

08  
**Исследование структуры, эмиссионных и пьезоэлектрических свойств пленок ZnS, ZnS–ZnO и ZnO, полученных химическим методом**

© В.С. Хомченко, Н.Н. Рощина, Л.В. Завьялова, В.В. Стрельчук, Г.С. Свечников, Н.П. Татьянаенко, В.Л. Громашевский, О.С. Литвин, Е.А. Авраменко, Б.А. Снопок

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,  
03028 Киев, Украина  
e-mail: zavjalov007@gmail.com, snopok@isp.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 1 февраля 2013 г.)

Пленки сульфида и оксида цинка получены пиролизом металлоорганических соединений. Исследованы фазовый состав, структура, топография поверхности, оптические и пьезоэлектрические свойства пленок, полученных в различных технологических условиях. Состав пленок зависит от степени очистки прекурсора, температуры подложки (при увеличении изменяется от ZnS до ZnO), скорости напыления (при увеличении изменяется от ZnO до ZnS) и отжига при 600°C (трансформируются в ZnO). В пленках ZnS, обладающих наиболее совершенной кристаллической структурой, полученных из прекурсора с максимальной степенью очистки, впервые наблюдалась интенсивная краевая люминесценция (3.64 eV) при комнатной температуре. Двухфазные пленки ZnS–ZnO, полученные из недорогого прекурсора общего назначения, характеризуются выраженными пьезоэлектрическими свойствами и могут быть использованы для разработки пьезо- и акустоэлектронных устройств различного назначения.

## Введение

Особый интерес при создании адаптивных сенсорных систем, чувствительных к воздействию факторов различной физической природы, нано- и микроманипуляторов, вызывают в последние годы акустоэлектронные системы на основе оксидов металлов. Особое место среди них занимают структуры, которым свойственны как полупроводниковые, так и пьезоэлектрические свойства [1,2].

Пьезоэлектрические материалы, которые применяются для изготовления акустоэлектронных приборов, можно разделить на три группы: 1) синтетические монокристаллы, 2) пьезоэлектрические керамические материалы, 3) тонкие моно- или поликристаллические пленки. Для монокристаллов кварца, ниобата лития, танталата лития, лангасита и др. характерна высокая стабильность всех физико-химических параметров, что определяется их совершенной кристаллической структурой. Однако монокристаллы являются дорогостоящим материалом и часто ограничены в размерах. Пластины из пьезокерамики дешевле, больше по размерам, чем монокристаллы, и им легче в процессе изготовления придавать нужную форму. Но по сравнению с монокристаллами пьезо-керамика значительно больше подвержена эффектам старения. Компромиссное положение между преимуществами и недостатками монокристаллов и пьезокерамики занимают так называемые слоистые структуры, которые обычно представляют собой пьезоэлектрические пленки толщиной 0.1–8.0 μm, нанесенные на поверхность подложки [3]. В качестве пленок чаще всего используют оксид цинка (ZnO), нитрид алюминия (AlN), сульфид кадмия (CdS), селенид кадмия (CdSe). Структуры на основе ZnO занимают особое место, поскольку им свойственны как полупроводниковые, так и пьезоэлектрические свой-

ства, лучшие чем в других полупроводниках. Структура „пьезоэлектрическая пленка ZnO–подложка“ в отличие от монокристаллов позволяет заданным образом влиять на основные параметры входящих в структуру материалов и обеспечивать условия для массового изготовления приборов на относительно дешевых подложках любых размеров.

На данное время известен ряд методов получения пленочных структур на основе ZnO: магнетронное напыление, импульсное лазерное напыление, электронно-лучевое испарение, электрохимическое напыление, лазерная абляция, золь-гель метод и т.д. [4–10]. Негативной с технологической точки зрения стороной этих методов является необходимость использования особо чистых реактивов, вакуума и высоких температур (450–800°C), что значительно ограничивает размер тонкопленочных структур и значительно повышает их стоимость. Постоянный интерес к акустоэлектронным системам на основе тонких пьезоэлектрических пленок ZnO, обусловленный их широким использованием и возможностью дальнейшего улучшения параметров приборов на их основе, предопределяет как усовершенствование существующих, так и необходимость разработки новых, более дешевых методов их получения.

В данной работе предлагается химический безвакуумный метод получения тонкопленочных пьезоэлектрических структур на основе пленок ZnS–ZnO и ZnO, который основан на пиролизе металлоорганических соединений в атмосфере воздуха. Предложенный метод обеспечивает получение ориентированных пленок ZnS–ZnO и ZnO, в то же время использует простую технологию нанесения и не нуждается в дорогом оборудовании и дорогих прекурсорах.

## 1. Объекты исследования и методики эксперимента

Пленки оксида и сульфида цинка получены путем распыления на нагретую подложку диэтилдитиокарбамата цинка (DDC-Zn) в атмосфере воздуха аналогично [11,12]. В процессе эксперимента изменяли скорость распыления прекурсоров ( $V$ ) и температуру подложки ( $T_s$ ), а также использовали исходные вещества разной степени очистки.

В качестве исходного вещества (прекурсора) использовали DDC-Zn одного из трех типов: DDC-Zn, который выпускается промышленностью марки „ч“ (тип I), DDC-Zn, синтезированный лабораторным методом из реактивов DDC-Na и  $ZnCl_2$  марки „хч“ (тип II), DDC-Zn, полученный из реактивов марки „хч“, дополнительно очищенных перед синтезом методом экстракции хелатов (тип III) [13,14]. В результате такой очистки содержание примесей металлов (никеля, палладия, платины, следов меди и кобальта, гидроокислов железа и меди) уменьшается с  $3 \cdot 10^{-2}$  (тип I) до  $8 \cdot 10^{-3}$  wt.% (тип II) и до  $2 \cdot 10^{-3}$  wt.% (тип III).

Пленки получали путем распыления 0.1 М раствора DDC-Zn в пиридине на нагретые до 250–350°C подложки со скоростью распыления раствора в диапазоне 0.8–2.4 ml/min. С целью исследования люминесцентных свойств полученных пленок в исходный раствор вводили легирующую примесь  $Cu^+$  в виде DDC-Cu в количестве 0.2 wt.%. Для изменения состава, структуры и свойств полученных пленок их отжигали при температуре ( $T_{an}$ ) 600°C на протяжении  $t = 1$  h в атмосфере воздуха.

С целью исследования структурных параметров полученных пленок использовали следующие методы анализа. Кристаллическую структуру и преобладающую ориентацию пленок анализировали рентгенографическим методом,  $x$ -ray diffraction (XRD) при помощи автоматического рентгеновского дифрактометра DRON-3M с  $Cu K_\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ). Топографические характеристики поверхности тонкопленочных структур определялись с использованием серийного атомно-силового микроскопа, atomic force microscopy (AFM), NanoScope IIIa с программным пакетом для анализа поверхности фирмы-производителя Digital Instruments (США). При проведении исследований применялся режим периодического контакта (taping mode), с использованием кремниевых зондов серии NSG01 (NT-MDT, Россия) с номинальным закруглением острия до 10 nm.

Измерения спектров резонансного комбинационного рассеяния света (RRS) и фотолюминесценции (PL) проводились при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с использованием тройного спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000, оснащенного охлаждаемым CCD-детектором и конфокальным микроскопом Olympus BX41. Возбуждение спектров RRS и PL осуществлялось с помощью He-Cd-лазера ( $\lambda_{exc} = 325.0 \text{ nm}$ ).

Точность определения частоты фоновой линии составляла  $0.15 \text{ cm}^{-1}$ .

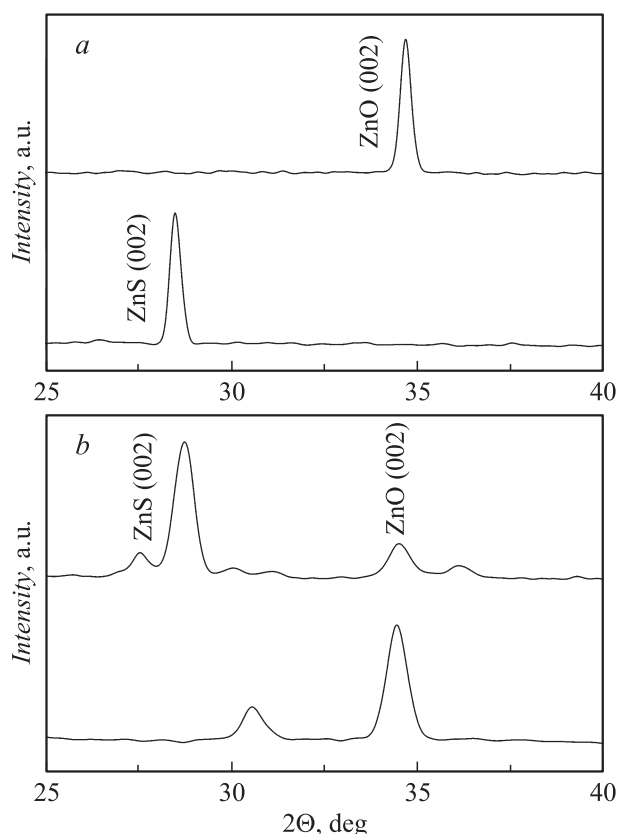
Пьезоэлектрические свойства пленок ZnS, ZnS–ZnO и ZnO определялись методом составного звукопровода, описанного в работе [15]. Для этого использовалась сэндвич-структура следующей конфигурации: стеклянная подложка; проводящий слой  $SnO_2$  (или  $In_2O_3$ ); исследуемая пленка; металлический слой In, напыленный термическим испарением в вакууме. Между проводящими слоями  $SnO_2$  и In возбуждались электрические импульсы амплитудой до 100 V и длительностью 1–2  $\mu s$  от генератора импульсов. На выходе звукопровода после буфера достаточной длины (изготовленного из латуни), позволяющего разделить во времени создаваемые в пьезослое акустические импульсы от импульсов электрической наводки, регистрировался пьезоотклик исследуемого слоя. Пьезоотклик сравнивался по величине с пьезооткликом калибровочной пластины монокристалла CdS. Величина пьезоотклика, которая поступала от пластины CdS с пьезомодулем  $d_{33} = 10.32 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$ , условно принималась за 100%. Здесь же для сравнения приведем величины пьезомодуля  $d_{33}$  в монокристаллах ZnO и ZnS соответственно:  $10.6 \cdot 10^{-12}$  и  $3.23 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$  [4].

## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Результаты рентгенографических исследований

Исследование рентгеновских спектров пленок, полученных пиролизом DDC-Zn из прекурсоров разной степени очистки и в разных технологических условиях [12,16], показало, что пленки представляют собой поликристаллические структуры гексагонального типа. Установлено, что при использовании обычных промышленных реактивов фазовый состав получаемых пленок (тип I) зависит от  $V$  и  $T_s$ . При  $T_s = 350^\circ\text{C}$  и  $V < 1 \text{ ml/min}$  получаются однофазные пленки ZnO, а при  $V > 2 \text{ ml/min}$  и той же температуре — однофазные пленки ZnS (рис. 1, a). В области промежуточных значений этих параметров получают двухфазные пленки ZnS–ZnO. Необходимое процентное содержание каждой из фаз может быть получено путем вариации этих двух параметров процесса.

Для пленок типа III такая зависимость отсутствует: независимо от скорости распыления и температуры подложки получают однофазные пленки ZnS. Интересно отметить, что введение небольшого количества меди (0.1 wt.%) приводит к появлению в XRD-спектрах рефлексов второй фазы — ZnO (рис. 1, b). Этот факт может быть понят при учете имеющихся в литературе сведений о влиянии примесей металлов на ускоренное внедрение кислорода в основную матрицу [11], а также способности меди к легкому окислению уже при невысоких температурах. В этом смысле отсутствие зависимости от скорости распыления для пленок типа II



**Рис. 1.** Спектры XRD-пленок: *a* — типа I при  $V = 1$  ml/min (верхняя кривая) и  $V = 2$  ml/min (нижняя кривая); *b* — ZnS:Cu типа III до (верхняя кривая) и после (нижняя кривая) отжига ( $t = 1$  h;  $T_{\text{ан}} = 600^\circ\text{C}$ ).  $T_s = 350^\circ\text{C}$ .

и III может быть понято как результат качественной очистки прекурсоров от примесей металлов.

Установлено, что отжиг на воздухе приводит к существенному изменению кристаллической структуры и фазового состава пленок. Из рис. 1, *b* следует, что в ходе отжига происходит формирование преимущественно фазы ZnO с ориентацией кристаллитов по одной плоскости, а именно (002). Аналогичные результаты наблюдаются на пленках, полученных из менее очищенных материалов — типа I и II. Подобную кристаллическую структуру после отжига наблюдали и другие авторы [17,18].

## 2.2. Исследование топографии поверхности

С целью исследования влияния типа исходных веществ и процесса отжига на рельеф поверхности проанализированы AFM-изображения пленок ZnO, полученных из прекурсоров разных типов (рис. 2). Как видно из рис. 2, *a*, поверхность исходных пленок, полученных из прекурсора типа II, состоит из плотноупакованных зерен диаметром 50–150 nm, которые в ряде случаев образуют конгломераты диаметром 400–600 nm и высотой до 100 nm. Рельеф исходных пленок типа III является более однородным с зернами диаметром 50–70 nm,

которые на поверхности формируют преимущественно цепочки по 3–5 зерен (рис. 2, *c*).

После высокотемпературного отжига ( $t = 1$  h,  $T_{\text{ан}} = 600^\circ\text{C}$ ) наблюдается ускоренный рост отдельных зерен на фоне зерен, которые растут медленнее (рис. 2, *b, d*). Для пленок типа II наблюдалось преобладание на поверхности зерен с размером 50–60 nm и незначительное количество (2–3 на  $1\ \mu\text{m}^2$ ) ограниченных кристаллитов размером до 200 nm. Для образца III-го типа процесс рекристаллизации привел к более значительным изменениям: на поверхности преобладают кристаллиты с огранкой, близкой к гексагональной. Размеры кристаллитов составляют от 200 до 600 nm.

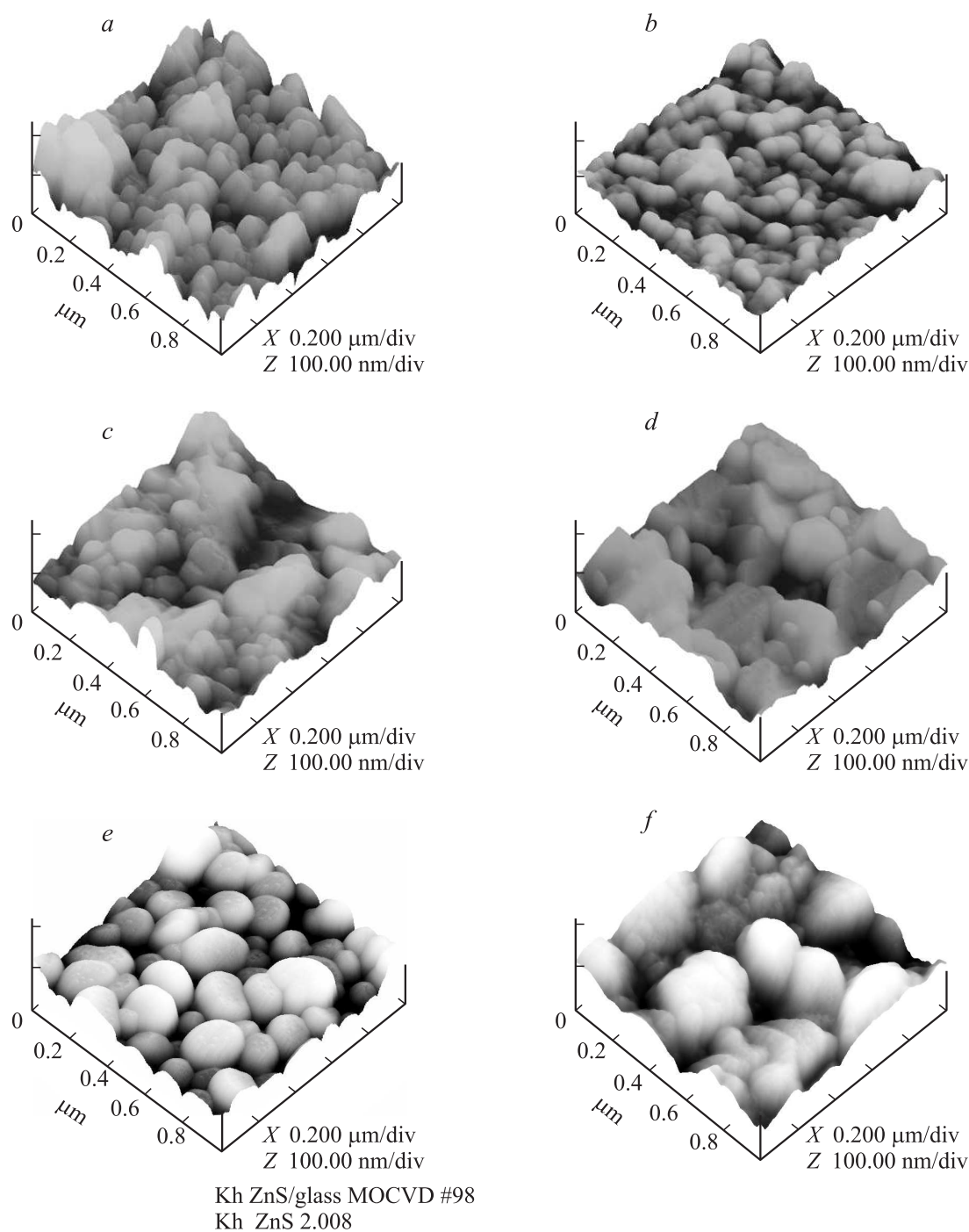
Наличие кристаллитов таких размеров в сочетании с преобладающей ориентацией позволяет сделать вывод о том, что использование отжига и очищенных прекурсоров приводит к улучшению кристаллической структуры пленок.

На рис. 2, *e* приведен также микрорельеф поверхности пленки типа I, который характеризуется наличием крупных кристаллитов овальной формы. Это позволяет предположить наличие примеси в неочищенном прекурсор (например, Cu, Al), которая способствует процессу формирования зерен [11,19]. Отжиг таких пленок также приводит к коалесценции отдельных кристаллитов, однако кристаллической огранки не наблюдается (рис. 2, *f*).

## 2.3. Исследования оптических свойств пленок

Для более глубокого физического анализа процессов формирования структуры пленок, полученных из материалов разной степени чистоты, были исследованы спектры RRS и PL. Спектральные методы исследования являются одними из наиболее чувствительных при анализе процессов структурной упорядоченности в твердом теле. Изменение геометрии элементарной ячейки, поверхностные и структурные дефекты кристаллической решетки оказывают значительное влияние на характер и проявление тех или иных электронных переходов в твердых телах. Так, например, хорошо известно, что полосы излучения меди, характерные для кубического ZnS, сдвинуты на 120–150 Å в длинноволновую область по сравнению с аналогичными для гексагонального ZnS [20].

Спектры PL ZnS и ZnO состоят из полос излучения вблизи края запрещенной зоны и вдали от нее. В легированных материалах краевое излучение обусловлено экситонами, зона-зонными переходами или переходами из зоны на мелкий донорный или акцепторный уровень. Видимое излучение возникает при наличии глубоких уровней в запрещенной зоне. Эти уровни появляются при наличии собственных дефектов — вакансий Zn, S или O. Ультрафиолетовое (UV) излучение проявляется в достаточно совершенных структурах с минимальным количеством дефектов, которые могут создавать конкурирующие каналы излучательной или безызлучательной рекомбинации. Поэтому соотношение интенсивностей



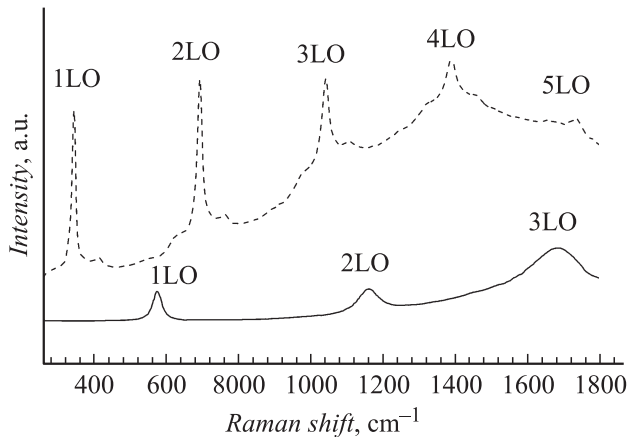
**Рис. 2.** AFM-изображение поверхности пленок типа II (*a, b*), III (*c, d*) и I (*e, f*), полученных после нанесения (*a, c, e*) и после отжига (*b, d, f*).  $t = 1$  h;  $T_{\text{ан}} = 600^\circ\text{C}$ .

UV и видимого излучения PL может служить мерой качества кристалличности пленок. Спектры комбинационного рассеяния позволяют получать данные о фазовом составе, типе кристаллической структуры и энергии фононов.

Рентгеноструктурные исследования показали, что наибольшие отличия в структуре и составе пленок (ZnO или ZnS) проявляются при низкой скорости распыления

( $V = 1$  ml/min) и относительно высокой температуре подложки ( $T_s = 350^\circ\text{C}$ ) при использовании промышленных и очищенных материалов соответственно. Именно такими были условия получения для образцов, спектры RRS которых представлены на рис. 3.

В спектрах RRS-пленки типа III регистрируется рассеяние на оптических продольных фононах (LO) включительно до пятого порядка, тогда как для пленки



**Рис. 3.** Спектры микро-RRS-пленок ZnS, полученных из очищенного материала — тип III (пунктирная кривая) и из промышленных материалов — тип I (сплошная кривая).  $T_s = 350^\circ\text{C}$ .  $V = 1 \text{ ml/min}$ .

типа I — до третьего порядка при  $\omega(A_1^{LO}) \approx 345.0$  и  $570.9 \text{ cm}^{-1}$  (полуширина  $\Gamma \approx 13.0$  и  $30.7 \text{ cm}^{-1}$ ) соответственно (рис. 3). Частотное положение  $\omega(A_1^{LO})$  фонона для пленок типа III и I соответствует гексагональной структуре ZnS [21] и ZnO [22] соответственно, что подтверждается XRD-исследованиями.

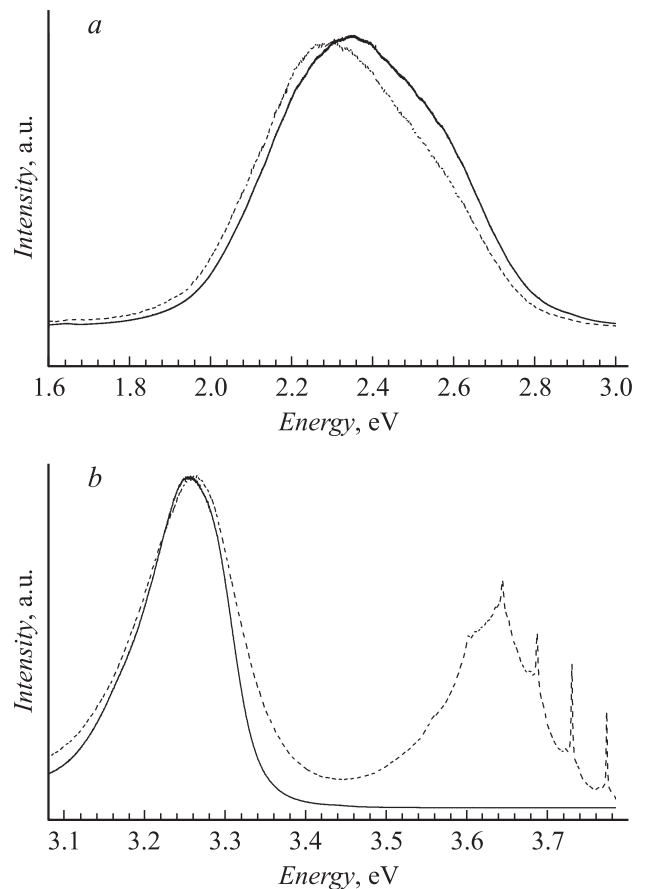
Информация об энергетической структуре исследуемых пленок может быть получена из спектров PL. На рис. 4 приведены спектры PL тех же образцов, что на рис. 3. В низкоэнергетической области спектра PL в обоих случаях проявляется широкая полоса с максимумом излучения при  $2.26\text{--}2.34 \text{ eV}$ , обусловленная собственными дефектами (рис. 4, *a*). Из рис. 4, *b* видно, что форма и энергетическое положение максимумов полос PL наиболее сильно отличаются в высокоэнергетической области спектра. Так, если в спектре пленки типа III присутствуют две полосы при  $3.26$  и  $3.64 \text{ eV}$ , то в спектре пленки типа I имеется только одна полоса PL при  $3.26 \text{ eV}$ . Полосы излучения в высокоэнергетической части спектра соответствуют зона-зонному излучению ZnO ( $3.26 \text{ eV}$ ) и ZnS ( $3.64 \text{ eV}$ ) [23]. По данным XRD-исследований в первом случае фазовый состав идентифицируется как ZnO, а во втором — как ZnS. В соответствии с этим полоса излучения при  $3.26 \text{ eV}$  в спектре пленок типа III может быть отнесена к UV-излучению ZnS, обусловленному переходами из зоны на мелкий донорный или акцепторный уровень.

Необходимо отметить, что полученные пленки ZnS обладают высокоупорядоченной структурой. Об этом свидетельствуют следующие факты: наличие тонкой структуры интенсивной и узкой краевой полосы излучения ( $3.64 \text{ eV}$ ) при комнатной температуре и 3-кратное превышение интенсивности UV-излучения по сравнению с видимым излучением. Излучение такого типа, как правило, наблюдают при гелиевой или азотной температуре на монокристаллах ZnS. Мы не нашли сообщений о наблюдении такого излучения в пленках ZnS, полученных

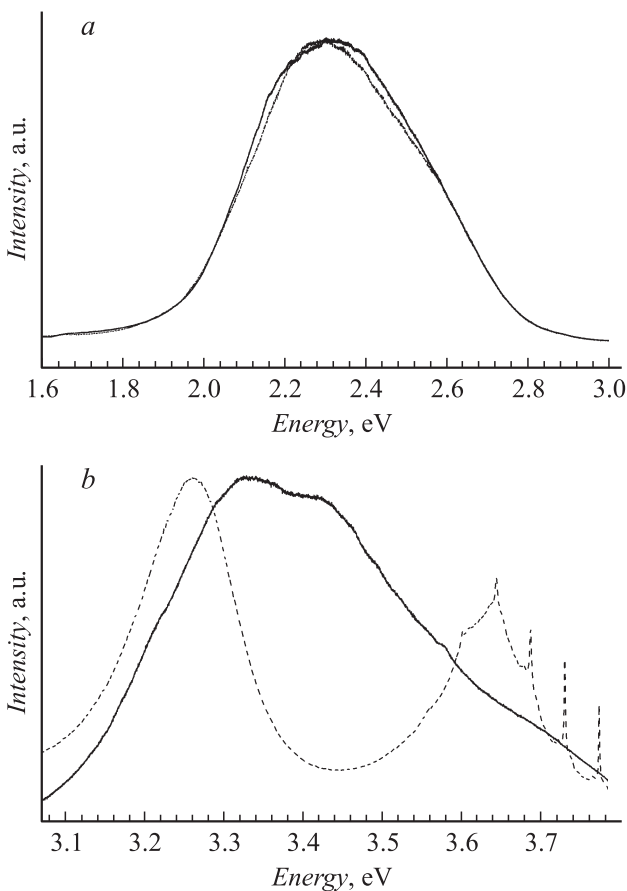
методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (MOCVD).

Кристаллическая структура пленки ZnO типа I (низкая скорость распыления прекурсоров) обладает значительно большим количеством дефектов, поскольку интенсивность UV-излучения на порядок величины меньше интенсивности видимого излучения. О значительном количестве собственных дефектов структуры свидетельствует также высокая интенсивность видимого излучения. Она на 4 порядка величины превышает таковую в пленке ZnS типа III. Этот же вывод следует из анализа спектра RRS — наличие слабо выраженных фонных повторений в пленках ZnO типа I (рис. 3).

Спектры PL-пленок существенно зависят от способа очистки исходных компонент (рис. 5). По данным рентгеновских исследований и спектров RRS пленки типа II и III имеют один и тот же состав, а именно, ZnS, однако их спектры излучения существенно разные. Интенсивность видимого излучения пленки типа II в 2 раза выше, чем для пленки типа III. В соответствии с изложенным выше, это обусловлено более дефектной структурой этой пленки. Еще большее различие спектров наблюдается в высокоэнергетической области. UV-излучение



**Рис. 4.** Спектры PL в низкоэнергетической (*a*) и высокоэнергетической (*b*) областях для пленок, полученных из прекурсоров типа III (штриховая кривая) и I (сплошная кривая);  $T_s = 350^\circ\text{C}$ ;  $V = 1 \text{ ml/min}$ .



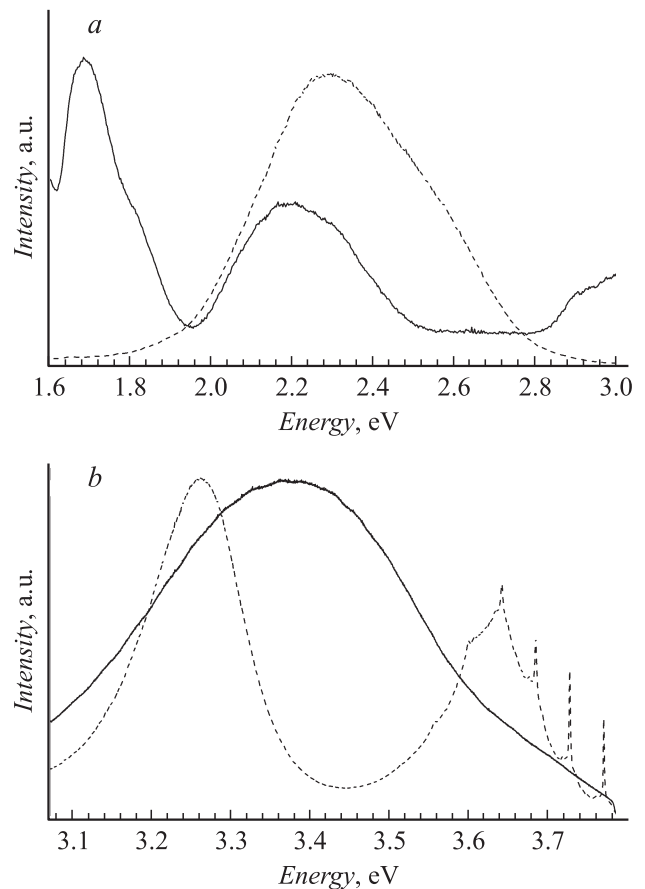
**Рис. 5.** Спектры PL в низкоэнергетической (a) и высокоэнергетической (b) областях для пленок, полученных из прекурсоров типа III (штриховая кривая) и II (сплошная кривая);  $T_s = 350^\circ\text{C}$ ;  $V = 1 \text{ ml/min}$ .

пленки типа II имеет вид широкой асимметричной полосы с максимумом при 3.3 eV ( $\Gamma \approx 0.36 \text{ eV}$ ) в отличие от двух относительно узких полос при 3.26 eV и 3.64 eV ( $\Gamma \approx 0.16$  и  $0.2 \text{ eV}$ ) для пленки типа III. Последнее может свидетельствовать о совершенстве кристаллической структуры пленок типа III. Вместе с тем интенсивность UV-излучения обоих типов пленок вдвое превышает интенсивность видимого излучения, т.е. количество дефектов сравнительно невелико.

Заметное влияние на спектры излучения пленок ZnO и ZnS имеют параметры технологического процесса их роста, например, скорость распыления прекурсоров. Влияние скорости распыления отчетливо демонстрирует рис. 6, на котором приведены спектры излучения пленок типа III, полученных с разными скоростями и при одинаковой температуре подложки ( $350^\circ\text{C}$ ). В низкоэнергетической области спектра вместо одной полосы с максимумом при 2.3 eV для пленки, полученной с малой скоростью, наблюдаются две полосы с максимумами при 1.7 и 2.2 eV (рис. 6, a). В высокоэнергетической части спектра ситуация обратная — вместо двух отдельных полос наблюдается одна широкая, асимметричная

(рис. 6, b). Вместе с тем соотношение интенсивностей UV и видимого излучения (2:1) одинаково для пленок, нанесенных с разной скоростью. Это позволяет предположить, что количество дефектов в пленках остается неизменным, а состав их зависит от скорости распыления пленкообразующего материала.

Интересно отметить, что при высокой скорости распыления нивелируются различия в количестве и положениях максимумов полос для пленок типа I и типа III (рис. 7). Так, в низкоэнергетической области спектра наблюдаются две полосы с близкими положениями максимумов: 1.75 и 2.2 eV. Отличие заключается в форме полос. Полосы излучения в спектрах пленок типа I имеют большую полуширину, а вместо колоколообразной кривой — плато (рис. 7, a). В высокоэнергетической области спектра различия также относятся только к форме асимметричной полосы и положению максимума 3.3–3.4 eV (рис. 7, b). Вместе с тем наблюдается очень сильное различие в соотношении интенсивностей UV и видимой полос. Для образца пленки типа I UV-излучение в 45 раз превышает видимое излучение, что на первый взгляд является неожиданным. Возможные причины этого будут рассмотрены ниже.



**Рис. 6.** Спектры PL в низкоэнергетической (a) и высокоэнергетической (b) областях для пленок, полученных из прекурсоров типа III при  $V = 1 \text{ ml/min}$  (штриховая кривая) и  $2 \text{ ml/min}$  (сплошная кривая).  $T_s = 350^\circ\text{C}$ .

Фазовый состав и спектральный состав излучения пленок разных типов в зависимости от скорости распыления прекурсоров ( $V$ ).  $T_s = 350^\circ\text{C}$ .

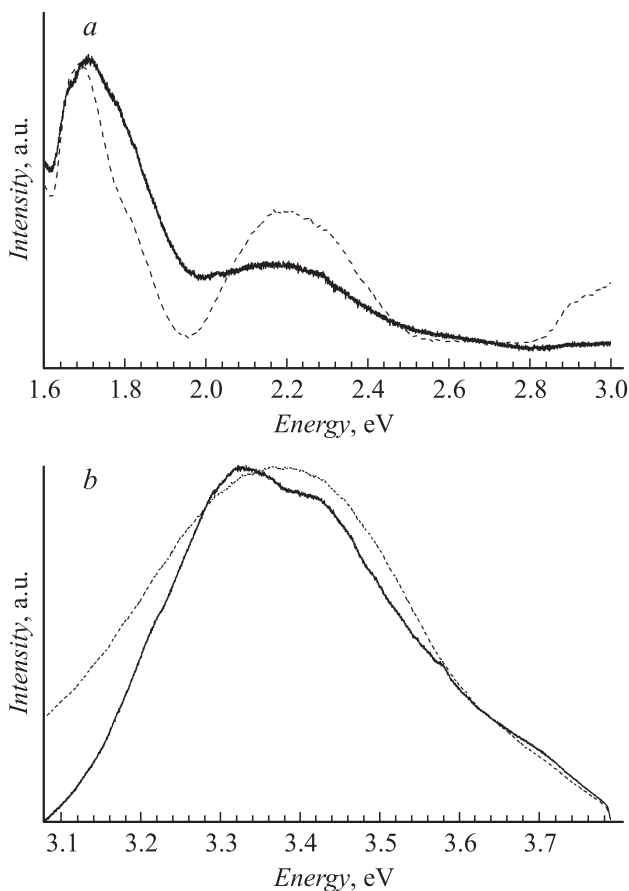
Тип прекурсоров ( $V$ , ml/min)	Фазовый состав пленок	$h\nu$ , eV ( $I$ , a.u.)					
		1	2	3	4	5	6
Тип I (1)	ZnO	3.17 (0.3)	3.26 (1.0)				
Тип II (1)	ZnS	3.18 (0.15)		3.32 (1.0)	3.44 (0.43)	3.54 (0.45)	3.68 (0.18)
Тип III (1)	ZnS	3.2 (0.5)	3.27 (1.0)	3.37 (0.1)		3.57 (0.16)	3.64 (0.7)
Тип III (2)	ZnS	3.1 (0.22)		3.33 (1.0)		3.5 (0.47)	3.67 (0.18)
Тип I (2)	ZnS	3.2 (0.35)		3.32 (1.0)	3.45 (0.55)	3.5 (0.4)	3.63 (0.27)

Исследование оптических свойств пленок выполнялось нами с целью выявить влияние различных технологических факторов на качество их кристаллической структуры. Из представленных данных видно, что спектры высокоэнергетической части позволяют наиболее четко фиксировать влияние таких факторов. Однако в

большинстве случаев это — широкие асимметричные полосы, которые не позволяют сделать четкие выводы. Для получения более детальных сведений они были разложены на гауссовы компоненты. Положения максимумов компонент такого разложения ( $h\nu$ ) и их относительные интенсивности ( $I$ ) по отношению к преобладающей компоненте в спектре приведены в таблице.

Сопоставление спектров излучения пленок, полученных из прекурсоров разной степени очистки при одинаковых технологических режимах ( $T_s = 350^\circ\text{C}$  и  $V = 1$  ml/min), позволяет заключить, что наиболее сильные отличия имеет спектр пленки, полученной из промышленных реактивов (тип I). Он состоит из двух полос: 3.2 и 3.25 eV, характерных для UV-излучения ZnO. Присутствие примесей (например, Cu, Al), ускоряющих хемосорбцию кислорода, в неочищенном промышленном материале для распыления объясняет получение пленки ZnO, а не ZnS.

Спектры излучения пленок, полученных из реактивов разной степени очистки (тип II и III), состоят из 5 полос с близкими значениями положения максимумов полос, которые представлены в таблице (2-я и 3-я строки). По сравнению со спектром пленки типа III в спектре пленок типа II отсутствует полоса с максимумом при 3.27 eV, интенсивность 3-й полосы резко (на порядок величины) возрастает и появляется 4-я полоса при 3.44 eV. Поскольку эта полоса излучения имеется в спектрах пленок типа I (5 строка) и типа II и отсутствует в пленках типа III, можно предположить, что 4-я полоса излучения может быть приписана примесям тяжелых металлов, от которых производилась очистка. Возможно, именно поэтому значительную интенсивность имеет полоса при 3.64 eV, которая соответствует зона-зонному излучению ZnS. Полосы излучения при 3.18, 3.20 и 3.27 eV относятся к UV-излучению ZnS. Необходимо отметить, что интенсивное зона-зонное излучение наблюдается в монокристаллах при низких температурах. Нам не удалось найти сведений о наблюдении такого излучения в пленках.



**Рис. 7.** Спектры PL в низкоэнергетической (a) и высокоэнергетической (b) областях для пленок, полученных из прекурсоров типа III (штриховая кривая) и I (сплошная кривая);  $T_s = 350^\circ\text{C}$ ;  $V = 2$  ml/min.

При повышении скорости распыления уменьшается количество компонент в спектре пленок типа III, но заметно возрастает их полуширина и уменьшается вклад наиболее высокоэнергетичной полосы при 3.64–3.67 eV. Такой эффект может быть связан с увеличением количества дефектов кристаллической структуры. Значительное увеличение количества полос и интенсивности видимого излучения подтверждают это предположение.

Вместе с тем повышение скорости распыления совершенно иначе сказывается на структурном совершенстве пленки типа I, полученной из промышленных реактивов. Широкая полоса в UV-области состоит из 5 компонент; положение максимумов и полуширина полос практически такие же, как для пленок, полученных из прекурсоров типа II при низкой скорости распыления. В низкоэнергетической части спектра в отличие от вышеупомянутых пленок имеется полоса при 1.75 eV такая же, как в пленках типа III при таких же условиях приготовления. Однако, в целом, интенсивность низкоэнергетической PL мала и значительно меньше, чем в пленках типа III, т.е. количество дефектов структуры незначительно. Полученные результаты подтверждают и дополняют данные XRD- и AFM-исследований.

Как следует из AFM-исследований, зерна пленок типа I имеют значительно больший размер (0.15–0.25  $\mu\text{m}$ ) и более правильную форму по сравнению с пленками III-го типа, что также свидетельствует о более совершенной кристаллической структуре и приводит к наибольшему из рассмотренных пленок значению UV-составляющей. Понять причину такого высокого качества пленки, полученной из неочищенных реактивов при высокой скорости распыления, можно при учете того, что некоторые металлы в малых количествах помимо того, что способствуют хемосорбции кислорода, улучшают качество кристаллической решетки основы, способствуют преобразованию из кубической фазы в гексагональную при значительно меньших температурах, т.е. участвуют в процессах формирования пленок [11,19]. При высокой скорости распыления, когда за время напыления не успевает произойти взаимодействие примеси металла (например, Cu) с кислородом воздуха, проявляется ее положительная роль как форм-агента, что не наблюдается в пленке типа III именно в связи с очисткой прекурсора от подобной примеси.

#### 2.4. Исследование пьезоэлектрических свойств пленок

Пьезоотклик с величиной, близкой к пьезоотклику калибровочного образца CdS, был выявлен в значительном количестве пленок, полученных в разных технологических условиях. Поскольку толщина исследованных пленок намного меньше толщины калибровочного монокристалла CdS, для проведения сравнительных экспериментов слоев разной толщины мы использовали относительные величины откликов, принимая величину пьезоотклика CdS за 100%.

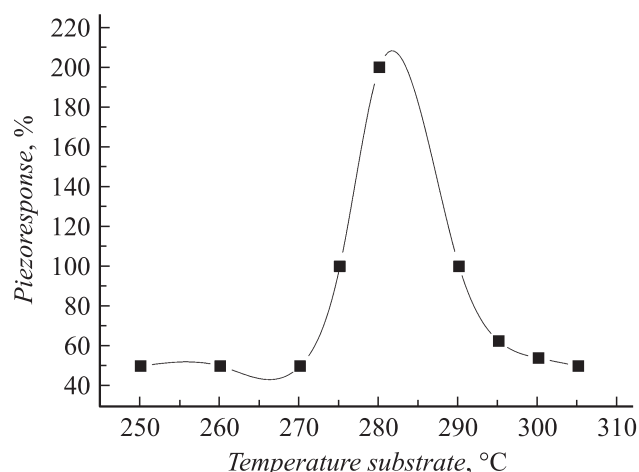


Рис. 8. Зависимость относительной величины пьезоотклика пленок типа I от  $T_s$ .  $V = 1 \text{ ml/min}$ .

Было установлено, что на величину пьезоотклика сильное влияние оказывает температура подложки. Значение пьезоотклика пленок, нанесенных на подложку при температурах выше 300°C, не превышает 50% от пьезоотклика CdS. Аналогичный пьезоотклик наблюдается для пленок, отожженных на воздухе при температуре 600°C. Как отмечалось выше, при подобных высокотемпературных режимах происходит существенное изменение фазового состава пленок, вплоть до образования однородного ZnO за счет окисления ZnS. При этом, вероятно, ухудшается степень текстурирования получаемых пленок, тогда как количество дефектов внутри отдельных кристаллитов уменьшается (согласно, например, данным оптической спектроскопии).

Как следует из сравнения величин пьезомодулей кристаллов ZnS и ZnO, в рамках аддитивного подхода увеличение фазы ZnO должно приводить к увеличению пьезоотклика при прочих равных условиях, в частности, сохранения текстуры пленки. Зависимость величины пьезоотклика для пленок типа I от температуры подложки (рис. 8) при низкой скорости распыления (1 ml/min) и толщине пленок  $d = 0.4\text{--}0.5 \mu\text{m}$  свидетельствует о том, что в рассматриваемом случае имеет место дополнительный механизм, приводящий к наличию экстремума на данной зависимости. Согласно XRD- и PL-исследованиям, при малых скоростях потока высокая температура подложки ( $T_s = 350^\circ\text{C}$ ) стимулирует формирование пленок окиси цинка, тогда как низкая температура подложки ( $T_s = 240^\circ\text{C}$ ) обеспечивает рост пленок ZnS; при этом структура материала внутри отдельных кристаллитов имеет достаточно малое количество дефектов кристаллической решетки. В области промежуточных температур подложки формируются пленки смешанного состава ZnS–ZnO, для которых и наблюдается максимальная величина пьезоотклика. Вероятно, при таких условиях достигается оптимальное сочетание зернистости (размера кристаллита) пленки и



их текстуры (преимущественной ориентации пьезоактивной оси кристаллитов вдоль нормали к подложке). Таким образом, в пленках типа I получение максимальной величины пьезоотклика при температуре  $T_s = 280^\circ\text{C}$  и смешанном фазовом составе пленок (ZnS–ZnO) означает реализацию оптимального сочетания свойств для получения наибольшего пьезоотклика пленки.

Предложенная выше интерпретация оптимальной температуры подложки для достижения наибольшей величины пьезоотклика позволяет объяснить ухудшение пьезосвойств пленок при увеличении степени очистки прекурсора. Вероятно, примеси в пленках типа I способствуют макроскопическому структурированию пленок в том числе и посредством изменения их фазового состава. В пользу данной интерпретации свидетельствует тот факт, что аналогичная „оптимальность поликристаллических свойств пленок“ наблюдается и в условиях дополнительного легирования прекурсоров, в частности, медью, но уже при другой температуре подложки. Легирование медью приводит к понижению температуры подложки, при которой наблюдается максимальный пьезоотклик: если для нелегированной пленки ZnS–ZnO значение пьезоотклика в 100% достигается при температуре подложки  $280^\circ\text{C}$ , то для легированной 0.2 wt.% Cu — уже при температуре  $230^\circ\text{C}$ . Этот факт хорошо согласуется с предложенной выше интерпретацией и обусловлен влиянием примеси меди на фазовый состав полученной пленки, а именно, увеличением вклада фазы ZnO в пленке ZnS при более низких температурах подложки в условиях легирования. Альтернативные способы улучшения пьезосвойств получаемых химическим методом пленок включают также высокоэнергетическую предварительную обработку подложек (в частности, разрядом, ультрафиолетовым облучением, облучением электронами и др.), использованием разного газового окружения в процессе нанесения слоев, в том числе кислорода.

## Заключение

Химическим безвакуумным MOCVD-методом из DDC-Zn прекурсора в атмосфере воздуха получены пленки ZnS, ZnO и двухфазные пленки ZnS–ZnO. Установлено, что фазовый состав, количество и состав дефектов в пленках зависят от степени очистки прекурсора, скорости роста пленки, температуры подложки и отжига. Двухфазные пленки ZnO–ZnS после отжига трансформируются в пленки ZnO за счет окисления ZnS и формирования решетки окиси цинка. Пленки ZnS с наиболее совершенной кристаллической структурой получены из наиболее очищенного от примесей металлов прекурсора при низкой скорости роста пленки. Об этом свидетельствует интенсивная краевая люминесценция (3.64 eV) при комнатной температуре, которая наблюдалась в таких пленках впервые.

Установлено, что наилучшие пьезоэлектрические свойства наблюдаются в пленках ZnS–ZnO толщиной 0.4–0.5  $\mu\text{m}$ , полученных при температуре подложки  $280^\circ\text{C}$  и скорости распыления прекурсоров 1 ml/min. Решающими для проявления пьезоэлектрических свойств в исследуемых пленках являются пространственная ориентация и размеры формируемых кристаллитов. Дополнительная очистка прекурсора общего назначения от примесей металлов приводит к ухудшению пьезоэлектрических свойств таких пленок. Это обусловлено тем, что примеси металлов играют важную роль в формировании текстуры на начальных стадиях роста пленок. Пленки ZnS–ZnO с наблюдаемыми величинами пьезооткликов, полученные из недорогого промышленного реактива в оптимальных условиях роста, могут быть использованы для изготовления различных пьезо- и акустоэлектронных устройств.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИФП НАНУ Б.С. Агдаеву за проведение химической очистки DDC-Zn и А.А. Корчевому за проведение рентгеноструктурного анализа образцов.

## Список литературы

- [1] Schuler L.P., Alkaisy M.M., Miller P., Reeves R.J. // *Microelectron. Eng.* 2006. Vol. 83. P. 1403–1406.
- [2] Atanas J.P., Asmara R.A., Khoury A., Foucaran A. // *Sens. Actuat. A.* 2006. Vol. 127. P. 49–55.
- [3] Ebihara K., Park S.-M., Fujii K., Ikegami T. // *Thin Solid Films.* 2007. Vol. 515. P. 6368–6370.
- [4] Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В., Стрижевская Ф.Н., Чкалова В.В., Шаскольская М.П. *Акустические кристаллы.* М.: Наука, 1982. 632 с.
- [5] Ferblantier G., Mailly F., Asmar R. Al. et.al. // *Sens. Actuat. A.* 2005. Vol. 122. P. 184–188.
- [6] Fortunato E., Barquinha P., Pimentel A. et.al. // *Thin Solid Films.* 2005. Vol. 487. P. 205–211.
- [7] Mukherjee N., Ahmed S.F., Chattopadhyay K.K., Mondal A. // *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 54. P. 4015–4024.
- [8] Lokhande C.D., Gondkara P.M., Maneb R.S., Shinde V.R., Hanb S.-H. // *J. Alloy. Compd.* 2009. Vol. 475. P. 304–311.
- [9] Wang L., Zhang X., Shao C., Hong X., Qiao Q., Liu Y. // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 115. P. 547–550.
- [10] Бондаренко В.С., Бочков Б.Г., Громишевский В.Л., Соболев Б.В. *Нелинейные акустоэлектронные устройства и их применение.* М.: Радио и связь, 1985. 160 с.
- [11] Kryshchuk T.G., Khomchenko V.S., Khachatryan V.B., Roshchina N.N., Andraca-Adame J.A., Lytvyn O.S., Kushnirenko V.I. // *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 2007. Vol. 18. P. 1115–1118.
- [12] Khomchenko V.S., Kryshchuk T.G., Savin A.K., Zavyalova L.V., Roshchina N.N., Rodionov V.E., Lytvyn O.S., Kushnirenko V.I., Khachatryan V.B., Andraca-Adame J.A. // *Superlattice. Microst.* 2007. Vol. 42. P. 94–98.
- [13] Стары И. *Экстракция хелатов.* М.: Мир, 1964. 392 с.
- [14] Коростелев П.П. *Приготовление растворов для химико-аналитических работ.* М.: Наука, 1964. 448 с.
- [15] Вьюн В.А., Юмашев В.Н., Яковкин И.Б. // *ПТЭ.* 1986. Т. 6. С. 192–193.

- [16] Kryshchab T.G., Khomchenko V.S., Andraca-Adame J.A., Zavyalova L.V., Roshchina N.N., Rodionov V.E., Khachatryan V.B. // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 515. P. 513–516.
- [17] Guang-hui Ning, Xiao-peng Zhao, Jia Li, Chang-qing Zhang // *Optical Materials*. 2006. Vol. 28. P. 385–390.
- [18] Lili Wu, Youshi Wu, Xiaoru Pan, Fanyan Kong. // *Opt. Mater.* 2006. Vol. 28. P. 418–422.
- [19] Авен М., Пренер Д.С. Физика и химия соединений  $A_2B_6$ . М.: Мир, 1970. С. 202.
- [20] Landolt-Börnstein: Group III: Crystal and Solid State Physics: Vol. 17 / Ed. by O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss. Berlin. Springer-Verlag, 1982. P. 92.
- [21] Landolt-Börnstein: Group III: Crystal and Solid State Physics: Vol. 17 / Ed. by O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss. Berlin. Springer-Verlag, 1982. P. 4.
- [22] Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высш. школа, 1971. С. 173.
- [23] Ализов Я.И., Чукичев М.В., Никитенко В.А. // *ФТП*. 2004. Т. 38. С. 34–38.