

## ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ УМОВ ВИРОЩУВАННЯ НА СТРУКТУРНІ І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$

І.І. ШТЕПЛЮК,<sup>1</sup> Г.В. ЛАШКАРЬОВ,<sup>1</sup> В.В. ХОМЯК,<sup>2</sup> О.С. ЛИТВИН,<sup>3</sup>  
П.Д. МАР'ЯНЧУК,<sup>2</sup> І.І. ТИМОФЄЄВА,<sup>1</sup> А.І. ЄВТУШЕНКО,<sup>1</sup>  
В.Й. ЛАЗОРЕНКО<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України  
(Вул. Кривошанівського, 3, Київ 03142; e-mail: shteplyuk\_1987@ukr.net)

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім. Федьковича  
(Вул. Коцюбинського, 2, Чернівці 58012)

<sup>3</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
(Просп. Науки, 45, Київ 03028)

УДК 621.383.8  
© 2012

Досліджено вплив потужності магнетрона і співвідношення тисків робочих газів  $Ar/O_2$  на мікроструктуру та оптичні властивості плівок  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$ . Плівки осаджено методом магнетронного розпилювання на постійному струмі при температурі підкладки  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Дослідження морфології поверхні, здійснені за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ), і рентгенофазовий аналіз (РФА) виявили сильний вплив технологічних параметрів осадження на мікроструктуру плівок. РФА аналіз показав, що всі вирощені плівки є полікристалічними і однофазними. Встановлено, що зростання парціального тиску аргону в газовій суміші  $Ar:O_2$  сприятливо впливає на кристалічну структуру твердих розчинів  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$ . Обговорено особливості контролю ширини забороненої зони та морфології поверхні твердих розчинів  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$  шляхом зміни параметрів вирощування.

### 1. Вступ

Напівпровідникові матеріали на основі  $ZnO$  вважаються найбільш багатообіцяючими для створення високоефективних світловипромінюючих (СВД) і лазерних (ЛД) діодів, які працюють в ультрафіолетовій та видимій областях оптичного діапазону. Це пов'язано з прямозонним характером оксиду цинку (3,37 еВ) і великою енергією зв'язку екситонів (60 меВ) [1–3]. Важливим аспектом при створенні пристроїв оптоелектроніки, а особливо СВД та ЛД з високою ефективністю випромінювання, є вміння керувати шириною забороненої зони, що необхідне для формування квантових ям (КЯ) [4–6]. Зменшення ширини забороненої зони оксиду цинку може бути реалізовано шляхом формування твердих розчинів  $ZnO$  з  $CdO$ . У попередніх роботах [7–16] плівки твердих розчинів  $Zn_{1-x}Cd_xO$ , головним чином, вирощено метода-

ми молекулярно-пучкової епітаксії та осадженням з газової фази з використанням метал-органічних сполук. Незважаючи на значні зусилля, зроблені різними групами науковців, оптична ефективність плівок  $Zn_{1-x}Cd_xO$  все ще незадовільна. Безумовно, це пов'язано з фізичними обмеженнями, які протидіють вирощуванню структурно-досконалих плівок  $Zn_{1-x}Cd_xO$ . Це не дозволяє на даному етапі досліджень повноцінно використовувати багатофункціональні можливості такої напівпровідникової системи в області оптоелектроніки. Слід зазначити, що основні фізичні проблеми при вирощуванні шарів  $Zn_{1-x}Cd_xO$  зумовлені невідповідністю кристалічних ґраток вюртцитного  $ZnO$  і кубічного  $CdO$ , слабкою розчинністю кадмію в матриці оксиду цинку (2%) та різницею іонних радіусів  $Zn$  та  $Cd$  (22%). Зазначені фактори можуть сприяти нерівномірному розподілу кадмію при рості плівок твердих розчинів, а також викликати спінодальний розпад системи і сепарацію фаз. Для створення високоефективних гетероструктур з квантовим обмеженням на основі оксиду цинку (наприклад,  $ZnO/Zn_{1-x}Cd_xO/ZnO$ ) необхідними є дві вимоги: модифікація зонного спектра  $ZnO$  та висока структурна досконалість плівок його твердих розчинів. Підвищення вмісту кадмію у сплавах мішенях, які використовуються для розпилення, може забезпечити зміну енергетичного спектра оксиду цинку. Однак, з іншого боку, це приводить до погіршення структурної та оптичної якості твердих розчинів, оскільки виникає значна кількість власних дефектів та збільшується концентрація дислокацій. Тому постає питання пошуку альтернативного способу для керування параметрами мікроструктури та шириною забороненої зони, який виключає використання, у процесі магне-

тронного розпилення, мішеней з підвищеним вмістом кадмію.

У цій роботі використано метод магнетронного розпилення на постійному струмі, який дозволяє вирощувати високоякісні плівки ZnCdO з використанням сапфірових підкладок. Магнетронне розпилення характеризується такими перевагами, як відносно низькі температури підкладки; хороша адгезія плівок; хороша однорідність їх по товщині, висока щільність та можливість прямого осадження із металічних мішеней шляхом реактивного розпилення в газових сумішах [17]. Оскільки співвідношення робочих газів та потужність магнетрона є критичними параметрами для такого методу осадження, то дослідження особливостей їх впливу на мікроструктуру та оптичні властивості плівок твердих розчинів є винятково важливою фізичною задачею як з матеріалознавчої, так і з технологічної точок зору.

Мета даної роботи – встановити закономірності формування твердого розчину залежно від параметрів процесу магнетронного розпилення, а також вивчити можливості керування енергетичним спектром та структурними властивостями плівок напівпровідникової системи  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$  шляхом зміни співвідношення парціальних тисків робочих газів та потужності магнетрона. Крім того, запропоновано фізичні механізми впливу технологічних параметрів на фундаментальні характеристики досліджуваного твердого розчину.

## 2. Експеримент

Плівки  $Zn_{1-x}Cd_xO$  ( $x = 0, 10$ ) вирощено методом магнетронного розпилення за постійного струму на сапфірових підкладках ( $c-Al_2O_3$ ) при температурі 250 °С. У ролі мішеней для розпилення використовували диски зі сплаву цинку та кадмію (діаметр – 100 мм, чистота – 99,99%). Високочисті аргон і кисень використовували як робочі гази. Відстань між мішень-підкладка становила 40 мм. Залишковий тиск у камері осадження становив  $1 \cdot 10^{-4}$  Па. Для того щоб дослідити вплив робочих газів на властивості осаджених плівок, змінювали співвідношення  $Ar/O_2$  від 2/1 до 4/1. Час неперервного осадження – 1 година. Потужність магнетрона змінювали у межах від 100 Вт до 150 Вт. Морфологію поверхні (розмір зерен та поверхнева шорсткість) досліджували за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ) Nanoscope III (Digital Co. Instruments, USA) з використанням кремнієвого зонда. Режим сканування поверхні – Tapping Mode. Всі вимірювання здійснено при кімнатній тем-

пературі. У цих дослідженнях шорсткість поверхні  $RMS$  визначалася так:  $RMS(\text{нм}) = [\sum(z_i - z_{ave})^2 / N]^{1/2}$  де  $z_i$  – поточне значення  $z$ ,  $z_{ave}$  – середнє значення  $z$  в області сканування,  $N$  – кількість точок. Розмір зерен оцінено за допомогою програми Cross Section Analysis Nano-Score III. Кристалічну структуру зразків досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА), джерелом виступало  $CuK_\alpha$  випромінювання ( $\lambda = 0,154056$  нм). РФА вимірювання здійснювали з використанням дифрактометра ДРОН-4. Скануючу електронну мікроскопію (СЕМ) застосовували для оцінювання однорідності осаджених плівок та якості інтерфейсу плівка/підкладка (ZEISS EVO 50 XVP). Елементний аналіз плівок ZnCdO виконано методом рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА) за допомогою скануючого електронного мікроскопа ZEISS EVO 50 XVP SEM з використанням енергодисперсійного спектрометра (ЕДС), обладнаного системою INCA 450 (OXFORD Instruments). Оптичне пропускання плівок вимірювали на спектрофотометрі SF-2000 при кімнатній температурі.

## 3. Результати та їх обговорення

З даних рентгенофазового аналізу зроблено висновок про те, що всі зразки є полікристалічними, однофазними і кристалізуються в гексагональній структурі типу “вюртцита” з переважною орієнтацією кристалітів у напрямку осі  $c$ . Слід відзначити, що жодних дифракційних піків, які відповідають CdO або іншим фазам, не було виявлено. Брегівський кут основного піка, який відповідає кристалографічній площині (002), становить  $34,05^\circ$  та  $34,12^\circ$  для плівок  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$ , вирощених при потужності магнетрона  $P = 100$  Вт і співвідношенні тисків робочих газів 2:1 і 4:1 відповідно. При зростанні потужності магнетрона до 150 Вт брегівський кут зменшується до значень  $33,99^\circ$  і  $33,96^\circ$  відповідно. Періоди ґратки  $c$  та  $a$  розраховані згідно з такими співвідношеннями [18]:

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta}; \quad a = \sqrt{\frac{1}{3}} \frac{\lambda}{\sin \theta}.$$

Зростання періодів ґратки (див. табл. 1) при зростанні потужності магнетрона від 100 Вт до 150 Вт вказує на те, що плівки  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$  перебувають в однорідному стані напруження з компонентою розтягу паралельно осі  $c$ . Причина такої зміни параметрів ґратки полягає у тому, що при більшому значенні потужності більше іонів кадмію ввійшло в катіонну підґратку ZnO. Розрахунок напружень у плівці виконано на основі моделі двовісної деформації. Деформація

Т а б л и ц я 1. Параметри мікроструктури, розраховані на основі РФА

Зразок	Співвідношення тисків робочих газів Ar/O <sub>2</sub>	Потужність магнетрона P, Вт	Кут дифракції 2θ <sub>002</sub> , гр.	Півширина, гр.	Період ґратки a, Å	Період ґратки c, Å	Розмір ОКР D, нм	Густина дислокацій δ · 10 <sup>15</sup> м <sup>-2</sup>	Напруження σ <sub>film</sub> , ГПа
Zn <sub>0,9</sub> Cd <sub>0,1</sub> O	2:1	100	34,05	0,965	3,036	5,263	9	12,3	-2,68
Zn <sub>0,9</sub> Cd <sub>0,1</sub> O	4:1	100	34,12	0,551	3,029	5,250	15	4,4	-2,10
Zn <sub>0,9</sub> Cd <sub>0,1</sub> O	2:1	150	33,99	1,103	3,040	5,270	7	20,4	-2,99
Zn <sub>0,9</sub> Cd <sub>0,1</sub> O	4:1	150	33,96	0,525	3,043	5,275	16	3,9	-3,21

$\varepsilon = (c_{\text{film}} - c_{\text{bulk}})/c_{\text{bulk}}$  у напрямку осі  $c$ , тобто перпендикулярно до поверхні підкладки, визначалася з даних РФА ( $c_{\text{bulk}} = 5, 2054 \text{ \AA}$ ). Для розрахунку повного значення деформації при заданій температурі росту  $\varepsilon(T_{\text{sub}})$  потрібно, крім залишкової мікротреформації  $\varepsilon$ , також враховувати термопружну деформацію  $\varepsilon_T$ , яка виникає внаслідок різниці коефіцієнтів температурного розширення (КТР) Zn<sub>0,9</sub>Cd<sub>0,1</sub>O та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для розрахунку використовували такі значення КТР: для Zn<sub>0,9</sub>Cd<sub>0,1</sub>O  $\alpha_{\text{ZnCdO}} \approx \alpha_{\text{ZnO}} = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [19], для сапфіру  $\alpha_{\text{sapph}} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [20]. Величина термопружної деформації визначається за формулою

$$\varepsilon_T = (\alpha_{\text{ZnO}} - \alpha_{\text{sapph}})\Delta T,$$

де  $\Delta T$  – різниця температур вирощування і кімнатної. Тоді повна деформація  $\varepsilon(T_{\text{sub}}) = \varepsilon + \varepsilon_T$ .

Для визначення напруження у плівці  $\sigma_{\text{film}}$  може бути використана формула, справедлива для гексагональної ґратки:

$$\sigma_{\text{film}} = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \varepsilon(T_{\text{sub}}).$$

Для констант пружної жорсткості  $c_{ij}$  використовують такі значення (для монокристала ZnO):  $c_{11} = 208,8$ ,  $c_{33} = 213,8$ ,  $c_{12} = 119,7$ ,  $c_{13} = 104,2$  ГПа [21]. Це дає таке співвідношення для напруження у плівці:  $\sigma_{\text{film}} = -233 \varepsilon(T_{\text{sub}})$  [ГПа]. Для плівок Zn<sub>0,9</sub>Cd<sub>0,1</sub>O спостерігаються напруження розтягу. Збільшення потужності магнетрона приводить до зростання напружень розтягу у плівках.

Значення півширини дифракційного максимуму для кристалографічної площини (002) подано у табл. 1. При збільшенні парціального тиску аргону півширина рефлексу зменшується, що свідчить про кращу структурну досконалість плівок. Розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) розраховано згідно з формулою Дебая–Шерера [22]:

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta}.$$

Густина дислокацій  $\delta$ , яка відображає кількість дефектів у плівці, визначалася за формулою  $\delta = 1/D^2$

[23]. Значення цих величин подано у табл. 1. Більші розміри кристалітів та менші значення півширини свідчать про кращу кристалічність плівок. Слід зазначити, що для плівок Zn<sub>0,9</sub>Cd<sub>0,1</sub>O при збільшенні потужності магнетрона від 100 Вт до 150 Вт період ґратки і напруження розтягу починають зростати. Відомі три можливих фактори, які сприяють погіршенню структурної впорядкованості при зростанні потужності магнетрона [24]. По-перше, швидкість осадження лінійно росте зі зростанням потужності. Це означає, що щойно розпилені іони металічного цинку і кадмію будуть мати менше часу для того, щоб зайняти стабільні рівноважні позиції. По-друге, зі збільшенням потужності може зростати відносна кількість атомарного цинку і зменшуватися кількість молекул ZnO, які конденсуються на підкладку [24]. Автори роботи [25] повідомляють, що додатковий етап формування оксиду на підкладці приводить до того, що осаджені плівки є більш кристалічно-розупорядкованими, ніж у випадку конденсації вже сформованих молекул оксидів. По-третє, енергія вторинних електронів, емітованих з мішені під час процесу розпилення, зростає зі збільшенням напруження, а отже, і потужності. Зіткнення із зростаючою плівкою приводить до того, що вторинні електрони, які бомбардують поверхню плівки, втрачають енергію, у результаті чого плівка нагрівається [26, 27]. Додаткове нагрівання створює градієнт напружень вздовж товщини плівки, тим самим сприяючи неоднорідному зростанню плівки [28]. Крім того, електронне бомбардування поверхні твердого тіла, на якій існує шар адсорбованого кисню, може сприяти його десорбції [29–31]. Цей ефект може зменшити ймовірність формування стехіометричного оксиду на інтерфейсі росту перед осадженням наступного шару плівки.

При збільшенні співвідношення робочих газів Ar/O<sub>2</sub> від 2:1 до 4:1 значення півширини дифракційного рефлексу зменшується, а лінійний розмір областей когерентного розсіювання збільшується (табл. 1). Таким чином, плівки, вирощені при співвідношенні Ar/O<sub>2</sub>=4:1, виявилися структурно досконалішими за плівки, вирощені при співвідношенні 2:1.

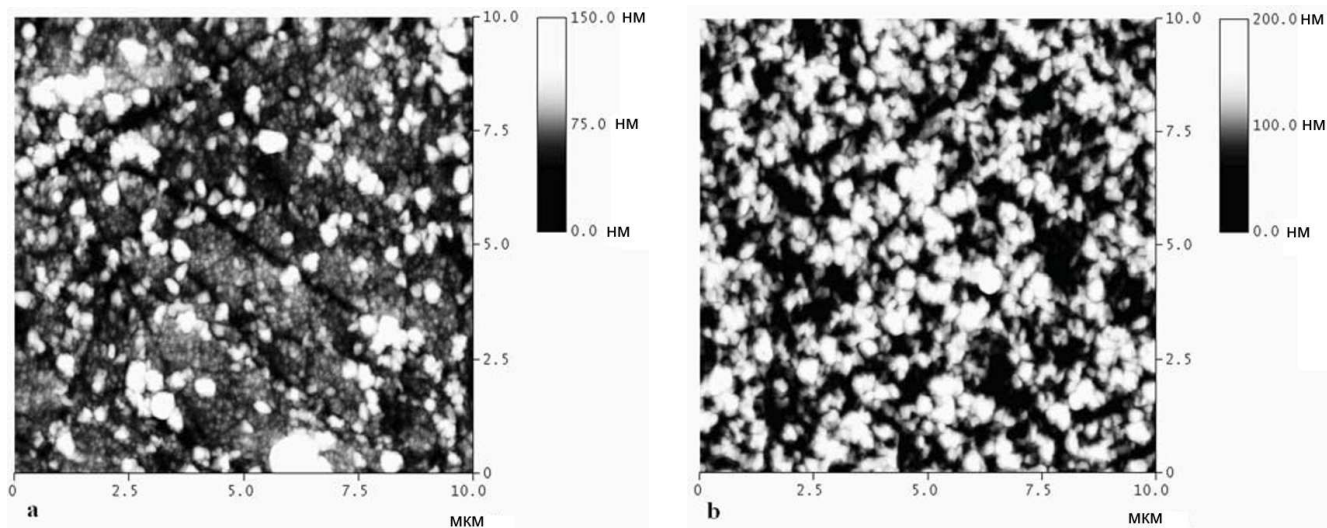


Рис. 1. АСМ зображення плівок  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$  осаджених при різних співвідношеннях тисків робочих газів  $Ar/O_2$  і фіксованій потужності магнетрона 100 Вт: 2:1 (а) та 4:1 (b)

Таке покращення структурної досконалості плівок може бути пояснене взаємодією іонів аргону з поверхнею підкладки. Іони аргону можуть або пошкоджувати зростаючу плівку, або підвищувати поверхню рухливість адатомів. В останньому випадку підвищення поверхневої рухливості адатомів може привести до покращення кристалічної якості. Цей компроміс між пошкодженням плівки і сприятливим впливом іонного бомбардування знаходить своє відображення у двох випадках, наведених у цій роботі:  $Ar/O_2=2:1$ ,  $Ar/O_2=4:1$ . За малої кількості іонів аргону у газовій суміші розпилені частинки рухаються до підкладки і конденсуються в будь-яких місцях, куди вони прибувають; при цьому процеси поверхневої дифузії і реорганізації є обмеженими, оскільки взаємодією підкладки і плазмоутворюючого газу можна знехтувати. У другому випадку більша кількість іонів аргону у плазмі забезпечує не тільки інтенсивніше та ефективніше розпилення матеріалу мішені, а і приводить до того, що високоенергетичні іони аргону підвищують поверхню рухливість адатомів при бомбардуванні підкладки. Це приводить до того, що розмір зерен збільшується, а кількість власних дефектів зменшується.

АСМ зображення поверхні плівок  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$ , вирощених при різних співвідношеннях  $Ar/O_2$  і різних значеннях потужності магнетрона, показані на рис. 1. Як видно з рис. 1, а, b, поверхня плівки  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$ , вирощеної при  $Ar:O_2=2:1$  і  $P = 100$  Вт, сформована з острівців шириною 370 нм і висотою 70 нм. Плівка  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$ , осаджена при  $Ar:O_2=4:1$  і  $P = 100$  Вт,

має середній розмір зерна 530 нм зі щільнішим пакуванням зерен. Шорсткість для площі сканування  $10 \times 10$  мкм<sup>2</sup> (табл. 2) становить 8 нм для плівки  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$ , осадженої при  $Ar:O_2=2:1$ , та 32 нм для тієї ж плівки, вирощеної при газовому співвідношенні  $Ar:O_2=4:1$ .

Таким чином, при збільшенні парціального тиску аргону розмір зерен і шорсткість плівок  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$ , осаджених на сапфірові підкладки, зростає. Вплив газового співвідношення  $Ar/O_2$  на морфологію поверхні плівок  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$  пояснюється збільшенням кількості іонів аргону у газовій суміші. Це приводить до більш активного розпилення мішені. Виникнення додаткової кількості розпилених металічних іонів цинку та кадмію спричиняє значне зростання швидкості росту плівки, що і проявляється у збільшенні розмірів зерен.

Збільшення потужності магнетрона приводить до агломерації зерен і до того, що поверхня стає більш шорсткою (табл. 2). Це можна пояснити тим, що зро-

Т а б л и ц я 2. Розмір зерен і шорсткість, розраховані за даними АСМ аналізу

Зразок	Співвідношення тисків робочих газів $Ar/O_2$	Потужність магнетрона $P$ , Вт	Розмір зерен $D_{АСМ}$ , нм	Шорсткість $RMS$ , нм
$Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$	2:1	100	369	8
$Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$	4:1	100	531	32
$Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$	2:1	150	410	30
$Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$	4:1	150	694	39

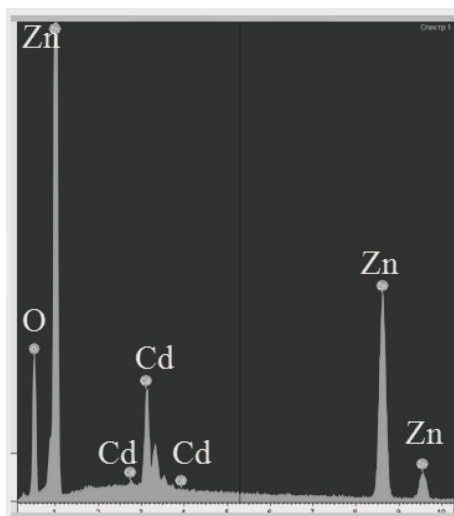


Рис. 2. ЕДС спектр плівки  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$ , вирощеної при потужності магнетрона 150 Вт і співвідношенні  $Ar/O_2$  4:1

стання потужності викликає іонізацію реакційного газу  $O_2$  і появу високоенергетичних іонів нейтрального кисню. Внаслідок цього атоми цинку та кадмію реагують з атомарним киснем замість молекулярного. Це сприяє зростанню швидкості росту і, відповідно, розростанню зерен.

Хімічний склад плівок  $Zn_{1-x}Cd_xO$  визначався за допомогою рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА). На рис. 2 показано типовий ЕДС спектр для зразка  $Zn_{1-x}Cd_xO$ , вирощеного при потужності магнетрона 150 Вт і співвідношенні  $Ar/O_2$  4:1. Спектр підтверджує наявність кадмію у кристалічній ґратці  $ZnO$ . Вміст кадмію становить близько 13 ат. %. Тоді, як вміст кадмію в мішені становив 10 %. Таким чином, змінюючи умови росту, можна змінювати вміст кадмію у вирощеній плівці.

На рис. 3,а наведено спектри оптичного пропускання плівок твердих розчинів  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$ , вирощених при різних співвідношеннях тисків робочих газів  $Ar/O_2$  і різних значеннях потужності магнетрона.

Формування твердого розчину  $Zn_{1-x}Cd_xO$  викликає зміщення краю власного поглинання у довгохвильову (низькоенергетичну) область оптичного діапазону. Візуально це проявляється в тому, що зразки змінюють свій колір від прозорого до темно-жовтого. На основі спектрів пропускання побудовано спектри поглинання з використанням співвідношення

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left( \frac{(1-R)^2}{2T} \right)^2 + R^2} \right],$$

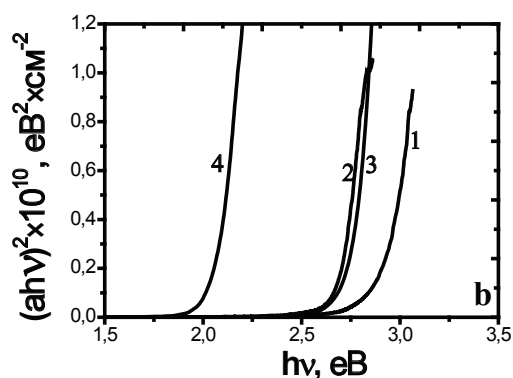
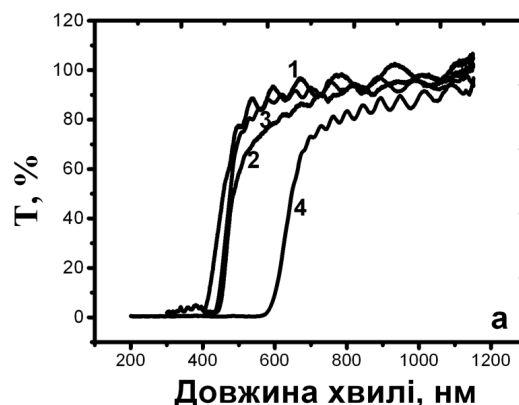


Рис. 3. Спектри оптичного пропускання (а) та залежності  $(\alpha hv)^2$  від  $hv$  (b) плівок  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$ , вирощених при різних співвідношеннях  $Ar/O_2$  і потужностях магнетрона: 1 – 2:1, 100 Вт; 2 – 4:1, 100 Вт; 3 – 2:1, 150 Вт; 4 – 4:1, 150 Вт

де  $d$  – товщина плівки,  $R$  – коефіцієнт відбиття ( $R = 10\%$ ),  $T$  – коефіцієнт пропускання. Оскільки  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$  є прямозонним напівпровідником, то його спектральна залежність коефіцієнта поглинання  $\alpha$  задовольняє таке співвідношення:  $\alpha(hv) = A(hv - E_g)^{1/2}$ , де  $E_g$  – оптична ширина забороненої зони,  $A$  – константа. Залежності  $(\alpha hv)^2$  від  $hv$  для плівок  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$ , осаджених при різних співвідношеннях робочих газів  $Ar/O_2$  та при різних значеннях потужності, подано на рис. 3, b. Значення  $E_g$  можуть бути отримані шляхом екстраполяції кожної кривої до значення  $(\alpha hv)^2 = 0$ .

При співвідношеннях  $Ar/O_2=2:1$  та  $Ar/O_2=4:1$  і фіксованій потужності 100 Вт значення ширини забороненої зони  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$  становлять 2,917 та 2,69 еВ. Зміщення ширини забороненої зони в низькоенергетичну область спектра свідчить про те, що при формуванні твердого розчину більше іонів кадмію замістило іони цинку в катіонній підґратці  $ZnO$ . Це викликано тим, що за таких умов розпилення більша

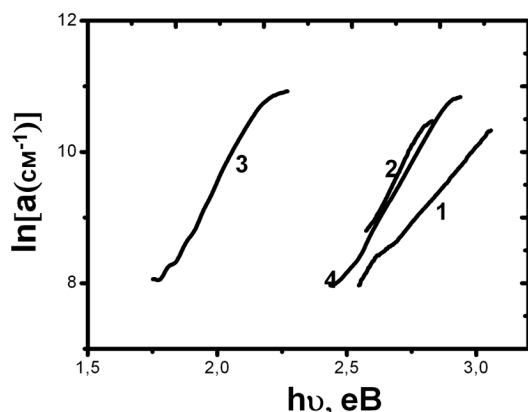


Рис. 4. Залежність  $\ln \alpha$  від  $h\nu$  для плівок  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$ , вирощених при різних співвідношеннях  $Ar/O_2$  і потужностях магнетрона: 1 – 2:1, 100 Вт; 2 – 4:1, 100 Вт; 3 – 2:1, 150 Вт; 4 – 4:1, 150 Вт

частина атомів кадмію встигне окислитися і дифундувати у зростаючу плівку. Відповідно до цього ширина забороненої зони поступово зменшуватиметься зі збільшенням вмісту кадмію у плівці. Крім того, вплив співвідношення робочих газів на оптичну ширину забороненої зони плівок твердих розчинів оксиду цинку можна пояснити так. Відомо, що електрони провідності в оксиді цинку генеруються в основному вакансіями кисню і міжвузловинними атомами цинку. Тому зменшення ширини забороненої зони при зменшенні тиску кисню може бути пов'язане з появою біля дна зони провідності дозволених енергетичних рівнів, сформованих вакансіями кисню та міжвузловинними атомами цинку.

Зростання потужності приводить до різкого зменшення прозорості плівок, що пов'язано зі зростанням кількості неокислених атомів Zn та Cd на інтерфейсі плівки. Збільшення потужності магнетрона від 100 до 150 Вт при фіксованому значенні  $Ar/O_2=2:1$  також приводить до зменшення ширини забороненої зони для плівок  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$  від 2,917 до 2,74 eV відповідно.

Флуктуації складу твердого розчину роблять край поглинання плівок  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$  більш розмитим, ніж для оксиду цинку. У більш довгохвильовій частині спектра хвіст поглинання описується експоненціальним законом Урбаха і пов'язаний зі збудженням електронних станів у розупорядкованих областях плівки. У цьому випадку коефіцієнт поглинання нижче (при  $h\nu < E_g$ ) фундаментального краю може бути описаний виразом

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp\left(\frac{E - E_0}{E_U}\right),$$

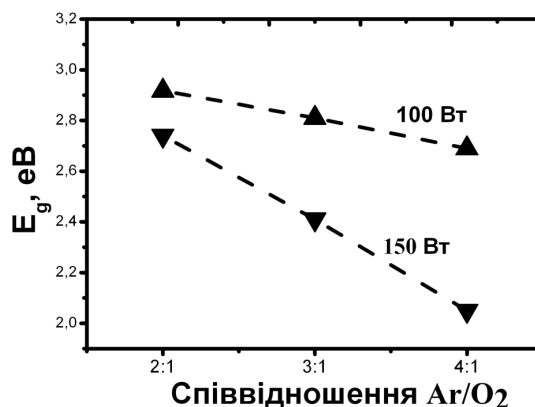


Рис. 5. Залежність оптичної ширини забороненої зони плівок  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$  від параметрів росту: співвідношення робочих газів та потужність магнетрона

де  $\alpha_0$  – константа,  $E_0$  – ширина забороненої зони,  $E_U$  – енергія (хвіст) Урбаха [32]. Хвіст Урбаха, як відомо, безпосередньо зв'язаний з аналогічним експоненціальним хвостом густини станів [33]. Ширина хвоста Урбаха може слугувати індикатором розупорядкування напівпровідника. На рис. 4 продемонстровано залежність  $\ln \alpha$  від  $h\nu$  для плівок  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$ , вирощених при різних співвідношеннях  $Ar/O_2$  і різних значеннях потужності магнетрона. Характер цієї залежності в основному відповідає оптичним переходам між зайнятими станами у хвості валентної зони і незаповненими станами на краю зони провідності. Значення  $E_U$  розраховане з нахилу залежностей, наведених на рис. 4, згідно зі співвідношенням

$$E_U = \left(\frac{d(\ln \alpha)}{d(h\nu)}\right)^{-1}.$$

Значення енергії Урбаха для плівок  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$ , вирощених при потужності 100 Вт, більше, ніж для плівок, осаджених при 150 Вт. Більша енергія Урбаха свідчить про більшу розупорядкованість твердих розчинів. При зростанні співвідношення робочих газів  $Ar/O_2$  від 2:1 до 4:1 енергія Урбаха для плівок твердих розчинів зменшується від 221 до 137 меВ, що пов'язано з покращенням стехіометрії осаджених плівок і зменшенням кількості структурних дефектів. Це корелює із результатами РФА, згідно з якими збільшення парціального тиску аргону в суміші  $Ar/O_2$  приводить до зменшення півширини дифракційного піка (002) і до збільшення розмірів областей когерентності. Зменшення енергії Урбаха супроводжується зменшенням ширини забороненої зони  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$ .

Зменшення величини  $E_U$  при збільшенні парціального тиску аргону можна також пов'язати зі змі-

**Т а б л и ц я 3.** Оптичні характеристики твердих розчинів  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$ , вирощених при різних технологічних умовах

Зразок	Співвідношення тисків робочих газів $Ar/O_2$	Потужність магнетрона $P$ , Вт	Енергія Урбаха $E_U$ , меВ	Оптична ширина забороненої зони $E_g$ , еВ	Коефіцієнт пропускання $T$ , %
$Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$	2:1	100	221	2,917	87
$Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$	4:1	100	137	2,69	81
$Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$	2:1	150	155	2,74	83
$Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$	4:1	150	141	2,05	76

нами мікроструктури плівок. Зображення атомно-силової мікроскопії, подані на рис. 1, засвідчують зміну острівкової морфології поверхні плівки, вирощеної при співвідношенні  $Ar/O_2=2:1$ , на поверхню із щільноупакованими зернами для зразка, вирощеного при  $Ar/O_2=4:1$ . Значення енергії Урбаха, оптичної ширини забороненої зони та прозорості плівок  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$  наведено в табл. 3.

На рис. 5 продемонстровано залежність оптичної ширини забороненої зони плівок  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$  від параметрів росту: співвідношення тисків робочих газів та потужності магнетрона. Із даної залежності видно, що існує можливість керування шириною забороненої зони твердого розчину  $Zn_{1-x}Cd_xO$  шляхом зміни умов осадження. При цьому зміна хоча б одного із параметрів росту приводить до суттєвих змін у значеннях енергетичної щільності. Це означає, що, контролюючи умови осадження, можна контролювати вміст кадмію у плівці і, відповідно, величину  $E_g$ .

#### 4. Висновки

У межах цієї роботи було досліджено вплив технологічних умов вирощування (потужність магнетрона, співвідношення парціальних тисків робочих газів) на мікроструктуру та ширину забороненої зони плівок  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$ , вирощених методом магнетронного розпилення на постійному струмі. Рентгенофазовий аналіз виявив, що плівки є полікристалічними і текстурованими у кристалографічному напрямку (002). Встановлено, що збільшення співвідношення робочих газів  $Ar/O_2$  сприятливо впливає на кристалічну структуру плівок твердих розчинів  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$ . Зокрема, це проявляється у тому, що плівки, вирощені за даних умов, характеризуються більшим розміром ОКР, меншою концентрацією дислокацій та меншим значенням енергії Урбаха. Виявлено можливість керування мікроструктурою та шириною забороненої зони шляхом зміни параметрів осадження. Запропоновано можливі механізми впливу співвідношення тисків

робочих газів і потужності магнетрона на процес росту плівок. Отримані результати відкривають потенційний шлях отримання високотекстурованих плівок твердого розчину  $Zn_{1-x}Cd_xO$  та вказують на можливість цілеспрямованого керування його енергетичним зонним спектром та фізичними характеристиками без використання мішеней з підвищеним вмістом кадмію. Безумовно це може посприяти усуненню фізичних обмежень при рості  $Zn_{1-x}Cd_xO$  і дозволити отримати однорідні напівпровідникові системи твердих розчинів, необхідні при розробці високоефективних світло-випромінюючих пристроїв.

1. A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Nature Mater.* **4**, 42 (2005).
2. Z.P. Wei, Y.M. Lu, D.Z. Shen, Z.Z. Zhang, B. Yao, B.H. Li, J.Y. Zhang, D.X. Zhao, X.W. Fan, and Z.K. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 042113 (2007).
3. J.M. Qin, B. Yao, Y. Yan, J.Y. Zhang, X.P. Jia, Z.Z. Zhang, B.H. Li, C.X. Shan, and D.Z. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 022101 (2009).
4. B.P. Zhang, N.T. Binh, K. Wakatsuki, C.Y. Liu, Y. Segawa, and N. Usami, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 032105 (2005).
5. H.D. Sun, T. Makino, N.T. Tuan, Y. Segawa, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 4250 (2000).
6. A. Janotti and C.G.V. De Walle, *Rep. Prog. Phys.* **72**, 126501 (2009).
7. J.J. Chen, F. Ren, D.P. Norton, S.J. Pearton, A. Osinsky, J.W. Dong, and S.N.G. Chu, *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, G359 (2005).
8. F.Z. Wang, H.P. He, Z.Z. Ye, and L.P. Zhu, *J. Appl. Phys.* **98**, 084301 (2005).
9. K. Sakurai, T. Takagi, T. Kubo, D. Kajita, T. Tanabe, H. Takasu, S. Fujita, and S. Fujita, *J. Cryst. Growth* **514**, 237 (2002).
10. X.J. Wang, I.A. Buyanova, W.M. Chen, M. Izadifard, S. Rawal, D.P. Norton, S.J. Pearton, A. Osinsky,

- J.W. Dong, and A. Dabiran, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 151909 (2006).
11. J. Zuniga-Perez, V. Munoz-Sanjose, M. Lorenz, G. Bendorf, S. Heitsch, D. Spemann, and M. Grundmann, *J. Appl. Phys.* **99**, 023514 (2006).
  12. J. Ishihara, A. Nakamura, S. Shigemori, T. Aoki, and J. Temmyo, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 091914 (2006).
  13. S. Kalusniak, S. Sadofev, J. Puls, and F. Henneberger, *Laser Photonics Rev.* **3**, 233 (2009).
  14. A.V. Thompson, C. Boutwell, J.W. Mares, W.V. Schoenfeld, A. Osinsky, B. Hertog, J.Q. Xie, S.J. Pearton, and D.P. Norton, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 201921 (2007).
  15. I.A. Buyanova, X.J. Wang, G. Pozina, W.M. Chen, W. Lim, D.P. Norton, S.J. Pearton, A. Osinsky, J.W. Dong, and B. Hertog, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 261912 (2008).
  16. T. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, A. Waag, F. Bertram, D. Forster, J. Christen, and M. Schreck, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3290 (2003).
  17. K. Ellmer, *J. Phys. D* **33**, R17 (2000).
  18. C. Suryanarayana and M.G. Norton, *X-Ray Diffraction: A Practical Approach* (Plenum, New York, 1998).
  19. J. Albertsson, S.C. Abrahams, and A. Kvik, *Acta Crystallogr. B* **45**, 34 (1989).
  20. S.H. Park, T. Hanada, D.C. Oh, T. Minegishi, H. Goto, G. Fujimoto, J.S. Park, I.H. Im, J.H. Chang, M.W. Cho, T. Yao, and K. Inaba, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 231 904 (2007).
  21. R. Cebulla, R. Wendt, and K. Ellmer, *J. Appl. Phys.* **83**, 1087 (1998).
  22. B. Williamson and R.C. Smallman, *Philos. Mag.* **1**, 34 (1956).
  23. X.S. Wang, Z.C. Wu, J.F. Webb, and Z.G. Liu, *Appl. Phys. A* **77**, 561 (2003).
  24. C.R. Aita and R.J. Lad, *J. Appl. Phys.* **51**, 6405 (1980).
  25. C.R. Aita, A.J. Purdes, R.J. Lad, and P.D. Funkenbusch, *J. Appl. Phys.* **51**, 5533 (1980).
  26. D.J. Ball, *J. Appl. Phys.* **43**, 3047 (1972).
  27. T.E. Mody and J.T. Yates, *J. Vac. Sci. Technol.* **8**, 525 (1971).
  28. I. Brodie, L.T. Lamont, and D.O. Myers, *J. Vac. Sci. Technol.* **6**, 124 (1969).
  29. S. Thomas, *J. Appl. Phys.* **45**, 161 (1974).
  30. J. Verhoeven and J. Las, *Surf. Sci.* **58**, 566 (1976).
  31. Y. Margoninski, D. Segal, and R.E. Kirby, *Surf. Sci.* **53**, 488 (1975).
  32. F. Urbach, *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953).
  33. G.D. Cody, *J. Non-Cryst. Solids* **141**, 3 (1992).

Одержано 20.07.11

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ  
УСЛОВИЙ РОСТА НА СТРУКТУРНЫЕ  
И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$

*И.И. Штеплюк, Г.В. Лашкарев, В.В. Хомяк, О.С. Литвин,  
П.Д. Марьянчук, И.И. Тимофеева, А.И. Евтушенко,  
В.Й. Лазоренко*

Резюме

В работе исследовано влияние мощности магнетрона и соотношения давлений рабочих газов Ar/O<sub>2</sub> на микроструктуру и оптические свойства пленок Zn<sub>0,9</sub>Cd<sub>0,1</sub>O. Пленки осаждены методом магнетронного распыления на постоянном токе при температуре подложки 250 °С. Исследования морфологии поверхности, проведенные с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), и рентгенофазовый анализ (РФА) выявили сильное влияние технологических параметров роста на микроструктуру пленок. РФА анализ показал, что все выращенные пленки являются поликристаллическими и однофазными. Было установлено, что рост парциального давления аргона в газовой смеси Ar/O<sub>2</sub> благоприятно влияет на кристаллическую структуру твердых растворов Zn<sub>0,9</sub>Cd<sub>0,1</sub>O. Обсуждены особенности контроля ширины запрещенной зоны и морфологии поверхности твердых растворов Zn<sub>0,9</sub>Cd<sub>0,1</sub>O путем изменения параметров осаждения.

INFLUENCE OF GROWTH  
CONDITIONS ON STRUCTURAL  
AND OPTICAL PROPERTIES OF  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$  FILMS

*I. Shteplyuk<sup>1</sup>, G. Lashkarev<sup>1</sup>, V. Khomyak<sup>2</sup>, O. Lytvyn<sup>3</sup>,  
P. Marianchuk<sup>2</sup>, I. Timofeeva<sup>1</sup>, A. Evtushenko<sup>1</sup>, V. Lazorenko<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science,  
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine  
(3, Krzhyzhanivskiy Str., Kyiv 03142, Ukraine;  
e-mail: shteplyuk\_1987@ukr.net)

<sup>2</sup>Yu. Fedkovych Chernivitsi National University  
(2, Kotsyubynskiy Str., Chernivtsi 58012, Ukraine)

<sup>3</sup>V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,  
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine  
(45, Prosp. Nauky, Kyiv 03028, Ukraine)

Summary

The influence of the magnetron power and the gas ratio Ar:O<sub>2</sub> on the microstructure and the optical properties of Zn<sub>0,9</sub>Cd<sub>0,1</sub>O films is studied. The films were deposited with the use of the dc magnetron sputtering technique at a temperature of 250 °C. Atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD) researches of a surface morphology demonstrated a strong influence of deposition procedure parameters on the film microstructure. The XRD analysis revealed that all grown films were polycrystalline and single-phase. The increase of the gas ratio Ar:O<sub>2</sub> was found to be beneficial for the crystalline structure of Zn<sub>0,9</sub>Cd<sub>0,1</sub>O ternary alloys. Peculiarities of the control over the band gap and the surface morphology for Zn<sub>0,9</sub>Cd<sub>0,1</sub>O ternary alloys by varying the growth parameters are discussed.