

02

Спектроскопия тонких пленок оксида цинка вблизи края фундаментального поглощения

© В.Т. Аванесян¹, П.С. Провоторов¹, В.М. Стожаров¹, М.М. Сычев², А.А. Ерузин³

¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия

³ ОАО «Радиотехкомплект»,
192012 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: avanesyan@mail.ru

Поступила в редакцию 27.12.2020 г.

В окончательной редакции 27.12.2020 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Представлены результаты исследования спектров оптического поглощения в тонких пленках оксида цинка ZnO, полученных методом реактивного катодного распыления. Наблюдаемое поглощение света в области энергий фотонов, меньших ширины запрещенной зоны, объясняется присутствием в запрещенной зоне хвостов плотности локальных состояний. Определены ширина запрещенной зоны и характеристическая энергия Урбаха. Установлено влияние особенностей структуры и примесного фактора на поведение полученных экспериментальных спектральных зависимостей.

Ключевые слова: оксид цинка, ширина запрещенной зоны, модель Тауца, энергия Урбаха.

DOI: 10.21883/OS.2021.09.51340.1776-21

Введение

Повышенный интерес к тонкопленочным слоям ZnO, отмеченный в последнее время, вызван целым рядом уникальных оптических и электрофизических свойств указанного материала. В частности, легирование пленок оксида цинка позволяет достичь значений удельного сопротивления до $2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [1]. Благодаря высоким значениям прозрачности и показателя преломления пленок ZnO в видимой и инфракрасной областях спектра стало возможным их использование в качестве неорганической альтернативы оксид индий-олова (ITO), что позволяет создавать прозрачные электроды для солнечных батарей, плоско-панельных телевизоров и компьютерных дисплеев, фотоэлектрических элементов [2–4]. В связи с развитием нанотехнологий проводится изучение возможности создания наноструктур ZnO при варьировании их геометрии, включая нитевидные кристаллы, тонкие и толстые пленки. На их основе уже разработаны оптоэлектронные преобразователи — светодиодные структуры, излучающие в ультрафиолетовой области, и химические сенсоры.

Основной оптической характеристикой кристалла является область собственного или основного поглощения, ограниченная с длинноволновой стороны краем полосы фундаментального поглощения, положение которого определяется шириной запрещенной зоны. При значениях длины волны, больших указанной границы, соответствующей межзонным переходам, беспримесный кристалл является прозрачным [5]. К настоящей проблеме задачи исследования природы и энергетических

параметров локальных центров в структуре ZnO, ответственных за оптические свойства в области края фундаментального поглощения, не получили конечного решения.

В рамках выполненного исследования проведено изучение оптических характеристик тонких пленок оксида цинка при отсутствии и наличии примеси меди, обеспечивающей повышенную проводимость в структуре функционального материала.

Эксперимент

Слои оксида цинка наносились методом реактивного катодного распыления цинковой мишени на подложки из архитектурного стекла. Данная технология нанесения ZnO обеспечила возможность формирования в одну стадию и без высокотемпературного нагрева (не выше 323 К) покрытия с высокой степенью светопропускания и низким поверхностным сопротивлением. Легирование пленок осуществлялось добавлением окислов меди в материал распыляемой мишени ZnO в атомарной концентрации 1%. При использовании спектрофотометра с программным обеспечением СФ-2000 регистрировались спектры пропускания монокристаллов с шагом 0.5 nm в диапазоне длин волн $\lambda = 300\text{--}900\text{ nm}$ и расчетным путем определялись спектры поглощения.

Для определения особенностей строения исследуемых образцов был проведен рентгеноструктурный анализ. Измерения осуществлялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 с параболическим зеркалом, обеспечивающим параллельный пучок монохроматических рентге-

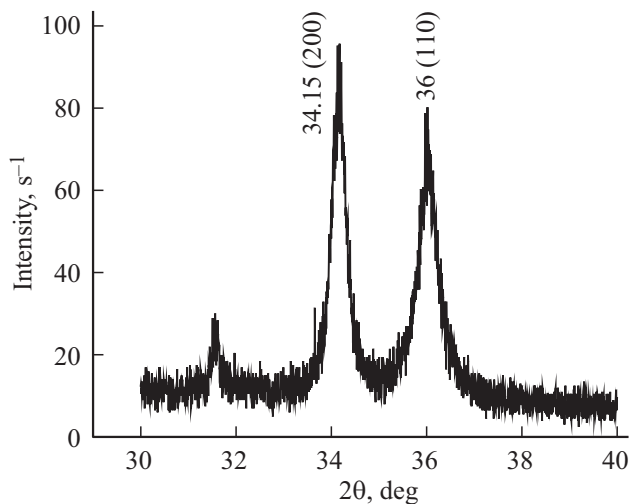


Рис. 1. Дифрактограмма нелегированной пленки ZnO.

Данные расчетов размеров кристаллических блоков в пленочной структуре ZnO

$2\theta^\circ$	Индексы Миллера	D , nm
34.1478	200	34.2
36.0074	101	23.6

новских лучей с длиной волны $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. При этом использовалось излучение $\text{CuK}\alpha_1$ при значении энергии рентгеновского кванта, равной 8.047 eV . Все измерения проводились при температуре $T = 293 \text{ K}$.

На рис. 1 представлена дифрактограмма нелегированной пленки ZnO с указанием углов рассеяния рентгеновских лучей 2θ в градусах и индексов Миллера кристаллографических плоскостей [6].

Представленная дифрактограмма соответствует гексагональной структуре вюрцита кристалла ZnO с двумя разрешенными дифракционными рефлексам: (200) и (110) и удовлетворительно совпадает с дифрактограммой оксида цинка, отвечающей базе данных национального института стандартов и технологий США (NIST) [7]. Сравнение полученных параметров решетки ZnO с параметрами $a = 3.249 \text{ \AA}$, $c = 5.205 \text{ \AA}$, приведенными в NIST, показывает, что кристаллическая решетка исследованного образца является расширенной.

Наличие на дифрактограмме двух интенсивных пиков (200) и (110) свидетельствует о том, что исследуемая структура соответствует двухблочному кристаллу. Определение размера блоков D , связывающих размеры кристаллитов с шириной дифракционных пиков, выполнялось по формуле Селякова–Шерера [8]

$$D = 1.0747 \lambda / (w \cos \theta), \quad (1)$$

где $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ — длина волны рентгеновского излучения; w — полуширина дифракционного пика в радианах; θ — угол дифракции Брэгга. Расчет параметра D

для образца пленки ZnO дал значения, представленные в таблице.

Полученные результаты указывают на то, что размер кристаллического блока (200) примерно в 1.5 раза превышает аналогичный для блока (110).

Представленная на рис. 2 рентгенограмма пленки ZnO:Cu соответствует чисто аморфному образцу, состояние которого с точки зрения термодинамики характеризуется повышенной энтропией по сравнению с кристаллическим состоянием. Можно предполагать, что полученный результат связан с технологическим фактором, поскольку для нелегированного ZnO было обнаружено более 50% аморфной фазы.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведены типичные экспериментальные спектры пропускания нелегированных пленок ZnO и пленок с примесью меди. Полученные спектры пропускания имели осциллирующий характер, обусловленный интерференционными явлениями в системе пленка–подложка. Конверторным методом [9,10], т.е. по интерференционным экстремумам в спектрах пропускания, была определена толщина пленок ZnO, соответствующая значению 250 nm . Анализ полученных данных позволил определить средний коэффициент пропускания T в видимой области спектра, расположенный на уровне $0.75\text{--}0.80$.

Полученные результаты установили сдвиг края оптического пропускания пленок ZnO с 350 nm при отсутствии легирования до 375 nm для примесного образца. Коэффициент поглощения $\alpha(\lambda)$ исследуемых пленок рассчитывался по уравнению [11]

$$\alpha = -\ln(T)/d, \quad (2)$$

где d — толщина исследуемой пленки.

Как следует из приведенных данных, максимальное оптическое поглощение в исследуемых образцах наблю-

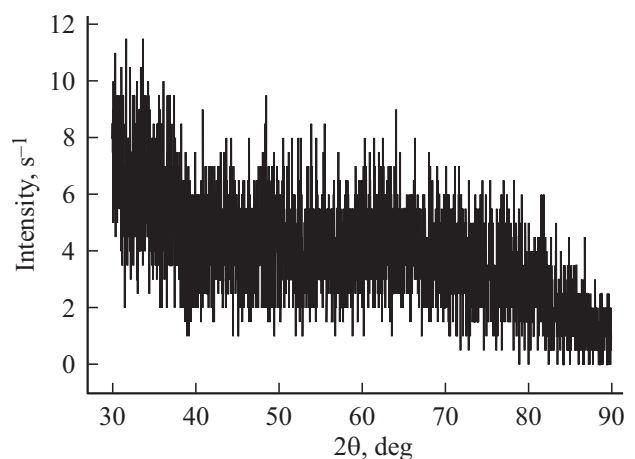


Рис. 2. Дифрактограмма легированной пленки ZnO:Cu.

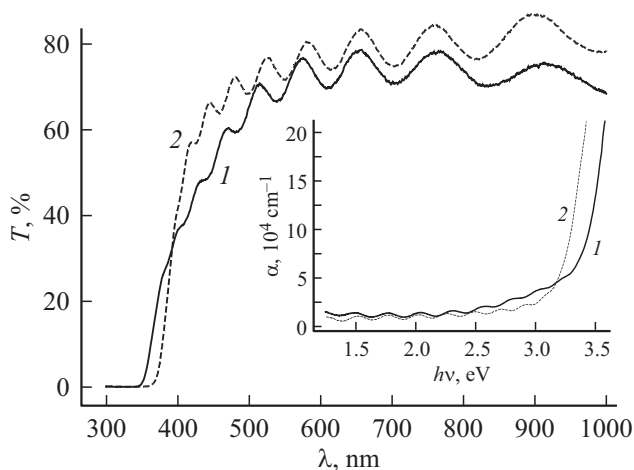


Рис. 3. Типичные спектры пропускания пленок: 1 — ZnO, 2 — ZnO:Cu. На вставке приведены расчетные спектральные кривые коэффициента поглощения $\alpha(h\nu)$; $h\nu$ — энергия падающих фотонов (h — постоянная Планка, ν — частота оптического излучения). Дифрактограмма легированной пленки ZnO:Cu.

дается в ультрафиолетовой области спектра. На представленных спектрах можно выделить два основных участка, а именно фундаментального и слабого поглощения. Поведение спектров поглощения исследуемых образцов можно объяснить, в частности, влиянием флуктуаций длин и углов связей, приводящих к спорадическому характеру изменения ширины запрещенной зоны в различных структурных областях полупроводника, а также варьированию значений концентрации и подвижности свободных носителей в пленке [12].

В области сильного поглощения, примыкающей к ультрафиолетовой области, для доминирующих прямых разрешенных оптических переходов, характерных для прямозонного полупроводника ZnO, оптическая ширина запрещенной зоны $E_{\text{гopt}}$ связана с коэффициентом поглощения α экстраполяцией Тауца [13,14]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{\text{гopt}})^{1/2}, \quad (3)$$

где A — постоянная, зависящая от природы оптических переходов.

Зависимость выражения $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов (рис. 4) характеризуется линейностью в области сильного поглощения.

Экстраполяция касательной в этой области к оси абсцисс (где $\alpha = 0$) позволила определить значения энергетического зазора $E_{\text{гopt}}$, равные 3.43 eV и 3.28 для нелегированного и нелегированного образцов ZnO соответственно, которые коррелируют с известными данными [15]. Можно заметить, что ширина указанного зазора уменьшается в случае примесного полупроводника, что также согласуется со сведениями литературных источников.

Для многих полупроводниковых материалов, характеризующихся структурным разупорядочением различной

степени, наблюдается экспоненциальная зависимость коэффициента поглощения в широком диапазоне энергии фотона, и зависимость $\alpha(h\nu)$ отвечает выражению:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp[-(E_{\text{гopt}} - h\nu)/E_U], \quad (4)$$

где E_U — характеристическая энергия Урбаха, отвечающая ширине „хвоста“ локализованных состояний в запрещенной зоне [16]. Формирование урбаховского „хвоста“, в частности в кристаллических материалах, может быть обусловлено наличием разупорядочения в ближнем порядке при флуктуации значений постоянной решетки и углов между связями [17]. Определенная по наклону линейного участка зависимости $\ln(\alpha)$ от энергии фотонов (рис. 5) величина E_U характеризовалась уменьшением от значения 0.25 eV для нелегированного образца до 0.15 eV для пленки ZnO с примесью меди.

Низкий уровень легирования ZnO обусловлен наличием собственных дефектов, появление которых вызвано нарушениями стехиометрии кристаллической структуры.

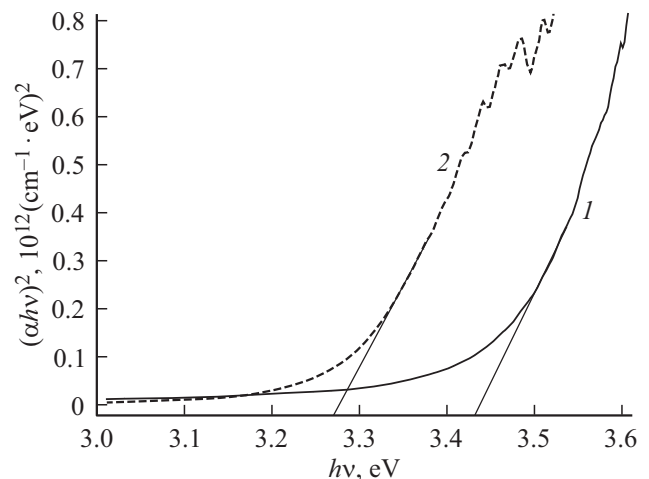


Рис. 4. Определение оптической ширины запрещенной зоны пленок ZnO (1) и ZnO:Cu (2).

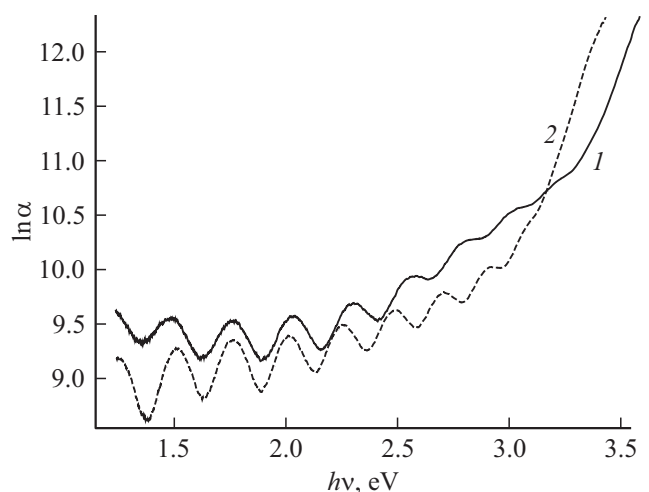


Рис. 5. Спектральная энергетическая зависимость $\ln \alpha$ для образцов при отсутствии (1) и наличии примеси меди (2).

Дефекты кристаллической решетки, такие как вакансии цинка, кислорода и междоузельные атомы цинка и кислорода, могут оказывать существенное влияние и на оптические свойства. Так, установлено [18], что атомы меди внедряются в решетку ZnO в виде точечных дефектов — акцепторов Cu_{Zn} , находящихся в двух зарядовых состояниях $3d^{10}$ и $3d^9$, а также доноров Cu_i . Оптическое возбуждение указанных состояний может приводить к образованию акцепторных систем, подобных экситонным комплексам, с различными в них переходами. Значительные флуктуации указанных энергетических состояний в запрещенной зоне могут проявляться также в колебаниях значения коэффициента поглощения в области экспоненциального „хвоста“. При замещении атомов цинка в кристаллической решетке примесями меди является действенным акцептором. Вместе с тем решение задачи внедрения меди связано в образовании непосредственно дефектов замещения — акцепторов Cu_{Zn} при исключении формирования междоузельных дефектов в виде доноров Cu_i . Однако значительная концентрация примеси меди может приводить к автокомпенсации с образованием дефектных состояний донорного и акцепторного типа.

Заключение

Таким образом, исследование спектральной зависимости коэффициента поглощения тонких пленок ZnO позволило определить значения оптической ширины запрещенной зоны для образцов при отсутствии и включении примеси меди. Кроме того, было показано, что в области $h\nu < E_{gopt}$ зависимость $\alpha(h\nu)$ отвечает правилу Урбаха, на основе которого было оценено значение характеристической энергии E_U , несущей информацию о степени разупорядочения в структуре оксидной пленки. При проведении оптических измерений тонких пленок ZnO было установлено, что примесный фактор оказывает заметное влияние на оптические характеристики исследуемых пленок, в частности на поглощение излучения, и для легированных образцов сопровождается снижением значений ширины запрещенной зоны и энергии Урбаха на 0.15 и 0.10 eV соответственно.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Jayaraj M.K., Antony A., Ramachandran M. // Bull. Mater. Sci. 2002. V. 25. N 3. P. 227.
- [2] Granqvist C.G. // Solar Energy Mater and Solar Cells. 2007. V. 91. N 17. P. 1529.
- [3] Ellmer K., Klein A., Rech B. Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells. Berlin: Springer Series in Materials Science (104). 2008. 38 p.
- [4] Kon M., Keun P.K., Shigesato Y., Frash P., Akio M., Susuki K. // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. V. 41. N 3, 4. P. 6174.
- [5] Premkumar T., Vidya R. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. N 5. P. 055912.
- [6] Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм: справочное руководство. М.: Наука, 1981. 496 с.
- [7] Swanson H.E., Fuyat R.K. // Circular of the Bureau of Standards: Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. 1953. V. 2. N 539. P. 25.
- [8] Dinnebier R.E., Billinge S.J.L. Powder Diffraction: Theory and Practice. Cambridge: RSC Publishing, 2008. 582 p.
- [9] Зайцев С.В., Герасименко Ю.В., Салтыков С.Н., Ховив Д.А., Ховив А.М. // Неорг. матер. 2011. Т. 47. № 4. С. 468.
- [10] Кондрашин В.И. // Изв. вузов. Технические науки. Электроника, измерительная и радиотехника. 2016. Т. 38. № 2. С. 93.
- [11] Садовников С.И., Кожевникова Н.С., Ремпель А.А. // ФТП. 2010. Т. 44. № 10. С. 1394.
- [12] Достанко А.П., Агеев О.А., Голосов Д.А., Завадский С.М., Замбург Е.Г., Вакулов Д.Е., Вакулов З.Е. // ФТП. 2014. Т. 48. № 9. С. 1274.
- [13] Tauc J., Grigorovici R., Vancai A. // Phys. Stat. Sol. 1966. V. 15. N 2. P. 627.
- [14] Аванесян В.Т., Ракина А.В., Сычев М.М., Васина Е.С. // Опт. и спектр. 2016. Т. 121. № 1. С. 58.
- [15] Сердобинцев А.А., Веселов А.Г., Кирясова О.А. // ФТП. 2008. Т. 42. № 4. С. 496.
- [16] Urbach F. // Phys. Rev. 1953. V. 92. N 5. P. 1324.
- [17] Аванесян В.Т., Писковатскова И.В., Стожаров В.М. // ФТП. 2019. Т. 53. № 8. С. 1043.
- [18] Грузинцев А.Н., Волков В.Т., Якимов Е.Е. // ФТП. 2003. Т. 37. № 3. С. 275.