

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СМЕЩЕНИЯ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЁННОЙ ЗОНЫ В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ ZnO НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ ОТ ТОЛЩИНЫ ЭТИХ ПЛЁНОК

Ж.К. Уролбоев, Ш.Б. Махмудова, Р.А. Нусретов (Таш ГТУ)

Мақолада ультратовуш спрей-пиролизи усулида кремнийли тагликда турли қалинликдаги ZnO плёнкалари олиниши боғлиқлиги кўрилди. Кремнийли таглик р-ўтказувчанликка эга бўлган рух оксиди олинишига таъсир қилади. Жараён параметрлари интерференция усулида кузатилди. Кремнийли тагликда қалинлиги 50-150 нм бўлган ZnO пленкалари тақиқ зонасининг пленка қалинлигига боғлиқлиги аниқланди. Кремний ва рух оксиди панжара доимийликлари ўртасидаги фарқ кристалл панжара кучланганлигига олиб келади. Пленкалар қалинлиги кичрайтирилганда оптик ютилиши қирғоғининг сурилиши кузатилади. Кремнийли таликда рух оксиди пленкаларининг тақиқ зонасига боғлиқ бўлган экситон чўққиларининг сурилиши интерференцион усулда кузатилди.

*In the article, the dependence of obtaining ZnO films of various thicknesses on silicon substrates by the ultrasonic spray pyrolysis method is considered. The silicon substrates affect to reception ZnO with p-conductivity. The dependence of the width of the forbidden band on the thickness of ZnO films on silicon substrates in interval from 50 to 150 nm. The difference of constant lattices of silicon and ZnO leads to strength of crystal structures. The decrease of thickness of deposited films affect on edge optical absorption. The shift of peak of exciton of zink oxide on the silicon substrates dependent on the width of band gap have been investigated by interferometric method.*

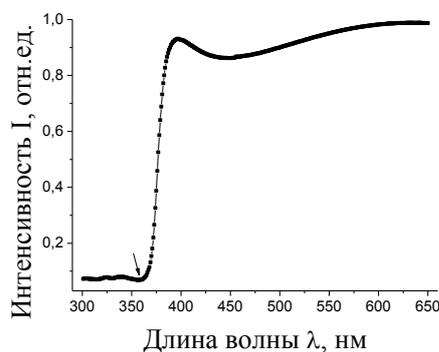
В статье рассмотрена зависимость получения плёнок ZnO различной толщины на кремниевых подложках методом ультразвукового спрей-пиролиза. Кремниевые подложки влияют на получение оксида цинка р-проводимости. Выявлена зависимость смещения ширины запрещённой зоны от толщины плёнок ZnO на кремниевых подложках с толщинами от 50 до 150 нм. Разница постоянных решёток кремния и оксида цинка приводит к напряжённости кристаллических структур. При уменьшении толщин нанесённых плёнок происходит смещение края оптического поглощения. Смещение экситонного пика плёнок оксида цинка на кремниевых подложках, связанного с шириной запрещённой зоны исследовались интерференционным методом.

**Ключевые слова:** оксид цинка, ультразвуковой спрей-пиролиз, смешение ширины запрещённой зоны, экситон, р-тип легирования оксида цинка, междоузельный цинк, интерференция в тонких плёнках.

Вслед за успехами в создании излучающих устройств с нитридом галлия в коротковолновом диапазоне, в последнее время все больше проявляется интерес к материалам на основе оксида цинка [1, 2]. ZnO – это широкозонный полупроводник с энергией запрещённой зоны  $E_g \sim 3.37$  эВ (при температуре 300 К). Также известно, что ультрафиолетовое свечение ZnO обусловлено экситонной рекомбинацией возбуждения. Вследствие высокой энергии связи электрона и дырки ( $E_{ex(ZnO)} = 60$  мэВ) экситоны в оксиде цинка термически стабильны вплоть до 550 К, что обуславливает высокий квантовый выход электролюминесценции и появляется возможность стимулированного излучения, как в объёмном материале, так и в тонких плёнках как гомо-, так и в гетероструктурах [3].

Авторами была получена плёнка оксида цинка толщиной ~120 нм на кварцевой подложке. Далее был снят спектр поглощения данной пленки (рис. 1) при комнатной температуре, на котором хорошо видно положение приписываемое свободным экситонам (отмечено стрелкой).

До недавнего времени получение ZnO *p*-типа было неразрешимой задачей из-за присутствия в структурах оксида цинка значительных концентраций междоузельного цинка (Zn – мелкий донор, глубина залегания составляет ~ 0,1 эВ). Попытки легирования оксида цинка азотом, элементом пятой группы, с замещением кислорода азотом, приводили лишь к компенсации лишним электроном междоузельного цинка. При нанесении тонких плёнок оксида цинка, легированных азотом (толщина плёнок ~ 120 нм), на кремниевые подложки были получены плёнки ZnO с концентрацией дырок ~  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что можно связать с уходом междоузельного цинка в кремниевую подложку [4]. Разница постоянных решёток кремния и ZnO приводит к напряженности кристаллических структур и, как следствие, к смещению края оптического поглощения.



**Рис. 1.** Спектр поглощения плёнки ZnO на кварцевой подложке толщиной ~150 нм

Целью данной работы является экспериментальное изучение смещения края оптического поглощения тонких пленок ZnO, нанесённых на кремниевые подложки, в зависимости от толщины этих плёнок.

К настоящему времени разработаны различные методы создания тонких плёнок оксида цинка. Авторами использован метод ультразвукового распыления [5], – хорошо известный и эффективный метод получения ZnO [6, 7].

Метод измерения края поглощения образцов, выращенных на кремниевых подложках, отличался от стандартного. Наиболее распространенным является метод нахождения края оптического поглощения образцов. В данном случае он не применим, так как тонкие пленки ZnO нанесены на не прозрачные кремниевые подложки.

Смещение измерялось с помощью интерференционного метода. На образцы под различными углами направлялся луч от источника света – галогеновой лампы, преимущество которой состояло в том, что она имела плавный спектр излучения в широком диапазоне. Часть луча отражалась от поверхности плёнки, а другая часть, пройдя сквозь пленку, отражалась от поверхности кремниевой пластины и интерферировала с первой (рис. 2).

Разница в ходе луча отражённого от поверхности, отрезок AF (рис. 2) и отражённого от подложки, отрезок ABE (рис. 2) будет равна:

$$2d\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}$$

Где:  $n$  — коэффициент преломления пленки,  $d$  — толщина пленки.

Этот рисунок есть во многих учебниках [8], с единственным отличием, что обычно рассматривается полупрозрачная пластина, в данном случае рассматривается не пластина, а

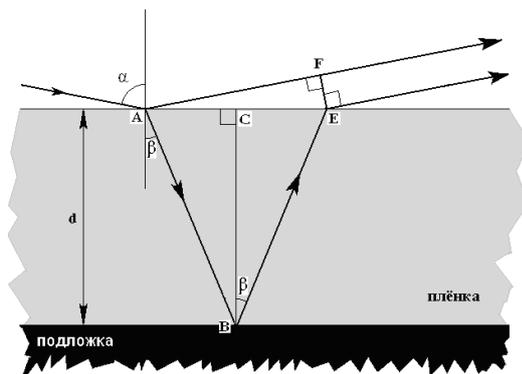
плёнка на не прозрачной подложке. И поэтому в данном случае не надо отнимать пол волны к ходу луча по пути АВЕ. Естественно с другой стороны разница между ходом лучей будет равна  $\lambda m$ , где  $m$  – положительное число (целым четным  $m$  – соответствуют максимумы интенсивности, целым нечетным  $m$  – соответствуют минимумы интенсивности)

$$2d\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} = \lambda m$$

Где:  $\lambda$  - длина волны света, измеряемая в нанометрах.

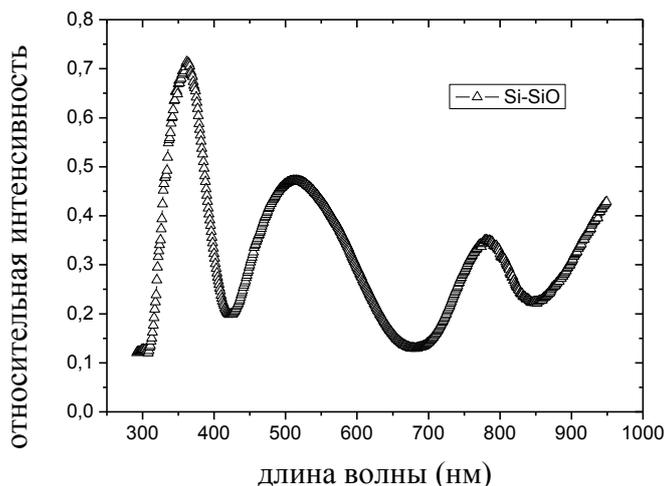
От полученного спектра вычитали спектр галогеновой лампы и таким образом находили спектр интерферирующего света данной плёнки под углом  $\alpha$ .

Так для юстировки данного метода был снят интерференционный спектр плёнки оксида кремния толщиной 300 нм на кремниевой пластине (рис. 3), из-за неравномерного поглощения света кремниевой подложкой на нём наблюдается некоторое смещение экстремумов по интенсивности. Тем не менее, прослеживается зависимость с ошибкой не более 10%.



**Рис. 2.** Ход луча при отражении от поверхности плёнки и от поверхности подложки измеряемого образца.

В результате получалась интерференционная картина, где среди пиков интерференции присутствовал ярко выраженный пик, связанный с шириной запрещённой зоны, который приписывается свободным экситонам. При изменении угла  $\alpha$  положение пиков интерференции смещается. И только пик, связанный с положением края запрещённой зоны,

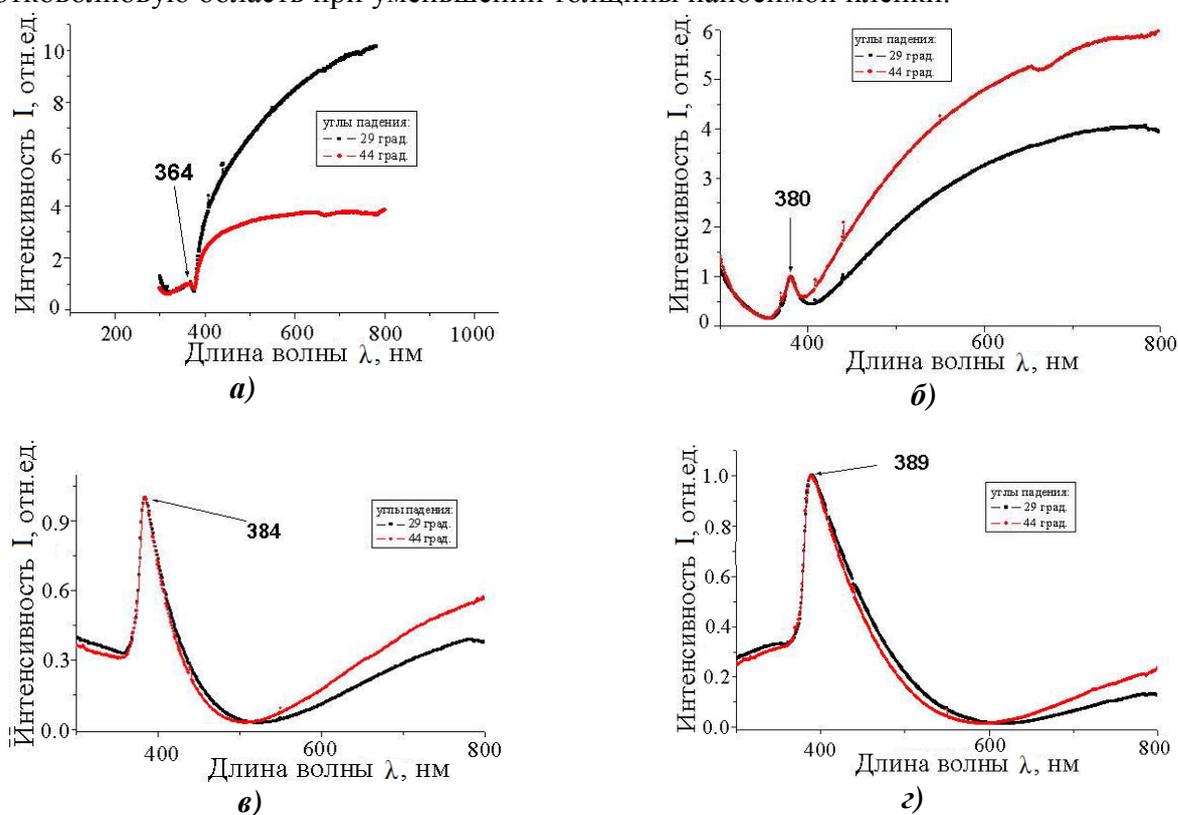


**Рис. 3.** Интерференционный спектр плёнки оксида кремния толщиной 300 нм на кремниевой пластине

остаётся на месте. В связи с этим были измерены спектры отражения при двух углах  $\alpha$  (29 и 44 градуса), совмещение этих спектров дает возможность отделить смещающиеся интерференционные пики от пика, связанного с положением края запрещённой зоны.

На кремниевые пластинки были нанесены плёнки оксида цинка различной толщины от 50 до 150 нанометров. Оптическим методом было измерено положение смещения запрещённой зоны этих образцов (рис. 4). На краю поглощения был обнаружен ярко выраженный пик, который приписывается свободным экситонам. В зависимости от толщины плёнки наблюдалось смещение энергетического максимума данного пика. Указанное смещение обусловлено изменением ширины запрещённой зоны, связанным с влиянием подложки кремния вследствие разницы постоянных кристаллических решеток кремния и плёнки. Наблюдаемое явление позволяет оценить величину упругих напряжений в плёнках ZnO, выращенных на подложках кремния от толщины этих пленок. Положение края зоны меняется от 364 нм в плёнке толщиной 50 нм (рис. 4а) до 382 нм в плёнке толщиной 150 нм (рис. 4г).

На основании вышеприведённых зависимостей (рис. 4) была построена зависимость влияния кремниевой подложки на положение экситонного пика пленки ZnO, связанного с шириной запрещенной зоны в логарифмическом масштабе координат (рис. 5). На графике прослеживается очевидная зависимость смещения положения экситонного пика в коротковолновую область при уменьшении толщины наносимой пленки.



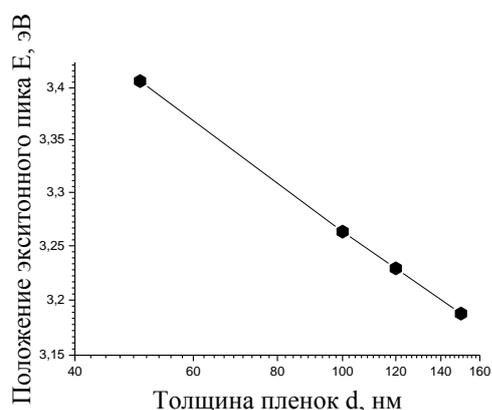
**Рис. 4.** Спектральная зависимость отражения от тонких плёнок оксида цинка при различных толщинах плёнок (50–150 нм) соответственно

Положение точек хорошо отражает импирическая формула:

$$E = 3.61164 - 0.00474934 \times d + 0.0000128487 \times d^2$$

Где  $d$  – толщина плёнки, а  $E$  – энергия экситонного пика. Удобная тем, что с помощью неё можно находить положение экситонного пика относительно толщины плёнки.

изменением ширины запрещённой зоны под влиянием подложки кремния, изменяет положение экситонного пика, связанного с шириной запрещенной зоны, более чем на 0.2 эВ. В нашем случае от 3,19 эВ при толщине пленки ~150 нм (рис 4г), до 3,41 эВ при толщине пленки ~50 нм (рис 4а).



**Рис. 5.** Зависимость влияния кремниевой подложки на положение экситонного пика пленки оксида цинка, связанного с шириной запрещенной зоны

Наряду с чисто научным интересом показанное явление зависимости смещения ширины запрещенной зоны от толщины плёнок ZnO представляет, значительный практический интерес. Энергия 3.41 эВ это ультрафиолетовая область световой шкалы. Поэтому появляется возможность создания плёнок ZnO с заранее заданной, большей, чем в объемном образце, шириной запрещенной зоны. Появляется реальная предпосылка к промышленному использованию оксида цинка, гораздо дешевле по сравнению с используемыми в настоящее время материалами в полупроводниковой промышленности при создании как гомо-, так и гетероструктур на основе оксида цинка, работающих в ближнем ультрафиолетовом диапазоне.

Также в статье показана возможность применения интерференционного метода при получении тонкопленочных структур ZnO на кремниевых подложках для определения толщины этих пленок по положению пика свободных экситонов в щадящем режиме. Указанное может найти применение в синтезе элементов с наперед заданными свойствами, т.е. с возможностью использования этих структур в последующих технологических процессах после контрольных замеров.

#### Литература

1. Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Avrutin V., Cho S. J., Morkoç H. // Journal of applied physics, Vol. 98, 041301, P. 1-103, 2005
2. Yuldashev S. U., Nusretov R. A., Khvan I. V., Yalishev V. Sh., Kang T. W. // Japanese Journal of Applied Physics, Vol.47, No.1, P. 133-135, 2008
3. Khomchenko V.S., Lytvyn O.S., Mazin M.A., Rodionov V.E., Vlaskina S.I., Demydiuk P.V., Yuldashev S.U. // Nanoscience and Nanoengineering 4(2): P. 46-51, 2016
4. Yuldashev Sh.U., Nusretov R.A., Khvan I.V., Panin G.N., and Kang T.W., // J. Appl. Phys. 100, 013704 (2006).
5. Bian J.M., Li X.M., Zhang C.Y., Yu W.D., and Gao X.D., // Appl. Phys. Lett. 85, 4070 (2004).
6. Yuldashev Sh.U., Nusretov R.A., Khvan I.V., Yalishev V.Sh., and Kang T.W., // Japan J. Appl. Phys. 47, 133 (2008).
7. Yuldashev Sh.U., Panin G.N., Kang T.W., Nusretov R.A., and Khvan I.V., // J. Appl. Phys. 100, 013704 (2006).
8. Ландсберг Г. С. // Оптика. Учеб. пособие: Для вузов. — 6-е изд., стереот. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. - 848 с. с.117

Название:

Кремнийли тагликдаги ZnO нинг юпқа пленкалари тақик зонасининг пленкалар қалинлигига боғлиқ ҳолда сурилишини аниқлаш.

Определение зависимости смещения ширины запрещённой зоны в тонких плёнках ZnO на кремниевых подложках от толщины этих пленок.

Dependence on shift of the width of the forbidden band in the thin films on silicon substrates from thickness of these films.