

УДК 621.315.592

I.B. Курило¹, I.O. Рудий¹, I.Є. Лопатинський¹, M.C. Фружинський¹,
I.C. Вірт², П. Потера³, Г. Лука⁴

¹Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра фізики, кафедра напівпровідникової електроніки

²Дрогобицький державний педагогічний університет імені І.Франка, Україна

³Жешувський університет, м. Жешув, Польща

⁴Інститут фізики ПАН, м. Варшава, Польща

СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ZnO ТА ZnMnO

© Курило I.B., Рудий I.O., Лопатинський I.Є., Фружинський M.C., Вірт I.C., Потера П.,
Лука Г., 2011

I.V. Kurilo, I.O. Rudyi, I.Ye. Lopatynskiy, M.S. Fruginskiy,
I.S. Virt, P. Potera, G. Luka

STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnO AND ZnMnO THIN FILMS

© Kurilo I.V., Rudyi I.O., Lopatynskiy I.Ye., Fruginskiy M.S., Virt I.S., Potera P., Luka G., 2011

Наведено результати досліджень структури та оптичних властивостей тонких плівок ZnO та ZnMnO. Методом імпульсного лазерного осадження в інтервалі температур 300–473 К отримано плівки різної товщини на підкладки зі скла, Al₂O₃ та KCl у вакуумі 1×10⁻⁵ Торр. Товщина плівок становила 0.5–1 мкм залежно від числа імпульсів лазера. Структуру масивного матеріалу мішені досліджено методом X-променевої дифрактометрії. Структуру плівок досліджували методом дифракції електронів високих енергій на проходження. Досліджено оптичне пропускання, оптичне поглинання та фотолюмінесценцію плівок ZnO та ZnMnO, осаджених за різних температур.

Ключові слова: оксид цинку, тонкі плівки, структура, оптичні властивості.

The results of experimental investigation of structural and optical properties of ZnO and ZnMnO films are presented in this work. The films of ZnO and ZnMnO of different thickness were obtained on Al₂O₃, glass and KCl substrates in vacuum of 1×10⁻⁵ Torr by the pulsed laser deposition method. The samples were obtained by the substrate temperature 300–473 K. A thickness of films was in the range of 0.5–1 μm depending on the number of laser pulses. The structure of target bulk materials was investigated by X-ray diffraction method. A structure of laser deposited films was investigated by the transmission high-energy electron diffraction method. The light transmission, absorption and photoluminescence spectra of ZnO and ZnMnO deposited at various temperatures films were investigated

Key words: zinc oxide, thin films, structure, optical properties

Вступ

Оксид цинку – широкозонний напівпровідниковий матеріал ($E_g = 3,37$ еВ в масивному матеріалі), який характеризується низкою привабливих властивостей: висока прозорість (оптичне пропускання), висока рухливість електронів, велика ширина забороненої зони, сильна люмінесценція за кімнатної

температури тощо. Ці властивості вже використовуються для створення прозорих електродів в рідиннокристалових дисплеях та в ефективних теплозахисних вікнах, у тонкоплівкових транзисторах і світловипромінювальних діодах. Плівки ZnO – перспективний матеріал для оптоелектроніки, спінової електроніки та технології сенсорів [1–5]. Особлива увага приділяється дослідженню тонкоплівкових матеріалів та структур на їх основі, особливо легованих магнітними домішками. Магніторозріджені напівпровідники (МРН) (diluted magnetic semiconductor) – це тверді розчини перехідних металів з недобудованою d -оболонкою в напівпровідникових сполуках як у діамагнітній матриці. Склад d -металів у МРН становить від декількох до декількох десятків процентів. Інтерес до феромагнітних МРН зв'язаний здебільшого з розвитком нового напрямку напівпровідникової електроніки – спінової електроніки. Суть її полягає у об'єднанні зарядової та спінової ступенів свободи. Така комбінація повинна спричинити підвищення функційних можливостей наявних пристроїв. Основним завданням спінової електроніки є електричне або оптичне управління магнітними станами, а також магнітне управління електричними сигналами, що дозволяє, в принципі, комбінувати операції оброблення та збереження інформації в одному пристрої. Серед відомих МРН є системи на основі сполук: $A^{IV}B^{VI} - Mn$; $A^{III}B^V - Mn$; $A^{III}B^{VI} - Mn$, Fe; ZnO – dMe [6].

Відповідно до теоретичних розрахунків, феромагнітний стан у оксиді цинку може бути зреалізований уведенням металів як в n -, так і в p -тип ZnO. Однак великі концентрації магнітної домішки можуть приводити до переважного антиферомагнітного обміну. Отримання МРН супроводжується низкою труднощів:

- низька розчинність d -металів у напівпровідниковій матриці;
- тенденція до утворення включень другої фази;
- неоднорідний розподіл у напівпровідниковій матриці та інші.

Для отримання плівок оксиду цинку використовують різні методи: молекулярно-променево епітаксію, електронно-променево випаровування, спреї-піроліз, магнетронне розпилення, осадження з газової фази та імпульсне лазерне осадження. Імпульсне лазерне осадження (ІЛО) має низку переваг серед перелічених методів, а саме: осадження відбувається за вищих парціальних тисків кисню, температура кристалізації плівок нижча завдяки високій енергії частинок у лазерній плазмі, істотно спрощується також технологія введення легувальних домішок.

У цій праці методом ІЛО осаджено плівки ZnO та ZnMnO. Мішені різних типів приготовлено методом твердофазних хімічних реакцій, які широко застосовують у керамічній технології [7].

Експериментальна частина

Підготовка зразків

Плівки ZnO та ZnMnO отримували методом ІЛО. Фундаментальні критерії осадження роблять метод ІЛО перспективним для виготовлення тонких плівок. Найважливіші практичні переваги цього методу: низька температура підкладки, добра адгезія, висока швидкість осадження, порівняно широкий інтервал енергій частинок (1–1000 еВ). Простота та переваги методу ІЛО успішно використано для сполук II–VI, таких, як CdTe, HgCdTe, CdS, ZnS та ZnTe [8].

Мішені $Zn_{1-x}Mn_xO$ приготовлено попереднім подрібнюванням та подальшим спіканням порошків ZnO, а також ZnO з додаванням Mn ($Zn_{1-x}Mn_xO$, $x=0.04$). В результаті реакцій: $MnCO_3 + ZnO \rightarrow ZnO + (MnO)_{1-x} + (Mn_2O_3)_x + CO_2\uparrow$; $ZnO + MnO \rightarrow Zn_xMn_{1-x}O$. був сформований порошок $Zn_{1-x}Mn_xO$. Порошок $MnCO_3$ змішували з порошком ZnO та спікали при температурах 973 і 1273 K [7, 9].

Для видалення матеріалу мішеней використовували лазер YAG : Nd³⁺ ($\lambda = 1064$ нм, тривалість імпульсу $\Delta t = 10$ нс, частота повтору імпульсів $f = 0.5$ с⁻¹). Матеріал мішеней осаджували на підігріті ($T_n = 300$ – 470 K) підкладки Al₂O₃ (0001), свіжі відколи KCl (001) та скляні підкладки. Використовували також різні режими дії лазера.

Методика вимірювань

Структуру синтезованого матеріалу мішеней досліджували методом X-променевої дифрактометрії в θ – 2θ конфігурації. Структурну досконалість плівок досліджували методом дифракції електронів високих

енергій на проходження (ДЕВЕ) та дифракції електронів високих енергій на відбиття (ДЕВЕВ) з використанням електронोगрафа ЭГ-100 в діапазоні пришвидшувальних напруг 60–80 кВ.

Вимірювання коефіцієнтів оптичного пропускання та поглинання плівок проводили за допомогою спектрометра UNICAM UV 300. Спектри фотолюмінесценції реєстрували за допомогою спектрометра SOLAR CM 2203.

Результати і обговорення

Структурні властивості

Значення d_{hkl} кожного піка на дифракційній картині (від матеріалу мішеней на основі сполук ZnO та $Zn_{1-x}Mn_xO$) зіставляли з табличними значеннями (JCPDS) для ZnO та MnO_2 . У табл. 1 зіставлено експериментальні значення d_{hkl} для ZnO и $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.04$) зі стандартними значеннями. Структура масивної сполуки гексагональна, сталі решіток масивних матеріалів мішеней із введеною домішкою Mn,

які обчислено за рівнянням $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{3}{4} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2}$, становлять: $a = 3.2479$, $c = 5.2029$ Å (ZnO) та $a = 3.2518$, $c = 5.2072$ Å ($Zn_{1-x}Mn_xO$). Бачимо, що введення в решітку масивної сполуки ZnO атомів марганцю приводить до збільшення сталих решітки.

Таблиця 1

Значення d_{hkl} масивних кристалів ZnO, $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.04$) та тонких плівок згідно з даними X-променевої дифрактометрії та ДЕВЕ і стандартні значення для ZnO і MnO_2 [9]

JCPDS значення (ASTM)		Експериментальні значення d_{hkl} , Å				
d_{hkl} , (Å)		X-променева дифрактометрія (масивні)			ДЕВЕ-метод (плівки)	
ZnO	MnO_2	ZnO	$Zn_{1-x}Mn_xO$	hkl	ZnO	$Zn_{1-x}Mn_xO$
–	4.2150	–	4.2961	101	–	–
2.8143	–	2.8128	2.8162	100	–	2.851
2.6033	2.6732	2.6014	2.6036	002	–	2.628
2.4659	2.4550	2.4741	2.4775	101	–	–
1.9111	1.9380	1.9099	1.9124	102	1.925	1.940
1.6247	1.6375	1.6242	1.6269	110	1.642	1.608
1.4771	1.4320	1.4764	1.4783	103	1.483	–
1.3782	1.3604	1.3778	1.3799	112	–	–

На електронोगрамах від тонких плівок ZnO, отриманих за $T_{\text{п}} = 300$ К, спостерігали окремі дифузні кільця, які відповідають полікристалу. Середній розмір частинок близько 50 Å. Електронोगрами від тонких плівок $Zn_{1-x}Mn_xO$, отриманих за $T_{\text{п}} = 473$ К, теж відповідають структурі полікристала. Вони сформовані частинками з середніми розмірами 400 Å. Оцінювали середній розмір кристалітів за значеннями півширини розмиття дифракційних кілець згідно з формулою Шерера [10, 11]. З підвищенням температури підкладки спостерігали тільки зростання середніх розмірів кристалітів, які формують плівки ZnO та $Zn_{1-x}Mn_xO$, змін розорієнтації кристалітів не виявлено.

Оптичні властивості

Оптичні характеристики тонких плівок дають інформацію про значення енергії забороненої зони (E_g), оптично активні дефекти, кластери та неоднорідності тощо. Отримано результати щодо впливу складу та товщини плівок на оптичне пропускання (T) і значення ширини забороненої зони.

Спектр пропускання плівки ZnMnO, сформованої за температури 30 °С, а також плівок, відпалених за різних температур в атмосфері кисню, зображено на рис. 1. Зменшення пропускання, що є різким біля ультрафіолетової ділянки, відбувається внаслідок зона-зонної абсорбції. Зміщення краю абсорбції у спектрі до більших енергій пропорційне значенню товщини плівки.

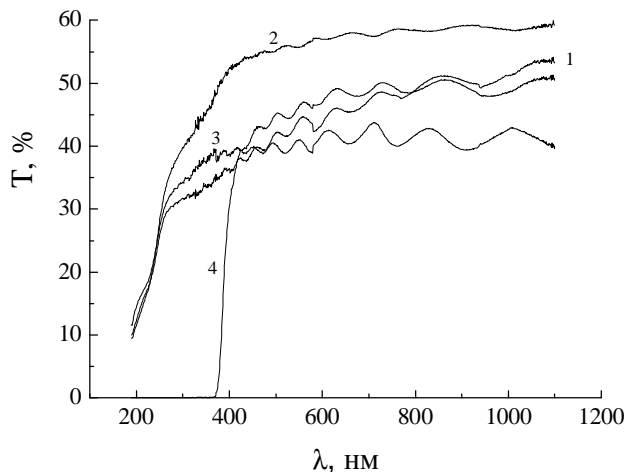


Рис. 1. Спектри пропускання плівок ZnMnO – свіжовирощеної (30 °С) (1) та відпаленої за різних температур (°С): 200 (2), 300 (3) і 400 (4)

Щоб отримати значення забороненої зони, коефіцієнт абсорбції (α) обчислено на основі даних пропускання з використанням співвідношень:

$$I(t) = I_0 \cdot \exp(\alpha t), \quad T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%,$$

де t – товщина плівки і T – коефіцієнт пропускання. На кривих пропускання не виявлено інтерференційних смуг, що свідчить про однорідність морфології поверхні плівок, сформованих дрібними кристалітами. Відомо, що ZnO – матеріал з прямою енергетичною щільною. Для прямих переходів в плівках ZnO і ZnMnO визначено оптичну ширину забороненої зони з використанням співвідношення: $E_{g, \text{опт.}} \text{ (eV)} = 1240/\lambda \text{ (nm)}$. Її значення у разі плівок ZnO і ZnMnO, оцінені зі спектральної характеристики коефіцієнта поглинання у координатах $(\alpha \cdot hv)^2 - hv$ (прямі переходи), становлять відповідно 3.12 і 2.95 eV (рис. 2).

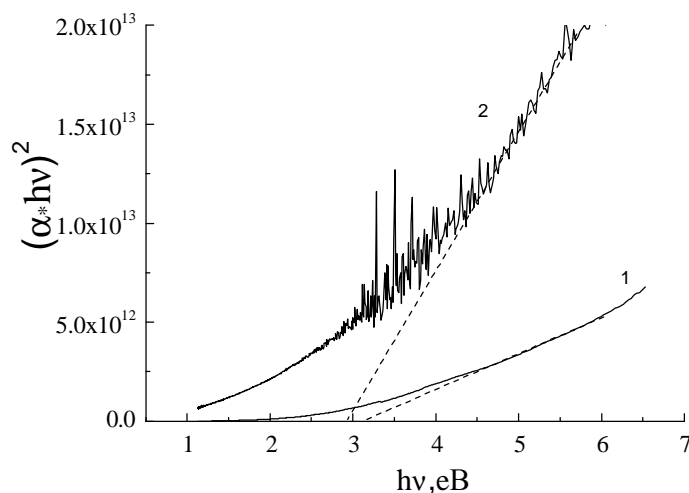


Рис. 2. Спектри поглинання свіжовирощених плівок ZnO (1) і ZnMnO (2)

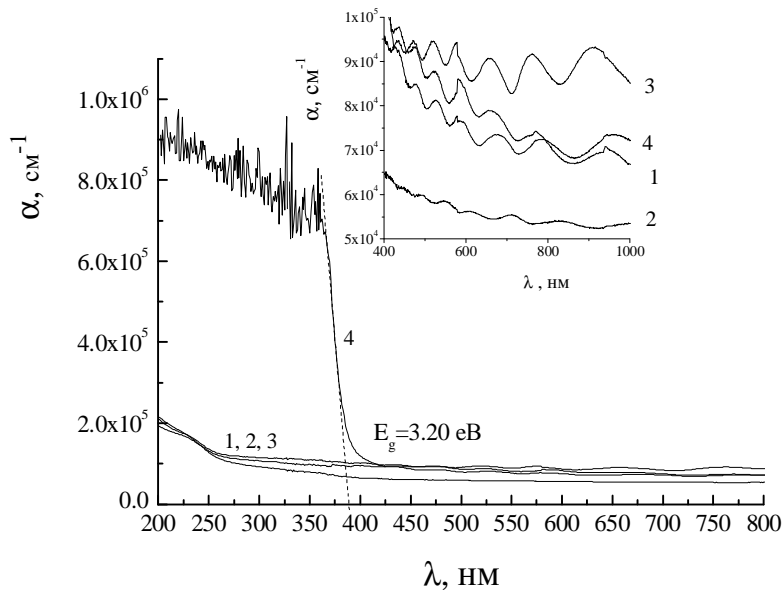


Рис. 3. Спектри поглинання плівки ZnMnO – свіжовирощеної (1) та відпаленої за різних температур ($^{\circ}\text{C}$): 200 (2), 300 (3) і 400 (4) (на вставці - спектр у збільшеному масштабі)

Виявлено, що при нагріванні зразків (під час вимірювань) молекули кисню випаровуються зі зразка, що проявляється у зменшенні опору [9]. У плівках оксидів (свіжовирощених) зазвичай є надлишковий цинк і тому вони потребують додаткового відпалу в атмосфері кисню за температур до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Відпал за температур, не нижчих $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, значно знижує концентрацію власних дефектів. Це проявляється, зокрема, у вигляді кривої зона-зонного поглинання, особливо у легованих плівках, наприклад ZnMnO (див. рис. 3). При цьому оптична ширина забороненої зони зростає до 3.20 eV. Це, на нашу думку, зумовлено розсмоктуванням флуктуаційних кластерів неоднорідностей.

На рис. 4 зображено спектри фотолюмінесценції (ФЛ) зразків ZnO за кімнатної температури.

Збудження здійснювали на довжині хвилі 260 нм. У свіжовирощених плівках у спектрах спостерігаються дві, біля 513 нм (2.42 eV) і 694 нм (1.78 eV), а у відпалених – чотири групи фотоemisії, розміщені біля 383 нм (2.42 eV), 529 нм (2.34 eV), 557 нм (2.23 eV) та 620 нм (2.00 eV). Пік emisії біля 380 нм, що відноситься до ультрафіолету (УФ), визначає крайове зона-зонне випромінювання ZnO. Групу emisії, що розміщена біля 513 нм (2.4 eV), виявлено у тонких плівках ZnO, легованих Al та Ge [13, 14]. Однак у цій праці з'ясовано, що групи emisії, розміщені біля 409 нм (3.03 eV), 496 нм (2.5 eV) і 513 нм (2.4 eV), не визначаються присутністю магнітної домішки (наприклад, кобальту), а власними дефектами, наприклад, вакансіями цинку (V_{Zn}) і вакансіями (V_{O}). Зокрема, електронні переходи вакансія (V_{O}) – вершина валентної зони викликають свічення з енергією фотона 1.78 eV. Міжвузловинні цинк (Zn_i) та кисень (O_i) також створюють

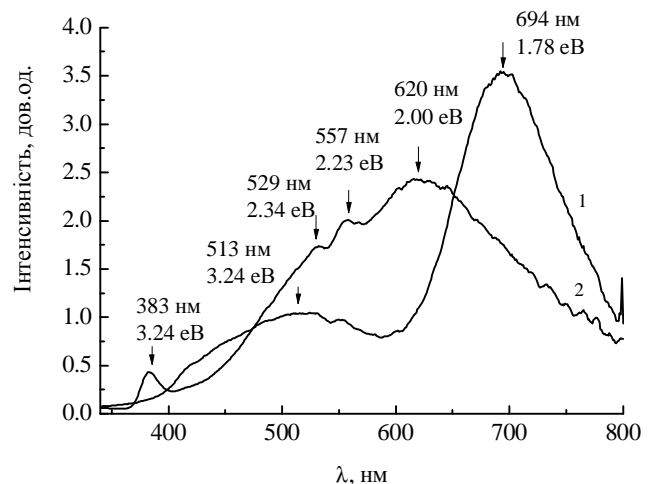


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції плівки ZnO: свіжовирощеної (1) та відпаленої ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$) (2)

Відомо, що плівки ZnO, отримані різними методами, характеризуються недостатком кисню. Унаслідок цього вони мають малий питомий опір [2]. Однак плівки ZnO, які ми отримали методом ІЛО, характеризуються доволі великим електричним опором [9]. Ми пояснюємо це впливом хемосорбованого кисню під час осадження. Зауважимо, що концентрацію кисню у камері можна регулювати тиском залишкових газів. Відомо, що під час осадження велика кількість молекул кисню хемосорбується на границях зерен, а також на поверхні плівки. Надлишкові молекули кисню не встигають вийти з плівки наприкінці процесу росту внаслідок швидкого її охолодження.

енергетичні рівні, зокрема і в забороненій зоні. Інтервали енергії між рівнями Zn і вершиною валентної зони, між точковими дефектами Zn_i і V_{Zn}, та між комплексом V_O і Zn_i (V_OZn_i) і вершиною валентної зони становлять близько 2.9, 2.6 і 2.4 eВ відповідно (рис. 5, де "oc" – визначає положення дефекту в октаедрі, "tetr" – положення дефекту в тетраедрі).

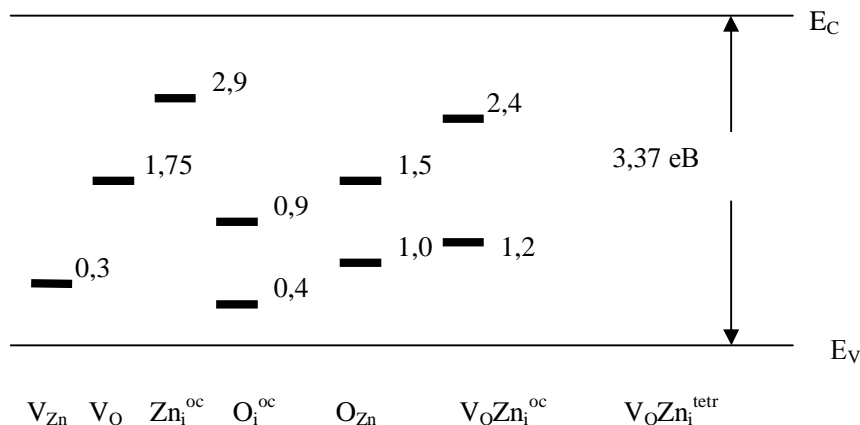


Рис. 5. Положення енергетичних рівнів власних точкових дефектів відносно енергетичних зон у ZnO [14]

Ми виявили два типи центрів фотосвічення, що доволі добре узгоджується з даними [3]. Крім того, згідно з вже проведеним аналізом можна стверджувати, що кисневі вакансії реально існують у свіжовирощених плівках. Групи емісії центровані біля 409 нм (3.0 eВ), що визначається електронними переходами від рівня Zn_i до вершини валентної зони, а також біля 496 нм (2.5 eВ), що відповідає електронному переходу між рівнями Zn_i до V_{Zn} ми не спостерігали, що підтверджує нехтовно низьку концентрацію міжвузловинних атомів цинку. Група емісії, центрована в 513 нм (2.4 eВ) може бути зв'язана з переходом електрона від рівня комплексу вакансія – міжвузловинний атом цинку (V_OZn_i) до вершини валентної зони, що добре узгоджується з [15].

Інтенсивність і положення піків емісії у плівках ZnMnO біля 413 нм (3.00 eВ) майже не змінюються під час відпалу (рис. 6). Це вказує, що концентрація Zn_i також залишається сталою. Пік емісії біля 380 нм, що відноситься до ультрафіолету біля зона-зонного краю ZnO гаситься за наявності марганцю, як і у Zn_{1-x}Co_xO [14], оскільки легувальні комплекси діють як невипромінювальні центри. У табл. 2 наведено порівняльний аналіз спектрів фотолюмінесценції плівок ZnO та ZnMnO.

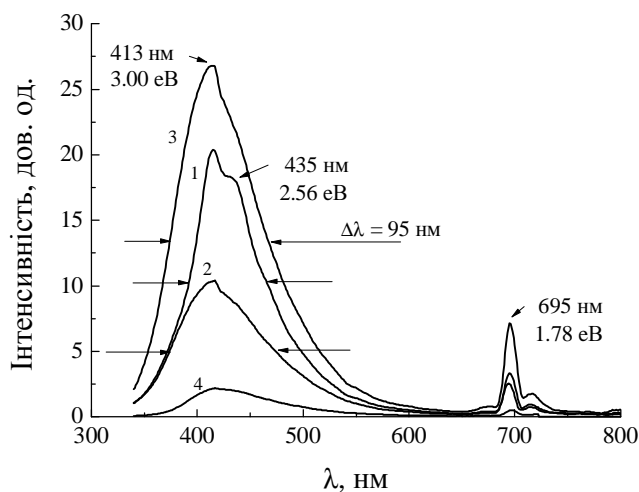


Рис. 6. Спектри фотолюмінесценції плівки ZnMnO – свіжовирощеної (1) та відпаленої за різних температур (°C): 200 (2), 300 (3) та 400 (4)

Таблиця 2

Аналіз спектрів фотолюмінесценції плівок ZnO, ZnMnO

Спектр випромінювання фотолюмінесценції	Положення піка у свіжовирощених плівках (нм) і відповідні їм енергетичні рівні (eV)				Положення піка у відпалених (нм) і відповідні їм енергетичні рівні (eV)			
	ZnO		ZnMnO		ZnO		ZnMnO	
Пік 1	513	2.42	413	3.00	383	3.24	413	3.00
Пік 2	694	1.78	435	2.56	529	2.34	435	2.56
Пік 3			695	1.78	557	2.23	695	1.78
Пік 4					620	2.00		

Висновки

1. Показана можливість отримання тонких плівок ZnO та $Zn_{1-x}Mn_xO$ методом імпульсного лазерного осадження. Досліджено структурні зміни у цих плівках залежно від умов осадження.
2. Плоский характер кривих пропускання, на яких відсутні інтерференційні смуги, вказує на поверхневу однорідність морфології тонких плівок ZnO та $Zn_{1-x}Mn_xO$, сформованих дрібними кристалітами.
3. За спектрами поглинання плівок ZnO та $Zn_{1-x}Mn_xO$ визначено значення оптичної ширини забороненої зони. Зокрема, у свіжовирощених плівках вона становить відповідно 3.12 та 2.95 eV. На основі аналізу спектрів поглинання з'ясовано, що відпал плівок за температур не нижче 400 °C значно знижує концентрацію власних дефектів.
4. На основі аналізу спектрів фотолюмінесценції плівок ZnO та $Zn_{1-x}Mn_xO$ підтверджено наявність кисневих вакансій у свіжовирощених плівках. Інтенсивність і положення піків емісії у плівках $Zn_{1-x}Mn_xO$ біля 413 нм (3.00 eV) майже не змінюється під час відпалу, що вказує на сталість концентрації вакансій атомів цинку.

1. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H. *A comprehensive review of ZnO materials and devices // J. Appl. Phys.* – 2005. Vol. 98. – P. 041301–041310.
2. Pan F., Song C., Liu X.J., Yang Y.C., Zeng F. *Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films // Materials Science and Engineering.* – 2008. – R. 62. – P. 1–35.
3. Sreeta-ma Dutta, S. Chattopadhyay, A. Sarkar, Mahuya Chakrabarti, D. Sanyal, D. Jana *Role of defects in tailoring structural, electrical and optical properties of ZnO // Progress in Materials Science.* – 2009. № 54. – P. 89–136.
4. Cheng H., Xu X.J., Hng H.H., Ma J. *Characterization of Al-doped ZnO thermoelectric materials prepared by RF plasma powder processing and hot press sintering // Science Direct.* – 2009. – № 35. – P. 3067–3072.
5. Родный П.А., Ходюк И.В., Горохова Е.И. *Интегральный, абсолютный и относительный световыход керамик на основе ZnO // Письма в ЖТФ.* – 2010. – Т. 36, вып. 15. – С. 62–68.
6. Лашкарев Г.В., Рядченко М.В. *Карпина В.А., Сичковский В.И. Магниторазведенные ферромагнитные полупроводники как материалы спиновой электроники // Физика низких температур* – 2007. Т. 33, № 2/3. – С. 228–238.
7. Курило І.В., Лопатинський І.С., Рудий І.О., Фружинський М.С., Фадєєв С.В., Вірт І.С., Гадзаман І.В. *Структура та електропровідність спресованих матеріалів на основі оксиду цинку // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка".* – 2010. – № 681: Електроніка. – С. 126–132.
8. Sagan P., Wisz G., Bester M., Rudyj I.O., Kurilo I.V., Lopatynskij I.E., Virt I.S., Kuzma M., Ciah R. *RHEED study of CdTe and CdHgTe thin films grown on Si by pulsed laser deposition // Thin Solid Films* – 2005. No 480–481. – P. 318–321.
9. Virt I.S., Hadzaman I.V., Bilyk I.S., Rudyj I.O., Kurylo I.V., Frugynskiy M.S., Potera P. *Properties of ZnO and ZnMnO thin films obtained by pulsed laser ablation // Acta Physica Polonica.* – 2010. – Vol. 117, № 1. – P. 34–37.
10. Cullity B.D. *Elements of X-ray Diffraction, 2nd edn, pp. 284 and 366. Addison-Wesley, Reading, MA, 1978.*
11. Pinsker Z.G. *Electron diffraction.* – London, Butterworths Scientific Publication, 1953.
13. Gao L., Zhang Y., Zhang J.M., Xu K.W. *Boron doped ZnO thin films fabricated by RF-magnetron sputtering // Applied Surface Science* – 2011. – Vol. 257. – P. 2498–2502.
14. Liang Y.C., Tsai M.Y., Huang C.L., Hu C.Y., Hwang C.S. *Structural and optical properties of electrodeposited ZnO thin films on conductive RuO₂ oxides // Journal of Alloys and Compounds* – 2011. – Vol. 509. – P. 3559–3565.
15. Yang S.Y., Man B.Y., Liu M., Chen C.S., Gao X.G., Wang C.C. *Effect of substrate temperature on the morphology, structural and optical properties of Zn_{1-x}CoxO thin films // Applied Surface Science.* – 2011. – Vol. 257. – P. 3856–3860.