

Є.Ф. ВЕНГЕР,<sup>1</sup> Л.Ю. МЕЛЬНИЧУК,<sup>2</sup> О.В. МЕЛЬНИЧУК,<sup>2</sup> Т.В. СЕМІКІНА<sup>1</sup><sup>1</sup> Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України  
(Просп. Науки, 41, Київ 03028)<sup>2</sup> Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя  
(Вул. Кропив'янського, 2, Ніжин 16600; e-mail: tov310@mail.ru)

## ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДАМИ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ, ВИРОЩЕНИХ МЕТОДОМ АПО

УДК 621.315 535.3:539.2

Уперше методами ІЧ-відбивання та модифікованим методом порушеного повного внутрішнього відбивання (ППВВ) теоретично та експериментально досліджено прозорі провідні нелеговані плівки ZnO, вирошені методом атомного шарового осадження (АПО) в області частот 400–1400 см<sup>-1</sup>. Отримані із спектрів ІЧ-відбивання параметри плівки ZnO вказують на наявність у спектрах ППВВ частотних “вікон”, в яких збуджуються поверхневі фононні та плазмон-фононні поляритони. Теоретичні розрахунки задовільно узгоджуються з експериментальними результатами. Побудовано та досліджено дисперсійні залежності високо- та низькочастотної гілок спектрів ППВВ.

**Ключові слова:** метод порушеного повного внутрішнього відбивання, провідні нелеговані плівки ZnO, поверхневі плазмон-фононні поляритони.

### 1. Вступ

Отримання та дослідження напівпровідникових плівок оксиду цинку є одним з найбільш актуальних наукових напрямків в останнє десятиріччя. Основні зусилля на теперішній час направлені на отримання *p-n*-переходу на основі ZnO плівок для подальшого застосування в оксидній електроніці [1, 2], а також на подальшу розробку прозорих провідних шарів ZnO, які є, в тому числі, складовою конструкцій різноманітних типів сонячних елементів [1, 3]. Останнім часом провідні оксидні плівки, особливо високолеговані, вивчаються як перспективний матеріал для плазмоніки [4–8]. Це пов'язано з тим, що звичайні плазмонні пристрої застосовують металеві плівки або металеві частинки. Проте, як зазначено в роботі [6], плазмонний резонанс в металах обмежений в основному довжиною резонансної хвилі  $\lambda_{\text{res}}$  менш ніж 1 мкм. Таким чи-

ном, метал ефективно взаємодіє зі світлом тільки в ультрафіолетовому та видимому діапазоні. Крім того, в золоті та сріблі, які широко застосовуються в плазмоніці, спостерігаються суттєві втрати при поширенні плазмонів в разі збільшення довжини падаючої хвилі. Тому задача створення альтернативного матеріалу металам є досить актуальною. В роботах [4, 7] показано, що в сильно легованій плівці ZnO спостерігається  $\lambda_{\text{res}} \geq 1$  мкм зі збудженням плазмонів в інфрачервоному (ІЧ) діапазоні. А в роботі [8] показано, що плазмонний резонанс на довжинах телекомунікаційних хвиль 1,3 та 1,55 мкм було отримано і для нелегованої плівки ZnO. Ці факти дозволяють розглядати ZnO плівки як перспективний матеріал для плазмоніки та зокрема телекомунікації. Але таке застосування має низку вимог до напівпровідникових плівок. Як правило, для надання напівпровідниковому матеріалу металевих властивостей, необхідно провести сильне легування. Проте процедура легування веде до порушення кристалічної ґратки та збіль-

© Є.Ф. ВЕНГЕР, Л.Ю. МЕЛЬНИЧУК,  
О.В. МЕЛЬНИЧУК, Т.В. СЕМІКІНА, 2016

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2016. Т. 61, № 12

шенню втрат при поширенні плазмонів. Додатковими вимогами до плівок, с точки зору плазмоніки, є мала шорсткість поверхні та невелика товщина плівок (не більше 300 нм) [6]. Цим вимогам добре задовольняють ZnO плівки, отримані методом атомного шарового осадження (АПО), відомого в літературі як ALD. Детальний опис методу представлено в роботі [9]. Унікальною властивістю даного методу є можливість осадження полікристалічних плівок з високою якістю кристалічної ґратки навіть в разі товщини шару 0,2 мкм [10], а також досягнення високої концентрації вільних носіїв заряду  $n_0 = 10^{20} \text{ см}^{-3}$  без легування плівки [2].

Однак, незважаючи на велику кількість публікацій щодо плівок оксиду цинку, в літературі небагато даних щодо вивчення взаємодії електромагнітного випромінювання з різними типами коливань (фонони, плазмони, наприклад) та умов, за яких відбувається збудження і поширення поверхневих поляритонів у тонких полікристалічних прозорих нелегованих плівках оксиду цинку на підкладках з оптичного скла. Тому в даній роботі вивчаються структури ZnO плівок, отриманих методом АПО, на підкладках з оптичного скла та кремнію методами інфрачервоної та поляритонної спектроскопії. Проведено теоретичні та експериментальні дослідження областей можливо існування, збудження та поширення поверхневих поляритонів у тонких полікристалічних прозорих нелегованих плівках оксиду цинку на підкладках з оптичного скла при різній концентрації вільних носіїв зарядів (електронів) та товщині плівки.

## 2. Методика отримання тонких плівок та експериментальних досліджень

Плівки ZnO були осаджені на кремнієві підкладки та оптичне скло (скло та кремній були розміщені поряд в реакційній камері) на технологічному обладнанні Savannah-100 ALD реактор (Cambridge NanoTech). Структури на кремнієвих підкладках використовувались для оптичних вимірів на відбиття. Оптичне скло було вибрано для дослідження поверхневих поляритонів фононного та плазмон-фононного типу, оскільки для оптичного скла відсутні будь-які осциляції в інфрачервоній області спектра.

Вирощування відбувалося при використанні парів діетил цинку і деіонізованої води, як прекурсорів цинку і кисню. Було виготовлено дві серії зразків (серія перша включає зразки ПІ-1, ПІ-2, серія друга відповідно зразки 312-1, 312-2, 312-3). Зразки в кожній серії мали різну товщину, що забезпечувалось застосуванням різної кількості циклів. Час напуску реакційних газів та азоту для очистки камери були однаковими для зразків одної серії. Серії відрізняються одна від одної часом напуску прекурсорів та азоту. Зміна часу напуску газів веде до структурних варіацій росту плівок. Для представленого дослідження було вибрано такі дві серії, де кристалічна структура плівок майже не відрізнялась. Докладно дослідження структурної властивості плівок та вплив на них технологічних чинників представлено у роботах [2, 3, 10–12]. Для осадження була вибрана температура 200 °С, оскільки саме при цій температурі можливо отримати параметри кристалічної ґратки ( $c$  та  $a$ ) зі значеннями, які збігаються з параметрами ґратки об'ємного ZnO монокристала,  $c$  – вісь є перпендикулярною поверхні. Час напуску реакційних газів було вибрано для отримання плівок з максимально можливою провідністю  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ , яку можна отримати без легування. Провідність плівок, концентрація вільних носіїв заряду та рухливість була отримана завдяки виміру холл-ефекту при кімнатній температурі на обладнанні RH 2035 Phys Tech GmbH після нанесення на структуру металевих контактів Ti (100 Å)/Au (400 Å). Для отримання плівок різної товщини змінювалась кількість циклів осадження. Товщина плівок, осаджених на кремнії, вимірювалась на спектроскопічному рефлектометрі Mikrosack Nanocalc 2000. Виміри атомної силової мікроскопії (AFM; Veeco, Digital Instruments) показали, що поверхня плівок атомарно плоска з максимальною шорсткістю (RMS) 4 нм.

Вимірювання спектрів ГЧ-відбивання та порушеного повного внутрішнього відбивання проводились за кімнатної температури при використанні спектрофотометра ИКС-31 з приставками для відбивання ИПО-22 та НПВО-2 при використанні еталонного дзеркала в області частот 400–1400  $\text{см}^{-1}$ . Спектри  $R(\nu)$  та  $I(\nu)/I_0(\nu)$  записані з поляризатором, ступінь поляризації якого  $P = 0,98$ . Значення коефіцієнта відбивання  $R(\nu)$  та ППВВ одержано з

похибкою 2–3 %. Вимірювання спектрів проводились при  $T = 300$  К.

### 3. Теорія та аналіз спектрів ІЧ-відбивання

Детальний аналіз отримання взаємно узгоджених параметрів одноосцільторної моделі для ZnO проведено в роботах [13, 14]. Авторами [14] показано, що ZnO характеризується значною анізотропією властивостей фононної і слабкою анізотропією плазмової підсистем. Завдяки цьому плівки оксиду цинку є добрими модельними об'єктами, зручними під час дослідження анізотропії оптичних та електрофізичних властивостей в ІЧ-області спектра за наявності зв'язку довгохвильових оптичних коливань ґратки з електронною плазмою.

Область “залишкових променів” оксиду цинку розміщена в діапазоні між частотами поперечного і поздовжнього оптичного фонуна (табл. 1).

Враховуючи те, що плівки ZnO є полікристалічними, використаємо із табл. 1 вказані параметри одноосцільторної моделі монокристалів ZnO при орієнтації  $E \perp C$ .

Теоретичні розрахунки спектрів ІЧ-відбивання поглинаючої плівки на “напівнескінченній” підкладці з оптичного скла проведено в області “залишкових променів” оксиду цинку за математичними виразами роботи [13].

Розрахунок  $R(\nu)$  та  $I(\nu)/I_0(\nu)$  виконано на основі моделі діелектричної проникності з адитивним внеском активних оптичних фононів  $\nu_T$  і плазмонів  $\nu_p$  [15, 16]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_j(\nu) &= \varepsilon_{1j}(\nu) + i\varepsilon_{2j}(\nu) = \varepsilon_{\infty j} + \\ &+ [\varepsilon_{\infty j}(\nu_{Lj}^2 - \nu_{Tj}^2)] / [\nu_{Tj}^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_{fj}] - \\ &- (\nu_{pj}^2 \varepsilon_{\infty j}) / [\nu(\nu + i\gamma_{pj})], \end{aligned}$$

де  $\nu_L$ ,  $\nu_T$  – частоти поперечного і поздовжнього оптичних фононів;  $\gamma_f$  – коефіцієнт затухання оптичного фонуна;  $\gamma_p$  і  $\nu_p$  – коефіцієнт затухання та частота плазмового резонансу;  $E$  – електричний вектор інфрачервоного випромінювання;  $\nu$  – частота ІЧ-випромінювання (в обернених сантиметрах). Дослідження проводились без урахування поглинання підкладки в ІЧ-області спектра.

На рис. 1 (лінії 1–5) показано розрахункові залежності коефіцієнта зовнішнього ІЧ-відбивання структури ZnO/Si від частоти при параметрах

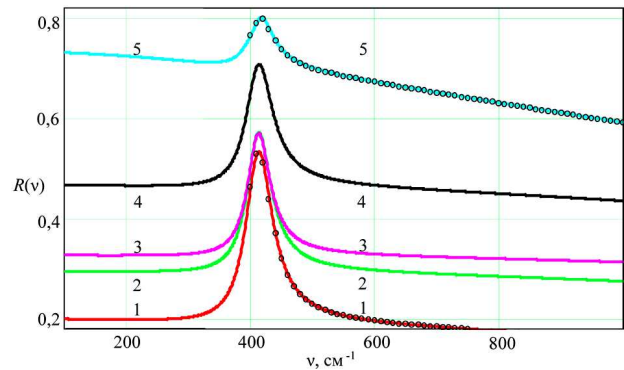


Рис. 1. Розрахункові спектри  $R(\nu)$  легованих плівок ZnO на підкладках Si (дані в табл. 1); точки – експеримент

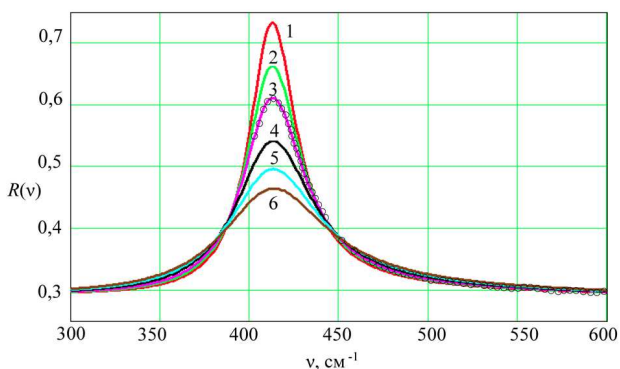
плівки, представлених у табл. 2 за орієнтації  $E \perp C$ . Криві 1, 2 відповідають товщині плівки  $d_f = 0,22$  мкм при концентрації вільних носіїв зарядів (електронів)  $1,5 \cdot 10^{20}$  і  $7,35 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> відповідно. Лінії 3–5 розраховано при зміні товщини плівки від 0,22 до 0,72 мкм за концентрацій вільних носіїв зарядів від  $1,3 \cdot 10^{20}$  до  $4,3 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Як видно з рис. 1, зміна товщини плівки і концентрації вільних носіїв зарядів (електронів) супроводжується збільшенням коефіцієнта відбивання  $R(\nu)$  в області “залишкових променів” оксиду цинку.

Точками показано експериментальні дані спектрів ІЧ-відбивання для ZnO/Si (дані для зразків S312-1 та S312-3 див. табл. 2). Крок сканування за частотою становив 5 см<sup>-1</sup>.

Збільшення концентрації електронів у плівках оксиду цинку від  $10^{19}$  до  $5 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> призводить до зміщення максимуму спектра відбивання в області частоти поперечного оптичного фонуна плівки до 10 см<sup>-1</sup>. При цьому коефіцієнт відбивання (криві 1–5) збільшується від 0,2 до 0,71 на всій ділянці спектра. Розрахунок виконано при використанні даних за товщиною і концентрацією вільних носіїв зарядів, отриманих вимірюваннями на спектроскопічному рефлектометрі та холл-ефекту, і представлених у табл. 2. Що стосується коефіціє-

Таблиця 1. Взаємно узгоджені параметри одноосцільторної моделі монокристалів ZnO [13, 14]

| Орієнтація      | $\varepsilon_0$ | $\varepsilon_\infty$ | $\nu_T, \text{см}^{-1}$ | $\nu_L, \text{см}^{-1}$ |
|-----------------|-----------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|
| $E \perp C$     | 8,1             | 3,95                 | 412                     | 591                     |
| $E \parallel C$ | 9,0             | 4,05                 | 380                     | 570                     |



**Рис. 2.** Розрахункові спектри  $R(\nu)$  легованої плівки ZnO на підкладці SiO<sub>2</sub> ( $\nu_p = \gamma_p = 2530 \text{ cm}^{-1}$ ), товщина плівки ZnO  $d_f = 0,22 \text{ мкм}$  при  $\gamma_f = 10, 15, 20, 30, 40, 50 \text{ cm}^{-1}$ ; точки – експеримент

ентів затухання плазмонів, то розрахунок кривих 1–5 проведено за умови  $\nu_p = \gamma_p$ . При розрахунках спектрів відбивання використано взаємоузгоджені параметри оксиду цинку (див. табл. 1). Затухання фонної підсистеми взято для всіх зразків рівним  $25 \text{ cm}^{-1}$ . При вказаних параметрах спостерігається найкраще узгодження теорії з експериментальними даними. Похибка не перевищує 3%.

На рис. 2 подано розрахунковий та експериментальний спектри ГЧ-відбивання для структури ZnO/Si (зразок S312-2 на кремнії). Концентрація електронів у плівці ZnO для кривих 1–6 становить  $n_0 = 7,35 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  при товщині плівки  $d_f = 0,22 \text{ мкм}$ . Затухання плазмонів  $\gamma_p = 2530 \text{ cm}^{-1}$  було фіксованим для всіх зразків. Зміна форми вказаних кривих пов'язана з впливом фонної підсистеми на коефіцієнт відбивання в області залишкових променів.

Як видно з рис. 2, при  $\gamma_f = 25 \text{ cm}^{-1}$  спостерігається максимально узгоджене збігання теорії з експериментом.

Характерною особливістю усіх спектрів на рис. 1, 2 є наявність максимумів у діапазоні  $350\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ , зумовлених впливом фонної та плазмової підсистем в області “залишкових променів” оксиду цинку. Зменшення  $R(\nu)$  в області  $300\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$  пов'язано із впливом не лише концентрації, а й рухливості електронів на форму спектра відбивання. З рис. 2 видно, що область між частотами поперечного і поздовжнього оптичного фоннів плівки ZnO найчутливіша до зміни концентрації та рухливості вільних носіїв зарядів у

структурі ZnO/Si. Однак, зміна плазмової підсистеми практично не впливає на спектр відбивання оптичного скла. Коефіцієнт відбивання в області  $300\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$  має максимальну чутливість до зміни товщини плівки.

#### 4. Розрахунок та аналіз спектрів ППВВ

Отримані вище дані дозволили провести комплексні дослідження плівки ZnO для випадку  $E \perp C$  на “напівнескінчених” підкладках з оптичного скла методом поляритонної спектроскопії. Суть методу ППВВ полягає в такому [13, 17]: при повному внутрішньому відбиванні промінь ГЧ-випромінювання здатний проникнути з прозорого в ГЧ-області оптично більш густого середовища в середовище оптично менш густе на глибину, що співрозмірна з довжиною падаючої хвилі ГЧ-діапазону. За таких умов, якщо оптично менш густе середовище володіє поглинанням, то інтенсивність світла, що проникає в досліджуване середовище, послаблюється і відбивання не буде повним. Слід пам'ятати, що досліджуване середовище володіє в даній ГЧ-області сильним поглинанням. За таких умов спектральні прилади будуть реєструвати спектр порушеного повного внутрішнього відбивання.

Розрахунок спектрів ППВВ проведено за формулами, що враховують взаємодію ГЧ-випромінювання з фонною та плазмовою підсистемами плівки ZnO для випадку  $E \perp C$  на “напівнескінчених” підкладках з оптичного скла при використанні математичних виразів роботи [13] та взаємоузгоджених параметрів оксиду цинку, наведених у табл. 1. Що стосується коефіцієнтів затухання плазмонів у плівках ZnO, то розрахунок усіх кривих проведено за умови  $\nu_p = \gamma_p$ . Затухання фонної підсистеми взято рівним  $15 \text{ cm}^{-1}$  для всіх зразків. Як показано в роботах [18, 19], при вказаних параметрах спостерігається найкраще узгодження теорії з експериментальними даними (табл. 2). Похибка не перевищує 3%.

На рис. 3, а–в (лінії 1–3) наведено розрахункові залежності коефіцієнта ППВВ плівки ZnO на оптично ізотропній підкладці з оптичного скла від частоти. Параметри плівки, при яких проведено розрахунки, подано у табл. 1 та 2 за орієнтації  $E \perp C$ . Криві 1–3 відповідають товщині плівки  $d_f = 0,22 \text{ мкм}$  при концентрації вільних носіїв зарядів (електронів)  $1,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (крива

Таблиця 2. Параметри легованих плівок ZnO

| № | Зразок       | Товщина плівки, нм | Концентрація електронів, $\text{см}^{-3}$ | Плазмова частота, $\text{см}^{-1}$ | Рухливість, $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ | Провідність, $\Omega^{-1}\text{см}^{-1}$ |
|---|--------------|--------------------|---|------------------------------------|---|--|
| 1 | ZnO (S312-1) | 220                | $1,5 \cdot 10^{20}$                       | 1140                               | 24  | $1,73 \cdot 10^3$                        |
| 2 | ZnO (S312-1) | 220                | $7,35 \cdot 10^{19}$                      | 2530                               | 23,3  | $3,65 \cdot 10^2$                        |
| 3 | ZnO(III-2)   | 203,2              | $1,3 \cdot 10^{20}$                       | 3370                               | 24,8  | $1,94 \cdot 10^3$                        |
| 4 | ZnI(III-1)   | 380,8              | $1,42 \cdot 10^{20}$                      | 3520                               | 26,5  | $1,66 \cdot 10^3$                        |
| 5 | ZnOS312-3    | 720                | $4,33 \cdot 10^{20}$                      | 6145                               | 25,7  | $5,6 \cdot 10^3$                         |

1),  $7,35 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (крива 2) і  $1,3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (крива 3).

Теоретичні розрахунки проведено за умови, що значення коефіцієнта затухання фононної підсистеми  $\gamma_f = 15 \text{ см}^{-1}$ , товщина зазору у призмі ППВВ  $d_g = 5 \text{ мкм}$  та кут падіння ІЧ-випромінювання у призмі ППВВ  $\phi = 40^\circ$  сталі для кривих 1–3 (рис. 3, а). Як видно з рис. 3, а, зміна концентрації електронів у плівці оксиду цинку при незмінних відповідно товщині плівки і коефіцієнті затухання фонона супроводжується збільшенням “напівширини” спектра ППВВ. Тенденція спостерігається для всіх зразків. Так, на рис. 3, а “напівширина” спектра збільшується від 33 (крива 1) до  $75 \text{ см}^{-1}$  (крива 3). Згідно з даними роботи [13], це вказує на збільшення коефіцієнта затухання поверхневих поляритонів (ПП) у плівці оксиду цинку при збільшенні ступеня легування плівки. Аналогічна тенденція спостерігається і для кривих 1–3, наведених на рис. 3, б, в, які отримані при вказаних вище параметрах, але за  $\gamma_f = 30 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, б) та  $\gamma_f = 45 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, в). На рис. 3 (крива 1) добре видно збільшення “напівширини” спектра ППВВ від 33 до  $69 \text{ см}^{-1}$  при збільшенні коефіцієнта затухання фононної підсистеми від 15 до  $45 \text{ см}^{-1}$ .

Підтвердженням того, що в системі ZnO–оптичне скло збуджуються поверхневі поляритони є прояв мінімумів у спектрах ППВВ лише в р-поляризованому ІЧ-випромінюванні та належність до області від’ємних значень діелектричної проникності (область між частотами поперечного і поздовжнього оптичного фонона). Крім того, мінімум спектра ППВВ зміщується у височастотну область при збільшенні кута падіння світла в призмі ППВВ і при зменшенні інтенсивності поглинання за незмінної величини проміжку між призмою ППВВ та системою ZnO–оптичне скло [13, 17].

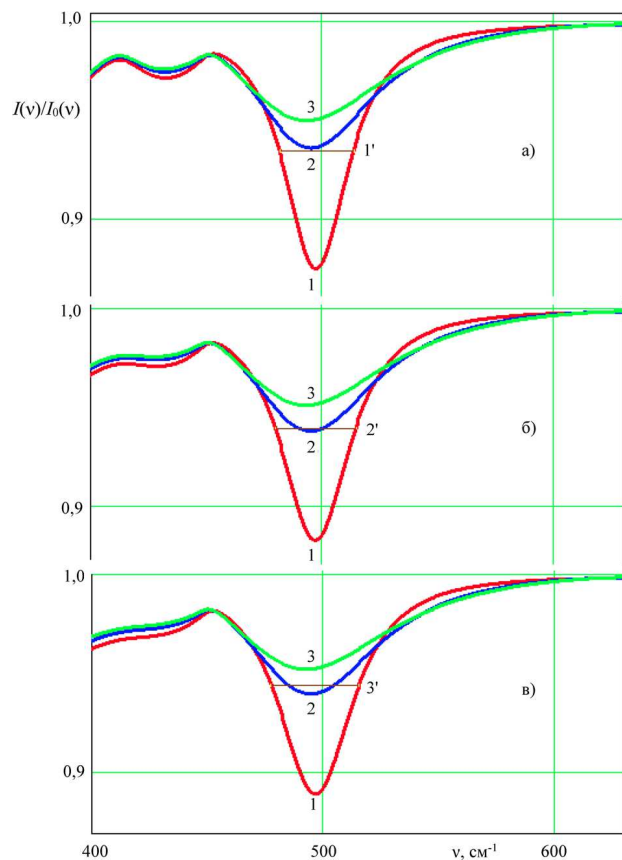
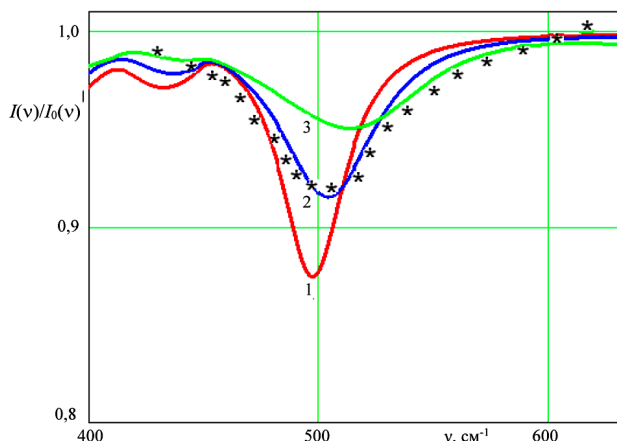
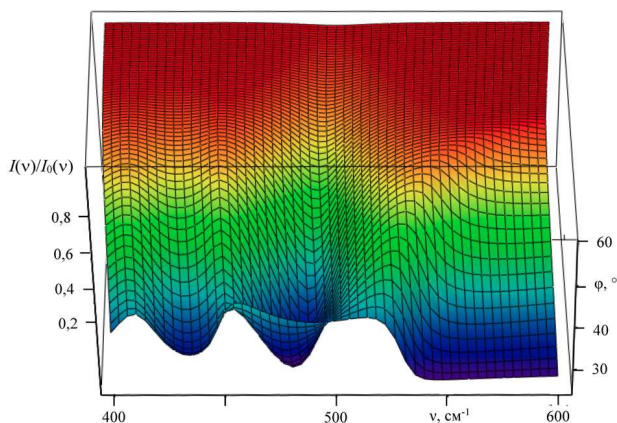


Рис. 3. Теоретичні спектри ППВВ легованої плівки ZnO на підкладці з оптичного скла в області “залишкових променів” оксиду цинку

На рис. 4 наведено спектри ППВВ в структурі ZnO–оптичне скло при різних значеннях товщини плівки (від 0,22 до 0,72 мкм). Теоретичні спектри для кривих 1–3 отримані при куті падіння світла в елементі ППВВ  $\phi = 40^\circ$ . У спектрах ППВВ спостерігаються мінімуми відповідно на частотах 496 (крива 1), 504 (крива 2) і  $513 \text{ см}^{-1}$  (крива 3). Як



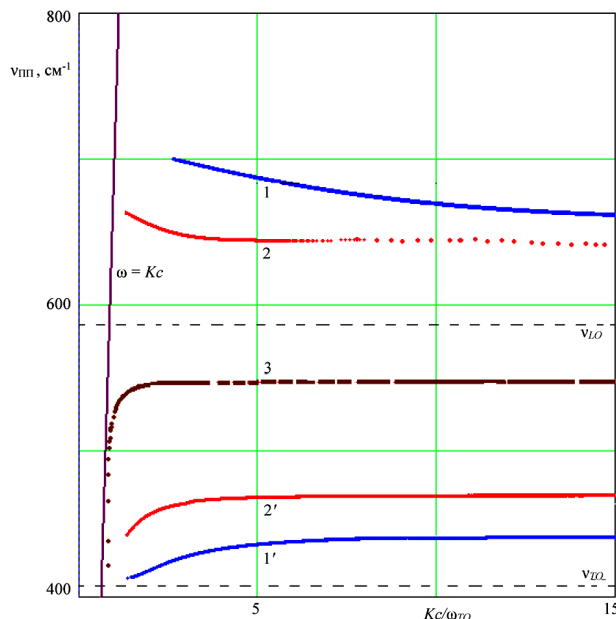
**Рис. 4.** Спектри ППВВ структури ZnO – оптичне скло при  $d_f = 0,22$  мкм (крива 1);  $d_f = 0,38$  мкм (крива 2);  $d_f = 0,72$  мкм (крива 3); \* – експеримент ( $d_f = 0,38$  мкм)



**Рис. 5.** Поверхня модифікованого ППВВ системи плівка ZnO на підкладці з оптичного скла при  $E \perp C$

видно з рисунка, при збільшенні товщини плівки спостерігається зміщення частоти ППВВ у височастотну область спектра та його “напівширини”, що пов’язано з впливом фоновної підсистеми плівки оксиду цинку на спектр ППВВ в області “залишкових променів” оксиду цинку.

Зірочками зображений експериментальний спектр ППВВ системи ZnO–оптичне скло для зразка товщиною  $d_f = 0,38$  мкм типу легована напівпровідникова плівка на діелектричній “напівнескінченній” підкладці при орієнтації  $K \perp C$ ,  $xy \parallel C$ . Спектр записаний при повітряному проміжку товщиною  $d_g = 5$  мкм між елементом ППВВ з KRS-5 і зразком та кутом  $\varphi = 40^\circ$  в



**Рис. 6.** Залежність частоти ППВВ від зведеного хвильового вектора  $K$  системи плівка ZnO на підкладці з оптичного скла при  $E \perp C$  при різних значеннях  $d_f$

елементі ППВВ. У спектрі ППВВ спостерігається мінімум на частоті  $508 \text{ cm}^{-1}$ , що узгоджується з розрахунковими даними в межах похибки ( $504 \text{ cm}^{-1}$ , крива 2).

Очевидно, що найбільш точні дані можна отримати при побудові так званої поверхні відбивання ППВВ  $I(\nu)/I_0(\nu)$ , яка являє собою тривимірне представлення коефіцієнта пропускання заданої вище системи і залежить від частоти випромінювання і кута падіння. За відсутності взаємодії випромінювання з поверхнею структури значення  $I(\nu)/I_0(\nu) = 1$  і в даній області поверхня плоска, але за наявності збудження поверхневих поляритонів у плівці ZnO або підкладці з оптичного скла на вказаній поверхні проявляється ряд “ущелин” (рис. 5).

Глибина “ущелин” залежить від параметрів системи: величини зазора  $d_g$  між напівциліндром ППВВ і зразком, частоти  $\nu$  випромінювання тощо. Підтвердженням існування ППВВ в структурі оксид цинку – оптичне скло є і той факт, що при збільшенні кута падіння спостерігається зміщення частоти мінімуму в спектрах ППВВ на рис. 4 в більш височастотну область та зменшення “напівширини” спектра.

З наведених вище теоретичних розрахунків і аналізу даних монографії [13] можна зробити висновки, що характер дисперсії поляритонних гілок якісно не змінюється при зміні товщини плівки оксиду цинку, але спостерігаються кількісні зміни, які, на нашу думку, зумовлені зростанням значень ефективної частини діелектричної проникності в ІЧ-області спектра.

На рис. 6 наведено високочастотні (криві 1, 2) та низькочастотні (криві 1', 2') дисперсійні гілки для легованої плівки ZnO відповідно товщиною 0,22 та 0,72 мкм. Прояв дисперсійних кривих спостерігається в області частот “залишкових променів” плівки ZnO ( $412\text{--}591\text{ см}^{-1}$ ) на підкладці з оптичного скла. Саме в цьому діапазоні дійсна частина діелектричної проникності плівки ZnO від’ємна і енергетичні втрати нескінченно малі. Розрахунок дисперсійних гілок у системі ZnO–оптичне скло проведено за формулами без врахування анізотропії коливань у плівці [19, 20]. Видно, що в такій системі при  $d_f \leq 0,72$  мкм спостерігається дві гілки. Аналогічні дані були отримані раніше в роботі [20] для системи ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Розв’язком рівнянь є низькочастотна (криві 1', 2') та високочастотна (криві 1, 2) дисперсійні гілки.

З аналізу спектрів ППВВ та дисперсійних гілок (рис. 6), побудованих для різної товщини плівки, випливає, що чим менша товщина плівки, тим більша відстань між мінімумами в спектрах ППВВ, а отже, між дисперсійними гілками.

Як видно з наведених вище графіків, високочастотна гілка при  $d_f \leq 0,22$  мкм для плівки оксиду цинку ( $n_0 = 1,5 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ ) знаходиться вище частоти поздовжнього оптичного фону оксиду цинку. Розрахунки показують, що при збільшенні товщини плівки ZnO обидві гілки наближаються одна до одної. При товщині плівки  $d_f \geq 0,5$  мкм криві практично вироджуються в одну криву (рис. 6, крива 3), що збігається з даними роботи [13] для монокристала ZnO.

## 5. Висновки

В даній роботі методами ІЧ-спектроскопії та порушеного повного внутрішнього відбивання вперше досліджені нелеговані провідні плівки оксиду цинку, осаджені методом АПО на підкладки з кремнію та оптичного скла. Із проведених комплексних досліджень випливає, що спектри ІЧ-відбивання та

ППВВ у структурі повітря – плівка ZnO – оптичне скло добре моделюються при використанні об’ємних взаємно узгоджених параметрів, отриманих у роботах [2, 14] для монокристалів оксиду цинку.

Показано наявність частотних “вікон”, в яких можливе збудження та поширення поверхневих фононних та плазмон-фононних поляритонів.

Уперше для вказаної структури побудовано тривимірне представлення спектрів ППВВ при скануванні одночасно кута падіння та частоти ІЧ-випромінювання, а також отримано дисперсійні залежності високо- та низькочастотної гілок.

*Автор Т.В. Семікіна висловлює подяку Марку Годлевському за представлену ним можливість користуватися технологічним та експериментальним обладнанням в Інституті Фізики Польської Академії наук (Варшава, Польща).*

1. Т.В. Семікіна, В.Н. Комащенко, Л.Н. Шмырева. Оксидная электроника как одно из направлений прозрачной электроники. *Электроника и связь. Тематический выпуск “Электроника и нанотехнологии”* **3**, 20 (2010).
2. S. Gieraltowska, L. Wachinski, B.S. Witkowski, M. Godlewski, E. Guzewicz. Atomic layer deposition grown composite dielectric oxides and ZnO for transparent electronic applications. *Thin Solid Films* **520**, 4694 (2012) [DOI: 10.1016/j.tsf.2011.10.151].
3. T.V. Semikina, S.V. Mamykin, M. Godlewski, G. Luka, R. Pietruszka, K. Kopalko, T.A. Krajewski, S. Gieraltowska, L. Wachnicki, and L.N. Shmyryeva. ZnO as a conductive layer prepared by ALD for solar cells based on n-CdS/n-CdTe/p-Cu<sub>1.8</sub>S heterostructure. *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron.* **16** (2), 111 (2013) [DOI: 10.15407/spqeo16.02.111].
4. S. Sadofev, S. Kalusniak, P. Schofer, and F. Henneberger. Molecular beam epitaxy of n-Zn(Mg)O as a low-damping plasmonic material at telecommunication wavelengths. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 181905 (2013) [DOI: 10.1063/1.4804366].
5. G.V. Naik, J. Kim, and A. Boltasseva. Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range [Invited]. *Optical Material Express* **1** (6), 1090 (2011) [DOI: 10.1364/OME.1.001090].
6. W. Allen, M.S. Allen, D.C. Look, B.R. Wenner, N. Itagaki, K. Matsushima, I. Surhariadi. Infrared plasmonics via ZnO. *J. Nano Res.* **28**, 109 (2014) [DOI: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.28.109].
7. M.A. Bodea, G. Sbarcea, G.V. Naik, A. Boltasseva, T.A. Klar, J.D. Pedarnig. Negative permittivity of ZnO thin films prepared from aluminum and gallium doped ceramics via pulsed-laser deposition. *Appl. Phys. A* **110**, 929 (2013) [DOI: 10.1007/s00339-012-7198-6].

8. D.C. Look, K.D. Leedy. ZnO plasmonics for telecommunications. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 182107 (2013) [DOI: 10.1063/1.4804984].
9. Т.В. Семікіна. Атомне послойне осаждение как нанотехнологический метод для получения функциональных материалов. Обзор. *Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского, Серия "Физика"* **22** (61, № 1), 116 (2009) [Semikina T.V. Atomic layer deposition as a nanotechnological method for functional materials. Review. *Scientific Notes of V.I. Vernadsky Taurida National University. Series: Physics* **22** (61), No. 1, 116 (2009)].
10. A. Wójcik, M. Godlewski, E. Guziejewicz, R. Minikaev, W. Paszkowicz. Controlling of preferential growth mode of ZnO thin films grown by atomic layer deposition. *J. Crystal Growth* **310**, 284 (2008) [DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.10.010].
11. T. Krajewski, E. Guziejewicz, M. Godlewski, L. Wachnicki, I.A. Kowalik, A. Wojcik-Glodowska, M. Lukasiewicz, K. Kopalko, V. Osinniy, M. Guziejewicz. The influence of growth temperature and precursors' doses on electrical parameters of ZnO thin films grown by atomic layer deposition technique. *Microelectronics J.* **40**, 293 (2009) [DOI: 10.1016/j.mejo.2008.07.053].
12. E. Przeździecka, L. Wachnicki, W. Paszkowicz, E. Łusakowska, T. Krajewski, G. Łuka, E. Guziejewicz, M. Godlewski. Photoluminescence, electrical and structural properties of ZnO films, grown by ALD at low temperature. *Semiconductor Science and Technology* **24**, 105014 (2009) [DOI: 10.1088/0268-1242/24/10/105014].
13. Є.Ф. Венгер, О.В. Мельничук, Ю.А. Пасечник. *Спектроскопія залишкових променів* (Наукова думка, 2001).
14. E.F. Venger, A.V. Melnichuk, L.Ju. Melnichuk, Ju.A. Paschnik. Anisotropy of the ZnO single crystal reflectivity in the region of residual rays. *Phys. Status Solidi (b)* **188** (2), 823 (1995) [DOI: 10.1002/pssb.2221880226].
15. И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. *Окись цинка. Получение и оптические свойства* (Наука, 1984).
16. H. Nam, G. Shen, J.H. Cho, T.J. Lee, S.H. Seo, Ch.J. Lee. Vertically aligned ZnO nanowires produced by a catalyst-free thermal evaporation method and their field emission properties. *Chem. Phys. Lett.* **404**, 69 (2005) [DOI: 10.1016/j.cplett.2005.01.084].
17. Е.А. Виноградов, И.А. Дорофеев. *Термостимулированные электромагнитные поля твёрдых тел* (Физматлит, 2010).
18. Є.Ф. Венгер, Л.Ю. Мельничук, О.В. Мельничук, Т.В. Семікіна, Ю.І. Хроколова. Дослідження тонких плівок ZnO на поверхні SiO<sub>2</sub> методом ІЧ-спектроскопії відбивання. *Фізико-математичні записки: Збірник наук. праць* (Видавництво НДУ ім. Миколи Гоголя, 2013), с. 59.
19. E.F. Venger, D.V. Korbutyak, L.Yu. Melnichuk, O.V. Melnichuk. Research of films of ZnO on the substrate with optical of flew down the method IR-spectroscopy of reflection. *Transactions (Iakob Gogebashvili Telavi State University)* **1** (27), 64 (2014).
20. Е.Ф. Венгер, А.В. Мельничук, Ю.А. Пасечник, Е.И. Сухенко. Поверхностные поляритоны в системе ZnO на сапфире. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника* **31**, 120 (1996).

Одержано 02.12.15

*E.F. Venger, L. Yu. Melnichuk,  
A. V. Melnichuk, T. V. Semikina*

#### IR SPECTROSCOPIC STUDY OF THIN ZnO FILMS GROWN USING THE ATOMIC LAYER DEPOSITION METHOD

#### S u m m a r y

Using the IR reflection method and the modified method of disturbed total internal reflection (DTIR), thin undoped conducting ZnO films grown with the use of the atomic layer deposition method have been studied theoretically and experimentally for the first time in a spectral interval of 400–1400 cm<sup>-1</sup>. The parameters of ZnO films determined from the IR reflection spectra testify to the presence of frequency “windows” in the DTIR spectra, in which surface phonon and plasmon-phonon polaritons are excited. The theoretical calculations are in good agreement with the experimental results. The dispersion dependences of high- and low-frequency branches of DTIR spectra are plotted and analyzed.