

Влияние процессов самоорганизации, дефектов, примесей, а также автокаталитических процессов на параметры пленок и наностержней ZnO

© М.М. Мездрогина*[¶], М.В. Еременко*, В.С. Левицкий⁺, В.Н. Петров*, Е.И. Теруков*⁺,
Е.М. Кайдашев*, Н.В. Лянгузов*

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
197376 Санкт-Петербург, Россия

• Южный Федеральный университет
344090 Ростов-на-Дону, Россия

(Получена 17 февраля 2015 г. Принята к печати 5 марта 2015 г.)

Исследовано влияние параметров нанесения пленок ZnO на различные материалы подложек при использовании магнетронного распыления на переменном токе в газовой смеси аргона и кислорода. Наблюдалось явление самоорганизации, приводящее к неизменности морфологии поверхности пленок ZnO при варьировании материалов подложки и параметров нанесения. Параметры спектров макро- и микрофотолуминесценции исследованных пленок ZnO незначительно отличались от параметров спектров фотолуминесценции объемных кристаллов ZnO, полученных методом гидротермального роста. Наличие интенсивного излучения с малой величиной FWHM в разных областях спектра дает возможность рассматривать пленки ZnO, полученные магнетронным распылением, легированные РЗИ, как перспективный материал при создании оптоэлектронных приборов, работающих в широком спектральном диапазоне. Возможность реализации магнитного упорядочения при легировании РЗИ существенно расширяет функциональные возможности пленок ZnO.

Параметры спектров фотолуминесценции наностержней ZnO определяются геометрическими параметрами, концентрацией и типом введенных примесей.

1. Введение

В последние годы интенсивно исследуется кинетика роста различных пленок на примере соединений $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ при учете процессов самоорганизации с целью получения однородных по составу соединений, равномерно распределенных по поверхности подложки [1,2]. Влияние процессов самоорганизации на кинетику роста рассматривалось для различных многокомпонентных кристаллических пленок. Было показано, что растущая многокомпонентная пленка может быть неоднородной даже при однородном потоке частиц, осаждаемых на подложку [2].

При использовании метода магнетронного распыления для получения пленок высокотемпературного сверхпроводника Y-Ba-Cu-O наблюдалось явление временной самоорганизации в процессе образования новой фазы [3].

Процессы самоорганизации, индуцированные фемтосекундным лазерным импульсом, между кристаллической и аморфной фазами в тонких пленках GeTe были исследованы в работе [4].

При росте многослойных пленок ZrN/SiN_x [5] процессы самоорганизации приводят к росту длинных преципитатов SiN_x , вытянутых вдоль границ поверхностей эпитаксиальной столбчатой структуры пленок ZrN.

Рассматривалось влияние процессов самоорганизации на кинетику роста аморфных легированных пленок

a -Si:H, оптическую активацию ионов Er [6]. Пленки a -Si:H были получены методом магнетронного распыления мозаичной мишени из кристаллического кремния (c -Si), содержащей Er с примесью O_2 . Было показано, что процесс самоорганизации в кинетике роста пленок — это процесс неравновесных фазовых переходов, возникающих при неаддитивном уменьшении одного или нескольких бифуркационных параметров, определяющих размеры и состав микрокристаллической фазы в неупорядоченной структурной сетке a -Si:H [7].

В данной работе приведены результаты исследований влияния процессов самоорганизации и автокаталитических процессов на параметры пленок и наностержней ZnO.

Актуальность исследования влияния дефектов и примесей на параметры этого материала обусловлены тем, что ZnO является перспективным материалом как для оптоэлектроники, так и для фотовольтаики.

Низкотемпературные технологии роста ZnO в отличие от технологий остальных широкозонных полупроводников также являются преимуществом этого полупроводника. Кинетика роста пленок при низкотемпературном режиме $T = (520-550)^\circ\text{C}$ происходит по механизму пар—кристалл в отличие от интенсивно исследуемых механизмов роста пленок и наностержней: пар—жидкость—кристалл.

ZnO соединение $A^{II}B^{VI}$ — полифункциональный, широкозонный полупроводник, ширина запрещенной зоны

[¶] E-mail: Margaret.M@mail.ioffe.ru

при комнатной температуре $E_G = 3.37$ эВ, энергия связанного экситона при комнатной температуре 60 мэВ, т.е. больше, чем тепловая энергия, равная 25 мэВ [8,9]. На основе этого соединения имеется возможность получения высокоэффективного излучения в ультрафиолетовой области при комнатной температуре, связанного с прямой рекомбинацией экситонов, возможна реализация лазерного излучения в ультрафиолетовом диапазоне при комнатной температуре [10]. Высокая прозрачность в видимой области спектра способствует использованию ZnO в качестве прозрачных токопроводящих контактов в фотопреобразователях, позволяющего, по сравнению с используемыми в настоящее время слоями ГТО, иметь в фотопреобразователях большие значения эффективности.

Согласно теоретическим предположениям, ZnO может быть перспективным магнитным полупроводником, используемым впоследствии для создания приборов для спинтроники, поскольку тонкие пленки и наноструктуры обладают так называемым d^0 ферромагнетизмом при комнатной температуре [11], в то время как объемные кристаллы не являются ферромагнетиками при $T = 300$ К [12]. Показано, что природа d^0 ферромагнетизма определяется параметрами получения пленок ZnO: температурой, толщиной пленки, размерами зерна [12]. Существуют различные теоретические предположения о реализации d^0 ферромагнетизма — существование поверхностных магнитных моментов из-за частично заполненных электронных оболочек вследствие нарушения стехиометрии или вследствие наличия дефектов кристаллической структуры. Влияние фоновых примесей не рассматривается [12].

Интенсивно исследуется легирование данного полупроводника ионами редкоземельных металлов (РЗИ), что открывает перспективы создания светоизлучающих приборов (LED) на заданную длину волны как в видимой (при легировании Ce, Eu, Tb, Er, Tm), так и в ближней инфракрасной (при легировании Sm, Nd, Pr, Er, Yb) областях спектра [13,14].

Приборы на основе ZnO, легированные РЗИ (Er, Ho, Nd, Pr), могут работать при повышенных температурах [15], поскольку температурный спад интенсивности излучения внутрицентровых $4f$ -переходов уменьшается при увеличении ширины запрещенной зоны.

Цель данной работы заключается в выяснении корреляции параметров пленок ZnO, полученных магнетронным распылением, с учетом процессов самоорганизации, влияния легирования РЗИ, а также влияния геометрических параметров и примесей на свойства наноструктурированных стержней, полученных автокаталитическим (карботермическим) методом.

2. Эксперимент

Магнетронное распыление является одним из широко используемых методов, позволяющих наносить ZnO с

достаточно высокой скоростью роста при относительно малой интенсивности бомбардировки поверхности пленки и простом конструктивном исполнении, малых энергетических затратах. Возможность легирования различными примесями (металлическими, газовыми) в процессе роста, использование различных материалов подложки (кристаллический кремний, нитрид кремния с различными типами проводимости, кварц, стекло) также являются преимуществами метода магнетронного распыления.

Рассматривая механизм роста пленок при магнетронном распылении, определяемый подвижностью, временем жизни адатомов, т.е. материалом и температурой подложки, плотностью и интенсивностью газового потока, скоростью распыления, необходимо принимать во внимание размеры шероховатости поверхности [16,17], определяемые с помощью атомно-силовой микроскопии. В случае роста пленок возможно менять шероховатость поверхности, т.е. менять соотношение высоты зерна к его диаметру, использовать, как в случае роста нитевидных стержней из газовой фазы, рассмотрение влияния режимов осаждения на геометрический параметр — отношение высоты к диаметру зерна [16,18]. В отличие от работы [3], в которой определена степень заполнения 20% островками растущей пленки, в данной работе наблюдается сплошная (ячеистая или зернистая) структура пленок. В таком случае последовательное варьирование параметрами осаждения позволит определить кинетику роста при реализации механизма пар-кристалл.

Основными дефектами пленок, полученных методом магнетронного распыления, являются протяженные дефекты, появление которых связано с различием постоянных решеток подложки и пленки, с наличием напряжений несоответствия, прорастанием протяженных дефектов, с диффузией примесей из подложки. Точечные дефекты обусловлены не сохранением стехиометрического состава, неоднородностью состава вследствие процессов временной или пространственной самоорганизации на поверхности пленки.

В данной работе для пленок ZnO, полученных магнетронным распылением, в качестве подложек использовали: кристаллический кремний (*c*-Si), карбид кремния 6H-SiC (толщина 20 нм), нанесенного на кристаллический кремний *c*-Si методом твердофазных реакций [19], AlN/*c*-Si и *p*-GaN/Al₂O₃.

Оптические измерения спектров ФЛ проводились на дифракционном спектрометре СДЛ-2 с обратной линейной дисперсией 1.3 нм/мм в области краевой и примесной люминесценции пленок, исследуемых в данной работе. Спектральное разрешение (щели) при записи спектров равно 2.6 Å.

Для возбуждения ФЛ в стационарном режиме использовались лазеры:

1) непрерывный He–Cd-лазер с длиной волны излучения $\lambda = 325$ нм и мощностью излучения 15 мВт (межзонное возбуждение ZnO);

2) непрерывный аргоновый лазер типа ЛГ-106М с мощностью излучения 0.5 Вт и селекцией длины волны излучения с помощью поворотной призмы, установленной на месте глухого зеркала, что позволяло получать генерацию на длине волны $\lambda = 488$ нм (межзонное возбуждение для подсветки внутри центровых $4f$ -переходов РЗИ);

3) лазер с $\lambda = 244$ нм при измерении спектров ФЛ пленок ZnO в длинноволновой (ИК-области) области спектра, а также спектров ФЛ наностержней ZnO;

4) с $\lambda = 266$ нм при измерениях влияния напряженности магнитного поля на вид спектров микро-ФЛ объемных кристаллов, нелегированных и легированных Sm пленок ZnO.

Для корректного сравнения спектров излучения различных пленок ZnO контролируемые параметры — угол падения луча, интенсивность возбуждающего света, температура измерений — были постоянными.

Температура измерения спектров ФЛ пленок, наностержней ZnO составляла $T = 77, 300$ и 5 К при измерениях влияния напряженности магнитного поля на спектры микро-ФЛ.

По данным рентгеноструктурного анализа (установка-УРС59) пленки ZnO являются монокристаллическими, ось Z перпендикулярна плоскости пленок.

Исследование топографии поверхности методом микроскопии атомных сил (АСМ) производилось на приборе Р47 (изготовитель — ЗАО „НТМДТ“, г. Зеленоград). Максимальное поле сканирования 58×58 мкм, максимально регистрируемый перепад высот 2.5 мкм. С целью минимизации воздействия зонда на исследуемую поверхность был использован метод полуконтактной атомно-силовой микроскопии, при котором сканирование производится кантилевером, колеблющимся максимально близко к поверхности образца (острие слегка „стучит“ по поверхности при сканировании), контактируя с поверхностью только в нижней части своего размаха. Были использованы стандартные зонды с радиусом кривизны острия не более 10 нм.

В работе [20] было показано, что процессы самоорганизации определяют концентрацию центров излучательной и безызлучательной рекомбинации, зависящих в свою очередь от размеров кристаллитов.

Вид морфологии поверхности пленок ZnO, нанесенных на подложку c -Si, представлен на рис. 1. Размер зерна равен 200–500 нм, высота 40–100 нм.

Спектр ФЛ пленки ZnO при $T = 78$ К представлен на рис. 1, a , полоса излучения с $\lambda_{\max} = 369.8$ нм, т.е. не соответствует излучению В-экситона (D^0, X_B — $\lambda = 367.7$ нм) [20], связанного на нейтральном доноре, величина FWHM = 14 мэВ, в спектре не наблюдается полоса излучения с $\lambda = (520–540)$ нм.

На рис. 2 приведен вид морфологии поверхности исследуемых пленок ZnO, нанесенных на подложку $6H$ -SiC/ c -Si. Размеры зерна 200–500 нм, высота 60–100 нм.

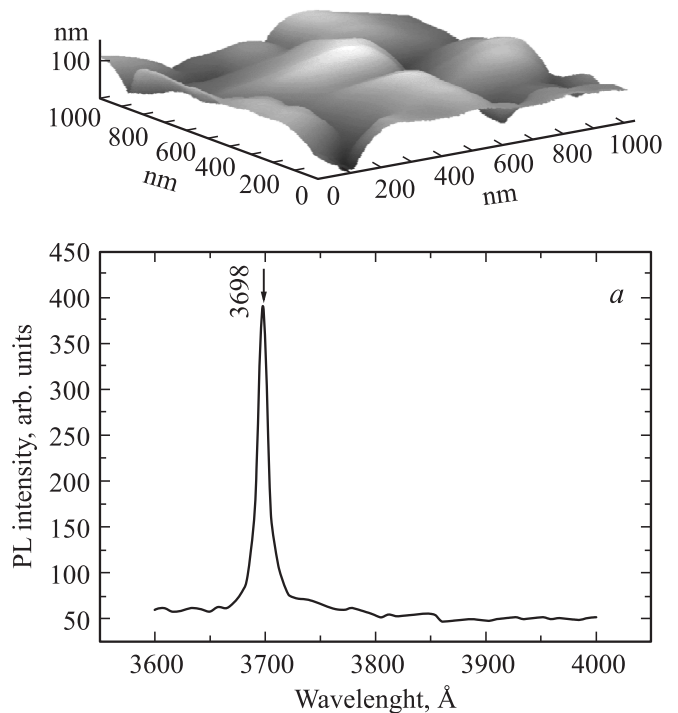


Рис. 1. Морфология поверхности пленки ZnO, нанесенной на поверхность подложки c -Si. a — спектр ФЛ пленки ZnO, нанесенной на поверхность подложки c -Si, $T = 78$ К.

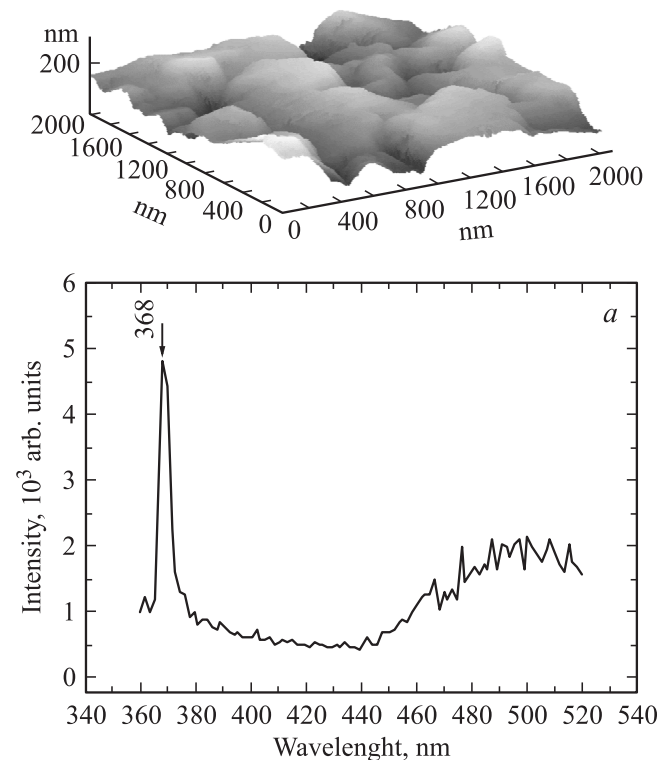


Рис. 2. Морфология поверхности пленок ZnO, нанесенных на подложку $6H$ -SiC/ c -Si. a — спектр ФЛ пленки ZnO, нанесенной на подложку $6H$ -SiC/ c -Si, $T = 78$ К.

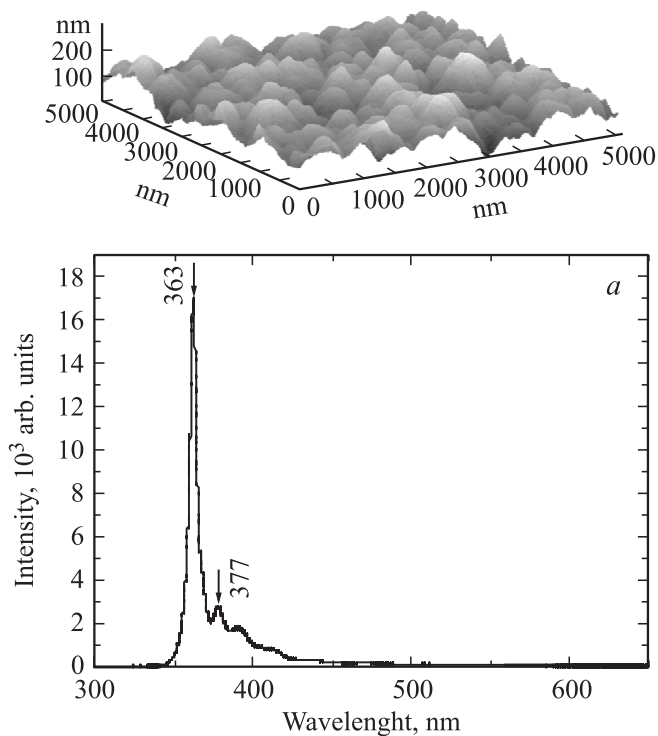


Рис. 3. Морфология поверхности гетероструктуры n -ZnO, нанесенной на p -GaN/Al₂O₃. *a* — спектр ФЛ гетероструктуры n -ZnO/ p -GaN/Al₂O₃, $T = 78$ К.

На рис. 2, *a* приведен вид спектра ФЛ данной пленки ZnO. Спектр неоднородно уширен в области БК-ФЛ ZnO ($\lambda_{\max} = 368$ нм), т.е. не соответствует излучению В-экситона (D^0, X_B) [20], связанного в нейтральном доноре, величина FWHM = 37 мэВ, в спектре имеется полоса излучения в длинноволновой области с $\lambda = (520–540)$ нм.

Использование подложки из AlN/ c -Si не привело ни к изменениям морфологии поверхности по сравнению с видом морфологии поверхности пленок ZnO, представленных на рисунках (рис. 1, 2), ни к изменениям вида спектра ФЛ пленок ZnO (рис. 2, *a*).

Морфология поверхности гетероструктуры n -ZnO/ p -GaN/Al₂O₃ приведена на рис. 3, высота неоднородностей (зерна) равна 60–40 нм, размер зерна — 200–500 нм.

Спектр ФЛ пленок ZnO, нанесенных на подложки p -GaN/Al₂O₃, представлен на рис. 3, *a*. Спектр ФЛ однородно уширен, максимальное излучение с $\lambda_{\max} = 363$ нм, что не соответствует положению свободного экситона ZnO (FXa, с $\lambda = 367$ нм [20]), величина FWHM = 31 мэВ. Можно предположить, что полоса излучения с $\lambda_{\max} = 363$ нм, вероятно, обусловлена наличием напряжений в слое ZnO вследствие разницы параметров кристаллических решеток ZnO и Al₂O₃ [22]. В спектре также имеется пик с меньшей интенсивностью излучения с $\lambda = 377.69$ нм.

Таким образом, в нелегированных пленках ZnO, полученных методом магнетронного распыления, при использовании различных подложек варьирование величины соотношения высоты к размеру зерна в пределах 0.1–0.25 приводит к изменению положения λ_{\max} , обусловленного наличием напряжений, интенсивности излучения и величины FWHM от 30 до 43 мэВ.

Исследование влияния легирования РЗИ на вид спектров ФЛ пленок ZnO, нанесенных на различные подложки, приведено на следующих рисунках.

В качестве допантов и кодопантов, введенных методом диффузии в пленки ZnO, выбор РЗИ определялся их следующими параметрами:

1) реализацией $d-f$ переходов — Се, который использован в качестве кодопанта вследствие уникальности его электронной структуры. Переходы из возбужденного $5d$ -состояния в основное $4f$ -состояние Se^{3+} разрешены и не требуют специальных условий, в отличие от $4f$ -переходов для других РЗИ, например наличия внутрикристаллических полей, которые могут снять запрет на $4f$ -переходы;

2) наличием излучения внутрицентровых $4f$ -переходов в видимой области спектра — Се, Eu, Er, Tm;

3) низкой сегрегационной способностью и вероятностью реализации магнитного упорядочения Sm, который является ван-Флекковским парамагнетиком. В таком случае широкозонный ZnO(Sm) может быть использован как магнитный материал с повышенным значением температуры Кюри, т.е. могут быть существенно расширены функциональные возможности данного полупроводника [19].

На рис. 4, *a* приведен вид спектров микро-ФЛ пленки ZnO(Sm), на рис. 4, *b* — нелегированной пленки ZnO, на рис. 4, *c* — объемного кристалла (bulk) ZnO, полученного методом гидротермального роста.

Наличие и концентрацию легирующей примеси Sm (C_{Sm}) определяли по интенсивности излучения линии $K\alpha$ в спектрах рентгеновской флюоресценции, как в работе [20], $10^{17} < C_{Sm} < 10^{18}$ см⁻³. Измерения спектра микро-ФЛ во внешнем магнитном поле проводили в геометрии Фарадея, магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом, величину напряженности варьировали от 0 до 5 Тл, температура измерений $T = 5$ К.

Спектр микро-ФЛ нелегированной пленки незначительно отличается от вида спектра объемного кристалла ZnO (рис. 4, *b*, 4, *c*) — по интенсивности излучения I , зависимости интенсивности излучения от величины напряженности внешнего магнитного поля H , по положению длины волны максимума излучения ($\lambda_{\max} = 370$ нм), величине FWHM = 10 мэВ.

В спектре микро-ФЛ легированной пленки ZnO(Sm) (рис. 4, *a*), по сравнению с нелегированной пленкой и объемным кристаллом ZnO, наблюдается незначительный сдвиг в коротковолновую область $\lambda_{\max} = 369.5$ нм, уменьшение величины FWHM = 7 мэВ.

Увеличение напряженности магнитного поля приводит к незначительному уменьшению интенсивности излучения для легированных пленок ZnO(Sm), нелегированных пленок и объемных кристаллов ZnO (рис. 4, *a–c*).

Аналогичное влияние примеси Sm наблюдалось ранее в структурах с квантовыми ямами MQW InGaN/GaN(Sm) [21].

Легирование другой примесью — Се пленок ZnO приводит к появлению неоднородно уширенной полосы из-

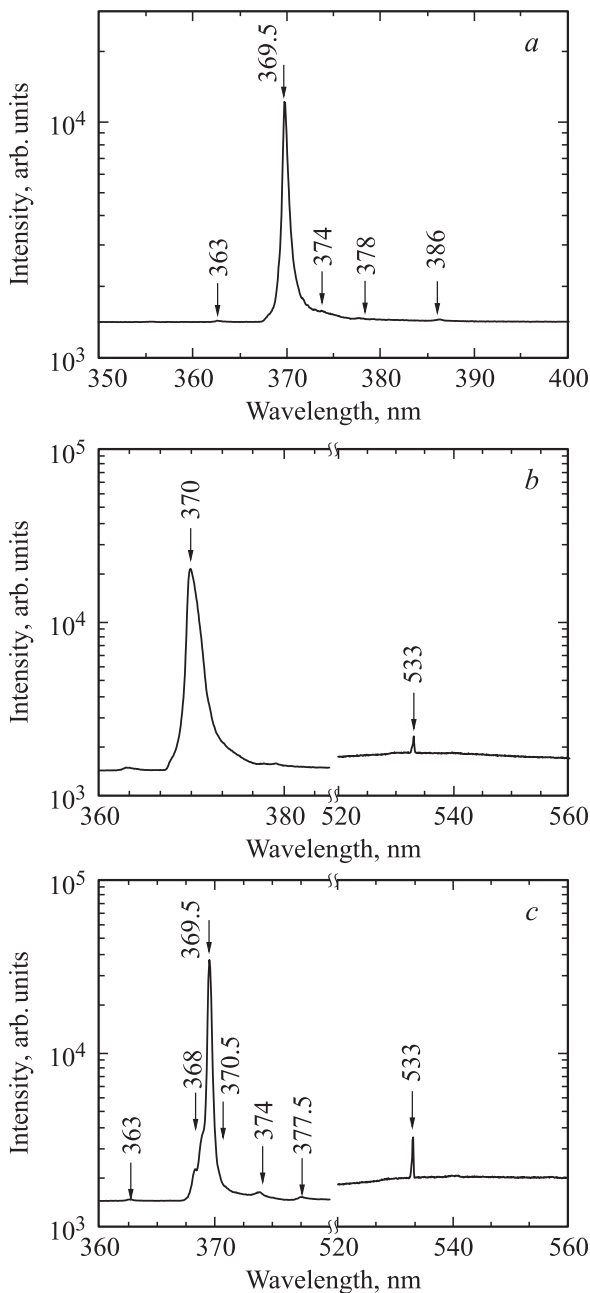


Рис. 4. *a* — спектр микро-ФЛ пленки ZnO(Sm) при варьировании напряженности внешнего магнитного поля, $T = 5$ К. *b* — спектр микро-ФЛ нелегированной пленки ZnO, $T = 5$ К. *c* — спектр микро-ФЛ объемного кристалла (bulk) ZnO, полученного методом гидротермального роста, $T = 5$ К.

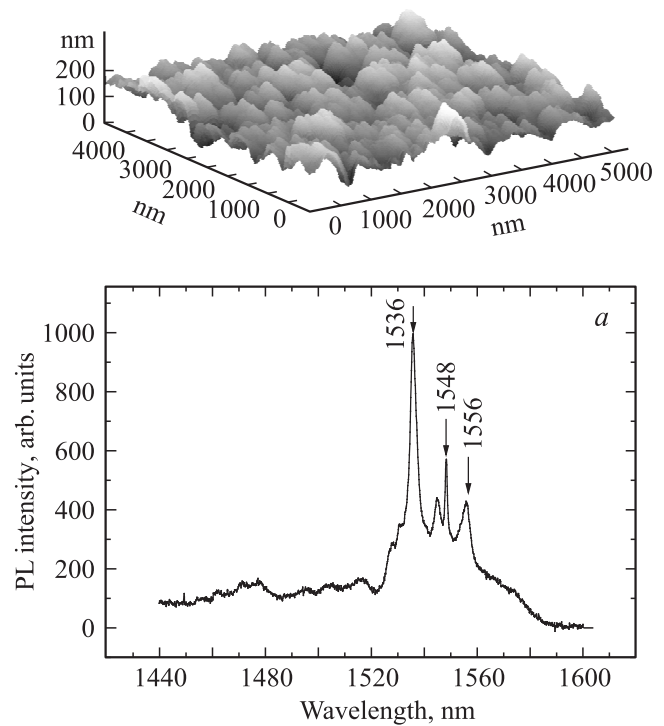


Рис. 5. Морфология поверхности пленки, легированной двумя примесями ZnO(Ce + Er). *a* — влияние легирования двумя примесями на вид спектра ФЛ, ZnO(Ce + Er), $T = 78$ К.

лучения с $\lambda_{\max} = 420$ нм в спектре ФЛ. Морфология поверхности пленки ZnO(Ce): размер зерна (200–600) нм, высота неоднородностей (50–80) нм осталась такой же, как и для нелегированных пленок.

Среди всех работ, посвященных исследованиям интенсивности излучения внутрицентровых $4f$ -переходов РЗИ в пленках ZnO, наибольшее число работ посвящено Er, поскольку длина волны (λ) излучения внутрицентрового Er^{3+} перехода ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$ $\lambda = 1.54$ мкм соответствует минимальным потерям в кварцевом волокне, а длина волны излучения перехода ${}^2H_{11/2} - {}^4I_{15/2}$ ($\lambda = 537$ нм) находится в видимой области спектра, излучение с такой энергией фотонов применяется в различных областях медицины. Для увеличения интенсивности излучения линии $\lambda = 1.54$ мкм в пленках ZnO(Er) использовались различные кодопранты: Li [22,23], Cl, Се — в данной работе.

На рис. 5 приведена морфология поверхности ZnO(Ce + Er): размер зерна (200–500) нм, высота неоднородностей (40–200) нм, т.е. отношение высоты к размеру зерна в тех же пределах, что и для нелегированной пленки.

На рис. 5, *a* показано влияние легирования двумя примесями на вид спектра ФЛ, ZnO(Ce + Er) в длинноволновой области спектра (при плотности возбуждения $W = 4.74 \cdot 10^{23}$ фотон/с \cdot см², $\lambda = 532$ нм), т.е. при резонансном возбуждении внутрицентровых $4f$ -переходов Er^{3+} . Как видно из рис. 5, *a*, имеет место су-

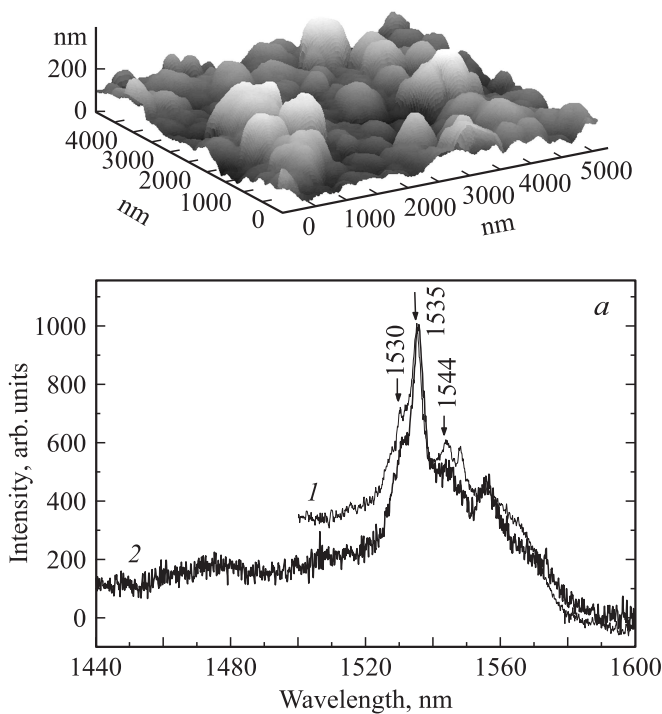


Рис. 6. Морфология поверхности пленок при легировании тремя примесями $\text{ZnO}(\text{Ce} + \text{Yb} + \text{Er})$. *a* — вид спектра ФЛ пленок при легировании тремя примесями $\text{ZnO}(\text{Ce} + \text{Yb} + \text{Er})$ в длинноволновой области спектра.

ществленная интенсивность излучения с $\lambda_{\text{max}} = 1.54$ мкм при $T = 78$ К.

Для дальнейшего увеличения интенсивности излучения Er^{3+} с $\lambda_{\text{max}} = 1.54$ мкм было использовано легирование тремя примесями (кодопanty Ce, Yb) с варьированием концентрации кодопанта Ce.

На рис. 6 представлена морфология поверхности пленки $\text{ZnO}(\text{Ce} + \text{Yb} + \text{Er})$: размер зерна (200–500) нм, высота неоднородностей (80–60) нм, отношение высоты к размеру зерна 0.16–0.1.

При легировании тремя примесями пленки $\text{ZnO}(\text{Ce} + \text{Yb} + \text{Er})$ вид спектра ФЛ в длинноволновой области спектра представлен на рис. 6, *a*. Спектр ФЛ, как и в случае легирования двумя примесями $\text{ZnO}(\text{Ce} + \text{Er})$, измерен при резонансном возбуждении внутрицентровых $4f$ -переходов Er. В спектре ФЛ (при плотности возбуждения $W = 4.74 \cdot 10^{23}$ фотон/с \cdot см², $\lambda = 532$ нм) кристаллической пленки ZnO, последовательно легированной тремя РЗИ: Ce, Yb, Er ($\text{ZnO}(\text{Ce}_1, \text{Yb}, \text{Er})$), в длинноволновой области ($1400 < \lambda < 1600$) нм при $T = 83$ К одновременно с линией излучения $\lambda = 1535$ нм (FWHM = 13 мэВ) наблюдаются с меньшей интенсивностью линии излучения в более длинноволновой области $\lambda = 1548$ и 1555 нм, а также пики в области $\lambda = 1527.5$ и 1529 нм. Увеличение температуры измерений до $T = 300$ К не привело к существенному изменению вида спектра ФЛ пленок $\text{ZnO}(\text{Ce} + \text{Yb} + \text{Er})$ по сравнению с

видом спектра при $T = 83$ К, т.е. не наблюдалось температурного гашения интенсивности излучения линии с $\lambda = 1535$ нм (FWHM = 13 мэВ).

Увеличение концентрации примеси Ce в 2 раза не привело к изменению вида спектров ФЛ пленок, легированных тремя примесями $\text{ZnO}(\text{Ce} + \text{Yb} + \text{Er})$, морфология поверхности осталась прежней. Следует отметить, что в случае последовательного легирования двумя примесями Ce и Er положение пика с $\lambda = 1535$ нм, интенсивность излучения пика с $\lambda = 1535$ нм незначительно отличаются от интенсивности излучения при легировании тремя примесями: Ce, Yb, Er. Дополнительные пики излучения в длинноволновой области при легировании двумя примесями имеются с $\lambda = 1548$ и 1555 нм, с незначительной интенсивностью излучения, как и при легировании тремя примесями.

При минимально возможной интенсивности бомбардировки поверхности растущей пленки ZnO и при легировании другим РЗИ — Tm интенсивность ФЛ в области БКФЛ ($\lambda_{\text{max}} = 372$ нм) возрастает (рис. 7) на 2 порядка по сравнению с интенсивностью излучения нелегированной пленки ZnO в области БКФЛ, при этом практически не изменяются величины λ_{max} и FWHM = 14 мэВ. Аналогичные результаты были получены в работе [22] при легировании поликристаллических пластин ZnO примесью Tm, кодопantom была примесь хлора (Cl). Можно предположить, что такое увеличение интенсивности излучения в области БКФЛ пленок $\text{ZnO}(\text{Tm})$, т.е. в коротковолновой области спектра, дает возможность увеличения эффективности солнечных батарей при использовании этих пленок [24].

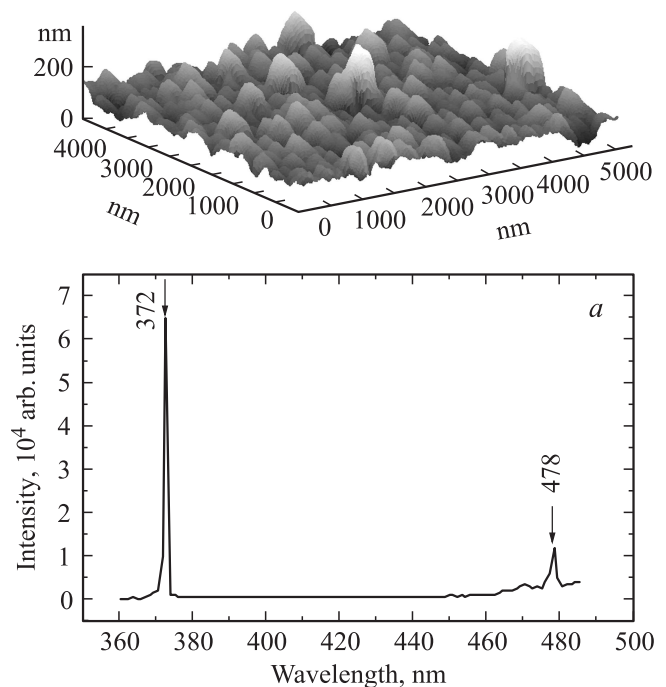


Рис. 7. Спектр ФЛ пленки $\text{ZnO}(\text{Tm})$ при минимальной интенсивности бомбардировки растущей поверхности, $T = 78$ К.

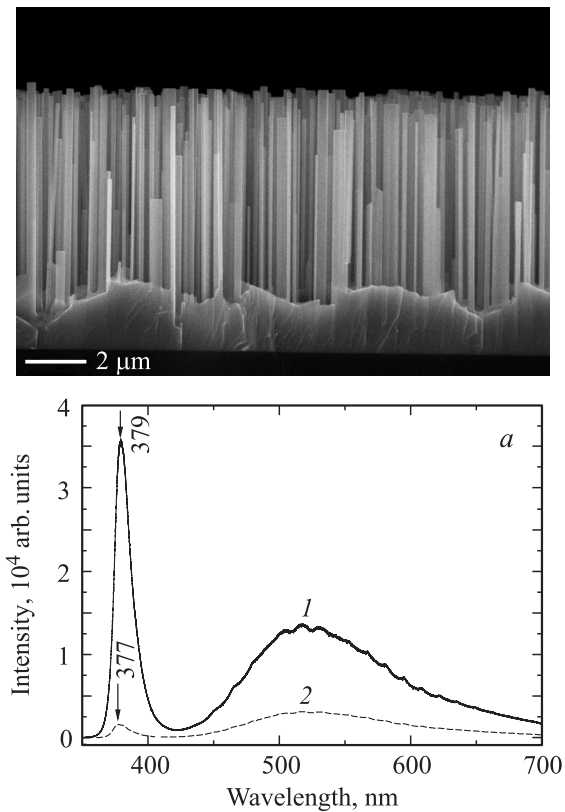


Рис. 8. Морфология поверхности нелегированных стержней, диаметр стержней (7–200) нм, высота 5000 нм. *a* — спектры ФЛ нелегированных стержней (возбуждение лазером с $\lambda = 244$ нм), кривая 1 — возбуждение с мощностью 2.5 мВт, кривая 2 — 0.5 мВт.

Наноструктурированные стержни, исследованные в данной работе, получены карботермическим методом, механизм роста стержней представлен в работе [25]. В данной работе были исследованы стержни при широком варьировании геометрических факторов.

Для получения наностержней ZnO в качестве подложек для роста использовали сильно легированный кремний *c*-Si(*p*) с величиной проводимости $\sigma = 0.03 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [26–29].

Обнаружена корреляция между параметрами спектров ФЛ (интенсивностью излучения I , положением длины волны максимума излучения λ_{max} , величиной полной ширины на полувывоте — FWHM) и морфологией структуры нелегированных и легированных наностержней.

Морфология нелегированных стержней: диаметр стержней (7–200) нм, высота — 5 мкм (рис. 8), т.е. отношение высоты стержней к диаметру в широком интервале значений 25–714.

Спектры ФЛ нелегированных стержней (возбуждение лазером с $\lambda = 244$ нм) представлены на рис. 8, *a*.

Положение максимумов излучения при возбуждении 2.5 мВт — $\lambda_{\text{max}} = 380$ нм, в спектре имеется с незначительной интенсивностью излучения полоса $\lambda = 520$ нм.

При уменьшении интенсивности возбуждения 0.5 мВт — $\lambda_{\text{max}} = 377$ нм, уменьшение интенсивности возбуждения приводит к увеличению соотношения интенсивности длинноволнового излучения (520 нм) к коротковолновому 377 нм.

Исследовано влияние легирования Ga, Al при варьировании концентрации на морфологию и спектры ФЛ при изменении мощности возбуждения.

Морфология поверхности наностержней, легированных Ga₁, представлена на рис. 9.

В спектрах ФЛ (рис. 9, *a*) наностержней, легированных Ga₁, при возбуждении 2.5 мВт имеется однородно уширенная полоса излучения с $\lambda_{\text{max}} = 375$, при возбуждении 0.5 мВт — полоса излучения с 2 максимумами — $\lambda_{\text{max}} = 375$ и 380 нм, полоса излучения в длинноволновой области практически отсутствует.

Геометрические параметры стержней — диаметр 400 нм, высота 2 мкм, их отношение равно 5, т.е. в отличие от морфологии нелегированных наностержней морфология структуры легированных Ga₁ более упорядочена.

Для легированных Ga₂ стержней, при изменении геометрических параметров — величина диаметра

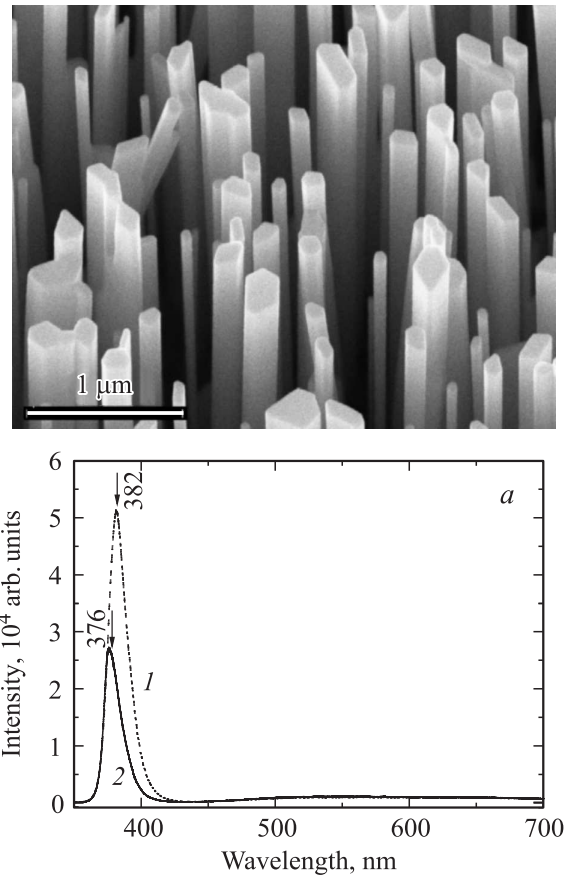


Рис. 9. Морфология поверхности стержней (диаметр стержней 7–200 нм, высота 4 мкм), легированных Ga. *a* — спектр ФЛ легированных Ga наностержней, кривая 1 — при возбуждении 2.5 мВт, кривая 2 — 0.5 мВт, $T = 78$ К.

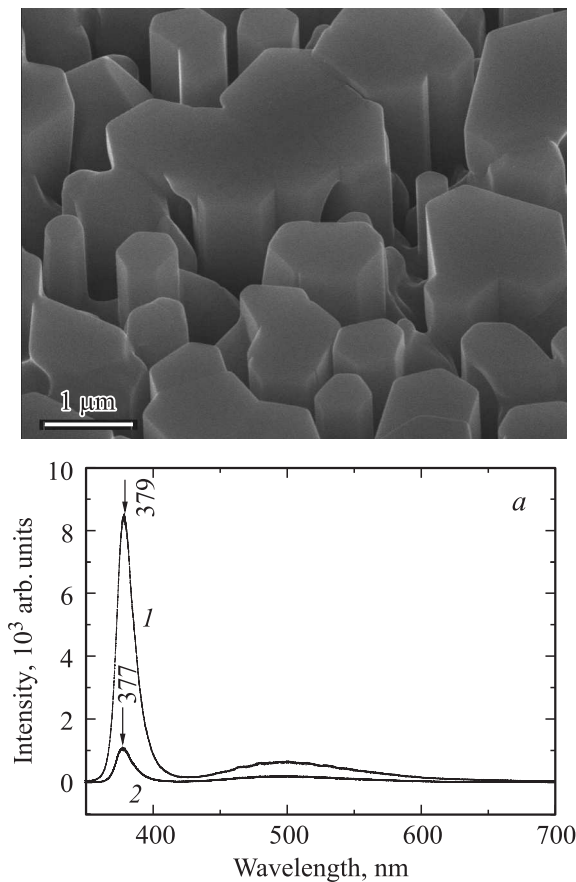


Рис. 10. Морфология поверхности наностержней, легированных Al. *a* — спектр ФЛ легированных Al наностержней, кривая 1 — при возбуждении 2.5 мВт, кривая 2 — 0.5 мВт, $T = 78$ К.

(7–200) нм, высота 4000 нм, величина отношения высоты к диаметру равна от 20 до 570 — меняется вид спектров ФЛ при возбуждении 2.5 мВт. Как и в предыдущем случае, имеется однородно уширенная полоса излучения с $\lambda_{\max} = 380$ нм, при возбуждении 0.5 мВт — $\lambda_{\max} = 375$ нм. По сравнению с предыдущим случаем стержней, легированных Ga₁, наблюдается увеличение интенсивности излучения при $\lambda_{\max} = 380$ и 375 нм (примерно в 1.5–2 раза). Полоса излучения в длинноволновой области полностью отсутствует. Таким образом, изменения геометрических параметров — уменьшение диаметра стержней и увеличение высоты при изменении концентрации легирующего компонента Ga₂ — приводят к существенному увеличению интенсивности излучения в коротковолновой области спектра.

В спектрах ФЛ стержней, легированных Al, — диаметр (400–500) нм, высота 2 мкм, величина отношения 4–5, как и в случае легирования Ga, имеет место наличие двух полос излучения с практически одинаковой интенсивностью — $\lambda_{\max} = 378$ и 377 нм.

Морфология наностержней, легированных Al, приведена на рис. 10, спектр ФЛ на рис. 10, *a*.

При изменении геометрических параметров при той же концентрации легирования Al, при диаметре 200 нм и высоте 2 мкм, величина отношения 10, величина интенсивности излучения при возбуждении 2.5 мВт, при 0.5 мВт интенсивность излучения мала, $\lambda_{\max} = 379$ и 378 нм. Уменьшение диаметра стержней при легировании Al, в отличие от предыдущего случая — при легировании Ga, приводит к уменьшению интенсивности излучения в коротковолновой области спектра.

Пленки, полученные тем же карботермическим методом, имеют неупорядоченно-наклоненные неоднородности. Интенсивность излучения в коротковолновой области спектра незначительна.

Таким образом, вид спектров ФЛ наностержней (положение λ_{\max} , интенсивность излучения, величина FWHM, зависимость вида спектра от плотности возбуждения) зависит от геометрических факторов, хотя эта закономерность и не в полной мере является определяющей, поскольку необходимо учитывать влияние легирующих примесей.

3. Обсуждение результатов

Рассмотрена корреляция спектров ФЛ и особенностей морфологии поверхности пленок ZnO, полученных магнетронным распылением, при использовании различных подложек *c*-Si, GaN с *p*-типом проводимости, 6H-SiC. Рельеф исходных, нелегированных пленок определяется 3D механизмом роста (механизм Фольмера–Вебера), приводящим к появлению зернистой (ячеистой) структуры вне зависимости от материала подложки (при реализации механизма пар–кристалл). Оптимальным режимам роста будут соответствовать максимальные размеры зерна, что при измерении спектров ФЛ регистрируется увеличением интенсивности излучения, уменьшением неоднородного уширения величин FWHM.

Неоднородное уширение величин FWHM возникает вследствие того, что длины волн излучения, отвечающих излучательной рекомбинации носителей, локализованных на разных центрах, несколько различаются. Причиной этого различия является дисперсия энергии термоактивации уровней ΔE_{DT} вследствие различных значений локального потенциала V_{loc} в местах расположения дефектов. Следовательно, чем больше величина FWHM линий, тем больше вероятность различного положения дефектов в матрице ZnO.

Спектры ФЛ пленок ZnO, полученных магнетронным распылением, существенно меняются при введении РЗИ примесей, хотя наноструктурированный рельеф практически не меняется. Вероятно, справедливым будет предположение, что в процессе диффузионных отжигов введенные в пленки ZnO РЗИ примеси (вследствие их химической активности) встраиваются в исходную зернистую структуру и не находятся на ее поверхности в отличие от данных, приведенных в работах [22,24].

Взаимодействие локальных напряжений из-за введения РЗИ с полем напряжений, имеющихся в исходной полупроводниковой матрице пленки ZnO, приводит к потоку точечных дефектов — вакансий V_O в направлении снижения градиента напряжений, к изменению механизма диффузии (диссоциативному или kick-out). Разница в размерах ионных радиусов различных РЗИ (1.1–1.3 Å) значительно меньше, чем их разница с размерами ионных радиусов Zn (0.72 Å) и O (0.09 Å).

Можно также предположить, что РЗИ примеси являются примесями замещения при взаимодействии с дефектами исходной матрицы ZnO, что приводит к дефекту вакансии V_{Zn} в положение примеси внедрения, в межузельное положение, поскольку величина ионного радиуса РЗИ больше ионного радиуса Zn. С другим дефектом, вакансией кислорода V_O в исходной матрице, РЗИ могут взаимодействовать с образованием комплексов РЗИ-О. Не исключено также и влияние поверхностных состояний на вид спектров пленок ZnO, легированных РЗИ [30].

В отличие от пленок ZnO, полученных магнетронным распылением, в наноструктурированных стержнях наблюдается изменение и геометрических параметров при введении легирующих компонентов, и вида спектров ФЛ (реализации механизма пар–жидкость–кристалл).

Таким образом, вид спектров ФЛ наностержней (положение λ_{max} , интенсивность излучения, величина FWHM, зависимость вида спектра от плотности возбуждения) зависят от геометрических факторов, хотя эта закономерность и не в полной мере является определяющей, поскольку необходимо учитывать влияние легирующих примесей.

4. Заключение

Процессы самоорганизации в кинетике роста пленок ZnO при магнетронном распылении мишени ZnO в газовой смеси аргона с кислородом приводят к получению пленок с зернистой структурой вне зависимости от материала подложки. Параметры спектров макро- и микро-ФЛ пленок незначительно отличаются от параметров спектров ФЛ для объемных кристаллов ZnO, полученных методом гидротермального роста.

Легирование полученных ZnO пленок РЗИ методом диффузии дает возможность реализации интенсивного излучения внутрицентровых $4f$ -переходов в видимой и ИК областях спектра при наличии интенсивного излучения в коротковолновой области.

Наличие интенсивного излучения с малой величиной FWHM в разных областях спектра дает возможность рассматривать пленки ZnO, полученные магнетронным распылением, как перспективный материал при создании оптоэлектронных приборов, работающих в широком спектральном диапазоне. Возможность реализации

магнитного упорядочения при легировании РЗИ существенно расширяет функциональные возможности пленок ZnO.

Параметры спектров ФЛ наностержней ZnO определяются геометрическими параметрами и концентрацией введенных примесей.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ N 13-02-00726 и программы ОФН президиума РАН.

Список литературы

- [1] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ, **36** (5) 1258 (1994).
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ, **37** (7), 2127 (1995).
- [3] Е.К. Гольман, В.И. Гольдрин, Д.А. Плоткин, С.В. Разумов, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ, **39** (2), 216 (1997).
- [4] Y. Katsumata, T. Morita, Y. Morimoto, T. Shintani, T. Saikai. Appl. Phys. Lett., **105** (3), 31907 (2014).
- [5] A. Fallqvist, N. Ghafoor, H. Fager, L. Multman, P.O.A. Persson. Appl. Phys. Lett., **114**, 224302 (2013).
- [6] М.М. Мездрогина, Г.Н. Мосина, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова. ФТП, **35** (6), 714 (2001).
- [7] И.Р. Пригожин. *От существующего к возникающему* (М., Наука, 1985) с. 120.
- [8] H.D. Cho, A.S. Zakirov, S.U. Yuldashev, C.W. Ahn, K.Yeo, T.W. Kang. Nanotechnology, **23**, 115401 (2012).
- [9] M. Law, L.E. Green, J.C. Johnson, R. Saykally, P.D. Yang. Nature Materials, **4**, 455 (2005).
- [10] Ya.-Che. Li, Q. Cao, X-Y Hou. J. Appl. Phys., **113**, 203518 (2013).
- [11] P.M. Parthandel, R.E. Cavichi, M.R. Zacharian. Nanotechnology, **17**, 3786 (2006).
- [12] Yu-Ch. Chen, E. Goering, L. Jeurgens, Z. Wang, F. Philipp, J. Baers, T. Teitze, G. Schutz. Appl. Phys. Lett., **103**, 162405 (2013).
- [13] N.H. Hong, J.Sakai, V. Brize. J. Phys.: Condens. Matter, **19**, 036219 (2007).
- [14] G-Z. Xing, Y.H. Lu, Y.F. Tian, J.B. Yi, C.C. Lim, Y.F. Li, G.P. Li, D.D. Wang, B. Yao, J. Ding, Y.F. Feng, T. Wu. AIP Adv., **1**, 022152 (2011).
- [15] A. Fallqvist, N. Ghafoor, H. Fager, L. Multman, P.O.A. Persson. Appl. Phys. Lett., **114**, 224302 (2013).
- [16] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин. ФТП, **39** (11), 1312 (2005).
- [17] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. *Дисперсионные системы на поверхности твердых тел: механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход)* (СПб., Наука, 1996).
- [18] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. ФТП, **39** (5), 587 (2005).
- [19] S. Chalwa, M. Sahara, R.K. Kothla. Electron. Mater. Lett., **10** (1), 73 (2014).
- [20] М.М. Мездрогина, М.В. Еременко, С.М. Голубенко, С.Н. Разумов. ФТТ, **54** (6), 1155 (2012).
- [21] М.М. Мездрогина, Е.С. Москаленко, Ю.В. Кожанова, Н.К. Полетаев. ФТТ, **55** (5), 962 (2013).
- [22] W.H. Yadwisienzak, H.J. Lozucowsky, A.Xu, B. Patel. J. Electron. Mater., **31** (7) (2002).
- [23] N. Aghamalyan, R. Hovseryan, Y. Kafadaryan, R. Konstantyan, S. Petrosyan, A. Eganyan, M. Mezdrogina, R. Kuz'min. J. Mater. Sci. Engin. B, **3** (2), 119 (2013).
- [24] S. Ivanova, F. Pelle. J. Opt. Soc. Am., B, **26** (10), 1930 (2009).

- [25] G. Brauer, W. Anwand. Phys. Rev. B, **79**, 115112 (2009).
- [26] А.Н. Грузинцев, А.Н. Редькин, С. Ороси, М.Н. Шкунов. ФТП, **47** (4), 516 (2013).
- [27] М.М. Мездрогина, М.В. Еременко, В.С. Левицкий, Н.М. Лянгузов, В.М. Кайдашев, Е.И. Теруков, Ю.А. Шафир, Сб. тр. IX Междунар. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“ (СПб., 2014) с. 128.
- [28] T. Matsumoto, H. Kato, K. Miamoto, M. Sano, E. Zhukov. Appl. Phys. Lett., **81** (7), 1231 (2002).
- [29] Н.В. Лянгузов, Е.М. Кайдашев, И.Н. Захарченко, О.А. Бунина. Письма в ЖТФ, **39** (17), 27 (2013).
- [30] С. Моррисон. *Химическая физика поверхности твердого тела* (М., Мир, 1980) p. 38.

Редактор Т.А. Полянская

The Effect of Self-organization process, defects and impurities on the films parameters and nanorod

*M.M. Mezdrogina**, *M.V. Eremenko**, *V.S. Levitskii⁺*,
*V.N. Petrov**, *E.I. Terukov^{*+}*, *N.M. Kaidash[•]*,
N.M. Langusov[•]

* Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

+ St. Petersburg State Electrotechnical University,

197376 St. Petersburg, Russia

• South Federal Region University,

344090 Rostov at Don, Russia

Abstract The effect of self-organization processes, defects and impurities on the parameters films and nanorods ZnO was observed. It was investigated of the effect the growth parameters ZnO films, which were deposited on various material of substrates, under magnetron rf sputtering in gaseous mixture Ar + O₂. Morphology of surface investigated ZnO films was invariable due to self-organization processes in spite of the difference substrate materials and parameters of sputtering. The difference of the parameters of macro and micro photoluminescence spectra these ZnO films from parameters of spectra ZnO bulk crystals, which were syntheses by hydrothermal growth, was small. ZnO films sputtered by rf magnetron technique with realization of luminescence with small value FWHM in various areas of spectra is perspective material for optoelectronoc devices in wide spectral area. There is the possibility in increasing of the functional possibility investigated ZnO films under REI doping due to realization of magnetic ordering. Parameters of PL spectra ZnO nanorods depended of geometrical factors, type and concentrations of impurities.