Структурные и оптические свойства пленок ZnO, полученных безвакуумным химическим методом

© В.В. Стрельчук, Е.А. Авраменко[¶], А.С. Романюк, Л.В. Завьялова^{¶¶}, Г.С. Свечников, В.С. Хомченко, Н.Н. Рощина, В.Н. Ткач^{*}

Институт физики полупроводников им. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина * Институт сверхтвердых материалов им. Бакуля,

04074 Киев, Украина

(Получена 1 октября 2013 г. Принята к печати 20 января 2014 г.)

Пленки ZnO получены новым химическим безвакуумным методом: путем пиролиза ацетилацетоната цинка при температуре 280–300°С. Исследованы структурные, фононные и излучающие свойства пленок ZnO при помощи рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света и фотолюминесцентной спектроскопии. Регистрация в рентгеновских дифракционных спектрах интенсивного пика (0002) указывает на преимущественную ориентацию кристаллитов в пленках ZnO в направлении (0001). На основе анализа моды E_2^{high} в спектре комбинационного рассеяния света в пленках ZnO определена величина упругих деформаций ε_{zz} (~ $3.2 \cdot 10^{-3}$) и качество кристаллической структуры. Проведено сравнение характеристик полученной пленки с аналогичными характеристиками пленки ZnO, выращенной методом электронно-лучевой эпитаксии. В результате продемонстрирована возможность выращивания поликристаллических пленок ZnO достаточно высокого качества с помощью низкотемпературного технологичного метода.

1. Введение

Уникальные оптические, механические и пьезоэлектрические свойства оксида цинка (ZnO) определяют перспективность данного материала для разработки новых устройств опто- и наноэлектроники, таких как ультрафиолетовые детекторы, полевые эмиссионные дисплеи, тонкопленочные транзисторы, солнечные элементы, биосенсоры и т.д. [1,2]. ZnO является широкозонным полупроводником ($E_g = 3.37$ эВ) с большой энергией связи экситона (60 мэВ) при комнатной температуре.

Существует целый ряд методов получения полупроводниковых пленок, преимущественно основанных на физических принципах. Это — магнетронное распыление, импульсное лазерное напыление, метод лазерной абляции, молекулярно-лучевой эпитаксии, molecular beam epitaxy (MBE) [3]. Из них метод MBE является в настоящее время наиболее перспективным, так как обеспечивает самое высокое качество пленок различных материалов, в том числе пленок ZnO. Однако метод MBE реализуется на сложном дорогостоящем оборудовании. Поэтому актуальной задачей является поиск и разработка альтернативных методов: более простых, менее затратных, но обеспечивающих при этом достаточно высокое качество пленок.

Известно, что методами химического разложения пара металлоорганических соединений, metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) [4–6], также получают высококачественные пленки различных материалов. Среди них методом пиролиза хелатных серосодержащих металлоорганических соединений metal-organic compounds (MOC), получены поликристаллические текстурированные пленки сульфидов ряда металлов [6].

Вместе с тем к хелатным кислородсодержащим МОС относятся ацетилацетонаты металлов, в том числе ацетилацетонат цинка, AcAcZn [7]. В этом химическом соединении внутреннюю сферу металла-комплексообразователя цинка образуют атомы кислорода аналогично тому, как в серосодержащих — атомы серы. Это дает возможность получения пленок ZnO путем пиролиза AcAcZn.

Цель данной работы — реализация возможности получения пленок ZnO путем пиролиза ацетилацетоната цинка, а также исследование их кристаллической структуры и оптических свойств по сравнению со свойствами пленки ZnO, полученной методом MBE.

В данной работе методами рентгеновской дифракции, атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции исследованы качество и структурное совершенство пленок ZnO, полученных методами MOCVD и MBE. Проведен сравнительный анализ упругих деформаций и совершенства кристаллической структуры пленок обоих типов, в результате чего оценено качество пленок ZnO, полученных MOCVD-методом.

2. Объект исследования и методика эксперимента

В данной работе впервые получены пленки ZnO пиролизом хелатного MOC цинка. Пленки осаждали на стеклянные подложки при температуре 280–320°C путем распыления 0.1 М органического раствора AcAcZn в квазизамкнутом объеме в атмосфере воздуха; толщина пленок 0.4–0.8 мкм.

[¶] E-mail: yessss@yandex.ru

^{¶¶} E-mail: zavjalov007@gmail.com

В качестве объекта исследования использовали типичную пленку ZnO, полученную пиролизом AcAcZn (пленка ZnO-MOCVD) в оптимальном режиме. Для сравнения, параллельно, исследовалась пленка ZnO, полученная методом MBE (пленка ZnO-MBE). Пленка ZnO-MOCVD получена осаждением на стеклянную подложку при температуре 300°C; толщина пленки 0.6 мкм. Пленка ZnO-MBE осаждена в вакууме на сапфировой подложке при температуре 510°C.

Исследование морфологии поверхности пленок проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) ZEISS EVO-50. Размер микрокристаллов и среднеквадратичная шероховатость поверхности определялись с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа (АСМ) "NanoScope IIIa". Рентгеноструктурные исследования образцов проводились высокоразрешающим дифрактометром DRON-3M (излучение Cu K_{α} , $\lambda = 1.542$ Å).

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с использованием спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000, оснащенного охлаждаемым ССD-детектором и конфокальным микроскопом Olympus BX41 (объектив ×100, $N_A = 0.90$). В качестве источника возбуждения использовались лазеры $Ar^+ - Kr^+$ и He-Cd с длиной волны (λ_{exc}) 488.0 и 325.0 нм соответственно. Диаметр анализируемого пятна возбуждающего излучения составлял 1 мкм, а спектральное разрешение — не менее 0.2 см^{-1} .

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 показано СЭМ-изображение морфологии поверхности пленок ZnO-MOCVD и ZnO-MBE. Для пленки ZnO-MOCVD она является мелкозернистой, со средним диаметром зерна ~ 200 нм (рис. 1, *a*). СЭМизображение показывает, что пленка ZnO-MBE имеет плотноупакованую нанозернистую кристаллическую структуру гексагональной фазы, достигающую размера ~ 140 нм (рис.1, b). При исследовании большой площади поверхности, 1×1 см², пленки ZnO-MBE можно наблюдать индивидуальные кристаллы со структурной огранкой гексагональной фазы и диаметром более 1 мкм (см. вставку на рис. 1, b). АСМ-исследования показали, что среднеквадратичная шероховатость поверхности пленки ZnO-MBE ($\sim 10\,{\rm hm})$ меньше соответствующего значения для пленки ZnO-MOCVD (~ 44 нм). Однако, учитывая, что абсолютные значения шероховатости для пленки ZnO-MOCVD невелики, можно утверждать, что поверхность исследуемой пленки достаточно гладкая.

На рис. 2 представлены результаты рентгеновской дифракции пленок ZnO-MOCVD и ZnO-MBE. На дифрактограммах $2\theta - \omega$ пленок максимальную интенсивность имеет достаточно узкий пик отражения (0002), что



→ 500 nm



- 300 mm

Рис. 1. СЭМ-изображения морфологии поверхности пленок ZnO-MOCVD (*a*) и MBE (*b*). На вставке показано СЭМ изображение отдельного гексагонального структурного блока пленки ZnO-MBE.

указывает на гексагональную кристаллическую структуру пленок ZnO с преимущественной ее ориентацией вдоль нормали к плоскости (001) [8]. Также четко видно смещение положения максимума пика (0002) для пленок ZnO-MOCVD (34.64°) и ZnO-MBE (34.51°) в сторону бо́льших углов относительно соответствующего пика монокристаллического ZnO (34.43°) (см. вставку на рис. 2). Этот факт указывает на изменение параметра решетки с из-за биаксиальной деформации сжатия, вызванной рассогласованием решеток пленки и подложки [9] и эффектами нестехиометрии, например дефицитом кислорода (Zn/O > 1) [10]. При этом деформации сжатия в пленке ZnO-MOCVD меньше, чем в пленке ZnO-MBE,

b



Рис. 2. Рентгеновские $2\theta - \omega$ дифрактограммы пленок ZnO-MOCVD (кривая *I*) и MBE (кривая *2*). На вставке — пик ренгеновского отражения в направлении (0002) в увеличенном масштабе.

что подтверждается результатами микро-КРС исследований. Следует отметить, что в направлении (0002) кривые качания являются достаточно узкими и соответственно пленки обоих типов имеют высокое кристаллическое совершенство вдоль нормали к поверхности образца. Для пленок ZnO-MOCVD эта характеристика немного хуже, по-видимому, за счет небольшой разориентации кристаллитов [11], но это отличие не является принципиальным для качества пленок.

Для исследования структурных и фононных свойств пленок ZnO обоих типов использовалась спектроскопия микро-КРС. Вюртцитная структура ZnO является одноосной структурой, принадлежащей пространственной группе P63mc (C_{6v}^4). Она имеет примитивную ячейку, содержащую две формульные единицы, и каждый из атомов расположен в позиции С_{3v}. Теория групп предсказывает существование 9 ветвей оптических фононов Γ -точки зоны Бриллюэна: $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$, из которых дважды вырожденная ветвь Е1 и полносимметричная А1 активны как в КРС, так и в инфракрасных спектрах [12]. Фононные моды симметрии A_1 и E_1 отвечают колебаниям атомов вдоль и перпендикулярно кристаллографической с-оси соответственно. Эти моды полярны и расщепляются в Г-точке на продольную (LO) и поперечную (TO) оптические фононные ветви макроскопическим продольным электрическим полем. Неполярные фононные моды E_2^{high} и E_2^{low} активны только в КРС. E_2^{low} -мода отвечает колебаниям атомов в катионной подрешетке Zn, а E_2^{high} — колебаниям атомов кислорода в анионной подрешетке в плоскости, перпендикулярной *с*-оси вюртцитного ZnO. Моды *B*₁ — "немые моды" и не проявляются в оптических спектрах. Согласно правилу отбора в спектрах КРС вюртцитной структуры

ZnO, в геометрии "рассеяния назад" разрешенным является неупругое рассеяние на фононах симметрии E_2 и $A_1^{\text{LO}}[12]$.

На рис. З показаны спектры микро-КРС пленки ZnO-MOCVD и пленки ZnO-MBE, характерные для вюртцитной структуры. В спектрах микро-КРС пленок ZnO регистрируются фононные полосы, отвечающие неупругому рассеянию на фононах симметрии E_2^{low} , E_2^{high} , $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$ и A_1^{LO} , оксида цинка с вюртцитной кристаллической структурой. Низкая интенсивность моды A_1^{LO} в спектрах нерезонансного КРС исследуемых пленок ZnO обусловлена процессом деструктивной интерференции между механизмом фрелиховского взаимодействия и деформационным потенциалом электронфононного взаимодействия. Для пленок ZnO-MOCVD и ZnO-MBE частотное положение моды $E_2^{\text{low}} \approx 100.1$ и 100.6 см⁻¹ соответственно смещено в низкочастотную область в сравнении с частотой объемного ZnO $(\sim 101.0 \,\mathrm{cm^{-1}} \, [12])$. Такое смещение является результатом упругих деформаций сжатия в плоскости, перпендикулярной направлению роста пленки ZnO. Следует отметить, что значение полуширины полосы, отвечающей моде E_2^{low} пленки ZnO-MOCVD (~ 3.8 см⁻¹), значительно больше, чем для пленки ZnO-MBE ($\sim 1.7 \, \text{см}^{-1}$). Мы полагаем, что последнее обусловлено ухудшением структурного совершенства катионной подрешетки Zn [13].

На вставке рис. З видно, что для исследуемых пленок ZnO регистрируется высокочастотный сдвиг моды E_2^{high} по отношению к частоте соответственного фонона монокристаллического ZnO ($\omega_0 = 437.0 \text{ см}^{-1}$ [12]). Зависимость изменения частоты $\Delta \omega$ фононной моды E_2^{high} от



Рис. 3. Спектры микро-КРС пленок ZnO-MOCVD (кривая *1*) и MBE (кривая *2*). На вставке детально показаны области частот фононных мод E_2^{low} и E_2^{high} . Фононные моды сапфировой подложки пленки ZnO-MBE обозначены звездочками (378, 418, 578 см⁻¹). $\lambda_{\text{exc}} = 488.0$ нм.

Физика и техника полупроводников, 2014, том 48, вып. 9



Рис. 4. Спектры резонансного КРС пленок ZnO-MOCVD (кривая *1*) и ZnO-MBE (кривая *2*). Полуширина LO-линий показана на вставке (MOCVD — *1* и MBE — *2*). $\lambda_{\text{exc}} = 325.0$ нм.

биаксиальных деформаций ε_{zz} имеет вид [14]

$$\varepsilon_r^{\Delta\omega} = \frac{\omega - \omega_0}{b - a(C_{33}/C_{13})},\tag{1}$$

где $a = -690 \text{ см}^{-1}$ и $b = -940 \text{ см}^{-1}$ — фононные деформационные потенциалы; $C_{13} = 90 \text{ ГП a}$ и $C_{33} = 196 \text{ ГП a}$ — упругие постоянные [15].

Для пленки ZnO-MOCVD (MBE) высокочастотный сдвиг моды E_2^{high} составляет ~ 1.7 см⁻¹ (1.2 см⁻¹), что соответствует упругим деформациям сжатия $\varepsilon_{zz} \approx 3.2 \cdot 10^{-3}$ (2.2 · 10⁻³) в плоскости, параллельной направлению роста пленки ZnO. Используя соотношение Пуассона ($\varepsilon_{xx}^{(\Delta\omega)} = -\varepsilon_{zz}^{(\Delta\omega)}C_{33}/2C_{13}$ [14]), величина упругих деформаций в плоскости роста пленки ZnO-MOCVD (MBE) составляет $\varepsilon_{xx} \approx -3.5 \cdot 10^{-3}$ (-2.4 · 10⁻³). Для пленок ZnO-MOCVD и ZnO-MBE полуширина фононной моды достигает ~ 6.0 и 6.9 см⁻¹ соответственно, что указывает на их сравнимое структурное упорядочение в кислородной подрешетке пленки ZnO вюртцитной фазы (рис. 3).

При возбуждении в область фундаментального поглощения пленок ZnO (рис. 4) в спектре резонансного КPC наблюдаются многофононные полосы $A_1^{\rm LO}$ -фононных повторений (вплоть до 3-го порядка), налагающиеся на широкую полосу зона-зонной люминесценции. Поскольку энергия возбуждения превышает ширину запрещенной зоны объемного материала ZnO на ~ 410 мэВ, реализуются условия резонанса по входящему свету. В этом случае процесс резонансного КPC на LO фононах определяется фрелиховским электрон-фононным взаимодействием, доминирующим над вкладом деформационного потенциала. Наблюдается увеличение ширины спектральной LO-фононной полосы с ростом частоты вторичного излучения (см. вставку на рис. 4), тогда как для

Физика и техника полупроводников, 2014, том 48, вып. 9

"горячей" люминесценции эта ширина должна уменьшаться с возрастанием номера моды, что позволяет отнести регистрируемые полосы к резонансному процессу КРС [16]. Кроме того, высокие значения отношения интегральных интенсивностей I_{2LO}/I_{1LO} полос LO-фононов ($I_{2LO}/I_{1LO} \approx 1.9$ и 1.2 для пленок ZnO-MOCVD и ZnO-MBE соответственно) также свидетельствуют о высокой эффективности внутризонного фрелиховского электрон-LO-фононного взаимодействия [17].

Наблюдаемый высокочастотный сдвиг A_1^{LO} -фононов ZnO по сравнению с объемным ZnO ($\omega_0 = 574.0 \text{ см}^{-1}$ [12]) может быть связан как с упругими деформациями сжатия (либо из-за разницы в постоянных решетки пленки ZnO и подложки [18]), так и(или) с эффектом компонентной нестехиометрии, например, дефицитом кислорода [10].

В спектрах краевой ФЛ пленок ZnO регистрируется коротковолновая полоса излучения с максимумом при ~ 3.30 эВ и полушириной ~ 60 мэВ, которая обусловлена излучательной рекомбинацией локализованных экситонов, связанных на нейтральных донорах и(или) акцепторах (рис. 5) [19]. Значительно более высокая интенсивность краевой ФЛ пленки ZnO-MBE по сравнению с пленкой ZnO-MOCVD может быть обусловлена меньшей концентрацией центров безызлучательной рекомбинации в пленке ZnO-MBE.

Форма краевой полосы ФЛ пленок ZnO обоих типов хорошо аппроксимируется двумя гауссовыми контурами. Расстояние между максимумами этих двух компонент полосы ФЛ равно энергии LO-фонона ZnO ($\sim 60 \pm 4$ мэВ [20]), что указывает на высокую эффективность процесса излучательной рекомбинации с участием LO фононов. Однако в пленке



Рис. 5. Спектры ФЛ пленок ZnO-MOCVD (кривая *1*) и ZnO-MBE (кривая *2*). Пунктирными линиями показан результат аппроксимации полосы ФЛ гауссовыми контурами $\lambda_{\rm exc} = 325.0$ нм.

ZnO-MOCVD наблюдается дефектная полоса излучения при $\sim 2.0-2.3$ эB, которую связывают с собственными точечными дефектами, такими как вакансии кислорода (V_0), межузельные атомы цинка (Zn_i) или кислорода (O_i) [21,22].

4. Заключение

Показано, что безвакуумным низкотемпературным химическим MOCVD-методом впервые из ацетилацетоната цинка выращены поликристаллические текстурированные пленки ZnO. В результате структурноморфологических исследований методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции установлено, что полученные пленки имеют гладкую поверхность, состоят из кристаллитов гексагональной фазы размером ~ 200 нм с преимущественной ориентацией вдоль нормали к плоскости (0001) и имеет высокое кристаллическое совершенство в этом направлении.

В результате исследования спектров комбинационного рассеяния света получена информация об упругих деформациях и совершенстве кристаллической структуры пленок ZnO-MOCVD и ZnO-MBE. Из сравнительного анализа спектров КРС пленок обоих типов установлено, что исследуемые пленки ZnO-MOCVD имеют высокое структурное упорядочение в анионной подрешетке кислорода, высокую эффективность внутризонного фрелиховского электрон-LO-фононного взаимодействия, высокую эффективность процесса излучательной рекомбинации с участием LO фононов. Вместе с тем наблюдается менее выраженное структурное совершенство катионной подрешетки цинка и наличие точечных дефектов, ответственных за безызлучательную рекомбинацию.

Таким образом, успешно получены поликристаллические пленки ZnO в атмосфере воздуха простым технологичным химическим способом при сравнительно низких температурах. Они несколько уступают высокосовершенным пленкам ZnO, выращенным методом MBE, но имеют достаточно высокое качество и могут использоваться при создании электронных приборов.

Авторы работы выражают благодарность сотрудникам ИФП НАНУ П.М. Литвину за проведение исследований с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа, а также А.А. Корчевому за рентгеноструктурный анализ образцов.

Список литературы

- L.P. Schuler, M.M. Alkaisi, P. Miller, R.J. Reeves. Microelectron. Engin., 83, 1403 (2006).
- [2] M. Link, J. Weber, M. Schreiter, W. Wersing, O. Elmazria, P. Alnot. Sensors Actuators B, **121**, 372 (2007).
- [3] G. Ferblantier, F. Mailly, R. Al Asmar, A. Foucaran, F. Pascal-Delannoy. Sensors Actuators A, **122**, 184 (2005).

- [4] G.S. Svechnikov, L.V. Zavyalova, N.N. Roshchina, I.V. Prokopenko, L.I. Berezhinsky, V.S. Khomchenko, O.S. Lytvyn. Semiconductor Physics, Quant. Electron. Optoelectron., 7, 157 (2004).
- [5] N.M. Roshchina a, P.S. Smertenko b, V.G. Stepanov, L.V. Zavyalova, O.S. Lytvyn. Sol. St. Phenomena, 200, 3 (2013).
- [6] L.F. Zharovsky, L.V. Zavjalova, G.S. Svechnikov. Thin Sol. Films, 128, 241 (1985).
- [7] И. Стары. Экстракция хелатов (М., Мир, 1964) гл. 3, с. 215.
- [8] V.R. Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, R.S. Mane, Sung-Hwan Han. Mater. Chem. Phys., **96**, 326 (2006).
- [9] Xingyan Xu, Chuanbao Cao. J. Magn. Magn. Mater., 321, 2216 (2009).
- [10] В.В. Ратников, Р.Н. Кютт, С.В. Иванов, М.П. Щеглов. ФТП, 44, 265 (2010).
- [11] L. El Mir, Z. Ben Ayadi, H. Rahmouni, J. El Ghoul, K. Djessas, H.J. von Bardeleben. Thin Sol. Films, 517, 6007 (2009).
- [12] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell. Phys. Rev., 142, 570 (1966).
- [13] H. Harima. J. Phys.: Condens. Matter., 14, R967 (2002).
- [14] Th. Gruber, G.M. Prinz, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, W. Limmer, A. Waag. J. Appl. Phys., 96, 289 (2004).
- [15] T. Wermeling, R. Spolenak. J. Appl. Phys., 106, 064 907 (2009).
- [16] В.Е. Кайдашев, О.В. Мисочко, М.R. Correia, М. Peres, T. Monteiro, N.A. Sobolev, Е.М. Кайдашев. Письма ЖТФ, 35, 32 (2009).
- [17] R.H. Callender, S.S. Sussman, M. Selders, R.K. Chang. Phys. Rev. B, 7, 3788 (1973).
- [18] Xiaming Zhu, Huizhen Wu, Zijian Yuan, Jinfang Kong, Wenzhong Shen. J. Raman. Spectrosc., 40, 2155 (2009).
- [19] K. Thonke, T.H. Gruber, N. Teofilov, R. Schonfelder, A. Waag, R. Sauer. Physica B, 308, 945 (2001).
- [20] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, M.Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, T. Yao. J. Cryst. Growth. 184, 605 (1998).
- [21] F.H. Leiter, H.R. Alves, A. Hofstaetter, D.M. Hofmann, B.K. Meyer. Phys. Status Solidi B, **226**, R4 (2001).
- [22] S.B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger. Phys. Rev. B, 63, 075 205 (2001).

Редактор Т.А. Полянская

Structural and optical properties of ZnO films, obtained by a nonvacuum chemical method

V.V. Strelchuk, K.A. Avramenko, A.S. Romaniuk, G.S. Svechnikov, L.V. Zavyalova, V.S. Khomchenko, N.M. Roshchina, V.M. Tkach*

Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 03028 Kyiv, Ukraine * V. Bakul Institute for Superhard Materials, National Academy of Sciences of Ukraine, 04074 Kyiv, Ukraine

Abstract The ZnO films were obtained by a new nonvacuum chemical method using the pyrolysis of zinc acetylacetonate at the temperature $280-300^{\circ}$ C. The structural, phonon and emission properties of the ZnO films were investigated using X-ray diffraction, scanning electronic microscopy, Raman scattering and photoluminescence spectroscopy. Registration of strong peak (0002) in the X-ray diffraction spectra indicates the preferential crystallites orientation ZnO films in the direction (0001). Based on the E_2^{high} mode analysis in the Raman spectrum of ZnO films the magnitude of the elastic strain ε_{zz} (~ $3.2 \cdot 10^{-3}$) and the quality of the crystal structure are determined. The characteristics comparison of obtained film with ZnO film grown by molecular beam epitaxy was conducted. In result the possibility of growing sufficiently high-quality polycrystalline ZnO films using low-temperature technological method was demonstrated.