Формирование кристаллических слоев Cu₂O и ZnO методом магнетронного распыления и их оптическая характеризация

© В.Ф. Агекян¹, Е.В. Борисов¹, А.С. Гудовских^{2,3}, Д.А. Кудряшов², А.О. Монастыренко², А.Ю. Серов¹, Н.Г. Философов¹

 ¹ Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия
² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия
³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ", 197376 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: v.agekyan@spbu.ru
(Получена 5 июля 2017 г. Принята к печати 12 июля 2017 г.)

Методом магнетронного распыления сформированы пленки оксида меди (I) и оксида цинка толщиной в десятки и сотни нанометров на подложках из кремния и кварцевого стекла. Рост производился при различных температурах подложки и давлениях кислорода в рабочей камере. Образцы пленок исследованы методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии и оптическими методами. Установлено, что увеличение температуры подложки приводит к изменению морфологии поверхности пленок оксида меди (I) в сторону образования отчетливо выраженных кристаллитов. Спектры отражения и рамановского рассеяния свидетельствуют о том, что качество таких пленок близко к качеству объемных кристаллов Cu₂O, полученных методом окисления меди. Что касается ZnO, то повышение температуры подложки и увеличение парциального давления кислорода позволяет получить пленки, в спектрах отражения которых наблюдается резкая экситонная структура, а в спектрах люминесценции — излучение экситонов, связанных на донорах.

DOI: 10.21883/FTP.2018.03.45629.8682

1. Введение

В последнее время наблюдается заметный рост публикаций, посвященных росту оксидов меди, цинка, галлия и других металлов [1-10]. Интерес к оксидам определяется в первую очередь их уникальными полупроводниковыми свойствами. Оксид меди (I), полученный высокотемпературным окислением меди в кислородной среде, имеет р-тип проводимости и характеризуется высоким качеством кристаллической структуры [8], подвижность дырок в Cu_2O доходит до $110 \text{ cm}^2/(B \cdot c)$. Эффективность солнечных элементов на основе гетероперехода Ga₂O₃/Cu₂O превышает 6% [10]. Светодиоды, изготовленные на основе оксида цинка, демонстрируют яркую электролюминесценцию при комнатной температуре [9]. Оксиды металлов привлекательны своей низкой стоимостью и высокой распространенностью в природе составляющих их элементов. Технология производства оксидов проще и дешевле по сравнению с полупроводниками типа III-V. Наиболее совершенные оксидные слои получают до сих пор с помощью дорогостоящего оборудования — на установках газофазной эпитаксии из металлорганических соединений либо методом атомнослоевого осаждения [11,12]. Однако появляется все больше публикаций, где исследуются процессы формирования оксидных материалов более доступными способами, такими как гидротермальный синтез, электроосаждение из раствора и магнетронное распыление [13–15]. Метод магнетронного распыления выгодно отличается тем, что с его помощью удается быстро формировать однородные

слои хорошего качества. В процессе магнетронного распыления возможно точное управление параметрами растущей пленки путем изменения мощности магнетрона и состава газовой смеси в камере. В зависимости от температуры подложки и мощности магнетрона есть возможность получать как аморфные, так и кристаллические слои. В данной работе методом магнетронного распыления выращены пленки оксидов меди и цинка при температурах подложки 450°С и близкой к комнатной, проведено исследование их спектров отражения, люминесценции и рамановского рассеяния.

2. Рост пленок Cu_2O и ZnO

Для осаждения пленок оксидов меди и цинка использовалась установка магнетронного распыления BOC EDWARDS AUTO 500 RF. В качестве подложки применялись монокристаллический кремний (100) и кварцевое стекло. Было выбрано два режима роста — низкотемпературный и высокотемпературный.

2.1. Низкотемпературный режим роста

В этом случае принудительный нагрев подложки не применялся, так что температура образцов в процессе осаждения не поднималась выше 50° С, держатель образцов вращался со скоростью 60 об/мин. Для формирования пленок Cu₂O использовалась мишень из спеченного оксида меди (I) с заявленной производителем чистотой 99.9% (Testbourne Ltd), в качестве рабочего

Обозначение образца	Материал	Подложка	Режим роста
M747	Оксид меди (I)	Si(100)	Низкотемпературный
M706a	Оксид меди (I)	Si(100)	Высокотемпературный
M706b	Оксид меди (I)	Кварцевое стекло	Высокотемпературный
M710	Оксид цинка	$S_{1}(100)$	Низкотемпературный
M712	Оксид цинка	$S_{1}(100)$	Высокотемпературный

Исследованные образцы

газа применялся аргон чистотой 99.9995%, давление газа в рабочей камере было равно 0.18 Па, мощность магнетрона составляла 150 Вт, пленки оксида меди (I) имели толщину около 150 нм. При получении пленок оксида цинка мишенью является диск из спеченного оксида ZnO чистотой 99.9% (Testbourne Ltd), толщиной 5 мм и диаметром 3". Во время роста оксида цинка в рабочую камеру поступали аргон (99.9995%) и кислород (99.9995%), количество кислорода составляло 29% от общего количества газа в камере при давлении 0.25 Па. Мощность магнетрона была равна 150 Вт, толщина пленок оксида цинка доходила до 400 нм.

2.2. Высокотемпературный режим роста

Для реализации высокотемпературного роста оксидов цинка и меди держатель подложки был модифицирован. В качестве нагревательного элемента была использована пластина из нитрида алюминия размером 56 × 56 мм, на поверхность которой методом магнетронного распыления были нанесены титановые дорожки толщиной 3 мкм с суммарной длиной 30 см. Выбор титана определяется низким коэффициентом его диффузии в нитрид алюминия. Поверх титановых дорожек был осажден слой оксида кремния толщиной 100 нм для защиты металла от присутствующего в камере кислорода. С обеих сторон нагревательный элемент был защищен пластинами из нитрида алюминия, к одной из пластин прижималась подложка. С тыльной стороной нагревателя контактировала термопара типа К, показания которой считывались контроллером температуры CAL 9900. Питание нагревателя осуществлялось с помощью программируемого источника PPS3205 (70 B, 3A). Нагревательный элемент вместе с подложкой крепился на держателе через керамические изоляторы. Такая конструкция позволяет осуществлять контролируемый нагрев образцов до 450°С. Вследствие особенностей конструкции рабочей камеры высокотемпературный рост оксидов проводился при неподвижном держателя образцов, что накладывало ограничения на максимальный размер образцов — не более 4×4 см².

Высокотемпературный рост пленок оксида меди (I) осуществлялся с использованием медной мишени (99.99%, производство LTS chemicals) при температуре подложки 450°С. Газовая смесь состояла из аргона и кислорода чистотой 99.995%, количество кислорода

8* Физика и техника полупроводников, 2018, том 52, вып. 3

составляло 41% от общего количества газов в камере при давлении 0.14 Па. Мощность магнетрона была 300 Вт, толщина полученных пленок оксида меди (I) доходила до 3 мкм.

Высокотемпературный рост пленок оксида цинка осуществлялся при тех же параметрах, что и низкотемпературный, за исключением температуры подложки, равной 450°С, толщина пленок составляла около 350 нм.

Толщины пленок оксидов меди и цинка определялись с помощью профилометра AMBiOS XP-1, анализ их поверхности осуществлялся с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss SUPRA 25. Спектры рентгеновской дифракции получены на установке DRON-8. Рамановское рассеяние света пленок Cu₂O и ZnO исследовалось на спектрометре CENTERRA (Bruker) в геометрии обратного рассеяния, в тех же условиях для сравнения измерялись и спектры рассеяния объемных кристаллов.

3. Экспериментальные исследования пленок Cu₂O и ZnO

Были изучены свойства нескольких образцов оксида меди (I) и оксида цинка, сведения о которых представлены в таблице.



Рис. 1. СЭМ-изображение пленки Cu₂O, осажденной на кремниевую подложку в низкотемпературном режиме роста (образец М474).



Рис. 2. СЭМ-изображение пленки Cu₂O, осажденной на кремниевую подложку в высокотемпературном режиме роста (образец М706а): *а* — поверхность образца, *b* — поперечный скол образца.

3.1. Структурные исследования методами СЭМ и рентгеновской дифракции

СЭМ-изображение пленки оксида меди (I), осажденной на кремниевую подложку при низкотемпературном режиме роста (образец М474), показано на рис. 1. Пленка характеризуется резкой границей и имеет сравнительно гладкую поверхность. Согласно проведенным ранее исследованиям [7], образец М474 имеет существенное отклонение от стехиометрии (недостаток кислорода), связанное с особенностями низкотемпературного режима роста.

Повышение температуры подложки до 450°С увеличивает вероятность встраивания адатомов в узлы кристаллической решетки в процессе роста пленки. Повышенная мощность магнетрона придает осаждаемым атомам энергию, необходимую для их перемещения по поверхности растущего слоя. При использовании высокотемпературного режима роста оксида меди (I) на кремниевой подложке (образец М706а) формируется микрокристаллическая фаза с отчетливой огранкой кристаллитов (рис. 2, *a*). Похожий рельеф наблюдается в работах по получению слоев оксида меди из раствора [16].



Рис. 3. Дифрактометрическая кривая качания для пленки Cu₂O толщиной 3 мкм, осажденной на кремниевую подложку в высокотемпературном режиме роста (образец М706а).



Рис. 4. СЭМ-изображение пленки ZnO, осажденной на кремниевую подложку в низкотемпературном режиме роста (образец М710).



Рис. 5. СЭМ-изображение пленки ZnO, осажденной на кремниевую подложку в высокотемпературном режиме роста (образец М712).

Согласно данным рентгеновской дифракции, выращенный в высокотемпературном режиме оксид меди имеет отчетливые рефлексы, положение которых соответствует расчетным значениям (рис. 3). Размытие спектра связано с инструментальной шириной линий, которая определяется в первую очередь шириной диафрагмы (1 мм), ограничивающей пучок рентгеновских лучей.

На рис. 4 показано СЭМ-изображецие пленки ZnO, выращенной в низкотемпературном режиме (образец M710). На поперечном сколе наблюдаются характерные для вюрцитных слоев оксида цинка столбчатые образования с направлением гексагональной оси перпендикулярно к плоскости слоя [5]. На сколе образца ZnO M712, выращенного в высокотемпературном режиме на кремниевой подложке, также наблюдается отчетливая столбчатая структура (рис. 5).

3.2. Оптические свойства пленок оксида меди (I) и оксида цинка

3.2.1. Оксид меди (I). Провести сравнение качества пленок, выращенных в высокотемпературном режиме, и объемных кристаллов Cu₂O можно на основе их низкотемпературных спектров отражения в области экситонных резонансов, соответствующих дипольно-разрешенным переходам из валентных зон Γ_7^+ и Γ_8^+ в зону проводимости Γ_3^- с энергиями при низких температурах 2.62 и 2.75 эВ соответственно. Экситонные состояния, соответствующие переходам в нижнюю четную зону проводимости Г₆⁺ энергиями 2.17 и 2.31 эВ, относятся к типу дипольно-запрещенных с малой силой осциллятора, в спектрах отражения они проявляются слабо. Видно, что ширина контуров экситонного отражения в спектрах образца М706а, выращенного на кремниевой подложке в высокотемпературном режиме, и высококачественного кристалла, полученного гидротермальным методом, мало отличаются друг от друга (рис. 6). Контуры экситонного отражения в спектре образца М706b, выращенного на стеклянной подложке, уширены и сдвинуты в сторону низких энергий, так что качество образца М706а выше. В области прозрачности пленок Си₂О наблюдаются интерференционные полосы. Коротковолновые границы обрыва интерференционных полос в этих образцах отличаются друг от друга более чем на 0.1 эВ, несмотря на одинаковую толщину пленок Cu₂O. Это можно объяснить более резким краем поглощения дипольно-запрещенных переходов в пленке, выращенной на кремниевой подложке, что также свидетельствует о ее более высоком качестве. Отметим, что в спектрах пленок Cu₂O, выращенных в низкотемпературном режиме (М474), экситонная структура в отражении вообще не наблюдается (рис. 6), а также отсутствует система интерференционных полос вследствие неоднородности пленки по толщине.

Особенности n_2 и n_3 в спектре пропускания пленки Cu₂O, выращенной в высокотемпературном режиме (рис. 7), соответствуют экситонным резонансам с квантовыми числами 2 и 3 дипольно-запрещенного межзонного перехода $\Gamma_8^+ - \Gamma_6^+$.



Рис. 6. Спектры отражения Cu₂O: объемный кристалл, выращенный гидротермальным методом (*a*); пленки, выращенные методом магнетронного распыления в высокотемпературном режиме при высоком давлении кислорода на кремниевой (*b*) и стеклянной (*c*) подложках; пленка, выращенная в низкотемпературном режиме (*d*). Структура около 2.6 и 2.7 эВ соответствует экситонным резонансам двух дипольно-разрешенных межзонных переходов. T = 5 K.



Рис. 7. Спектры пропускания пленок Cu₂O, выращенных в высокотемпературном (*a*) и низкотемпературном (*b*) режимах на стеклянных подложках, n_2 и n_2 — линии экситонной серии, соответствующей межзонному переходу $\Gamma_8^+ - \Gamma_7^+$. T = 80 K.

Спектры рамановского рассеяния пленок М706 и высококачественного объемного кристалла закиси меди практически не отличаются друг от друга (рис. 8). Эти спектры возбуждались лазером с энергией фотонов, превышающей ширину запрещенной зоны Cu₂O, так что рассеяние является резонансным. Этот тип рассеяния в закиси меди впервые исследовался в работе [17], в его



Рис. 8. Резонансное рамановское рассеяние света в Cu₂O: объемный кристалл, выращенный гидротермальным методом (*a*); пленка, выращенная методом магнетронного распыления в высокотемпературном режиме при высоком давлении кислорода на стеклянной подложке (*b*); пленка, выращенная в низкотемпературном режиме на стеклянной подложке (*c*). Симметрия фононов, участвующих в рассеянии, указана около соответствующих компонент спектра. T_{1u} — рамановская мода, активная в нерезонансном рассеянии. T = 300 K.

спектре сильно проявляются нечетные по симметрии фононные состояния, в том числе дипольно-активные моды $3T_{lg}^1$ и $3T_{lg}^2$ при сравнительно малой интенсивности рамановской моды T_{1u}^+ . Для спектров пленок Cu₂O, выращенных в низкотемпературном режиме, характерны бо́льшая ширина основных фононных компонент и присутствие дополнительной структуры, инициированной собственными дефектами решетки [7].

Отметим, что экситонная люминесценция наблюдается в кристаллах закиси меди, выращенных гидротермальным способом [18], но в пленках, выращенных нами методом магнетронного распыления, она отсутствует, как и в объемных кристаллах, выращенных методом окисления меди.

3.2.2. Оксид цинка. В спектрах отражения пленок ZnO толщиной около 350 нм, выращенных в высокотемпературном режиме при повышенном содержании кислорода в ростовой камере (образец M712), хорошо проявляются *A*, *B* и *C* экситоны (рис. 9), соответствующие в кристалле со структурой вюрцита оптическим переходам из трех валентных зон Γ_9 , Γ_7 и Γ_7 в зону проводимости Γ_7 [19]. Экситонная структура сильно

размыта в спектрах пленок такой же толщины, выращенных в низкотемпературном режиме при прочих равных условиях (образец М710). В спектрах на порядок более тонких пленок, выращенных при низкой температуре подложки и пониженном содержании кислорода в ростовой камере, экситонная структура вообще отсутствует и край поглощения сильно затянут в сторону низких энергий.

В низкотемпературных спектрах люминесценции различных образцов объемных кристаллов ZnO наблюдалось около двух десятков узких линий излучения экситонов, связанных на нейтральных и заряженных донорах. Энергии связи экситонов с этими примесями лежат в широком интервале от 1.4 до 27.5 мэВ [20]. Несколько узких линий излучения такого типа присутствуют в люминесценции выращенных нами пленок оксида цинка, однако в спектре каждого конкретного образца наблюдается лишь одна линия связанного экситона. В люминесценции некоторых образцов (например, M712) наряду с линией связанных экситонов присутствует широкая полоса с



Рис. 9. Спектры пленок ZnO: спектры люминесценции и отражения пленки, выращенной на кремниевой подложке в высокотемпературном режиме при высоком давлении кислорода (a, b); спектры отражения пленок, выращенных в высокотемпературном режиме при низком давлении кислорода (c) и в низкотемпературном режиме (d). A, B, C — свободные экситоны, D^0x — экситон, связанный на нейтральном доноре. T = 5 K.

Физика и техника полупроводников, 2018, том 52, вып. 3



Рис. 10. Нерезонансное рамановское рассеяние в пленке ZnO толщиной 400 нм, выращенной на стеклянной подложке в высокотемпературном режиме при высоком давлении кислорода. Звездочкой отмечены компоненты рассеяния света подложкой. T = 300 K.

максимумом около 3.1 эВ, по-видимому, индуцированная собственными дефектами, с ростом температуры ее относительный вклад в излучение увеличивается (рис. 9). Сравнение спектров пленок ZnO, сформировавшихся на горячих подложках в одном ростовом цикле, показывает, что интенсивность экситонной люминесценции больше в образце, выращенном на кремниевой подложке.

Спектры отражения, приведенные на рис. 9, показывают, как влияют на качество слоев ZnO условия роста (температура подложки, содержание кислорода в газовой смеси, толщина пленки). Что касается излучения, то в пленках ZnO толщиной 300–400 нм, выращенных в высокотемпературном режиме при повышенном содержании кислорода, люминесцирует вся поверхность, тогда как в образцах толщиной в несколько десятков нанометров и менее излучают свет лишь отдельные кристаллиты. Приповерхностное электрическое поле усиливает затухание экситонных поляритонов в ZnO в области толщиной порядка 10 нм [21], вследствие чего уменьшается квантовый выход экситонной люминесценции. Это особенно существенно для образцов малой толщины.

Спектры рамановского рассеяния возбуждались лазером с энергией квантов 2.54 эВ, которая меньше ширины запрещенной зоны оксида цинка, так что в отличие от закиси меди рассеяние является нерезонансным. Энергии активных в рассеянии фононов $E_2(low)$, $E_2(high)$, $A_1(LO)$, $E_1(LO)$ в образцах М710 и М712 удовлетворительно согласуются с известными данными для объемных кристаллов ZnO [22]. Отметим, что для кремниевой подложки реализуются условия для возбуждения резонансного рассеяния, имеющего большую интенсивность,

так что более информативным является спектр пленок ZnO, выращенных на стеклянных подложках (рис. 10). В этом спектре практически отсутствует структура, не соответствующая фононам решетки ZnO и спектру рассеяния подложки.

4. Заключение

Установлено, что метод магнетронного распыления дает возможность получать кристаллические слои оксидов меди и цинка высокого качества. Важными условиями для их формирования являются высокая температура подложки и оптимальный состав газовой смеси в ростовой камере. Увеличение температуры роста приводит к изменению морфологии поверхности пленок оксида меди (I) в сторону образования отчетливо выраженных кристаллитов. В пленках ZnO наблюдается столбчатая кристаллическая структура с гексагональной осью, направленной перпендикулярно к плоскости пленки. Оптические спектры свидетельствуют о высоком качестве пленок Cu₂O и ZnO, выращенных на горячих подложках при оптимальном давлении кислорода в ростовой камере.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-08-06645А и научной темы 11.52.454.2016 Санкт-Петербургского государственного университета.

Список литературы

- K. Myny, B. Cobb, J.-L. van der Steen, A.K. Tripathi, J. Genoe, G. Gelinck, P. Heremans. 2015 IEEE Intern. Solid-State Circuits Conf. (ISSCC) Digest of Technical Papers, San Francisco, CA, 2015.
- [2] C.B.J. Semple, S. Rossbauer, K. Zhao, L.K. Jagadamma, A. Amassian, M.A. Mc Lachlan. Small, 12, 1993 (2016).
- [3] N. Münzenrieder, G. Cantarella, C. Vogt, L. Petti, L. Büthe, G.A. Salvatore, Y. Fang, R. Andri, Y. Lam, R. Libanori, D. Widner, A.R. Studart, G. Tröster. Adv. Electron. Mater., 1, 1400038 (2015).
- [4] D.V. Sosnin, D.A. Kudryashov, S.A. Gudovskikh, K.S. Zelentsov. Techn. Phys. Lett., 41, 804 (2015).
- [5] D. Kudryashov, A. Babichev, E. Nikitina, A. Gudovskikh, P. Kladko. J. Phys.: Conf. Ser., 643, 012013 (2015).
- [6] L. Petti, N. Miinzenrieder, C. Vogt, H. Faber, L. Büthe, G. Cantarella, F. Bottacchi, T.D. Anthopoulos, G. Tröster. Appl. Phys. Reviews, 3, 021303 (2016).
- [7] Д.А. Кудряшов, А.С. Гудовских, А.В. Бабичев, А.В. Филимонов, А.М. Можаров, В.Ф. Агекян, Е.В. Борисов, А.Ю. Серов, Н.Г. Филосов. ФТП, **51**, 111 (2017).
- [8] M. Tadatsugu, N. Yuki, M. Toshihiro, N. Jun-ichi. Appl. Phys. Express, 4, 062301 (2011).
- [9] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki. Nature Mater., 4, 42 (2005).
- [10] T. Minami, T. Miyata, Y. Nishi. Solar Energy Mater. & Solar Cells, 147, 93 (2016).
- [11] N.M. Roshchina, P.S. Smertenko, V.G. Stepanov, L.V. Zavyalova, O.S. Lytvyn. Sol. St. Phenomena, 200, 3 (2013).

- [12] H. Liu, R.B. Yang, S. Guo, J. Cory, N. Lee. J. Alloys Comp., 703, 225 (2017).
- [13] A.E. Lapshin, V.S. Levitskii, V.I. Shapovalov, A.E. Komlev, E.S. Shutova, I.L. Myl'nikov, A.A. Komlev. Glass Phys. Chem., 42, 359 (2016).
- [14] C. Zhao, X. Wu, P. Li, C. Zhao, X. Qian. Microchim. Acta, 184, 2341 (2017).
- [15] Y. Bicer, G. Chehade, I. Dincer. Int. J. Hydrogen Energy, 42, 6490 (2017).
- [16] Zh. Zhang, W. Hu, Y. Deng, Ch. Zhong, H. Wang, Y. Wu, Lei Liu. Mater. Res. Bulletin, 47, 2561 (2012).
- [17] A. Compaan, H.Z. Cummins. Phys. Rev. B, 6, 4753 (1972).
- [18] ф.И. Крейнгольд. Опт. и спектр., 30, 286 (1971).
- [19] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, C.W. Litton, G. Cantwell, W.C. Harsch. Phys. Rev. B, 60, 2340 (1999).
- [20] B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A.V. Rodina. Phys. Status Solidi B, 241, 231 (2004).
- [21] J. Lagois. Phys. Rev. B, 23, 5511 (1981).
- [22] R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, M.J. Callahan. Phys. Rev. B, 75, 165202 (2007).

Редактор А.Н. Смирнов

Formation of Cu₂O and ZnO crystalline films by magnetron assisted sputtering and their optical characterization

V.F. Agekyan¹, E.V. Borisov¹, A.S. Gudovskikh^{2,3}, D.A. Kudryashov², A.O. Monastyrenko², A.Yu. Sero¹, N.G. Filosofov¹

 ¹ St. Petersburg State University,
199034 St. Petersburg, Russia
² St. Petersburg National Research Academic University Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
³ St. Petersburg Electrotechnical University "LETT",
197376 St. Petersburg, Russia

Abstract Nanoscale copper (I) oxide and zinc oxide crystalline films are formed by high-frequency magnetron assisted sputtering onto glassy and silicon substrates at 450° C. It is proved by SEM, *X*-ray and optical studies that an optimal choice of magnetron power, oxygen pressure and substrate temperature makes it possible to grow the high-quality oxide films. The reflectance spectra of Cu₂O films exhibit the exciton structure as sharp as in the perfect bulk crystals. As concerns to zinc oxide *A*, *B* and *C* free excitons and shallow bound excitons are observed in their reflectance and luminescence. The Raman scattering spectra also confirm a high quality of copper (I) oxide and zinc oxide films.