

© 2005р. В.Д. Храновський, В.А. Карпіна, В.Й. Лазоренко,
Г.В. Лашкар'юв, Л.І. Копилова, І.В. Блонський¹, В.А. Батурін²

Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Київ

¹Інститут фізики НАН України, Київ

²Інститут прикладної фізики НАН України, Суми

СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ, ОДЕРЖАНИХ ХІМІЧНИМ ОСАДЖЕННЯМ З ПАРОВОЇ ФАЗИ, МАГНЕТРОННИМ НАПИЛЕННЯМ І РЕАКТИВНИМ ТЕРМІЧНИМ ВИПАРОВУВАННЯМ

Досліджено структуру, морфологію поверхні та ультрафіолетову люмінесценцію при оптичному збудженні тонких плівок оксиду цинку, осаджених методом реактивного термічного випаровування, високочастотного магнетронного напилення, металоорганічного хімічного осадження з парової фази, підсиленого плазмою (*РЕМОСVD*). Визначено, що плівки, осаджені методом реактивного термічного випаровування, володіють найсильнішою ультрафіолетовою фотолюмінесценцією. Зроблено висновок про природу люмінесценції, що відбувається завдяки рекомбінації екситонів, зв'язаних на двох дефектах різного типу.

Thin films of ZnO were deposited by reactive thermal evaporation, r.f. magnetron sputtering and *РЕМОСVD*. Crystal structure, surface morphology as well as ultraviolet photoluminescence at optical excitation were investigated. It is determined that ZnO films especially deposited by reactive thermal evaporation exhibit strong ultraviolet luminescence. We suggest that observed luminescence is obliged to recombination of excitons bound on two difference defects.

1. Вступ

Оксид цинку – широкозонний напівпровідник, який широко застосовується. Базуючись на текстурованих плівках оксиду цинку можна виготовляти високоефективні п'єзопольові емітери. Також оксид цинку є ефективним катодолімінофором. Плівки ZnO легко витримують електронні потоки з потужністю більш як 1 Вт/см² [1]. Плівки ZnO, леговані Al, Ga чи In, мають низький опір $\sim 10^{-4}$ Ом·см і високу прозорість $\sim 90\%$. Цього достатньо для застосування їх як прозорого контакту в сонячних батареях, рідкокристалічних дисплеях та ін. Діелектричні плівки ZnO мають високий коефіцієнт електромеханічного зв'язку, що дозволяє використовувати оксид цинку в різних пристроях, що базуються на використанні поверхнево-акустичних хвиль (ПАВ): лініях затримки, фільтрах, резонаторах, поверхнево-акустичних перетворювачах. Існують повідомлення про створення фотопровідних ультрафіолетових детекторів та діодів Шоткі на основі ZnO [2, 3].

Крім цього, оксид цинку має деякі інші цікаві властивості, які роблять його дуже перспективним для функціональних пристроїв оптоелектроніки. Завдяки великій енергії зв'язку екситонів у ZnO (60 меВ) можна досягти ефективної лазерної генерації при кімнатній та підвищених температурах. Дійсно, в ZnO було продемонстровано стимульовану УФ емісію при кімнатній температурі [4-6]. Існують роботи щодо проблеми одержання ZnO *p*-типу провідності [7,8]. Отже, найближчим часом можна очікувати створення ефективних світловипромінюючих та лазерних діодів на основі оксиду цинку.

Як напівпровідник, ZnO можна використовувати для детектування УФ-А випромінювання (300–400 нм). При легуванні магнієм, діапазон може бути зсунутий до УФ-В та УФ-С (200-280 нм) області. Такий інтервал чутливості дає можливість використовувати Zn_xMg_{1-x}O в УФ детекторах для виявлення ультрафіолетового випромінювання, вимірювання ультрависоких температур, а також у слідкуючих авіаційних системах. Монокристалічний оксид цинку володіє значною

оптичною анізотропією і може використовуватися для модуляції ультрафіолетового випромінювання. На основі ZnO створено модулятор з контрастом 70:1 і швидкістю 100 пікосекунд [9]. Оксид цинку може бути сегнетоелектриком при легуванні його нецентральними іонами, такими як Li^+ , Mg^{2+} [10]. При легуванні оксиду цинку одночасно домішками літію та магнію температура Кюрі можна збільшити до 340 К. Нещодавно тонкі плівки сегнетоелектрика почали використовувати для пристроїв RAM-пам'яті та інших інтегрованих сегнетоелектричних пристроїв. Отже, ZnO є одним із кандидатів для створення таких систем.

Оксид цинку визнано перспективним матеріалом для розбавлених магнітних напівпровідників при застосуванні в спінтроніці. Спінтроніка (спін + електроніка) зосереджує свою увагу на створенні функціональних пристроїв, що ґрунтуються на управлінні феромагнітним упорядкуванням за допомогою магнітного поля чи світла. Існує декілька теоретичних робіт, які передбачають утворення феромагнетика з високою температурою Кюрі на основі ZnO, легуваного домішками перехідних 3d-металів [11]. Крім того, оксид цинку оптично прозорий, і тому може бути створено прозорий феромагнетик. Отже, ZnO – перспективний матеріал для створення різноманітних функціональних пристроїв.

Група вчених Інституту проблем матеріалознавства Національної Академії Наук України працює з ZnO від 1987 року і до сьогодні, з невеликою перервою у кілька років [12-19]. Основною технологією, яку ми використовували для осадження п'єзоелектричних та електропровідних прозорих плівок ZnO було хімічне осадження із газової фази, підсилене плазмою при використанні металоорганічних сполук як вихідних речовин (PEMOCVD). Ця технологія – найбільш приваблива для осадження високоякісних плівок при низьких температурах підкладки. Як правило, в процесах хімічного осадження з парової фази використовують діетилцинк (DEZn) та диметилцинк (DMZn). Ці речовини високотоксичні, тому ми використовували ацетилацетонати цинку та відповідні легуючі елементи як вихідні речовини. Останні, у порівнянні з діетилцинком та диметилцинком, мають ряд переваг: простоту їх синтезу, низьку вартість, низьку температуру випаровування, високий парціальний тиск насиченої пари, нетоксичність та хімічну стійкість. Водночас ацетилацетонати під дією плазмового розряду виділяють метал в активному стані (чи його спо-

луки) та мають невисокі температури розпаду.

Для одержання провідних плівок оксиду цинку використовували легування індієм, алюмінієм і фтором. На кристалографічну орієнтацію осаджуваних плівок суттєво впливали такі технологічні параметри, як потік газу носія, потужність плазми, температура підкладки, тиск у камері. На основі рентгенодифракційного аналізу були визначені оптимальні технологічні параметри росту ZnO плівок із високою текстурою: кристалографічна орієнтація (001); вісь С перпендикулярна поверхні підкладки. Одержані плівки мали електричний опір порядку 10^8 Ом·см, через їх стехіометричний склад. Діелектрична стала плівок товщиною 1 мкм була $\sim 10^6$ В/см. Оптичні вимірювання показали, що плівки є напівпровідниковим матеріалом з шириною забороненої зони 3,34 еВ. Також спостерігався високий ступінь прозорості – більше 90% у видимій частині спектра. При зміні структури плівки від полікристалічної з високою орієнтацією до аморфної спостерігалася розмиття краю власного поглинання. При довжині хвилі 630 нм коефіцієнт заломлення дорівнює 1,97 [13]. Експериментально визначено величину оптичних втрат у ZnO – ~ 2 дБ/см [14]. П'єзоелектричний модуль d_{33} в одержаних плівках вимірювався динамічним методом при використанні еталонного зразка і його величина становить біля 70% від d_{33} монокристала ZnO [15]. Для плівок ZnO:In і ZnO:Al визначали залежність опору від вмісту легуючої домішки. Найбільш ефективним виявився вміст легуючих елементів 2–2,2%. Очевидно, що висока провідність таких плівок пояснюється тим, що в них іони Al^{3+} та In^{3+} заміщають іони Zn^{2+} , створюючи вільні електрони в зоні провідності.

Деякі характеристики діелектричних та провідних плівок, осаджених методом PEMOCVD наведено у таблиці 1.

Таблиця 1. Параметри ZnO плівок, осаджених методом PEMOCVD

Параметр	ZnO	ZnO, легований In
Ступінь розорієнтації кристалітів	$\leq 2^\circ$	–
Електричний опір, Ом·см	10^9	$5 \cdot 10^{-5}$
Діелектрична стала, В/см	10^6	–
П'єзоелектричний модуль d_{33} , С/Н	$(6-7) \cdot 10^{-12}$	–
Оптичне затухання, дБ/см	$\sim 0,8$	–
Оптична прозорість	$\sim 90\%$	$\sim 90\%$

2. Експеримент

У даній роботі ми подаємо результати дослідження морфології, кристалічної структури, фотолюмінесценції плівок ZnO, осаджених методом металоорганічного хімічного осадження з парової фази, підсиленого плазмою (*PEMOCVD*), реактивного термічного випаровування (РТВ), високочастотного магнетронного напилення (ВЧ МН).

Для плазмохімічного парового осадження використовували ацетилацетонати цинку $Zn(AA)_2$ як вихідну речовину. Основна система була обладнана додатковим пристроєм із резистивним нагрівачем, куди періодично подавався порошок ацетилацетонату. Одержану пару за допомогою газу носія аргону транспортували в камеру. Під дією плазмового розряду (13,56 МГц) в атмосфері 20% кисню та 80% аргону ацетилацетонат розкладається, іони цинку об'єднуються з киснем і на підкладку осаджується оксид цинку.

У методі реактивного термічного випаровування металічний цинк випаровувався зі спеціальної комірки в атмосфері кисню, осадження відбувалося на підкладки із слюди та скла. Після осадження плівки відпалювалися в атмосфері на повітрі при температурах від 400°C і вище.

У методі магнетронного напилення ми використовували мішень із чистого цинку та з ZnO, а як робочий газ суміш аргону і кисню. Осадження проводилось на скляні та сапфірові підкладки.

Полікристалічні плівки оксиду цинку осаджували при температурах підкладки в інтервалі 150–300°C. Досконалість кристалічної структури досліджували рентгенодифракційними методами, морфологію поверхні за допомогою атомно-силової мікроскопії та скануючого електронного мікроскопа. УФ люмінесценція досліджувалася при збудженні азотним лазером (337 нм, 10 нс, 100 Гц) при кімнатній температурі та 77 К; часові залежності спектра вивчалися при 77 К та 4,2 К.

3. Результати та обговорення

3.1. Структура та морфологія плівок

На рис. 1 зображено спектр рентгенівської дифракції плівок, осаджених за трьома вищезгаданими технологіями. Плівки, осаджені методом РТВ (рис. 1а), не мають чітко вираженої орієнтації кристалітів. Імовірно, це пояснюється високою швидкістю осадження плівок – 0,3–0,5 мкм/хв (при такій швидкості плівки ZnO мають надлишок Zn, тому такі плівки потребують додаткового відпалу). Плівки, осаджені магнетронним розпиленням (рис. 1б) є текстурованими з віссю

C, перпендикулярною до площини підкладки. Видно, що зі зростанням температури текстура плівок поліпшується. Високотекстуровані плівки ZnO були одержані при температурі підкладки 300°C при осадженні плівки на скло та 200°C при осадженні плівки на сапфір Al_2O_3 .

Плівки, осаджені методом *PEMOCVD* не були високотекстурованими – пік (0002), який відповідає росту плівки вздовж осі *C*, перпендикулярно до площини підкладки, виражений доволі слабо. Натомість пік, який відповідає за ріст плівки вздовж площини підкладки (0010), найбільш інтенсивний, тобто можна стверджувати, що відбувається терасоподібний ріст плівки.

Методом *PEMOCVD* найякісніші плівки одержувались, коли технологічні параметри такі: температура підкладки $T_{\text{п}}=200\text{--}250^\circ\text{C}$, потужність плазми $W_p=300$ Вт, витрата газу носія аргону $Q_{\text{Ar}}=40$ мл/хв, тиск у камері $P=0,3$ тор.

На рис. 2 зображено морфологію поверхні плівок ZnO, осаджених методами РТВ та ВЧ МН. Видно, що плівки, напилені методом РТВ, мають розмір зерен 0,7–1 мкм, а плівки, осаджені методом ВЧ МН, мають більш гладку поверхню.

Для плівок, осаджених методами ВЧ МН та *PEMOCVD* на підкладки з сапфіру та скла, ми зробили більш детальний аналіз за допомогою атомно-силової мікроскопії. На рис. 3,4 показана морфологія плівок, осаджених методом ВЧ МН, – максимальний розмір зерен у них 100 нм та середня арифметична шорсткість 2 нм. При збільшенні температури підкладки від 100 до 300°C середня шорсткість незначно зростала та середній розмір зерен збільшувався до 40–60 нм.

Атомно-силова мікроскопія плівок, осаджених методом *PEMOCVD*, показує, що при поступовому збільшенні температури підкладки незначно зростає діапазон розмірів зерен: при 200°C спостерігаються зерна, розмірами від 20 до 75 нм; при 250°C – від 30 до 60 нм; при 300°C від 25 до 70 нм. Шорсткість плівок змінювалася так: для 200°C вона була 5,4 нм, для 250°C – 3,3 нм, для 300°C – 4,5 нм. Також зі зростанням температури самі зерна набувають більш визначеної чотирикутної форми, а контури зерен проявляються чіткіше, з'являються області з розміщенням зерен під кутом 120° одне до одного, що свідчить про гексагональну упорядкованість зерен. Отже, вже при температурі підкладки 250°C можна одержати плівки з якісними структурними характеристиками.

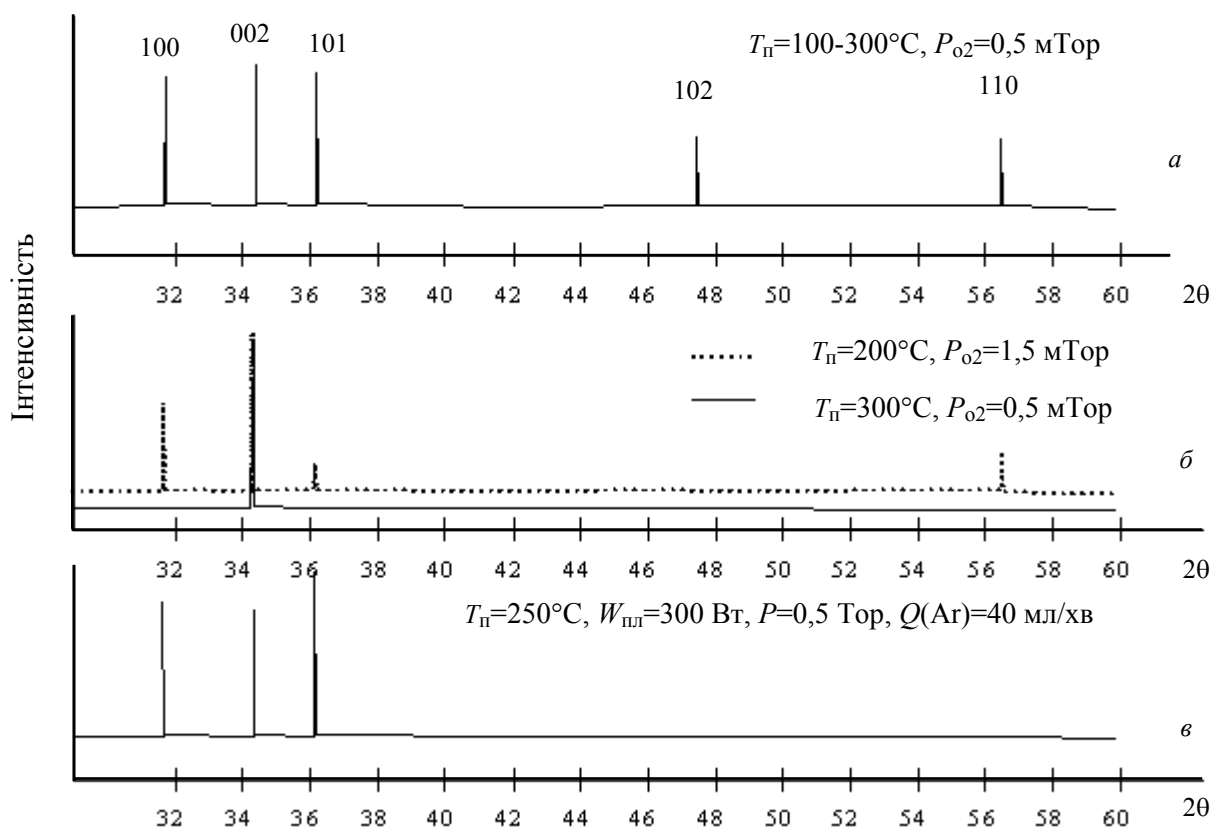


Рис. 1. Рентгенівські спектри плівок ZnO/скло, осаджених методами РТВ (а), ВЧ МН (б), *PECVD* (в). Плівки, осаджені методами РТВ і *PECVD*, було відпалено при 500°C протягом двох годин в атмосфері повітря

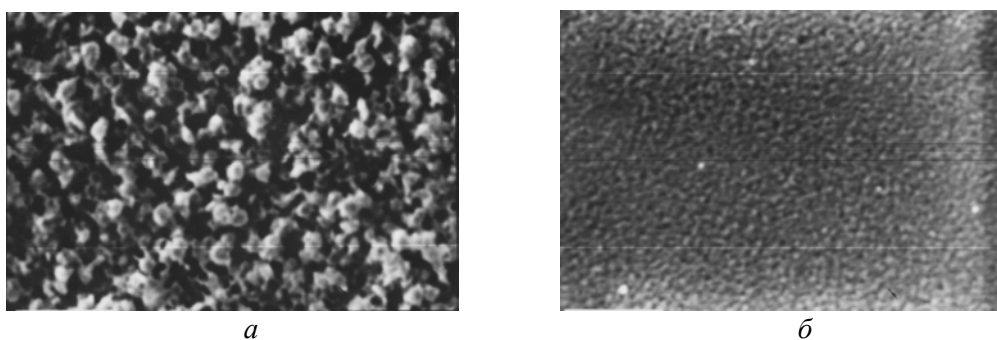


Рис. 2. *SEM*-зображення тонких плівок ZnO, осаджених методом РТВ (а) та ВЧ МН (б) та відпалених при 500°C

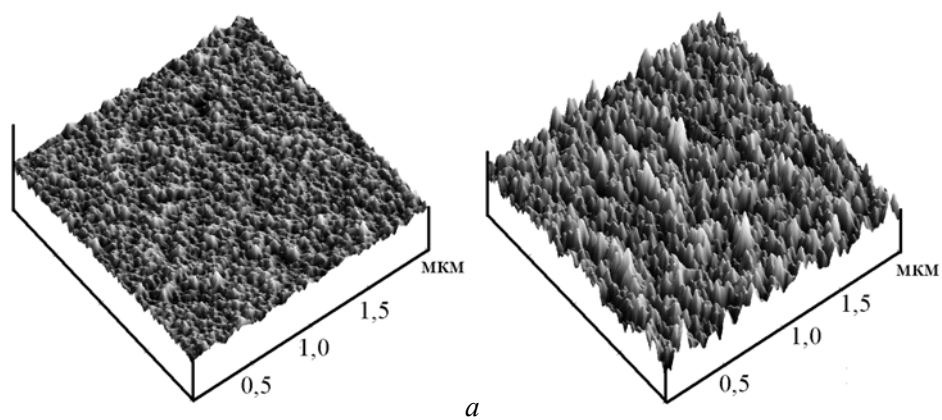


Рис. 3. АСМ зображення тонких плівок ZnO/скло, осаджених методом ВЧ МН при $T_{п}=150^{\circ}\text{C}$ (а), 300°C (б)

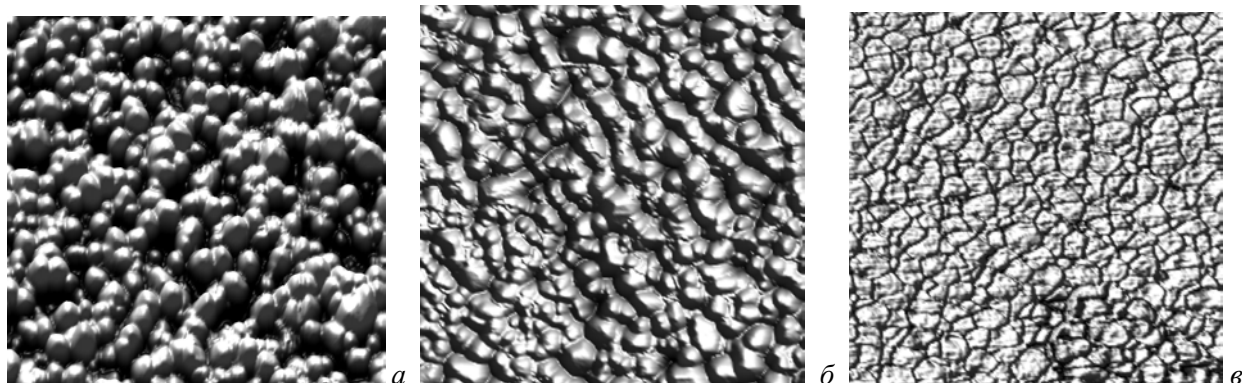


Рис. 4. АСМ зображення тонких плівок ZnO/Al_2O_3 , осаджених методом *PEMOCVD* при $T_{п}=200^{\circ}C$ (а), $250^{\circ}C$ (б), $300^{\circ}C$ (в)

3.2. Оптичні властивості та УФ люмінесценція.

Всі осаджені плівки мали оптичне пропускання 65–85% у діапазоні 400–800 нм. Висока прозорість і різкий край власного поглинання при 380 нм вказують на високу структурну і оптичну якість плівок. На рис. 5 зображено спектр люмінесценції при кімнатній температурі для плівок оксиду цинку, осаджених методом ВЧ МН та РТВ. Вражає те, що плівки, осаджені такою простою технологією, як РТВ, володіють найпотужнішою ультрафіолетовою люмінесценцією. Для таких плівок люмінесценція спостерігалася, починаючи з густини збудження $1,2 \text{ МВт/см}^2$, а для плівок, осаджених методом ВЧ МН, люмінесценція почала спостерігатись при значно більшій густині збудження 9 МВт/см^2 . На рис. 6а зображено спектр фотолюмінесценції при температурі 77 К при ви-

користанні того ж джерела збудження. На рис.6б подано спектр фотолюмінесценції при низькому збудженні He-Cd лазером з довжиною хвилі 325 нм і потужністю 6 мВт. Також спостерігалася суперлінійна інтегральна інтенсивність фотолюмінесценції. При низькій інтенсивності збудження спостерігаються дві лінії фотолюмінесценції при 369 нм та 374 нм. (рис. 6а). Інтенсивність цих піків зростала із збільшенням інтенсивності збудження. Крім того, сильно розширювалася довгохвильова частина спектра. При низькому збудженні He-Cd лазером ми спостерігали три лінії (рис. 6б). Дві з них розташовані на тих самих місцях, а третя – при 382,5 нм. Різниця енергій між другою та третьою лініями складає 73 меВ, що відповідає енергії *LO*-фонона. Зауважимо, що ультрафіолетову люмінесценцію в усіх осаджених плівках ми спостерігали лише після термічного відпалу при температурах $500^{\circ}C$ і вище.

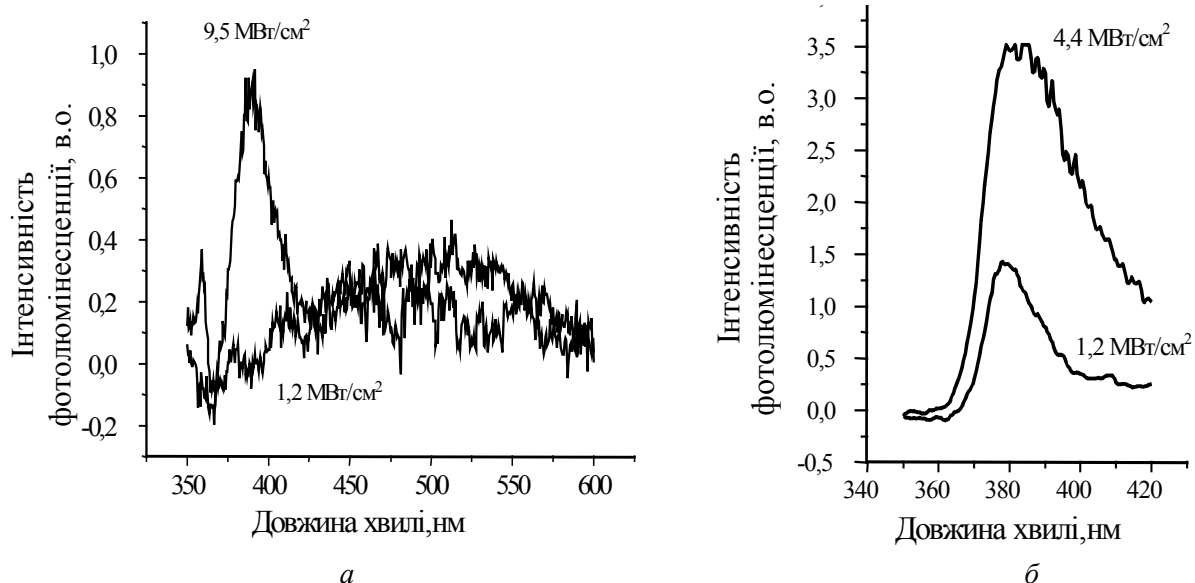
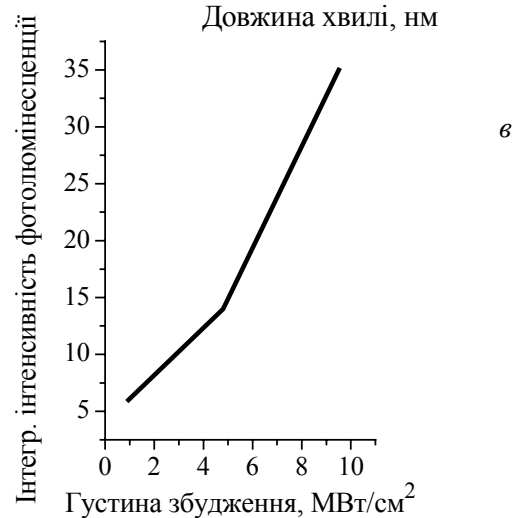
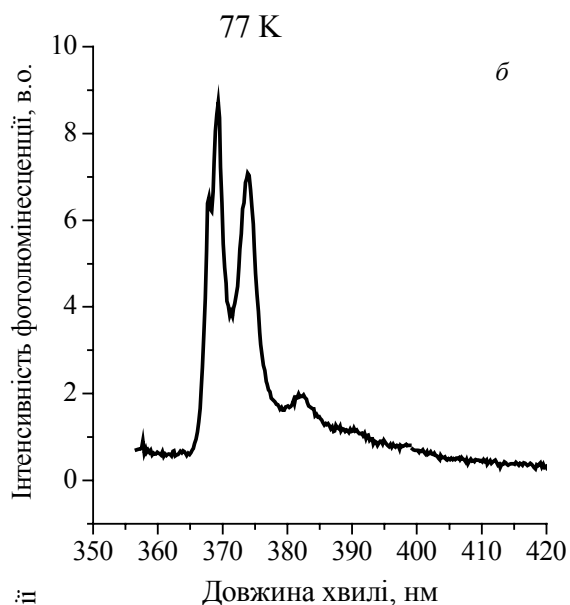
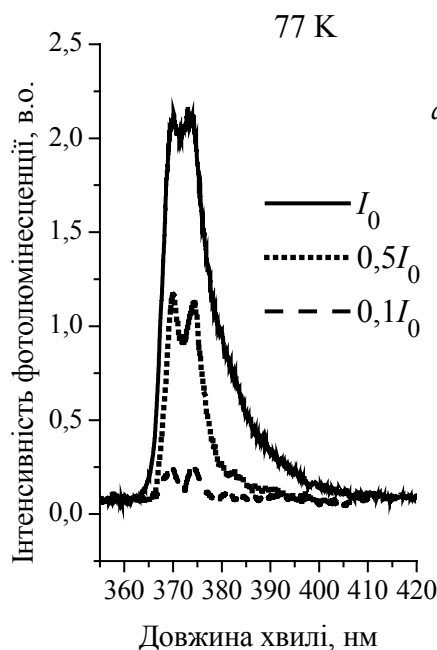


Рис. 5. ФЛ спектри при кімнатній температурі плівок ZnO , осаджених методом ВЧ МН на сапфір (а) та РТВ на слюду (б) з наступним відпалом при $500^{\circ}C$



Оскільки ми спостерігали розширення лінії при збільшенні інтенсивності накачки, можна вважати, що відбувається стимульована емісія з одночасною генерацією акустичних фононів. Вимірювання поведінки фотолюмінесценції в залежності від часу збудження при 77 К показує, що при часі затримки 0–2 нс спостерігалася сильна УФ ФЛ (рис. 7). В стаціонарному режимі роботи спостерігалася жовто-червона емісія, пов'язана з люмінесценцією дефектів. Звідси можна зробити висновок, що рекомбінація екситонів значно швидший процес, ніж рекомбінація через глибокі рівні.

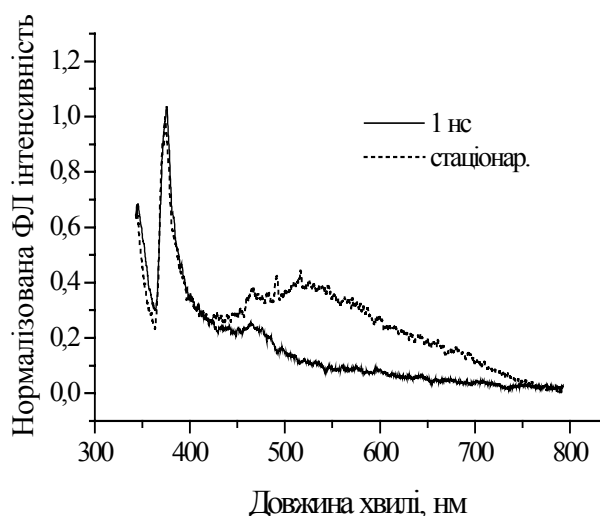


Рис. 7. Нормалізована спектральна залежність ФЛ по часу у плівках ZnO, осаджених методом PEMOCVD

Рис. 6 ФЛ спектр плівок ZnO, осаджених методом РТВ на слюду та відпалені при 500°C при високому рівні збудження азотним лазером (а), при низькому рівні збудження гелій-кадмієвим лазером (б), інтегрована фотолюмінесценція при збудженні азотним лазером (в)

4. Висновки

Плівки оксиду цинку було осаджено методом РТВ, ВЧ МН, PEMOCVD. У випадку РТВ плівки мали великий розмір зерен і не мали чітко вираженої орієнтації кристалітів. Навпаки, плівки, осаджені методом ВЧ МН і PEMOCVD, мали добру зернисту структуру із розміром зерен 40–60 нм. Як правило, плівки ZnO текстуровані і вісь С у них перпендикулярна до площини підкладки. Плівки, осаджені методом РТВ, мають значно кращу УФ ФЛ при кімнатній температурі, з піком при 383 нм. При 77 К цей пік розщеплюється на два, розташованих при 369 нм та 374 нм.

Отже, їх інтенсивність зростає лінійно зі збільшенням збудження. Ми вважаємо, що УФ ФЛ, яку ми спостерігали, відбувається за рахунок рекомбінації екситонів, зв'язаних на двох різних центрах. Довгохвильовий хвіст спостерігається при високому рівні збудження. Така поведінка свідчить про лазерний ефект із генерацією акустичних фононів. Час переходу екситонних процесів вимірюється в субнаносекундах

Ми вдячні А.Ю. Пирятинському, В.М. Кадану, А.В. Комарову, П.М. Литвину за їх допомогу у процесі виконання даної роботи. Особлива подяка Інституту монокристалів НАН України за надані сапфірові підкладки. Ця робота частково підтримана програмою "Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології" (проект Н27-04).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Горбик П.П., Дадикін А.А., Дубровин І.В. Емиссионные и катодоллюминесцентные свойства пленок оксида цинка // Доп. НАН України. – 2001. – №1. – С.84-87.
2. Yang W., Vispute R.D., Choopun S., Sharma R.P., Venkates T., Shen H. Ultraviolet photoconductive detector based on epitaxial $Mg_{0.34}Zn_{0.66}O$ thin films // Appl.Phys.Lett. – 2001. – 78. – P.2787-2789.
3. Liang S., Sheng H., Liu Y., Huo Z., Lu Y., Shen H. ZnO Schottky Ultraviolet Photodetectors // J. Cryst. Growth. – 2001. – 225. – P.110-113.
4. Tang Z.K., Wong G.K L., Yu P., Kawasaki M., Ohmoto A., Koinuma H., Segawa Y. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystalline thin films // Appl. Phys. Lett. – 1998. – 72. – P.3270.
5. Cao H., Zhao Y.G., Ong H.C., Ho S.T., Dai J.Y., Wu J.Y., Chang R.P.H. Ultraviolet lasing in resonators formed by scattering in semiconductor polycrystalline films // Appl. Phys. Lett. – 1998. – 73. – P.3656.
6. Chen Y., Ko H., Hong S., Yao T. Stimulated emission and optical gain in ZnO epilayers grown plasma-assisted molecular-beam epitaxy with buffers // Appl. Phys. Lett. – 2001. – 78. – P.1469.
7. Xu W., Ye Z., Zhou T., Zhao B., Zhu L., Huang J. Low-pressure MOCVD growth of p-type ZnO thin films by using NO as the dopant source // J. Cryst. Growth. – 2001. – 265. – P.133-136.
8. Ye Z.Z., Zhu-Ge F., Lu J.G., Zhang Z.H., Zhu L.P., Zhao B.H., Huang J.Y. Preparation of p-type ZnO films by Al+N-codoping method // J. Cryst. Growth. – 2004. – 265. – P.127-132
9. Wraback M., Shen H., Liang S., Gorla C.R., Lu Y. High contrast, ultrafast optically addressed ultraviolet light modulator based upon optical anisotropy in ZnO films grown on R-plane sapphire // Appl.Phys.Lett. – 1999. – 74. – P.507-509.
10. Joseph M., Tabata H., Kawai T. Ferroelectric behavior of Li-doped ZnO thin films on Si(100) by pulsed laser deposition // Appl.Phys.Lett. – 1999. – 74. – P.2534.
11. Dietl T., Ohno H., Matsukura F., Gibert J., Ferrand D. Zener model description of ferromagnetism in Zinc-Blende magnetic semiconductors // Science. – 2000. – 287. – P.1019.
12. Лашкарев Г.В., Овсянников В.П., Громашевский В.Л., Пашицкий А.Э. Исследование свойств пьезоэлектрических пленок оксида цинка, полученных при разложении МОС // Материалы XII Всесоюзной научной конференции по микроэлектронике. – Тбилиси, 1987. - Ч.VII. - С.35-36.
13. Лашкарев Г.В., Овсянников В.П., Громашевский В.Л., Пашицкий А.Э. Низкотемпературный синтез пьезоэлектрических пленок оксида цинка // Матер. V Всесоюз. Сов. "Применение металлоорганических соединений для получения пленок неорганических покрытий и материалов". – Горький, 1987. – С.166-167.
14. Лашкарев Г.В., Мазуренко Е.А., Овсянников В.П., Малахов В.Я. Свойства прозрачных пленок ZnO:In с высокой электропроводностью // Тез. докл. Международной конференции по фотоэлектрическим и оптическим явлениям в твердом теле. – Варна, 1989. – С.49.
15. Lashkarev G., Mazurenko E., Ovsjannikov V., Malahov V. Transparent electroconductive piezoelectric, dielectric and protective coatings based on zinc and aluminium oxides by PECVD from metalorganic compounds - new materials for micro-, optoelectronics and sensor engineering // E-MRS-1993 Spring Meeting. – Strasbourg: France, 1993. – P.41.
16. Lashkarev G., Mazurenko E., Ovsjannikov V. Low-temperature plasma enhanced CVD of piezoelectric high quality films of zinc oxide // E-MRS-1994 Spring Meeting. – Strasbourg: France, 1994. – P.39
17. Lashkarev G., Mazurenko E., Ovsjannikov V. Electrical and optical properties of ZnO and Al_2O_3 thin films // Proc. of the 4th Int. Symp. TATF-HVITF'94, March 7-11, 1994. – Dresden, 1994. – P.19.
18. Lashkarev G., Mazurenko E., Ovsjannikov V. PEMOCVD of thin high transparent dielectric amorphous films of Aluminum oxide // J. de Physique IV Colloque C5, Suppl. Au J. de Physique II. – 1995. – 5. – P.705-708.