

12,09,03

Спектры фотолюминесценции тонких пленок ZnO, выращенных по ALD-технологии

© И.Х. Акопян¹, В.Ю. Давыдов², М.Э. Лабзовская¹, А.А. Лисаченко¹, Я.А. Могунов¹, Д.В. Назаров³,
Б.В. Новиков¹, А.И. Романычев³, А.Ю. Серов¹, А.Н. Смирнов², В.В. Титов¹, Н.Г. Философов¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³ Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: bono1933@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 апреля 2015 г.)

Исследована фотолюминесценция пленок ZnO, полученных методом атомного наплаивания (ALD) на кремниевые подложки. Обнаружена новая широкая полоса фотолюминесценции в экситонной области спектра. В широком температурном диапазоне изучены ее свойства при различных уровнях возбуждения в спектрах пленок с разной кристаллической ориентацией подложек. Предложена модель, объясняющая природу новой полосы.

1. Введение

Широкозонный полупроводник ZnO ($E_g^{RT} = 3.37$ eV) в последние годы привлекает к себе большое внимание как перспективный материал для создания различных оптоэлектронных устройств, работающих в коротковолновой области спектра, в частности для создания высокоэффективных синих и ультрафиолетовых источников света, лазеров, элементов солнечных батарей, фотокатализаторов, газовых сенсоров и пр. [1,2]. Перед другими широкозонными полупроводниками (GaN, ZnSe), активно изучаемыми в настоящее время, окись цинка имеет ряд преимуществ: прежде всего обладает большой величиной энергии связи экситона (60 meV), что предполагает возможность создания на основе ZnO устройств, работающих при комнатной температуре и выше.

Для практических приложений наибольший интерес представляют тонкие пленки. Среди методов их получения метод атомного наплаивания (ALD) является относительно простым, позволяющим получать однородные пленки большой площади. Эта методика активно развивается в последние годы [2]. В то же время оптические свойства такого типа пленок исследованы недостаточно [3].

Настоящая работа посвящена изучению экситонных спектров фотолюминесценции (ФЛ) и рамановских спектров нанокристаллических пленок ZnO, полученных методом атомного наплаивания на кремниевые подложки.

2. Эксперимент

Процедура атомного наплаивания состояла из четырех этапов: впрыскивание диэтилцинка $Zn(C_2H_5)_2$, прокачка реактора потоком азота, выпуск паров воды и повторная очистка реактора потоком азота. Продолжительность

каждого этапа составляла 0.1–0.2 s с интервалами 0.5–2.0 s. Прекурсоры — пары диэтилцинка, а также O_2 , N_2 и деионизованная вода — последовательно наносились на поверхность *p*-Si при температурах 180 и 240°C. Использовались кремниевые пластинки с ориентацией поверхности (100) и (111). Толщина изучаемых пленок 3.5, 45, 100 и 440 nm. Структура пленок анализировалась методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и рентгеноструктурного анализа. Как показали изображения SEM, пленки состоят из достаточно плотноупакованных кристаллитов ZnO с характерными размерами, зависящими от числа циклов и температуры синтеза. Все пленки имеют гексагональную структуру. На рис. 1 приведены SEM-изображения двух пленок толщиной 100 nm на кремниевых пластинах с различной кристаллической ориентацией. Пленки, выращенные при $T = 180^\circ C$ на (111)-поверхности (рис. 1, *a*), представляют собой тесно расположенные столбики с диаметром сечения около 20 nm и более, ориентированные перпендикулярно поверхности подложки. Пленки, выращенные на (100)-подложке (рис. 1, *b*), представляют собой хаотично расположенные частицы неправильной формы. Наиболее совершенные структуры возникали при температуре роста 180°C на (111)-кремниевых подложках.

Спектры ФЛ были изучены в интервале температур от 5 до 300 K при возбуждении He–Cd- ($\lambda = 325$ nm) и азотным ($\lambda = 337$ nm) лазерами. Использовались монохроматор МДР-204-2 фирмы „Ломофотоника“ и гелиевый криостат замкнутого цикла фирмы „Janis Research Company“. Плотность возбуждения менялась в диапазоне от 4 до 1000 kW/cm².

Спектры рамановского рассеяния регистрировались в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре на спектрометре T64000, совмещенном с конфокальным микроскопом (производство фирмы

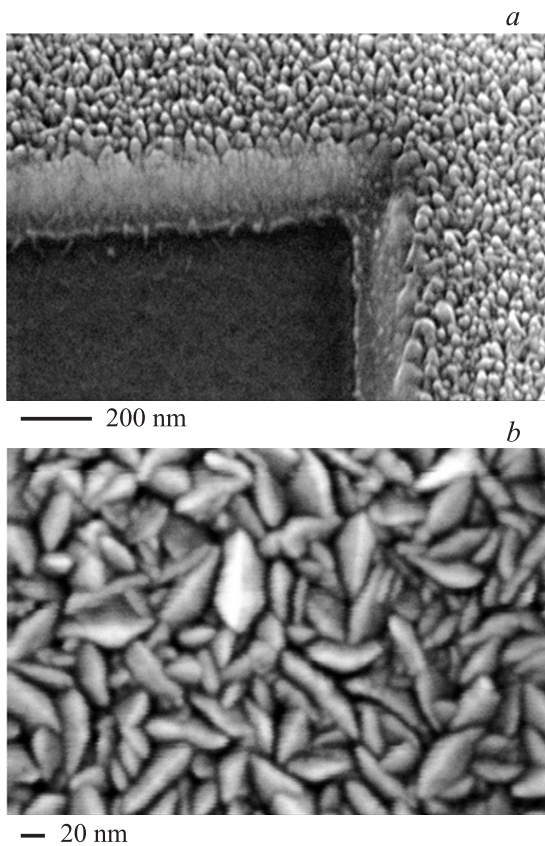


Рис. 1. SEM-изображения пленок ZnO, выращенных методом ALD ($d = 100$ nm, $T_{gr} = 180^\circ\text{C}$). *a* — на (111) Si-подложке; *b* — на (100) Si-подложке.

„Jobin-Yvon Horiba“). В качестве источника возбуждения использовался He–Cd-лазер (длина волны излучения 325 nm). Лазерный луч фокусировался в пятно диаметром $\sim 1\text{--}2\ \mu\text{m}$ на поверхности образца. Типичная плотность мощности не превышала $500\ \text{W}/\text{cm}^2$, чтобы избежать влияния лазерного воздействия на структуру исследуемых объектов. Поскольку использованная энергия возбуждения более чем на 400 meV превышает ширину запрещенной зоны объемного ZnO, реализуются условия резонанса по падающему фотону, при которых основной вклад в сечение рассеяния вносит фрелиховский механизм электрон-фононного взаимодействия.

3. Результаты и их обсуждение

Спектр ФЛ пленок ZnO, полученных методом ALD, при $T = 5\ \text{K}$ и низких уровнях возбуждения подобен известным из литературы спектрам монокристаллов и пленок [1,2]. Наиболее интенсивной является линия экситона, локализованного на нейтральном доноре $D^0(X)$. Наблюдаются также фонные повторения свободного и связанных экситонов. Резонансное излучение свободного экситона обычно не наблюдается. По сравнению со спектром ФЛ в монокристаллах все линии в спектрах пленок уширены. Спектр ФЛ пленки на (111)Si-подложке при

возбуждении He–Cd-лазером ($W = 50\ \text{kW}/\text{cm}^2$) показан на рис. 2 (кривая 1). Доминирующей структурой при данном возбуждении является полоса первого фонного повторения экситонов. Присутствует сплошной бесструктурный фон в области связанных экситонов и фонных повторений. В пленках, полученных методом ALD на (100)-подложке (рис. 2, кривая 2), этот фон формирует широкий асимметричный максимум с вершиной при $\sim 380\ \text{nm}$.

При дальнейшем увеличении интенсивности возбуждения происходит существенная трансформация спектров как для пленок на подложках (100), так и для пленок на подложках (111). На рис. 3 показана эволюция спектра ФЛ пленки ZnO толщиной 45 nm на (111)-подложке. С увеличением плотности возбуждения все полосы в спектрах ФЛ уширяются, возникает длинноволновый „хвост“ излучения. Структура спектра постепенно размывается. В результате образуется широкая асимметричная полоса с максимумом около 380 nm с достаточно резким коротковолновым краем и пологим „хвостом“, простирающимся до 420 nm (рис. 3,

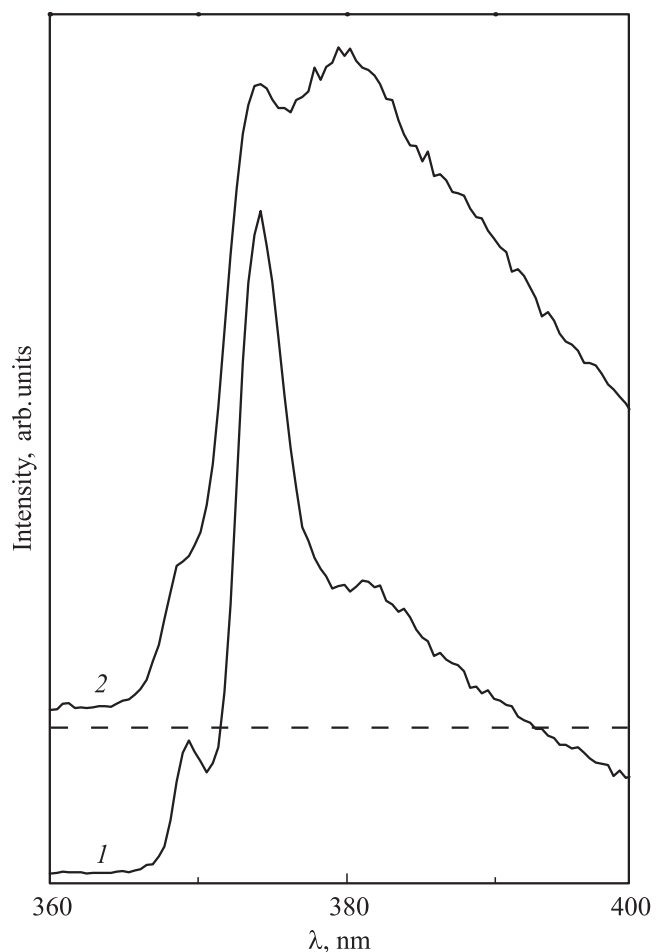


Рис. 2. Спектры люминесценции ($T = 5\ \text{K}$) пленок ZnO ($d = 100$ nm) на (111) Si-подложке (кривая 1) и на (100) Si-подложке (кривая 2). Спектры нормированы по максимуму излучения.

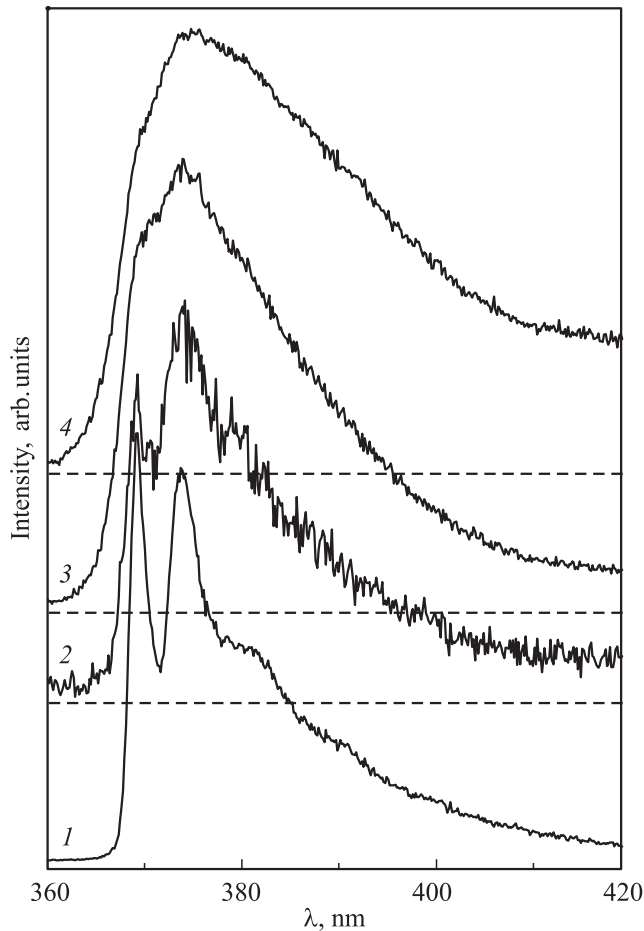


Рис. 3. Спектры ФЛ ($T = 5$ К) пленки ZnO на (111) Si-подложке ($d = 45$ nm, $T_{gr} = 240^\circ\text{C}$) при различной плотности возбуждения He–Cd-лазером ($W = 0.3$ kW/cm²) (1), и N₂-лазером: $W = 3$ kW/cm² (2), 100 kW/cm² (3), 1 MW/cm² (4). Спектры нормированы по максимуму излучения.

кривая 4). Установлено, что подобная трансформация наблюдается в спектрах всех исследованных ALD-пленок. Однако интенсивность новой полосы, протяженность длинноволнового „хвоста“, а также пределы плотности возбуждения, при которых происходит эволюция спектра, различаются в зависимости от параметров синтеза.

С повышением температуры от 5 до 300 К полоса смещается в длинноволновую сторону и уменьшается по интенсивности, при этом растет относительная интенсивность свободного экситона, полоса которого становится доминирующей в спектре ФЛ.

Рост интенсивности возбуждения приводит к смещению полосы в коротковолновую сторону и уменьшению ее полуширины. Протяженность длинноволнового „хвоста“ при этом не увеличивается. На рис. 4 демонстрируется коротковолновый сдвиг новой полосы с ростом интенсивности возбуждения в спектрах ФЛ пленки толщиной 45 nm на (100)-подложке при $T = 79$ К.

Следует отметить, что эффект возникновения бесструктурного максимума носит обратимый характер.

Спектр ФЛ возвращается к исходному виду при переходе от максимального возбуждения к исходному (низкому). Однако интегральная величина ФЛ после сильного светового облучения оказывается заметно ниже исходной. Требуется несколько минут для того, чтобы величина сигнала увеличилась до первоначального значения.

Были проведены исследования рамановских спектров, поскольку они могли дать дополнительную информацию об экситон-фононном взаимодействии, роли поверхности, механических деформациях и дефектах. На рис. 5 представлены спектры резонансного рамановского рассеяния, полученные от пленок ZnO толщиной 100 и 45 nm, синтезированных путем атомного наслаивания, и

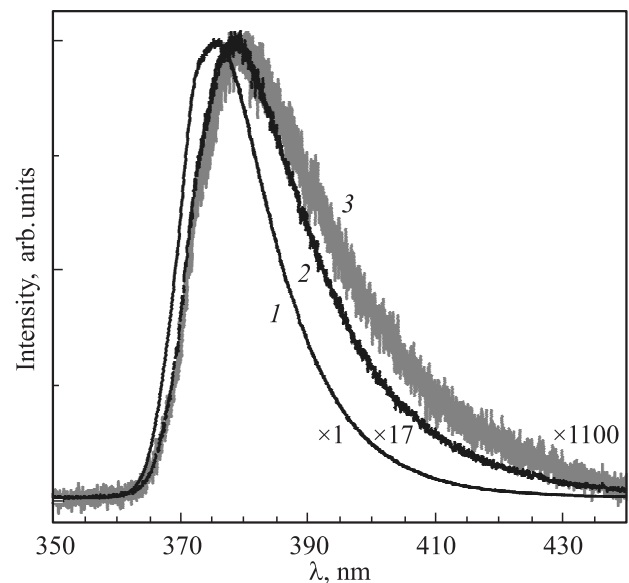


Рис. 4. Спектры ФЛ ($T = 79$ К) пленки ZnO ($d = 45$ nm) на (100) Si-подложке при различной плотности возбуждения He–Cd-лазером. $W = 0.3$ kW/cm² (1), 3 (2) и 30 kW/cm² (3). Спектры нормированы по максимуму излучения.

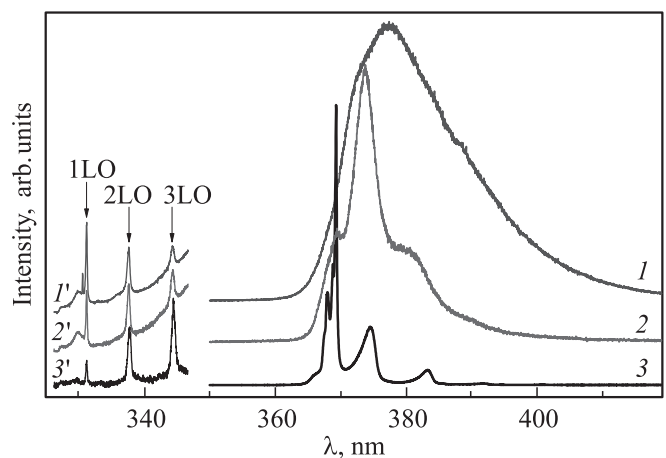


Рис. 5. Рамановские спектры ($T = 300$ К) (I' – $3'$) и спектры ФЛ ($T = 79$ К) (I – 3) пленок ZnO толщиной 45 nm на (100) Si-подложке (1, I') и толщиной 100 nm на (111) Si-подложке (2, $2'$) и монокристалла ZnO (3, $3'$).

референтного гексагонального монокристалла ZnO, выращенного методом гидротермального синтеза. Видно, что спектр кристалла ZnO представлен сильным многофононным LO-рассеянием первого, второго и третьего порядков. В общем случае частота LO-фонона вследствие анизотропного характера короткодействующих сил в одноосном кристалле ZnO меняется от 574 cm^{-1} (LO-фонон симметрии A_1) до 583 cm^{-1} (LO-фонон симметрии E_1) в зависимости от взаимной ориентации вектора поляризации возбуждающего излучения и направления оптической оси кристалла [4]. В нашем случае мода LO в спектре монокристалла имеет частоту 574 cm^{-1} , что соответствует фону симметрии $A_1(\text{LO})$, который может наблюдаться, если вектор поляризации возбуждающего излучения перпендикулярен оптической оси монокристалла ZnO. В спектрах, полученных от пленочных образцов, частоты LO-мод имеют значения, равные 576 и 575.5 cm^{-1} для пленок толщиной 45 и 100 nm соответственно и также могут быть приписаны фононам симметрии $A_1(\text{LO})$. Отсюда следует заключение, что в обоих пленочных образцах оптическая ось совпадает с направлением роста пленки. В то же время небольшой высокочастотный сдвиг LO-мод в пленочных образцах следовало бы приписать наличию упругих деформаций сжатия в плоскости, перпендикулярной направлению роста пленки ZnO. Однако анализ спектрального положения наиболее чувствительной к деформациям фононной линии $E_2(\text{high})$, информация о котором была получена нами с использованием нерезонансных условий возбуждения (мы не приводим этих спектров в данной работе), вынуждает отвергнуть это предположение. Более вероятным кажется предположение, что указанное выше смещение LO-фонона обусловлено проявлением связанной плазмон-фононной моды, положение которой сильно зависит от концентрации носителей в образце. В этом случае положение LO-фонона в пленочных образцах должно указывать на более высокую концентрацию свободных носителей в них, чем в монокристалле.

Кроме многофононного LO-рассеяния в спектрах пленочных образцов наблюдается особенность с максимумом при 460 cm^{-1} . Частота этой особенности меньше, чем частота $A_1(\text{LO})$ -фонона в ZnO, но больше, чем частота $A_1(\text{TO})$ -фонона (380 cm^{-1}). Мы связываем ее с проявлением поверхностного оптического фонона [5].

Переходя к обсуждению природы новой бесструктурной полосы ФЛ, следует отметить, что ее спектральное положение, температурная зависимость, зависимость от интенсивности не дают основания связывать ее с эффектами высокой плотности экситонов. Эти эффекты многократно исследовались в монокристаллах и эпитаксиальных пленках ZnO [6], речь шла о лазерных эффектах, экситон-экситонном взаимодействии, электронно-дырочной плазме. В некоторых работах обращалось внимание на фон в области экситонной ФЛ, который авторы связывали с уширением спектральных линий [2].

Мы полагаем, что новая полоса связана с наличием в пленках заряженных дефектов, возникающих в процессе

роста пленок, и изменением их зарядового состояния при освещении ультрафиолетовым светом. Скорее всего, речь идет о междоузельных атомах цинка. Случайное пространственное распределение заряженных центров может приводить к образованию неоднородных электрических полей, создающих в запрещенной зоне состояния, в которых локализуются экситоны. Большая ширина новой полосы люминесценции свидетельствует о непрерывном спектре таких состояний. В работе [7] с учетом эффекта Франца–Келдыша была рассчитана форма экситонного поглощения в однородном электрическом поле и показано появление экспоненциального длинноволнового „хвоста“ поглощения. Было показано также, что, когда поля носят случайный характер и меняются в пространстве по величине, экспоненциальный „хвост“, возникающий в однородном поле, сохраняется при усреднении по всем конфигурациям случайного поля. Явление аналогично наблюдаемому в разупорядоченных системах, где флуктуирующий потенциал приводит к образованию на краях зон „хвостов“ плотности состояний, в которых могут локализоваться экситоны и носители.

Можно допустить, что при высоких температурах, близких к комнатным, вклад в ФЛ вносит рекомбинация свободных электронов с акцептороподобными состояниями [8]. В этом случае тоже может наблюдаться протяженный длинноволновый „хвост“, а коротковолновый сдвиг может быть связан с увеличением энергии Ферми в зоне проводимости. Возможно, вклад в люминесценцию вносят оба процесса, но с разной эффективностью при низких и высоких температурах.

4. Заключение

Методом ALD синтезированы пленки ZnO на кремниевых подложках с различной кристаллической ориентацией. Методом SEM исследована морфология пленок. Показано, что в пленках толщиной 100 nm , выращенных при 180°C , при ориентациях подложек (111) и (100) наноструктуры имеют различный вид: наностолбики в первом случае и наночастицы неправильной формы во втором. В низкотемпературных спектрах ФЛ в экситонной области обнаружена новая широкая бесструктурная полоса. Изучены ее свойства в зависимости от интенсивности возбуждения и температуры. Обсуждается возможность локализации экситонов во флуктуациях потенциала, вызванного неоднородным электрическим полем, а также возможный вклад в ФЛ излучательных переходов зона проводимости–акцептороподобные состояния. В рамановских спектрах обнаружено высокочастотное смещение LO-фонона, обусловленное проявлением связанной плазмон-фононной моды.

Авторы выражают благодарность сотрудникам следующих ресурсных центров СПбГУ: „Инновационные технологии композитных наноматериалов“; „Рентгенодифракционные методы исследования“; „Наноконструирование фотоактивных материалов“.

Список литературы

- [1] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffman, B. Meyer, A. Waag. *Phys. J.* **5**, 1, 33 (2008).
- [2] U. Ozgur, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkos. *J. Appl. Phys.* **98**, 041 301 (2005).
- [3] T. Tynell, M. Kappinen. *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 1 (2014).
- [4] T.S. Damen, S.P.S. Porto, B. Nell. *Phys. Rev.* **142**, 570 (1966).
- [5] H.F. Liu, S. Tripathy, G.X. Hu, H. Gong. *J. Appl. Phys.* **105**, 053 507 (2009).
- [6] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, J. Thiele, F. Maier-Flaig, H. Kalt. *Phys. Status Solidi B* **247**, 1424 (2010).
- [7] G.D. Dow, D. Redfield. *Phys. Rev. B* **1**, 3358 (1970).
- [8] J. De-Sheng, Y. Makita, K. Ploog, H.J. Queisser. *J. Appl. Phys.* **53**, 2, 999 (1982).