thickness of the grown layer is ~400 nm, and the diameter of $ZnO_{1-x}S_x$ nanocrystals is from 50 to 200 nm, and layers grow perpendicular to the substrate along the z axis with crystallographic orientation (111). It has been determined that under the influence of γ-irradiation, the average base area and the height of nanoislands decrease and become almost the same size and geometric shape. It has been

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

established that almost 90% of nano-objects have a height of 18 nm after γ-irradiation with doses of 5×10^6 rad.

Keywords: topology, nanoislands, γ-irradiation, nanocrystallite, geometric shape, crystallographic orientation, film composition.

Литература (References)

[1] O.A. Ageeva, A.P. Dostanko, V.N. Dzhuplina, E.G. Zamburga, D.E. Vakulova, Z.E. Vakulova, A.M. Alekseev, D.A. Golosov, S.M. Zavadskij. Elektronnaya Obrabotka Materialov **50**, No.5, 1-6 (2014).

[2] V.A. Solov'ev, Je.D. Shogunbekov. Formirovanie nanokristallicheskiлh plenok dioksida olova metodom spray-piroliza aerozolej. Trudy Mezhdunarodnogo simpoziuma «Nadezhnost' i Kachestvo» .**2** (2018).

[3] O. Nilsena, M. Lie. Applied Surface Science **227**, 40-47 (2004).

[4] N. Maskaeva, E.A. Fedorova, V.F. Markov. Tekhnologiya Tonkikh Plenok i Pokrytij. Uchebnoe posobie (Ekaterinburg, 2019).

[5] C. Klingshirin. Phys. Stat. Sol. (b), 3027-3038 (Berlin, 2007).

[6] M. El-Nahass, M. Hassanien, Ahmed Ashour, A. Alhuthali. Optical and Quantum Electronics **50**, 313 (2018).

[7] X. Zhang, K. Hattar, Y. Chen, L. Shao, J. Li, C. Sun. Materials Science **96**, 217-321 (2018).

[8] V.V. Silva Kumar. Radiation Physics and Chemistry **189**, 109750 (2021). doi:10.1016/j.radphyschem.2021.109750 10.1016

[9] Kurt E. Sickafus, Eugene A. Kotomin, Blas P. Uberuaga. Radiation Effects in Solids. NATO Science, Series II: Mathematics, Physics and Chemistry **235**, No.2, 259-319 (2017).

[10] I.S. Okeke, K.K. Agwu, A.A. Ubachukwu, I.G. Madiba, M. Maaza, G.M. Whyte, F.I. Ezema. Vacuum **187**, 110 (2021). doi:10.1016/j.vacuum.2021.

[11] Sh. Yuldashev, S. Zainabidinov, N. Yunusaliev. Scientific Bulletin Physical and Mathematical Research No.2, 60-64 (Andijan, 2022).

[12] S. Nakaura. Phys. World. **11**, No.2, 31-35 (London, 1998).

[13] R. Chikwenze, S. Ezugwu. Chalcogenide Letters **12**, No.8, 399-406 (August 2015).

[14] A.V. Ishenko, A.S. Vokhmincev, I.I. Ogorodnikov, I.A. Vajnshtejn. Metody i Pribory Skanirujushei Zondovoi Mikroskopii. Uchebnoe posobie (Ekaterinburg, UrFU, 2017).

[15] M. Duinong , R. Rasmidi, F.P. Chee, P.Y. Moh, S. Salleh, K.A. Mohd Salleh and S. Ibrahim. Coatings **12**, 1590 (2022).

Ультратовушли спрей пиролиз методи орқali олинган $ZnO_{1-x}S_x$ юпқа плёнкалар сиртининг топологияси

С.З. Зайнабидинов[1], Х.Ж. Мансуров[1], А.Й. Бобоев[2], Ф.К. Халлоков[3], Н.Ю. Юнусалиев[1]

[1]Андижон давлат университети, Университет кўчаси 129, 170100, Андижан ш, Ўзбекистон
[2]Ўзбекистон Миллий университети қошидаги Яримўтказгичлар физикаси ва микроэлектроника илмий-тадқиқот институти, Янги Алмазар кўч., 20, 100174, Тошкент, Ўзбекистон
[3]Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси Ядро физикаси институти, Хуросон 1, 100214, Тошкент, Ўзбекистон

Металлооксид қатламларини ўтказиш жараёнида $ZnO_{1-x}S_x$ пленкаси сиртида ўртача баландлиги 30–50 нм ва зичлиги 2.9×10^{11} $см^{-2}$ бўлган $ZnO_{1-x}S_x$ нанороллариниг шаклланиши аниқланди. Ўстирилган қатламларни қалинглиги 400 нм ни ташкил этиб, 50 дан 200 нм гача диаметрларга эга бўлган $ZnO_{1-x}S_x$ нанороллариниг эса тагликка перпендекуляр холда *z* ўқи бўйича (111) кристаллографик йўналишда ўсганлиги аниқланди. γ-нурланиш таъсирида нанороллар асосининг юзаси ва баландлиги камайиши ҳамда деярли бир хил ўлчам ва геометрик шаклга яқинлашиши аниқланди. 5×10^6 рад дозали γ-нурланишидан кейин деярли 90% нанороллариниг баландлиги 18 нм га эришилгани аниқланди.

Калит сўзлар: топология, нанороллар, γ-нурланиш, нанокристаллит, геометрик шакл, кристаллографик тартибланиш, атом улуши.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.