

М.Ф. Буланій, О.В. Коваленко, А.Р. Омельчук, К.Ю. Полозов,
О.В. Скуратовська

Отримання плівок ZnO, зрощених на альтернативних підкладках методами CVD та MOCVD

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,
пр. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ, 49010, Україна, e-mail: koval@mail.dsu.dp.ua*

В роботі аналізуються фізичні властивості плівок ZnO зрощених на підкладках GaAs (100) методом CVD при $T = 350$ °C у складі газової суміші повітря : азот = 5 : 1; та плівок ZnO зрощених на керамічних підкладках методом MOCVD при $T = 300$ °C у складі газової суміші аргон : кисень = 9 : 1. Товщина отриманих плівок ZnO становила ~ 1 мкм. У спектрах ФЛ зрощених нами зразків спостерігається УФ смуга ФЛ з максимумом $\lambda_{\max} = 380 - 400$ нм, яку пов'язують із випромінювальною рекомбінацією електронів і дірок, локалізованих на дрібних донорних і акцепторних рівнях. Широка смуга ФЛ з $\lambda_{\max} = 570 - 580$ нм і $\lambda_{\max} = 500 - 510$ нм для плівок ZnO зрощених методами CVD і MOCVD відповідно, швидше за все, обумовлена різними дефектами структури оксиду цинку. Серед таких дефектів найбільш вірогідні кисневі вакансії та міжвузловий цинк. Червона смуга ФЛ з $\lambda_{\max} = 670$ нм може бути пов'язана з поверхневими дислокаціями, наявністю неконтрольованих домішок літію і заліза, а також міжвузловим цинком. Синтезовані плівки ZnO мали полікристалічну структуру з розмірами зерен від 40 до 60 нм (метод CVD) та від 90 до 110 нм (метод MOCVD), в свою чергу, зерна мають гексагональну структуру з параметрами кристалічної ґратки: $a = 3,2811$ Å; $c = 5,2066$ Å з низьким ступенем мікронапружень: $M = 1,09 \cdot 10^{-3}$ %.

Стаття постуила до редакції 16.04.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

Вступ

Оксид цинку, як матеріал для мікро- та оптоелектроніки, досліджується впродовж декількох десятиліть. За цей час зацікавленість щодо отримання та дослідження структур на його основі збільшилася. Це обумовлено тим, що ZnO має порівняно велику ширину забороненої зони (3,4 еВ), велику енергію зв'язку екситону (60 меВ при $T = 300$ К), що дозволяє розглядати його як вельми перспективний матеріал для створення різних мікро- та оптоелектронних пристроїв, що працюють в ближньому УФ діапазоні спектру. Серед інших особливостей слід також зазначити, що оксид цинку прозорий у видимій області спектра, має високу радіаційну стійкість, йому притаманні п'єзоелектричні та феромагнітні властивості [1].

Монокристалічні плівки ZnO високої якості вирощуються в основному за допомогою методів молекулярно-променевої епітаксії і газозфазної епітаксії, в тому числі з використанням металоорганічних сполук. Найбільш якісні плівки ZnO отримують методом молекулярно-променевої епітаксії, яка дозволяє синтезувати монокристалічного плівку на поверхні великої площі.

Перспективним методом синтезу є і метод газозфазної епітаксії. Ця технологія характеризується порівняно низькими температурами зрощування ($T = 150 - 400$ °C), робочим тиском газів близьким до атмосферного, як дозволяє спростити конструкцію ростової установки і здешевити технологію вирощування плівок, що зберігає можливість отримання достатньо якісних структур. Слід зазначити додаткові переваги цієї технології, а саме: в даному методі створюються широкі можливості для введення в плівку легуючих добавок, корекції її стехіометричного складу, створення квантоворозмірних структур усіх типів: тонких плівок, квантових точок, квантових ниток, поодиначних квантових ям та надґрат [2 - 4].

Метою даної роботи є дослідження морфології поверхні, структурних властивостей і спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) тонких плівок ZnO зрощених методом MOCVD на керамічній підкладці, а також методом CVD на підкладках GaAs (100).

I. Опис експерименту

Для отримання епітаксійних структур методами CVD і MOCVD були використані установки, схеми

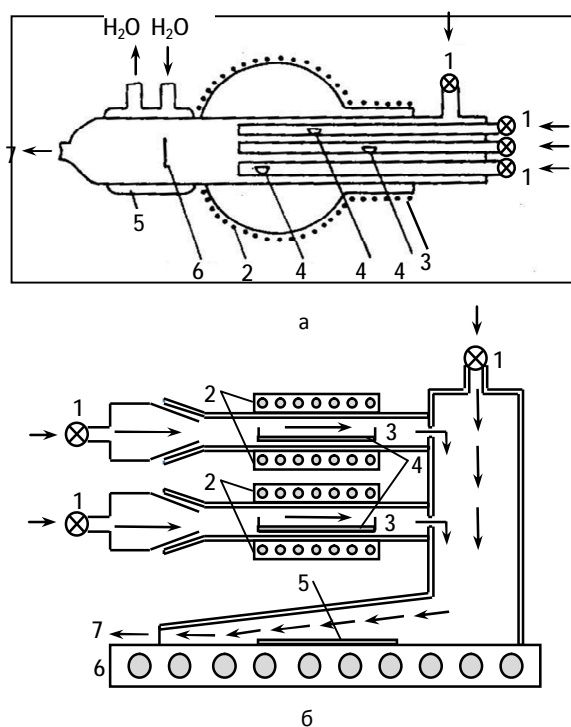


Рис 1. Схеми реакторів установок для вирощування епітаксійних структур методом CVD (а): 1 - ротаметри, 2 - основний нагрівач, 3 - допоміжний нагрівач, 4 - речовини, що випаровуються, 5 - водяна «сорочка», 6 - підкладка, 7 - вихід відпрацьованих газів; та методом МОСVD (б): 1 - ротаметри, 2 - трубчастий нагрівач, 3 - випарник, 4 - реагент, 5 - підкладка, 6 - нагрівач, 7 - вихід відпрацьованих газів.

реакторів яких наведено на рис. 1. Синтез плівок ZnO методом CVD здійснювався в горизонтальному кварцовому реакторі проточного типу. Його умовно можна розділити на три зони: зону випаровування речовин з відповідних джерел, розташованих в різних місцях кварцових трубок при певних температурах, зону перед підкладкою, де відбувається змішування та протікають реакції компонент, що випаровуються, і зону росту – локалізовану на поверхні підкладки. У зонах випаровування і реакції речовин за допомогою двох незалежних нагрівачів підтримуються необхідні температури, при цьому, температура ростової зони набагато нижче температур сформованих в зоні випаровування і реакції. Для її ефективного охолодження в області розташування підкладки на зовнішній стороні реактора створена «сорочка» примусового водяного охолодження. Така конструкція реактора дозволяє отримати область великого температурного градієнта на кордоні ростової зони та зони реакції компонент (200 - 250 °C/см), послабити процеси термодифузії, і таким чином, забезпечувати різкі межі розділу між плівкою і підкладкою, а також між напівпровідниковими шарами при вирощуванні поодиноких квантових ям та надграт. Якщо розмішувати підкладку в різних ділянках цієї зони, можна вирощувати структури при

різних температурах. У ростовому експерименті із застосуванням методу CVD джерелом ZnO були пари металевого цинку, що окислюються у реакторі кисневмісною газовою сумішшю. В якості газової суміші використовувалося атмосферне повітря, пропущене через адсорбент для очищення та видалення вологи, додатково розведене азотом для досягнення різних концентрацій кисню. Швидкість ламінарного газового потоку варіювалася в межах 2 – 50 мл/хв. Для отримання плівок ZnO методом МОСVD використовувався щільний проточний газозапасний реактор. В нього через ротаметри подавався газ носій, який, проходячи над випарником, захоплює реагент, нагрітий до температури випаровування трубчастим нагрівачем. Потік газу носія і реагенту подається в основний корпус реактора, де на нього впливає додатковий потік газу носія. Одержувана суміш проходить над підкладкою, нагрітої до температури розкладання металоорганічних сполук. Наявність двох випарників дозволяє вирощувати таким методом різні багатокомпонентні плівки, в тому числі і оксиди леговані різними домішками. Наявність трьох ввідів газу-носія дозволяє регулювати в широкому діапазоні склад газу, швидкості потоків, а також концентрацію реагентів. При вирощуванні плівки ZnO методом МОСVD джерелом ZnO були хелатні сполуки ацетилацетонату цинку, в якості газу-носія використовувалися Ag і O₂ і їх суміші з концентрацією O₂ в межах 8 ÷ 10 %. Температура підкладок змінювалася в діапазоні T = 290 ÷ 310 °C. Ламінарний газовий потік в межах 30 – 60 мл/хв забезпечував рівномірне осадження плівки.

В обох реакторах для завдання необхідних температур використовуються блоки регуляторів потужності нагрівачів, що дозволяють з достатньою точністю задавати, контролювати й стабілізувати температурний режим. Для підведення дозованої подачі газу носія використовувався спеціальний блок комутації газових потоків, керований персональним комп'ютером.

II. Обговорення отриманих результатів

На рис. 2. представлені спектри ФЛ отриманих плівок ZnO, а на рис. 3 зображені найбільш типові спектри ФЛ оксиду цинку, отриманих іншими методами за даними роботи [5]. Вимірювання спектрів ФЛ проводилось на плівці ZnO зрощеної на підкладках GaAs (100) методом CVD при T = 350 °C у складі газової суміші повітря : азот = 5 : 1; та плівці ZnO зрощеної на керамічній підкладці методом МОСVD при T = 300 °C у складі газової суміші аргон : кисень = 9 : 1. Товщина отриманих плівок ZnO становила ~ 1 мкм. Як видно з даних, наведених на рис. 2 і рис. 3, спектри ФЛ плівок ZnO подібні, незважаючи на різні методи їх отримання. У зрощених нами зразках спостерігається УФ смуга ФЛ

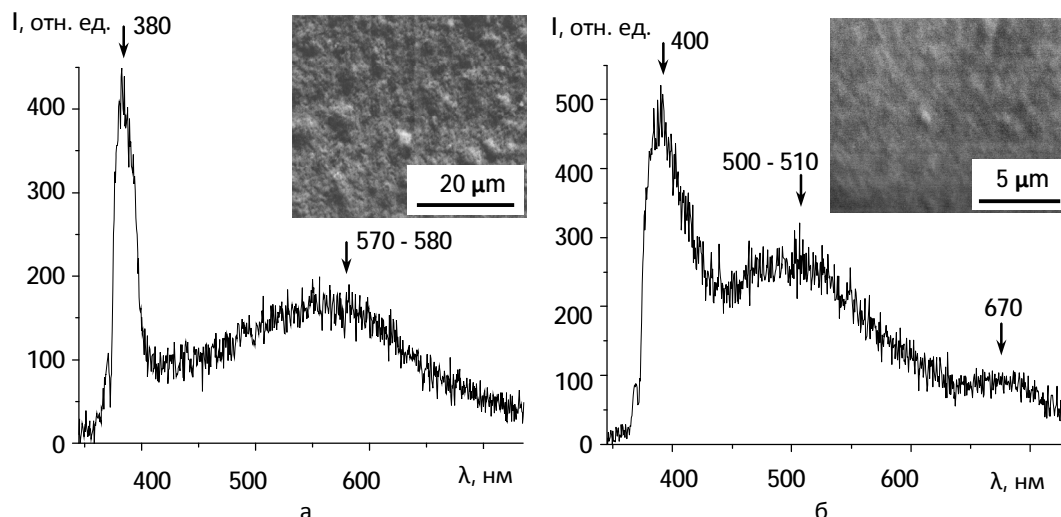


Рис. 2. Спектри ФЛ при $T = 300$ К і морфологія поверхні плівок ZnO зрощених методом CVD (а) і MOCVD (б).

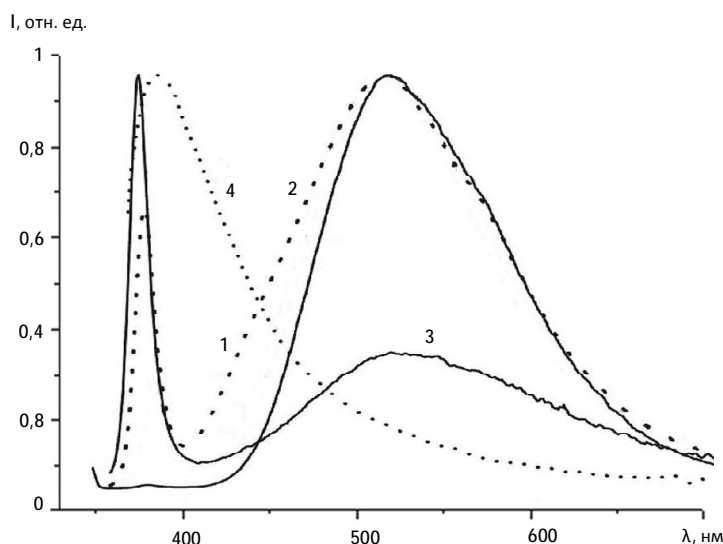


Рис. 3. Спектри ФЛ при $T = 300$ К плівок ZnO осаджених термічним розпиленням металевго цинку (1), промислового порошку ZnO (2), суміші промислових порошоків ZnO (95 %) + Al₂O₃ (5 %) при температурі 2500 °С (3), а також ZnO синтезованого при електричному розряді у воді (4), за даними роботи [5].

з максимумом $\lambda_{\text{max}} = 380 - 400$ нм, яку пов'язують із випромінювальною рекомбінацією електронів і дірок, локалізованих на дрібних донорних і акцепторних рівнях. Широка смуга ФЛ з $\lambda_{\text{max}} = 570 - 580$ нм і $\lambda_{\text{max}} = 500 - 510$ нм для плівок ZnO зрощених методами CVD і MOCVD відповідно, швидше за все, обумовлена різними дефектами структури оксиду цинку. Серед таких дефектів найбільш вірогідні кисневі вакансії і міжвузловий цинк [5 - 6]. Червона смуга ФЛ з $\lambda_{\text{max}} = 670$ нм може бути пов'язана з поверхневими дислокаціями, наявністю неконтрольованих домішок літію і заліза, а також міжвузлового цинку [5 - 6]. Наявність дефектів структури, що визначають природу основних смуг ФЛ в синтезованих нами плівках ZnO, можна було очікувати у зв'язку з тими технологіями синтезу, які були описані. Контроль стехіометрії зразків,

отримання плівок без структурних дефектів у вигляді вакансій, міжвузлових атомів і т.п. - головна проблема в технологіях CVD і MOCVD.

Дані рентгенодифракційного аналізу отриманих плівок ZnO (рис. 4.) показують наявність інтенсивного максимуму при значенні кута $2\theta = 34,4^\circ$ характерного для площини ZnO (002), а також максимум при куті $2\theta = 43,6^\circ$, що свідчить про наявність у плівках ZnO надлишкового Zn (101). Синтезовані плівки ZnO мали полікристалічну структуру з розмірами зерен від 40 до 60 нм (метод CVD) та від 90 до 110 нм (метод MOCVD), в свою чергу, зерна мають гексагональну структуру з параметрами кристалічної ґратки: $a = 3,2811 \text{ \AA}$; $c = 5,2066 \text{ \AA}$ з низьким ступенем мікронапружень: $M = 1,09 \cdot 10^{-3} \%$. Отримані нами дані по дослідженню оптичних характеристик та

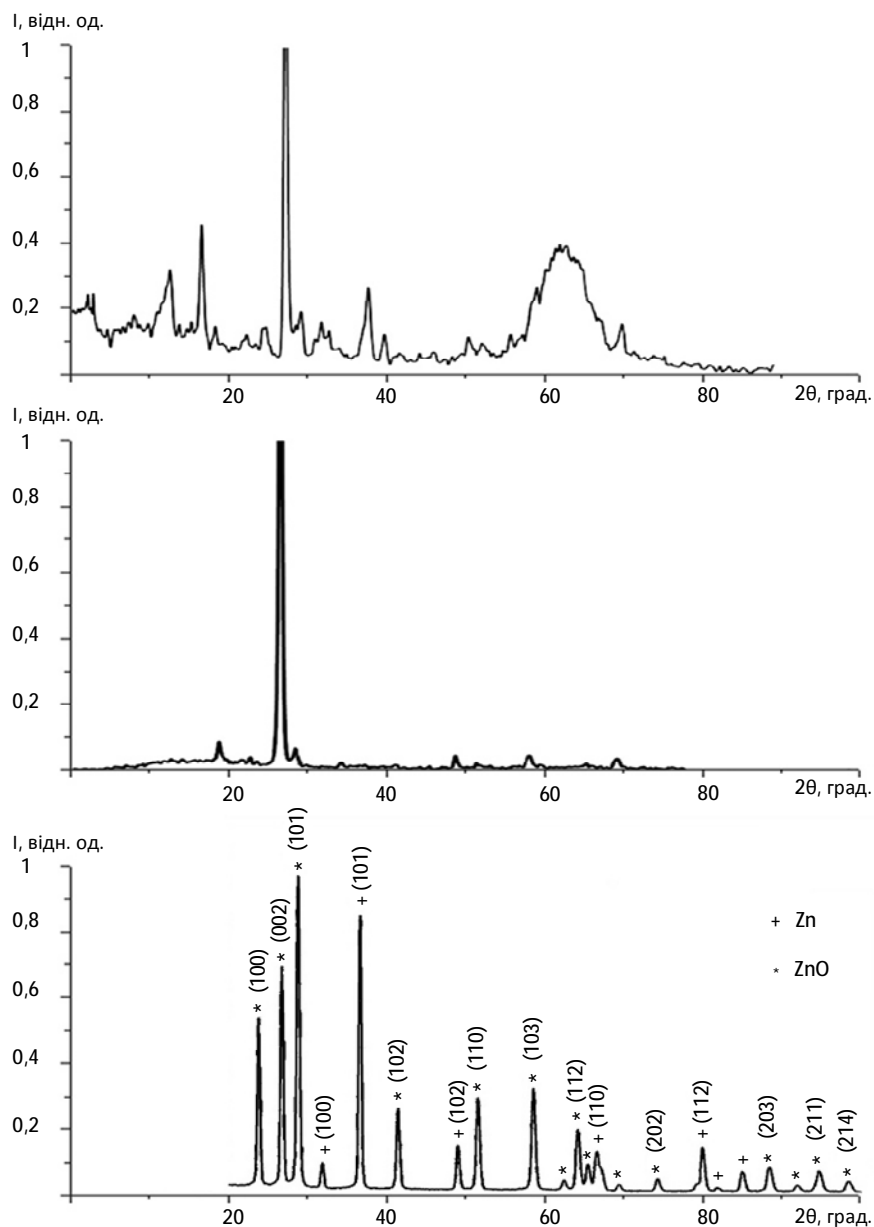


Рис. 4. Спектри рентгенодифракційного аналізу плівки ZnO зрощеної методом CVD на підкладці GaAs (100) (а), плівки ZnO зрощеної методом MOCVD на керамічній підкладці (б) і спектр рентгенодифракційного аналізу Zn і ZnO (в) за даними роботи [8].

крісталічної структури плівок ZnO добре узгоджуються з результатами інших робіт [5 - 10].

Висновки

Технології CVD і MOCVD дозволяють отримати плівкові структури на основі оксиду цинку з подібними оптичними характеристиками, що свідчать про високу якість зразків. Враховуючи гнучкість технологій (можливість легування, зміна

стехіометрії зразків завдяки використанню додаткових наважок в реакторах, отримання потрібних сполук і т.д.) дані технологічні методики зрощування можна вважати досить перспективними для отримання плівкових оксидних структур. Шляхом підбору технологічних параметрів росту за допомогою даних ростових технологій можливе отримання також і монокристалічних плівок ZnO, а використання імпульсної подачі ростового матеріалу в зону вирощування дозволить отримувати квантові точки ZnO на альтернативних підкладках.

- [1] I. P. Kuz'mina, V. A. Nikitenko. Okis' cinka. Poluchenie i opticheskie svojstva (Nauka, Moskva, 1972).
- [2] M.S. Brodin, N.V. Bondar', A.V. Kovalenko, A.Ju. Mekekechko, V.V. Tishhenko. Kvantovaja jelektronika 20(7), 629 (1993).
- [3] V.V. Tischchenko, A.V. Kovalenko. Fizika Nizkikh Temperatur 32(12), 1545 (2006).

- [4] A.V. Kovalenko, V.V. Tishhenko, Tez. dokl. III Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii «Nanostrukturnye materialy – 2012: Rossija – Ukraina – Belarus'» (Sankt-Peterburg, 2012).
- [5] A. N. Zhenirihin, A. I. Hudobenko, R. T. Vill'jams, Dzh. Vilkinson, K. B. User, G. Hiong, V. V. Voronov, Kvantovaja jelektronika 33(11), 975 (2003).
- [6] V.I. Gavrilenko, A.M. Grehov, D.V. Korbutjak, V.G. Litovchenko, Opticheskie svojstva poluprovodnikov. Spravochnik (Naukova dumka, Kiev, 1987).
- [7] V. S. Burakov, N. V. Tarasenko, E. A. Nevar, M. I. Nedel'ko, ZhTF 81(2), 89 (2011).
- [8] L. Kumari, W. Z. Li, Cryst. Res. Technol. 45(3), 311 (2010).
- [9] V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers, J. Geretovsky, Ian Shh. Boyd, Thin Solid Films 259, 1 (1995).
- [10] B. M. Ataev, I. K. Kamilov, A. M. Bagamadova, V. V. Mamedov, A. K. Omaev, M. H. Rabadanov. ZhTF 69(11), 138 (1999).

M.F. Bulanyi, O.V. Kovalenko, A.R. Omelchuk, K.Yu. Polozov, O.V. Skuratovska

Receiving ZnO Films, Fused on alternative substrates CVD and MOCVD Methods

*Oles' Gonchar Dnipropetrovsk National university, Ukraine
e-mail: koval@mail.dsu.dp.ua*

The paper analyzes the physical properties of the films ZnO grown on GaAs (100) substrates by CVD at $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ in a flow of gas mixture of air: nitrogen = 5 : 1, and films of ZnO grown on ceramic substrates by MOCVD at $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ in a flow of gas mixture of argon: oxygen = 9 : 1. The thickness of the ZnO films was $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$. In the PL spectra of samples grown we observed UV PL band with a maximum at $\lambda_{\text{max}} = 380 - 400\text{ nm}$, which is associated with the radiative recombination of electrons and holes localized in shallow donor and acceptor levels. The wide PL band with $\lambda_{\text{max}} = 570 - 580\text{ nm}$ and $\lambda_{\text{max}} = 500 - 510\text{ nm}$ for films ZnO grown by CVD and MOCVD, respectively, most likely due to various structural defects of zinc oxide. Among these defects are most likely oxygen vacancies and interstitial zinc. Red PL band with $\lambda_{\text{max}} = 670\text{ nm}$ can be associated with surface dislocation, the presence of uncontrolled impurities of lithium and iron, as well as interstitial zinc. Synthesized ZnO films had a polycrystalline structure with a grain size of 40 to 60 nm (method CVD) and from 90 to 110 nm (method MOCVD), in turn, grains have a hexagonal structure with lattice parameters: $a = 3,2811\text{ }\text{\AA}$; $c = 5,2066\text{ }\text{\AA}$ with a low degree of microstrain: $M = 1,09 \cdot 10^{-3}\text{ }\%$.