

06;07

Видимая фотолюминесценция пленок ZnO, сформированных электрохимическим методом на кремниевых подложках

© Е.Б. Чубенко, В.П. Бондаренко, М. Valucani

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь
Римский университет „La Sapienza“, 00184, Рим, Италия
E-mail: eugene.chubenko@gmail.com

Поступило в Редакцию 30 июня 2009 г.

Сплошные кристаллические пленки оксида цинка (ZnO) толщиной 6–10 μm получены электрохимическим осаждением из водных растворов нитрата цинка на кремниевых подложках с буферным слоем никеля. Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что пленки имеют гексагональную кристаллическую решетку с преимущественной ориентацией (0002). Полученные пленки ZnO показали сильную фотолюминесценцию в видимой области спектра при комнатной температуре

PACS: 78.66.Hf, 82.45.Aa, 78.55.-m

Оксид цинка ZnO представляет собой прямозонный полупроводник с большой шириной запрещенной зоны (3.2–3.4 eV). Он является перспективным материалом для создания высокоэффективных светоизлучающих приборов, солнечных элементов и сенсорных устройств [1–3].

В настоящее время несколько фирм предлагают коммерческие монокристаллические подложки ZnO. Однако эти подложки имеют высокую стоимость и диаметр не более 2.5 см [4], что не удовлетворяет требованиям современного технологического оборудования в микроэлектронном производстве, которое предназначено для обработки пластин большого диаметра, в первую очередь, кремниевых. Поэтому одним из наиболее важных направлений развития технологии ZnO является разработка методов получения кристаллических пленок данного материала на подложках большого диаметра.

Пленки ZnO могут быть получены различными методами. Техника электрохимического осаждения имеет ряд преимуществ по сравнению, например, с молекулярно-лучевой эпитаксией или осаждением из паров [2]. В первую очередь, это меньшая стоимость процесса, невысокая температура процесса и возможность одновременной обработки больших поверхностей. Кроме того, состав, морфология и толщина осаждаемых пленок могут легко контролироваться изменением электрических параметров. Процесс электрохимического осаждения ZnO на различные подложки подробно описан в ряде работ [3,5]. Осаждение сплошных пленок ZnO на кремниевые подложки осложняется различием типа кристаллических решеток обоих материалов. Наличие области пространственного заряда на границе раздела подложка/электролит при электрохимическом осаждении также затрудняет процесс. Данные проблемы можно решить использованием буферных металлических слоев.

В настоящей работе в качестве исходных подложек использовались кремниевые пластины КЭС-0.01 с кристаллографической ориентацией (100). На их поверхности электрохимическим методом с применением стандартного сульфаминовокислого раствора электролита формировался буферный слой никеля толщиной $0.5 \mu\text{m}$ для более равномерного распределения тока при последующем осаждении полупроводникового материала. Для осаждения ZnO использовался водный 0.05 M раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с $\text{pH} = 3.5$. Процесс проводился в термостатируемой трехэлектродной стеклянной электрохимической ячейке с магнитной мешалкой. Развертка тока и напряжения осуществлялась при помощи потенциостата ПИ-50-1.1, управляемого компьютером через АЦП Advantech PCI-1710HG. Перед осаждением ZnO поверхность никеля промывалась в дистиллированной воде. Площадь открытой поверхности составляла 3 cm^2 . Осаждение ZnO осуществлялось в гальваностатическом режиме при плотности тока 5 mA/cm^2 и температуре 70°C . Осажденные пленки ZnO были однородными и имели толщину около $6-10 \mu\text{m}$. После осаждения часть образцов пленок отжигалась на воздухе при температуре 500°C в течение 15 минут.

Рентгеновский микроанализ, проведенный на электронном микроскопе Cambridge Instruments Stereoscan-360 с рентгеновским спектроанализатором Link Analytical AN 10000, показал, что полученные на кремниевой подложке пленки ZnO имеют стехиометрический состав и содержат $50 \text{ at.}\%$ цинка и $50 \text{ at.}\%$ кислорода.

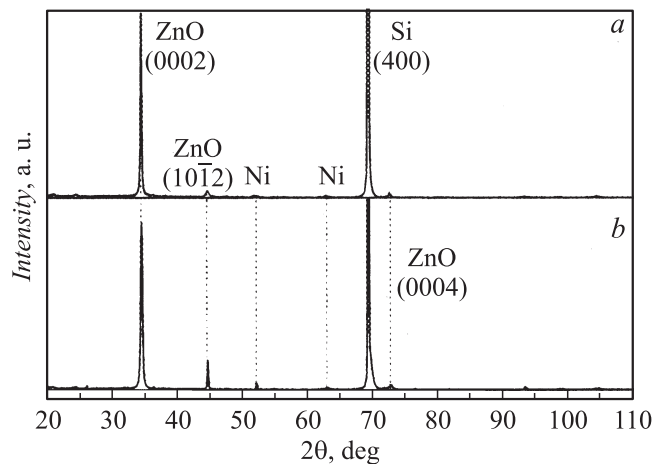


Рис. 1. Рентгенограммы пленок ZnO, полученных электрохимическим методом: *a* — непосредственно после осаждения, *b* — после отжига при 500°C в течение 15 min на воздухе. Источник рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$.

На рис. 1 представлены полученные на дифрактометре ДРОН-3 рентгенограммы пленок ZnO до и после 15-минутного отжига на воздухе при температуре 500°C. Из приведенных рентгенограмм видно, что пленки ZnO имеют характерную для данного материала гексагональную кристаллическую решетку и являются поликристаллическими с преимущественной кристаллографической ориентацией (0002). Увеличение доли фазы ZnO (10 $\bar{1}2$) после отжига может быть связано с частичной кристаллизацией аморфного ZnO, присутствующего в пленке.

Спектры фотолюминесценции для образцов пленок ZnO до и после отжига приведены на рис. 2. Возбуждение фотолюминесценции осуществлялось при помощи ксеноновой лампы. Измерения проводились при температуре 20°C с фотоэлектронным умножителем, работающим в режиме счета фотонов. Как видно из рис. 2, образцы пленок ZnO до отжига демонстрируют только одну широкую полосу фотолюминесценции с максимумом в оранжевой области электромагнитного спектра около 610 nm. После термического отжига на воздухе при температуре 500°C максимум этой полосы смещается в более длинноволновую область на длину волны 680 nm. Так как исследуемый материал не был специально легирован и по данным рентгеновского

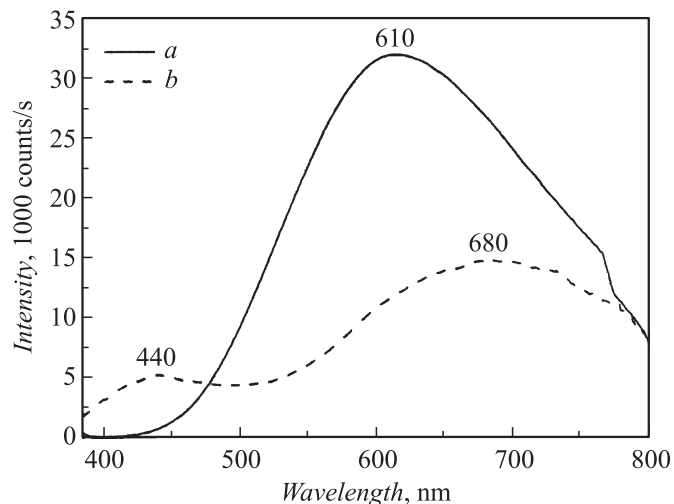


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции пленок ZnO, снятые при температуре 20°C: *a* — непосредственно после осаждения, *b* — после отжига при 500°C в течение 15 min на воздухе. Возбуждение фотолюминесценции осуществлялось излучением с длиной волны 360 nm.

микроанализа не содержал случайных примесей, то, очевидно, данная полоса обусловлена внутренними дефектами материала. Согласно приведенным в литературе данным [6], эта полоса может состоять из двух независимых полос, связанных с рекомбинационными процессами через уровни в запрещенной зоне полупроводника, создаваемыми ионизированными вакансиями кислорода и атомами кислорода в междоузлиях кристаллической решетки ZnO. Полоса фотолюминесценции, связанная с вакансиями кислорода, имеет максимум в более коротковолновой области спектра (550 nm), в то время как полоса, связанная с атомами кислорода в междоузлиях, имеет максимум на большей длине волны (650 nm). Положение максимумов и их интенсивность могут варьироваться в зависимости от длины волны возбуждающего излучения [6] и структуры материала [6,7]. При отжиге пленки ZnO на воздухе, свободный кислород адсорбируется поверхностью материала, ионизируется и встраивается в кристаллическую решетку ZnO. Таким образом, большая часть вакансий кислорода компенсируется, в то время как концентрация атомов кислорода в междоузлиях в

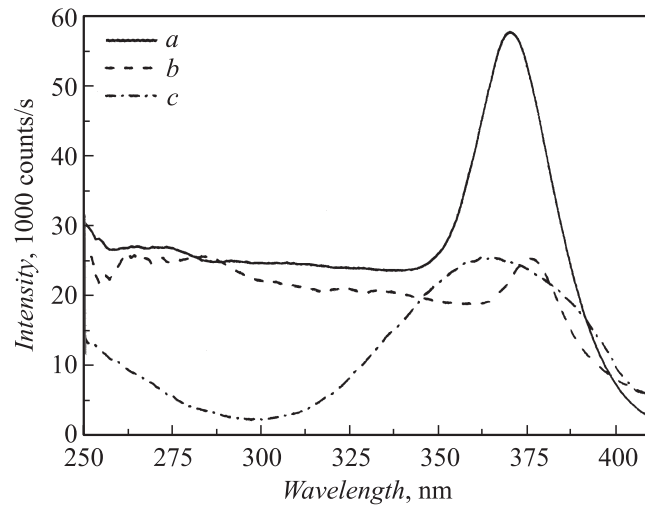


Рис. 3. Спектры возбуждения для различных полос фотолюминесценции пленок ZnO, снятые при температуре 20°C: *a* — полосы на 610 nm непосредственно после осаждения, *b* — полосы на 680 nm после отжига, *c* — полосы на 440 nm после отжига.

объеме материала остается прежней и, более того, возрастает вблизи поверхности. Эти процессы приводят к уменьшению интенсивности полосы фотолюминесценции, связанной с ионизированными вакансиями кислорода (550 nm). Интенсивность фотолюминесценции полосы, обусловленной наличием атомов кислорода в междоузлиях кристаллической решетки, при этом остается прежней или может незначительно увеличиваться [6].

Описанный механизм позволяет объяснить наблюдаемый после отжига сдвиг полосы фотолюминесценции полученных электрохимическим методом пленок ZnO в красно-оранжевой области электромагнитного спектра с одновременным уменьшением ее интенсивности.

Спектры возбуждения фотолюминесценции образцов пленок оксида цинка приведены на рис. 3. Максимум спектра возбуждения полосы фотолюминесценции в оранжевой области спектра до и после отжига приходится на 370–375 nm, что соответствует 3.35–3.3 eV. Эта величина совпадает со значениями ширины запрещенной зоны для объемного ZnO. Следовательно, возбуждение данной полосы происходит за счет

прямых переходов электронов из валентной зоны полупроводника в зону проводимости под воздействием излучения. После отжига пленок ZnO на воздухе не происходило существенного качественного изменения спектра возбуждения данной полосы, за исключением незначительного сдвига в более длинноволновую область. Это обусловлено тем, что регистрация люминесценции осуществлялась на большей длине волны (680 nm вместо 610 nm) [6].

Полоса фотолюминесценции в области 440 nm, появившаяся после проведения отжига, согласно [8,9], может быть связана с дефектами в объеме пленок ZnO, вызванными наличием атомов кислорода в междоузлиях кристаллической решетки, но истинную природу фотолюминесценции в данной области пока не удалось точно установить. Максимум спектра возбуждения этой полосы расположен в области 370 nm. Ее возбуждение также происходит за счет прямых переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости. Эффективность возбуждения данной полосы более высокоэнергетическим излучением ниже, чем для полосы в оранжевой области спектра.

Таким образом, приведенные результаты показывают возможность получения сплошных высокотекстурированных кристаллических пленок ZnO на кремниевых подложках с тонким подслоем никеля простым и экономически выгодным электрохимическим методом. Полученные пленки демонстрируют высокую для данного метода получения интенсивность фотолюминесценции в видимом диапазоне спектра электромагнитного излучения. Было показано, что термический отжиг оказывает существенное влияние на фотолюминесценцию пленок ZnO, приводя к уменьшению интенсивности связанной с дефектами полосы люминесценции в оранжевой области спектра и увеличению интенсивности более высокоэнергетических полос люминесценции. Полученные пленки ZnO могут быть использованы для создания активных областей светоизлучающих и фотовольтаических приборов, интегрированных с электронными приборами на кремниевой подложке.

Данные исследования выполнялись в рамках проекта „Нанотех-6.12“. ГКПНИ „Наноматериалы и нанотехнологии“ Республики Беларусь.

Авторы также выражают благодарность Першукевичу П.П. из НАН РБ за снятие спектров фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции.

Список литературы

- [1] Wang Z.L. // *Materials Today*. 2004. V. 7. Iss. 6. P. 26.
- [2] Lincot D. // *Thin Solid Films*. 2005. V. 487. P. 40.
- [3] Yoshida T., Komatsu D., Shimokawa N., Minura H. // *Thin Solid Films*. 2004. V. 451–452. P. 166.
- [4] Dem'yanets L.N., Lyutin V.I. // *J. Cryst. Growth*. 2008. V. 310. P. 993.
- [5] Otani S., Katayama J., Umemoto H., Matsuoka M. // *J. Electrochem. Soc.* 2006. V. 153. P. C.551.
- [6] Zhang W.C., Wu X.L., Chen H.T., Zhu J., Huang G.S. // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. P. 3718.
- [7] Mo C.M., Li Y.H., Liu Y.S., Zhang Y., Zhang L.D. // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 83. P. 4389.
- [8] Gao F., Naik S.P., Sasaki Y., Okubo T. // *Thin Solid Films*. 2006. V. 495. P. 68.
- [9] Chen H.G., Shi J.L., Chen H.R., Yan J.N., Li Y.S., Hua Z.L., Yang Y., Yan D.S. // *Opt. Mater.* 2004. V. 25. P. 79.