

# МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ SENSORS MATERIALS

PACS: 78.55.Et, 78.67.Bf, 81.05.Dz, 81.07.Bc

## ВПЛИВ ВІДПАЛУ НА СТРУКТУРУ, ФОНОННІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Zn_{1-x}Cd_xO$

І. І. Штеплюк<sup>1</sup>, Г. В. Лашкар'єв<sup>1</sup>, В. Й. Лазоренко<sup>1</sup>, В. В. Хомяк<sup>2</sup>, І. І. Тимофєєва<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України,  
вул. Кржижанівського 3, Київ Україна, Тел.: +38 044 424 15 24,  
Факс: +38 044 424 21 31 e-mail: shteplyuk\_1987@ukr.net

<sup>2</sup>Чернівецький Національний Університет ім. Федьковича,  
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, Україна

## ВПЛИВ ВІДПАЛУ НА СТРУКТУРУ, ФОНОННІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Zn_{1-x}Cd_xO$

І. І. Штеплюк, Г. В. Лашкар'єв, В. Й. Лазоренко, В. В. Хомяк, І. І. Тимофєєва

**Анотація.** Тверді розчини  $ZnCdO$  були синтезовані за допомогою методу магнетронного розпилювання на постійному струмі при різних умовах вирощування. В рамках цієї роботи було досліджено вплив відпалу на структуру, фонові та оптичні властивості вирощених плівок. Характеризація зразків здійснювалася методами рентгенівської дифракції, фотолюмінесценції, нерезонансного та резонансного Раманівського розсіювання. Встановлено, що відпал на повітрі покращує кристалічну якість твердих розчинів і сприяє реалізації ефективних механізмів заміщення «кадмій на місце цинку». Це засвідчується зникненням емісійних смуг спричинених фазою  $ZnO$  та додаткових фонових мод пов'язаних з флуктуаціями складу твердого розчину. Детально обговорюються особливості впливу відпалу на електрон-фонову взаємодію в плівках  $ZnCdO$ .

**Ключові слова:** тверді розчини  $ZnCdO$ , вплив відпалу, Раманівське розсіювання, емісія

## ANNEALING EFFECT ON THE STRUCTURE, PHONON AND OPTICAL PROPERTIES OF THE $ZnCdO$ TERNARY ALLOYS

I. Shteplyuk, G. Lashkarev, V. Lazorenko, V. Khomyak, I. Timofeeva

**Abstract.**  $ZnCdO$  ternary alloys with hexagonal structures were synthesized by a direct current (dc) magnetron sputtering method under different growth conditions. The effect of annealing on the structure, vibrational and optical properties of obtained films was systematically studied. All samples were characterized by X-ray diffraction, photoluminescence measurements, non-resonant and resonant Raman spectroscopy. Annealing in air improves the long-range order crystalline quality of the ternary alloys and promotes of the realization of the Cd-to-Zn substitution mechanisms. It is evidenced by the vanishing of the  $ZnO$ -related emission bands and LO phonons associated with additional phases after heat treatment. The annealing effect on the phonon spectra and electron-phonon interaction of the  $ZnCdO$  films is considered and discussed.

**Keywords:**  $ZnCdO$  ternary alloy, annealing effect, Raman scattering, emission

## ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ, ФОНОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Zn_{1-x}Cd_xO$

И. И. Штеплюк, Г. В. Лашкар'єв, В. Й. Лазоренко, В. В. Хомяк, И. И. Тимофєєва

**Аннотация.** Твердые растворы  $ZnCdO$  синтезировались с помощью метода магнетронного распыления на постоянном токе и при разных технологических условиях. В рамках текущей работы было исследовано влияние отжига на структуру, фоновые и оптические свойства выращенных пленок. Характеризация образцов осуществлялась методами рентгеновской дифракции, фотolumинесценции, нерезонансного и резонансного Рамановского рассеяния. Установлено, что отжиг на воздухе улучшает кристаллическое качество твердых растворов и содействует реализации эффективных механизмов изоэлектронного замещения «кадмий на место цинка». В частности, об этом свидетельствует исчезновение эмиссионных полос вызванных фазой  $ZnO$  и дополнительных фоновых мод связанных с флуктуациями состава твердого раствора. Детально обсуждаются особенности влияния отжига на электрон-фононное взаимодействие в пленках  $ZnCdO$ .

**Ключевые слова:** твердые растворы  $ZnCdO$ , эффект отжига, Рамановское рассеяние, эмиссия

### Вступ

Оксид цинку вважається одним із найбільш перспективних широкозонних напівпровідникових матеріалів, що пов'язано з його специфічними особливостями [1]. Серед яких варто виділити здатність змінювати питомий опір в широкому інтервалі значень, високу прозорість, значну енергію зв'язку екситону (60 меВ) та можливість інженерії ширини забороненої зони шляхом створення твердих розчинів з  $CdO$  та  $MgO$  [2-4]. Такі особливості створюють передумови для використання матеріалів на основі оксиду цинку при розробці сенсорів та сонячних елементів [1]. Однак, коли говорять про використання  $ZnO$  в фотовольтаїці, то здебільшого мають на увазі лишень застосування прозорих електродів до традиційних матеріалів і фактично оминають тему використання матеріалів на основі оксиду цинку в якості активних елементів. Добре відомо, що все ще залишається актуальною проблема підвищення ефективності та зниження собівартості сонячних елементів. Тому, цілком логічним є виникнення питань про те: як ми можемо підвищити поглинання сонячного світла, що падає на структуру сонячного елемента і як ми можемо забезпечити покращення процесу конвертування сонячної енергії в електрику.

Варто зазначити, що використання багатошарових сонячних елементів, коли кожен шар має унікальну ширину забороненої зони, може стати ключовим фактором для вирішення цих проблем. Різні шари з різними енергетичними щільностями можуть захоплювати фотони з більшою варіативністю енергій. Таким чином, цілком можливим та очікуваним є створення фотовольтаїчного елемента чутливого до всього сонячного спектру. В цьому контексті важливим матеріалознавчим і прикладним завданням є дослідження фундаментальних властивостей твердих розчинів  $ZnCdO$  та технологічних особливостей вирощування цієї напівпровідникової системи. Слід відмітити, що інтенсифікація дослідницького інтересу до такої напівпровідникової системи, безперечно, обумовлена можливістю керування шириною забороненої зони оксиду цинку шляхом зміни вмісту кадмію, високою прозорістю твердих розчинів, сумісністю кристалічних ґраток, ізоелектронною природою кадмію та видимою люмінесценцією.

Однак, існують суттєві фізичні обмеження, котрі протидіють формуванню однорідних та структурно-досконалих плівок  $Zn_{1-x}Cd_xO$  і обумовлені невідповідністю кристалічних ґраток, різницею іонних радіусів цинку та кадмію, а

також слабкою термодинамічною розчинністю кадмію в ZnO. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми може бути термічна обробка твердих розчинів  $Zn_{1-x}Cd_xO$ , котра може сприяти поліпшенню кристалічної якості плівок, зменшенню кількості власних дефектів і рівномірному розподілу іонів кадмію в матриці ZnO [5]. Це власне і мотивувало нас провести дослідження впливу високотемпературного відпалу на структуру, фононні та люмінесцентні властивості твердих розчинів, вирощених на сапфірових підкладках методом магнетронного розпилювання.

### Експериментальні деталі

В рамках даної роботи методом магнетронного розпилювання на постійному струмі були вирощені плівки  $Zn_{1-x}Cd_xO$  ( $x = 10$  ат.%) на сапфірових підкладках. В якості мішеней для розпилювання використовувалися диски зі сплаву цинку та кадмію (діаметр - 100 мм, чистота - 99.99%). Високочисті аргон і кисень використовувалися як робочі гази. Відстань мішень-підкладка складала 40 мм. Залишковий тиск в камері осадження складав  $1 \cdot 10^{-4}$  Па. Співвідношення парціальних тисків  $Ar/O_2$  складало 2/1 та 4/1, відповідно. Час неперервного осадження складав 1 годину. Потужність магнетрона змінювалася в межах від 100 Вт до 150 Вт. Відпал зразків при температурі 600°C був проведений на повітрі протягом однієї години. Структурна якість вирощених плівок контролювалася по кутовій напівширині дифракційних ліній, отриманих гоніодифрактометричним методом в умовах одночасного обертання зразка і лічильника (криві  $\theta$ - $2\theta$ ) на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4 (працюючому при 40 кВ і 30 мА). В якості джерела використовувалося  $CuK_\alpha$  випромінювання ( $\lambda=0,154056$  нм). В типовому експерименті швидкість сканування складала  $1^\circ/\text{хв.}$  з кроком  $0.01^\circ$ . Спектри комбінаційного Раманівського розсіювання реєструвалися з використанням Раманівського спектрометра Jobin-Yvon T64000, оснащеного CCD детектором, при кімнатній температурі в геометрії оберненого розсіювання. Лінії випромінювання 457.9 нм  $Ar^+$ -лазера та 325 нм He-Cd лазера фокусувались на зразок за допомогою мікроскопа Olympus BX41 і ви-

користувалися для дослідження КР в нерезонансних та резонансних умовах. При цьому діаметр аналізованої плями складав 1 мкм, а спектральне розділення не менше  $1 \text{ см}^{-1}$ . Спектри фотолюмінесценції були зареєстровані при збудженні гелій-кадмієвим лазером.

### Результати і обговорення

Рис. 1 ілюструє рентгенограми щойно-вирощених та відпалених плівок  $Zn_{1-x}Cd_xO$  осаджених на сапфірові підкладки  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Всі вирощені плівки кристалізувалися в гексагональній структурі типу «вюртциту» з переважною орієнтацією кристалітів в напрямку осі  $c$ . Це засвідчується появою домінуючого дифракційного піку (002). Жодні дифракційні рефлекси пов'язані з кубічною фазою CdO або металічними кластерами Cd не були виявлені. Вищезазначене вказує на реалізацію ефективних механізмів вбудовування кадмію в матрицю оксиду цинку. Період кристалічної ґратки  $c$  був розрахований завдяки співвідношенню Бреґґа. Варто зазначити, що  $c$ -параметр у випадку відпалених зразків є меншим ніж для щойно-вирощених, і його значення є близькими до еталонного параметру, характерного для монокристалічного ZnO ( $c = 5.207 \text{ \AA}$  [6]). Більші значення періоду ґратки  $c$  для невідпалених зразків пов'язані з присутністю неоднорідно-розподілених домішок кадмію, що в свою чергу призводить до зростання міжплощинних відстаней  $d_{(002)}$ . Зменшення  $c$ -параметру, котре спостерігається після термічної обробки, може бути обумовлене дифузією кадмію з плівки. Подібні результати були повідомлені в роботі Аманпала Сінґха та ін. [7]. Тим не менше, в протипагу до повідомлення Сінґха враховуючи результати фотолюмінесценції та Раманівських досліджень (котрі будуть представлені далі), можна зробити висновок, що зменшення періоду ґратки  $c$  після відпалу пов'язане з гомогенізацією твердого розчину.

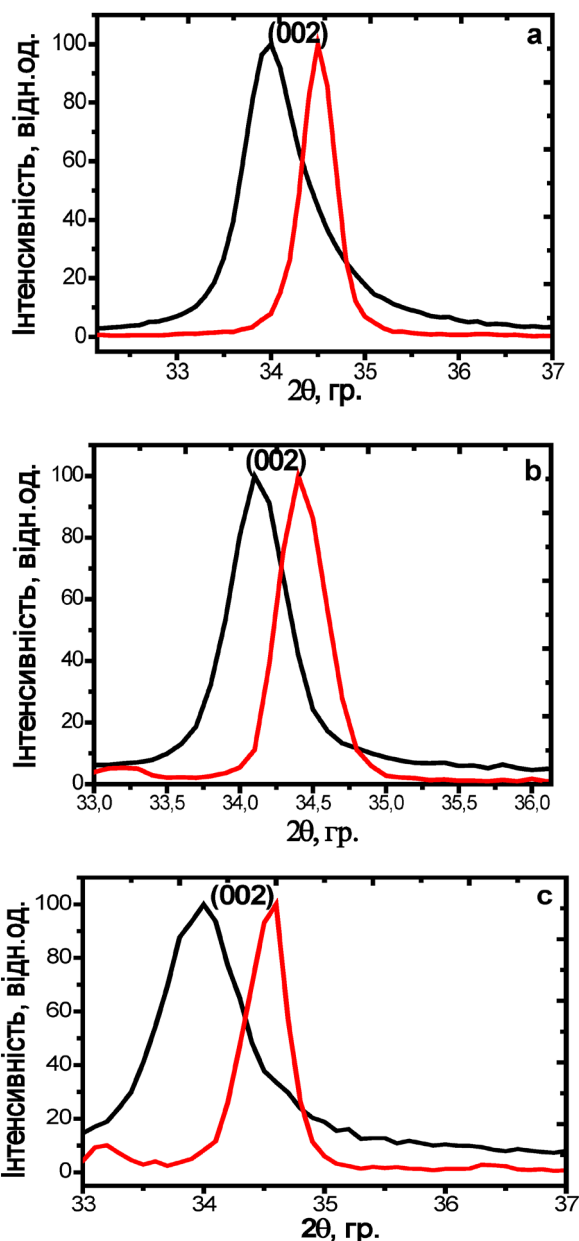


Рис. 1. Рентгенограми для щойно-вирощених (крива 1) та відпалених (крива 2) зразків ZnCdO осаджених при різних технологічних умовах: (а)  $Ar/O_2 \sim 2:1$  та потужність магнетрона  $\sim 100$  Вт, (б)  $4:1$  та  $100$  Вт, (с)  $2:1$  та  $150$  Вт.

Альтернативним механізмом зменшення періоду ґратки  $c$  може бути дифузія гідрогену та карбону з об'єму плівки, котрі завжди присутні в зразках, вирощених методом магнетронного розпилювання. Повна ширина в половині максимуму (FWHM) для піку (002) і середні розміри кристалітів для відпалених плівок, вирощених при різних умовах представлені

в Таблиці 1. Для порівняння в даній таблиці представлені також результати рентгенівської дифракції для невідпалених зразків, котрі вже детально обговорювались в попередній нашій роботі [8]. Середній розмір кристалітів був розрахований згідно співвідношення Шерера [9].

Напівширина дифракційного піку для відпалених плівок ZnCdO була вужчою чим у випадку щойно-вирощених зразків. Крім цього, мало місце також зменшення двовісних біаксіальних напруг і концентрації дислокацій після термічної обробки (детальна інформація про процедуру оцінки цих параметрів представлена в роботі [8]). Ці результати свідчать про те, що відпал сприяє покращенню кристалічної якості плівок ZnCdO.

Для того щоб дослідити ефект відпалу на фононні властивості твердих розчинів були проведені дослідження нерезонансного та резонансного Раманівського розсіювання до і після відпалу. Рис. 2 відображає спектри нерезонансного Раманівського розсіювання невідпаленої та відпаленої плівки ZnCdO вирощеної при  $Ar/O_2 \sim 2:1$  та потужності магнетрона  $100$  Вт.

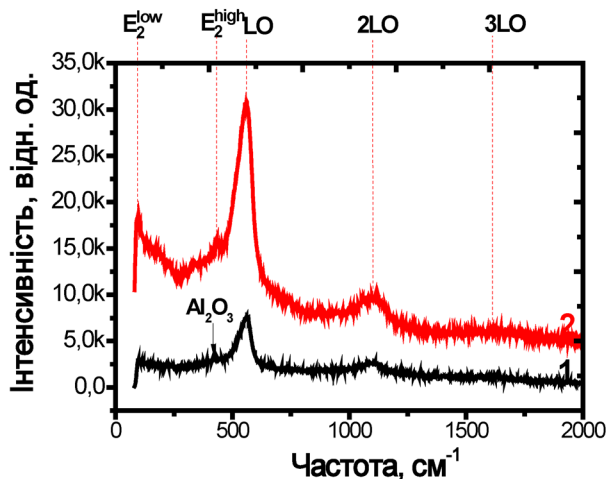


Рис.2. Спектри нерезонансного Раманівського розсіювання, зареєстровані для щойно-вирощеного (крива 1) та відпаленого (крива 2) зразка ZnCdO осадженого при співвідношенні парціальних газів  $2:1$  і потужності магнетрона  $100$  Вт.

Варто відмітити, що обидва спектри характеризуються подібними фононними модами. При цьому доволі очевидним є ефект відпалу.



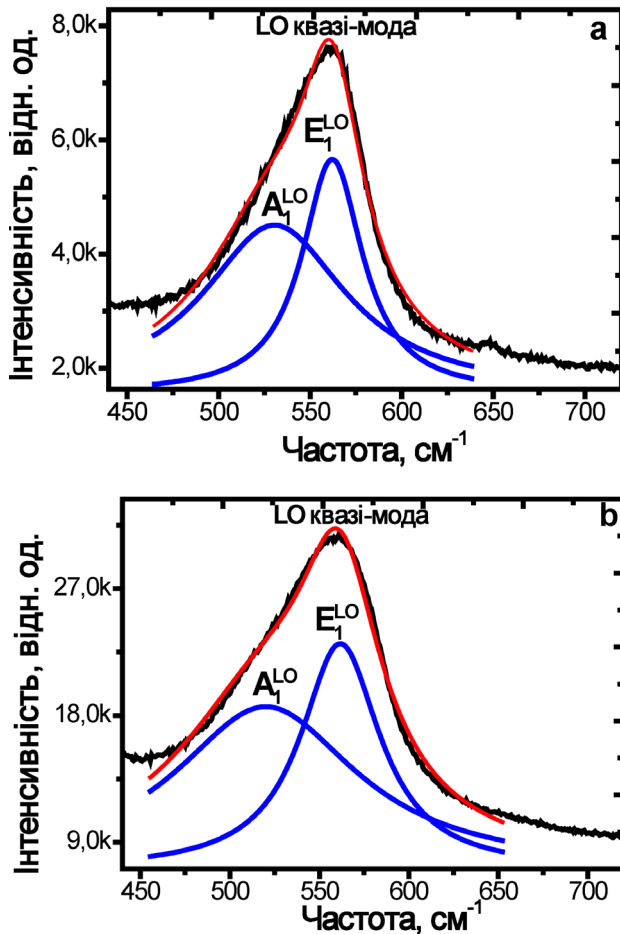


Рис.3. Апроксимація функцією Лоренца щойно-вирощеного (крива 1) та відпаленого (крива 2) зразка ZnCdO, осадженого при співвідношенні парціальних тисків 2:1 і потужності 100 Вт.

У випадку щойно-вирощеного зразка можна виділити присутність шести окремих мод при частотах 101, 420, 530, 562, 1092 та 1609  $\text{cm}^{-1}$ . Пік при 101  $\text{cm}^{-1}$  приписується характеристичній моді  $E_2^{\text{low}}$ . Пік при 420  $\text{cm}^{-1}$  зв'язаний з підкладкою  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Широка смуга в частотному інтервалі 490-650  $\text{cm}^{-1}$  обумовлена модою поздовжнього оптичного (LO) фонона і може бути інтерпретована як квазі-мода зі змішаною симетрією ( $A_1 + E_1$ ). Її присутність спричинена поляризаційними полями, паралельними та перпендикулярними до с-вісі, відповідно [10]. Слід зазначити, що присутність електричного поля може викликати розсіювання на оптичних фононах, неактивних в Раманівському розсіюванні, а також підвищити ефективність розсіювання на оптичних фононах, котрі є дозволеніми Раманівськими правилами відбору. Перше

пов'язано зі змінами в ґратковій симетрії, а друге обумовлене поляризацією. Раманівське розсіювання, викликане електричним полем, спостерігалось для розсіювання на 1-LO фононі, і тому, ця оптична мода є прямо зв'язаною з присутністю внутрішнього вбудованого електричного поля, котре й призводить до інтенсифікації 1-LO коливань [11]. Рис.3 демонструє результати апроксимації функцією Лоренца для LO фононої моди. Особливості при 530 та 562  $\text{cm}^{-1}$  (Рис.3а) є компонентами LO фонона ZnCdO і приписуються модам  $A_1^{\text{LO}}$  та  $E_1^{\text{LO}}$ . Слабкі смуги центровані при 1092 та 1609  $\text{cm}^{-1}$  пов'язані з 2LO та 3LO змішаними модами.

Розклад на компоненти Раманівського спектру відпаленого зразка виявив присутність шести мод: 102, 432, 520, 561, 1083 та 1631  $\text{cm}^{-1}$  (Рис.2 та 3b). Очевидно, що після відпалу, пік  $A_1^{\text{LO}}$  зміщується в бік менших значень хвильового числа, уширюється та збільшується в інтенсивності. Це може бути приписано зміні концентрації вільних носіїв заряду внаслідок ефекту відпалу [12]. В полярних напівпровідниках колективні збудження вільних носіїв можуть взаємодіяти з  $A_1^{\text{LO}}$  фононами. Тому, зміщення цієї моди в бік менших значень хвильового числа свідчить про зменшення концентрації вільних носіїв в плівках ZnCdO. З іншої сторони, поява  $E_1^{\text{LO}}$  моди в спектрі Раманівського розсіювання пов'язана з присутністю вакансій кисню, міжвузольного цинку та їхніх комплексів. Крім цього, можна спостерігати, що мода при 101  $\text{cm}^{-1}$  стає більш чіткою та інтенсивнішою після відпалу. Так як ця мода зв'язана з коливаннями цинкової підсистеми, то її модифікація може підтверджувати вище-приведені припущення про гомогенізацію твердого розчину і дифузію атомів карбону та водню з об'єму плівки. Дійсно, якщо домішки покинуть плівки і іони кадмію матимуть змогу більш рівномірно розподілитися, то спотворення ґратки може зменшуватися, таким чином забезпечуючи кращі умови для спостереження моди, зв'язаної з цинковою підґраткою. З цієї причини, роздільна здатність Раманівського спектру після відпалу стає більш чіткою. Тим не менше, підсилення дефектно-зв'язаної моди, котре спостерігається у випадку відпаленого

Таблиця 1. Параметри мікроструктури отримані із РФА

Параметри	Умови вирощування					
	Ag/O <sub>2</sub> ~2:1; P=100 Вт		Ag/O <sub>2</sub> ~4:1; P=100 Вт		Ag/O <sub>2</sub> ~2:1; P=150 Вт	
	До відпалу	Після відпалу	До відпалу	Після відпалу	До відпалу	Після відпалу
2θ <sub>002</sub> , гр.	34.05	34.505	34.12	34.425	33.99	34.524
FWHM <sub>002</sub> , гр.	0.965	0.395	0.551	0.376	1.103	0.391
c, нм	0.5263	0.5195	0.5250	0.5206	0.5270	0.5192
σ, Гпа	-2.68	+0.343	-2.10	-0.144	-2.99	+0.476
D, нм	9	22	15	23	7	22
δ·10 <sup>15</sup> , м <sup>-2</sup>	12.3	2.06	4.4	1.89	20.4	2.06

зразка, свідчить про те, що дана температура відпалу призводить до активації додаткової кількості точкових дефектів. Раманівський пік при 432 см<sup>-1</sup> приписується фононній моді E<sub>2</sub><sup>high</sup>.

Згідно результатів Лі та Сонга [13, 14], фононна мода E<sub>2</sub><sup>high</sup> є характеристичною для вюрцитної структури і її присутність свідчить про те, що плівки мають переважну орієнтацію в напрямку c-осі. Перед процедурою відпалу ця мода була подавлена, в той час як термічна обробка спричинила її появу.

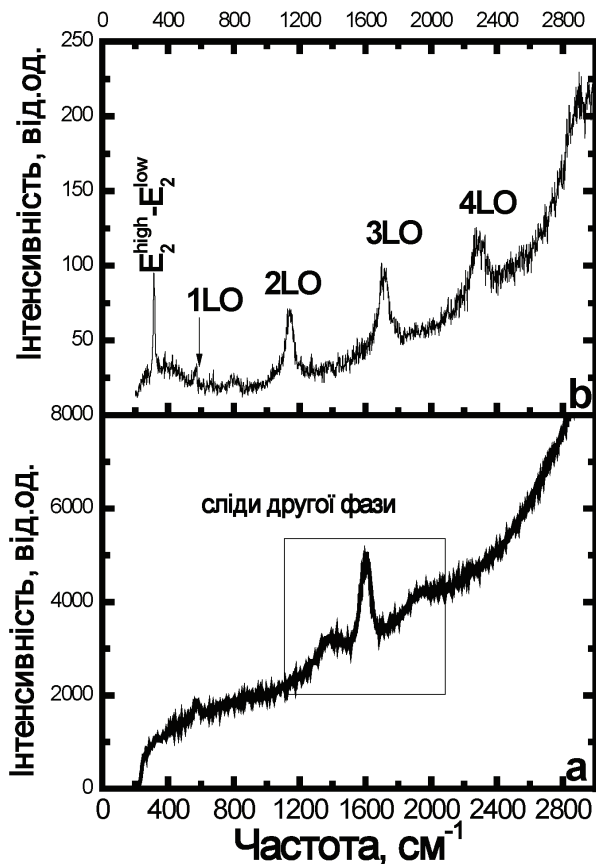


Рис.4. Спектри резонансного Раманівського розсіювання для невідпаленої (а) та відпаленої (б) плівки ZnCdO, вирощеної при співвідношенні парціальних тисків 2:1 та потужності магнетрона 100 Вт

Крім цього, для обох зразків були досліджені спектри резонансного Раманівського розсіювання (RRP) (Рис.4). Відмітимо, що отримані спектри виявляють істотну розбіжність. Цікавим є те, що інтенсивності всіх досліджуваних мод суттєво зменшуються після відпалу. Підсилена інтенсивність Раманівських мод для невідпаленого зразка може походити від точкових дефектів, котрі в значній кількості присутні в шойно-вирощеній плівці. Власне кажучи, ці дефекти можуть приймати участь в процесах RRP шляхом дефектно-зв'язаного Раманівського розсіювання [15]. Шойно-вирощений зразок демонструє присутність чотирьох піків: 577, 1416, 1604 та 1992 см<sup>-1</sup>, тоді як відпалений показує особливості при 315, 566, 1139, 1715 та 2313 см<sup>-1</sup>. У випадку відпаленого зразка, останні чотири піки відповідають A<sub>1</sub><sup>LO</sup> фононам n-го порядку (n=1, 2, 3, 4) в ZnCdO, відповідно. Перший пік при 315 см<sup>-1</sup> відповідає Раманівському процесу розсіювання другого порядку, і може бути обумовленим модою E<sub>2</sub><sup>high</sup>-E<sub>2</sub><sup>low</sup> [16]. Більш складніша ситуація має місце у випадку невідпаленого зразка. Спостережені піки не можуть бути приписані LO фононам твердого розчину з незмінним вмістом Cd. Це свідчить про наявність композиційних флуктуацій. Не-

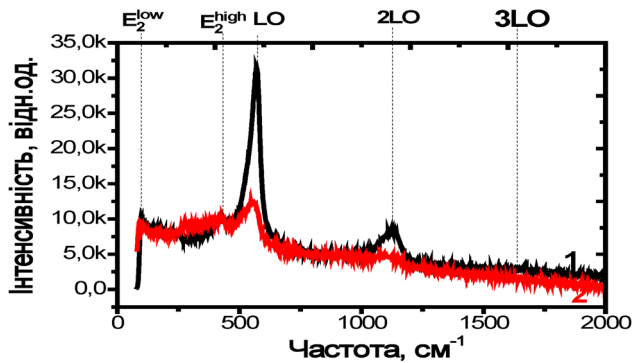


Рис.5. Спектри нерезонансного Раманівського розсіювання зареєстровані для невідпаленого (крива 1) та відпаленого (крива 2) зразка ZnCdO вирощеного при співвідношенні парціальних тисків 4:1 та потужності 100 Вт

зважаючи на це, термічна обробка призводить до гомогенізації твердого розчину. Це засвідчується появою більш розрізнених окремих LO фононних мод.

Рис.5 зображає Раманівські спектри щойно-вирощеного та відпаленого зразка ZnCdO осадженого при співвідношенні парціальних тисків робочих газів 4:1 та потужності магнетрона 100 Вт.

Аналізуючи Рис. 5 можна помітити, що термічна обробка призводить до зменшення інтенсивності LO фононної моди і до зміщення її максимуму в бік менших значень хвильового числа. Це корелює з результатами РФА, згідно яких (002) пік зміщується в бік більших кутів Бреґґа. Розклад на компоненти фононної моди LO для обох зразків представлений на Рис.6. Відомо, що  $E_1^{LO}$  мода спричинена дефектами: О-вакансії, Zn в міжвузлях, або їхні комплекси [17]. Тому, зменшення інтенсивності цієї моди означає зменшення кількості дефектів в плівці.

Покращення кристалічної якості плівки ZnCdO внаслідок відпалу підтверджується також результатами резонансного Раманівського розсіювання. Рис.7 презентує спектри РРР, зняті при кімнатній температурі, для щойно-вирощеної та відпаленої плівки  $Zn_{1-x}Cd_xO$ . Гострі Раманівські піки можуть бути приписані LO фононним модам. Варто зазначити, що мультифононне розсіювання світла на полярних LO фонах чітко спостерігається аж до четвертого порядку в ZnCdO. У випадку

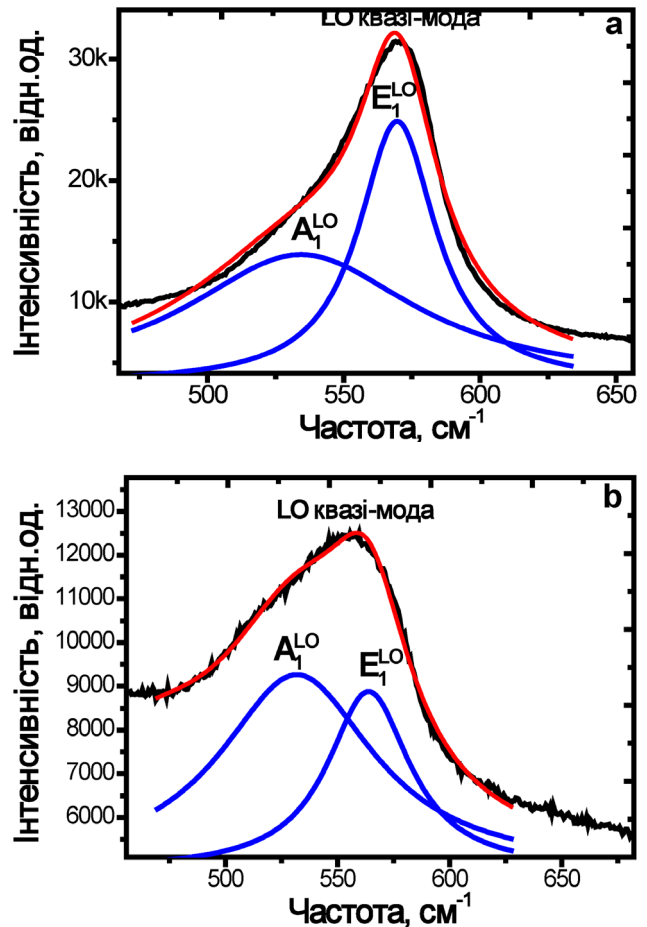


Рис.6. Апроксимація фононної моди для невідпаленого (а) та відпаленого (б) зразка ZnCdO вирощеного при співвідношенні парціальних тисків 4:1 та потужності 100 Вт

щойно-вирощеного зразка можна відмітити присутність додаткових піків локалізованих при частотах  $1616\text{ cm}^{-1}$  та  $1990\text{ cm}^{-1}$  і зв'язаних з флуктуаціями складу твердого розчину або навіть присутністю других фаз. Після відпалу ці піки зникають. До того ж, термічна обробка призводить до зміщення LO фононів в низькочастотну область і до зменшення інтенсивності та напівширини цих Раманівських мод. Приймаючи до уваги попередні дані РФА, згідно яких пік (002) щойно-вирощеного ZnCdO істотно зміщується після відпалу, як показано на рис.1б, зміщення Раманівського піку може бути спричинене зменшенням двовісних напруг, котрі існують в щойно-вирощеній плівці ZnCdO і релаксують після термічної обробки.

Було також визначено співвідношення інтегральних інтенсивностей фононних мод ( $I_{2LO}/I_{1LO}$ ). Очевидно, що у випадку невідпале-

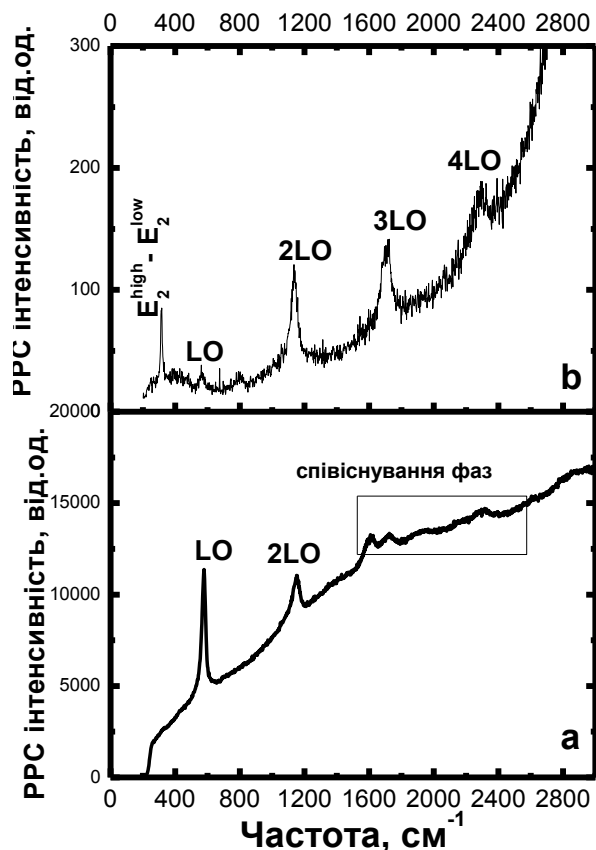


Рис.7. Спектри РРР для невідпаленого (а) та відпаленого (б) зразка ZnCdO вирощеного при співвідношенні парціальних тисків 4:1 та потужності 100 Вт

ного зразка дане співвідношення складає 0.73, тоді як після відпалу твердий розчин характеризується співвідношенням 5.75. Приймаючи до уваги результати рентгенівської дифракції нерезонансного Раманівського розсіювання, тенденція зміни співвідношення  $I_{2LO}/I_{1LO}$  може бути трактована як покращення кристалічної якості твердого розчину. Раніше, вже було згадано про те, що величина  $I_{2LO}/I_{1LO}$  залежить від багатьох факторів, таких як розмір кристалітів, енергія збудження, концентрація дефектів та домішок, температура, енергетична щільність, тощо. В межах наближення Франка-Кондона існує принциповий зв'язок між інтенсивностями  $n$ -ої фонної репліки  $I_n$  та основної емісії  $I_0$ , який має наступний вигляд:  $I_n = I_0 S^n e^{-S}/n!$  [18].  $S$  — це параметр Хуанга-Різа, котрий може бути використаний для оцінки сили електрон-фонної взаємодії. Коли  $I_{2LO}/I_{1LO} > 1$ , то значення  $S$  як очікується буде перевищувати 2. Коли  $I_{2LO}/I_{1LO} < 1$ , то значення

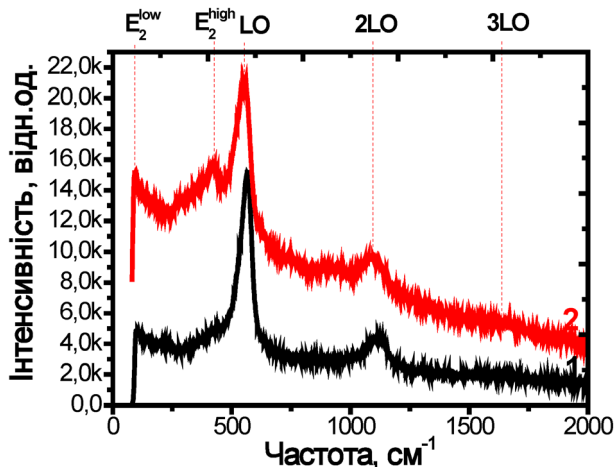


Рис. 8. Спектри нерезонансного Раманівського розсіювання зареєстровані для невідпаленого (крива 1) та відпаленого (крива 2) зразка ZnCdO вирощеного при співвідношенні парціальних тисків 2:1 та потужності 150 Вт

$S$  є досить малим. Очевидно, що відпал зразка ZnCdO підсилює електрон-фонону взаємодію. Це твердження є повністю легітимним, оскільки кристалічна якість після відпалу суттєво покращується.

Рис.8 демонструє Раманівські спектри щойно-осадженого та відпаленого зразка ZnCdO вирощеного при співвідношенні 2:1 та потужності магнетрона 150 Вт. Спектр комбінаційного розсіювання невідпаленого зразка виявляє присутність шести окремих піків при 96, 239, 436, 544, 569 та 1094  $cm^{-1}$ . Після відпалу при температурі 600  $^{\circ}C$ , роздільна здатність Раманівського спектру значно покращується. При цьому можна виділити також шість піків: 96, 284, 434, 529, 560 та 1099  $cm^{-1}$ . Мода при 284  $cm^{-1}$  походить від дефектів власної матриці [10]. Крім того, характеристичні вюртцитні моди  $E_2^{low}$  та  $E_2^{high}$  стають гострішими для відпаленого зразка, порівнюючи з невідпаленим. Рис.9 показує детальний аналіз LO фонної моди для невідпаленого та відпаленого зразка ZnCdO, відповідно. Аналіз позиції піків дає можливість приписати спостережені особливості фонним модам  $A_1^{LO}$  та  $E_1^{LO}$  в ZnCdO. Після відпалу, LO фонний пік і його компоненти зміщуються в низькочастотну область.

Рис.10 ілюструє спектри РРР щойно-осадженої та відпаленої плівки, вирощеної при



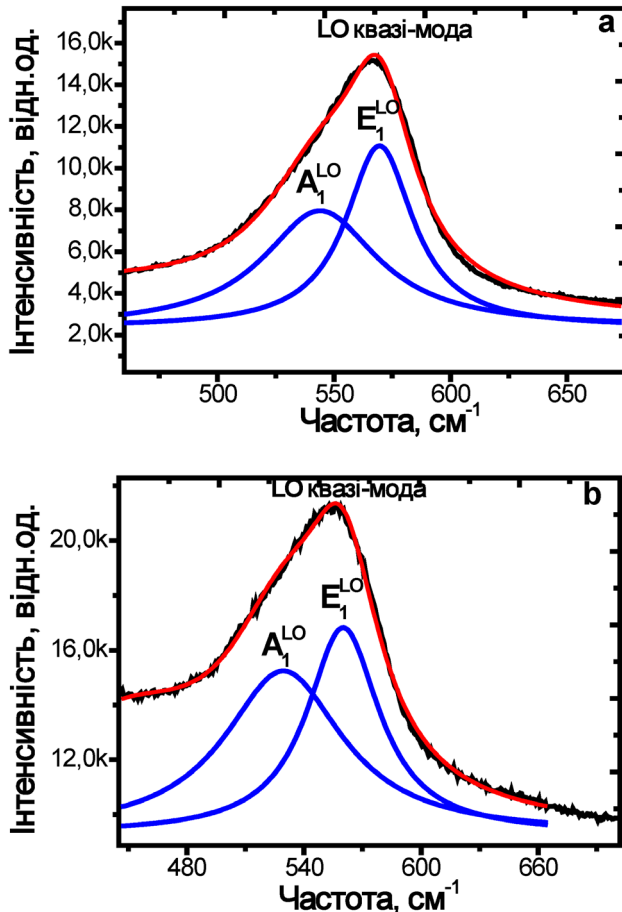


Рис.9. Апроксимація фононної моди для невідпаленого (а) та відпаленого (б) зразка ZnCdO вирощеного при співвідношенні парціальних тисків 2:1 та потужності 150 Вт

співвідношенні парціальних тисків робочих газів 2:1 та потужності магнетрона 150 Вт. Спектр невідпаленого зразка складається з LO фононної смуги при  $574 \text{ cm}^{-1}$  та її обертовів при частотах 1141, 1716, 2294 та  $2850 \text{ cm}^{-1}$ . Однак, також можна помітити додаткові моди при  $1592$  та  $1928 \text{ cm}^{-1}$  котрі зв'язані з флуктуаціями складу твердого розчину і зникають після відпалу. Особливості спектру PPP відпаленого зразка істотно відрізнялися від спектру щойно-вирощеного зразка. Спостерігаються чотири LO фононні моди різного порядку, суттєво зменшені по інтенсивності. Це пов'язано з наростаючим сигналом фотолюмінесценції, збудженої в ZnCdO. В цьому випадку, центри піків були ідентифіковані при  $557$ ,  $1135$ ,  $1706$  та  $2309 \text{ cm}^{-1}$ . Після відпалу, інтенсивність 1LO фонуна явно зменшується. Це можна пояснити за допомогою наступного механізму. Так

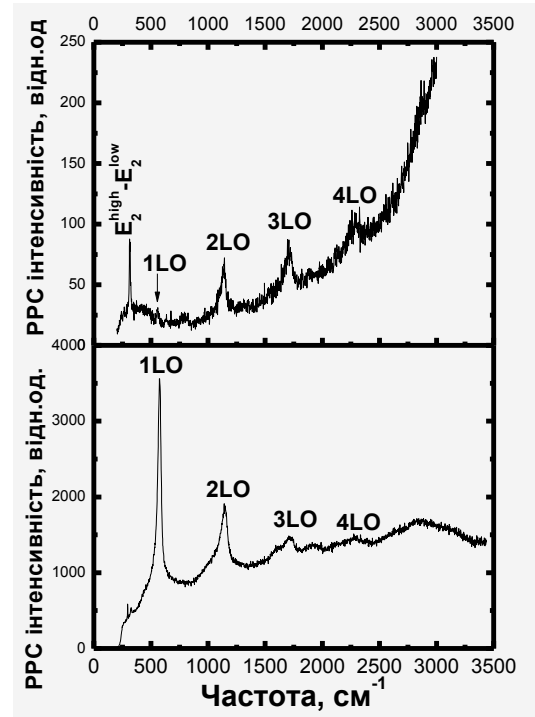


Рис.10. Спектри PPP для невідпаленого (а) та відпаленого (б) зразка ZnCdO вирощеного при співвідношенні парціальних тисків 2:1 та потужності 150 Вт

як інтенсивність Раманівського розсіювання, згідно механізму взаємодії Фр'єліха, є пропорційною величині хвильового вектору фонуна [19], то менші значення хвильового вектору можуть значно послабити внутрізонну взаємодію Фр'єліха і, таким чином, зменшити поперечний переріз розсіювання. Після відпалу, очікується, що кількість дефектів в кристалічній ґратці ZnCdO буде зменшуватися і тому 1LO фононна мода послаблюється. Слід також відмітити, що 1LO мода відпаленого зразка зазнає червоного зміщення до значення  $557 \text{ cm}^{-1}$  в порівнянні з позицією відповідної моди для щойно-осадженої плівки ( $574 \text{ cm}^{-1}$ ). Згідно даним РФА, це може бути обумовлено релаксацією напруг і зростанням розмірів ОКР. Було також оцінено співвідношення інтегральних інтенсивностей ( $I_{2LO}/I_{1LO}$ ) для невідпаленого та відпаленого зразка. Ці співвідношення складають  $0.63$  та  $10.64$ , відповідно. Це вказує на те, що сила взаємодії між електронами та LO фонунами значно підсилюється після термічної обробки. Можна припустити, що спостережені зміни PPP після відпалу і їх співвідношення з

наростаючим ФЛ сигналом зв'язано з тим, що термічна обробка призводить до покращення оптичної якості твердого розчину ZnCdO. Очікується, що в даному випадку, тобто після відпалу, має місце зменшення ймовірності безвипромінювальних електронних переходів, спричинене зменшенням кількості структурних дефектів в твердому розчині. Зменшення концентрації дефектів, в свою чергу, приводить до перерозподілу рекомбінаційних каналів (від безвипромінювальних до випромінювальних), що врешті-решт спричиняє появу ФЛ сигналу, зв'язаного з електронними переходами між хвостами зони провідності і валентної зони. Таким чином, можна зробити висновок, що існує два одночасні і взаємодоповнюючі механізми відповідальні за подавлення активності РРР: (і) покращення кристалічної та оптичної якості та (іі) підсилення електрон-фононної взаємодії.

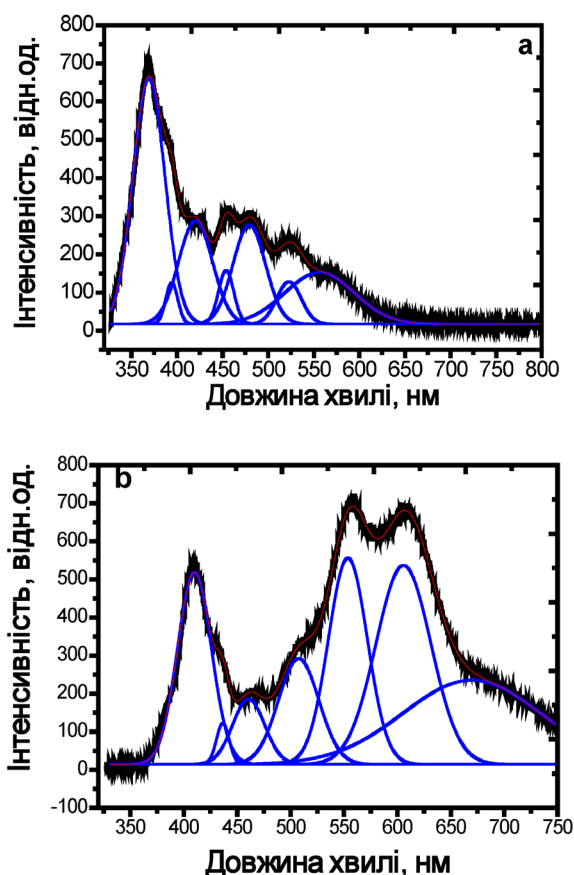


Рис.11. Процедура Гаусівської апроксимації ФЛ спектрів невідпаленого (а) та відпаленого (б) зразка ZnCdO вирощеного при газовому співвідношенні 2:1 і потужності магнетрона 100 Вт.

Рис.11 показує ФЛ спектри для щойно-вирощеного та відпаленого зразка ZnCdO, осадженого при газовому співвідношенні 2:1 і потужності магнетрона 100 Вт. Результати апроксимації (Рис.11а) демонструють, що ФЛ спектр представляє собою згортку семи піків, центрованих при 369, 394, 420, 453, 479, 522 та 556 нм (для невідпаленого зразка). Найбільш інтенсивний пік при 369 нм (3.36 eV) приписується донорно-зв'язаним А-екситонам ( $D^0X_A$ ) [20]. Його поява свідчить про присутність фази чистого ZnO. Фіолетова емісійна смуга при 394 нм (3.14 eV) може походити від декількох джерел: (і) близько-крайові переходи в ZnO, а саме, рекомбінація вільних екситонів із зони провідності до валентної зони [21, 22] та (іі) процеси випромінювальної рекомбінації в збагачених на кадмій областях плівки. В той же час, фіолетова емісія при 420 нм (2.95 eV) може бути спричинена міжвузольним цинком ( $Zn_i$ ) [23]. Зелена емісія в діапазоні 453 - 479 нм може відповідати електронним переходам з глибокого рівня кисневої вакансії до валентної зони [24]. Крім цього, смуги при 420, 453 та 459 нм можуть бути зв'язаними з локалізацією екситонів на флуктуаціях складу [25]. Слабоінтенсивні, але широкі люмінесцентні смуги в інтервалі від 500 до 630 нм приписуються глибокорівневим дефектам, таким як вакансії кисню ( $V_O$ ) в кристалічній структурі [26]. Після відпалу спостерігається суттєвий перерозподіл каналів випромінювальної рекомбінації. У випадку відпаленого зразка (Рис.11б), спектр ФЛ складений із семи піків, локалізованих при 410, 436, 460, 507, 553, 605 та 669 нм. Чітко видно, що термічна обробка приводить до зникнення високоенергетичних піків при 3.14 та 3.36 eV і до підсилення дефектно-зв'язаних емісійних смуг. Подавлення піків, пов'язаних з фазою ZnO вказує на реалізацію ефективних механізмів ізоелектронного заміщення «кадмій на місце цинку». Саме тому після відпалу спостерігаються винятково люмінесцентні смуги від твердого розчину ZnCdO. Червона емісія в діапазоні довжин хвиль від 620 нм (1.99 eV) до 750 нм (1.65 eV) представляє собою суперпозицію емісійних ліній, спричинених дефектами типу  $O_i$  та  $V_o$  [27]. Варто відмітити, що існує кореляція між результатами Раманівського

розсіювання та даними ФЛ. Спостерігається одночасне підсилення змішаної LO фонної моди для відпаленого зразка та істотне зростання ймовірності дефектно-зв'язаних оптичних переходів. Це значить, що температура відпалу  $600^{\circ}\text{C}$  не є оптимальною для зразка ZnCdO вирощеного при співвідношенні парціальних тисків робочих газів 2:1 і потужності магнетрона 100 Вт і спричиняє активацію великої кількості дефектів, котрі призводять до зростання поперечного перерізу розсіювання і роблять свій вклад в формування структури ФЛ спектру. Тим не менше, ця температура дозволяє домішкам кадмію зайняти термодинамічно-рівноважні місця в цинковій підґратці і сприяє гомогенізації твердого розчину (внаслідок того, що фаза чистого ZnO, прояв котрої спостерігався на ФЛ спектрі щойно-вирощеного зразка ZnCdO, зникає після відпалу).

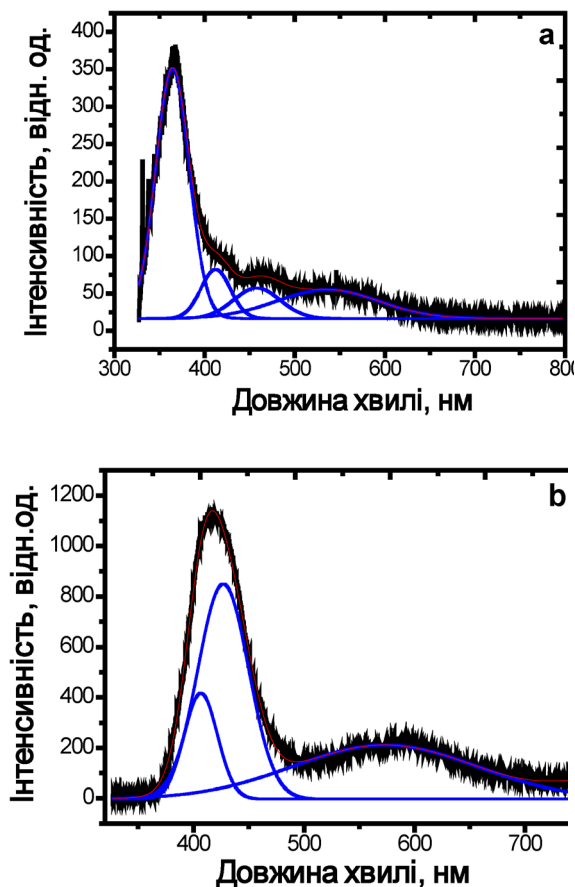


Рис. 12. Процедура Гаусівської апроксимації ФЛ спектрів невідпаленого (а) та відпаленого (б) зразка ZnCdO вирощеного при газовому співвідношенні 4:1 і потужності магнетрона 100 Вт

Рис. 12 відображає ФЛ спектри щойно-осадженого та відпаленого зразка ZnCdO вирощеного при співвідношенні парціальних тисків робочих газів 4:1 та потужності магнетрона 100 Вт. ФЛ спектр невідпаленого зразка виявив, що  $D^0X$  емісія (спричинена фазою ZnO) при 364 нм є домінуючою, тоді як три емісійні смуги при довжинах хвиль 412, 457 та 536 нм є дуже слабкими. Піки при 412 та 457 нм можуть бути пов'язані з екситонною локалізацією на флуктуаціях складу. Таким чином, ми маємо справу з співіснуванням фази ZnO і областей півки з різним вмістом кадмію. Після відпалу, на ФЛ спектрі з'являються три емісійні смуги при 406, 426 та 573 нм. Зникнення лінії зв'язаної з ZnO свідчить про те, що термічна обробка сприяє кращій розчинності кадмію в матриці ZnO. Це засвідчується присутністю ФЛ ліній, які відповідають рекомбінаційним процесам винятково в твердому розчині ZnCdO.

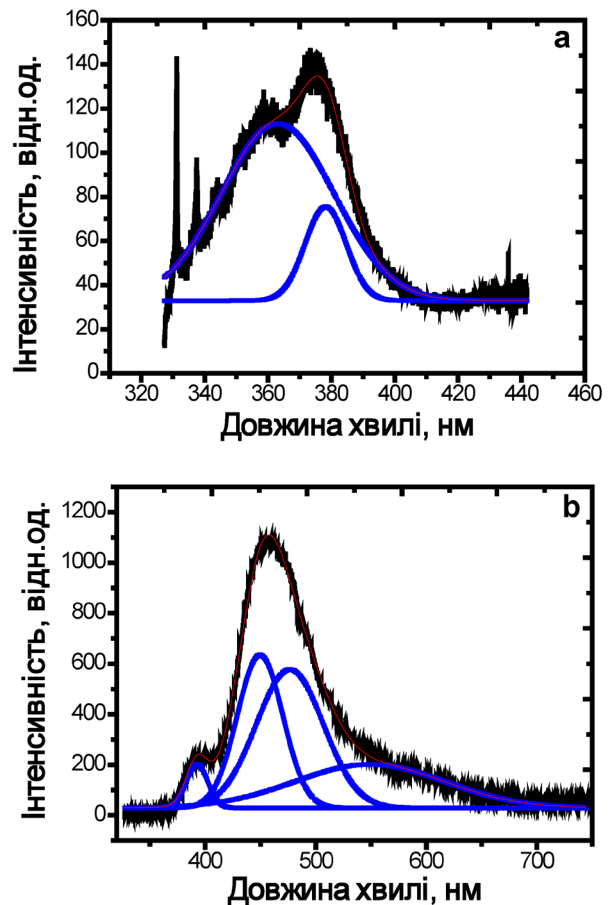


Рис. 13. Процедура Гаусівської апроксимації ФЛ спектрів невідпаленого (а) та відпаленого (б) зразка ZnCdO вирощеного при газовому співвідношенні 2:1 і потужності магнетрона 150 Вт.

До того ж, відпал призводить до зростання інтегральної інтенсивності ФЛ сигналу. Ці результати добре узгоджуються з результатами Раманівського розсіювання. Раніше було показано, що термічна обробка приводить до зменшення інтенсивності фононної LO моди і до зростання сили електрон-фононної взаємодії. Вищезазначені особливості забезпечують кращі умови для спостереження сильного ФЛ сигналу. Інтенсивність цієї ФЛ смуги зростає з відпалом також внаслідок активації домішок Cd.

Рис. 13 ілюструє ФЛ спектри щойно-осадженого та відпаленого зразка ZnCdO вирощеного при співвідношенні парціальних тисків робочих газів 2:1 та потужності магнетрона 150 Вт. Невідпалений зразок виявив присутність дуже слабкої УФ емісії, спричиненої фазою оксиду цинку і відсутність дефектно-зв'язаних смуг. Очевидно, це пояснюється поганою кристалічною та оптичною якістю щойно-вирощеного зразка. В цьому випадку механізми ізоелектронного заміщення слабо проявляються, а домішки кадмію, швидше за все, можуть сегрегуватися по міжзеренним границям [25] і тому не приймають участь в оптичних переходах, тобто домішки Cd є неактивними. Після відпалу, піки котрі відповідають фазі ZnO, тобто смуги при 363 та 378 нм, зникають. При цьому з'являються чотири піки пов'язані з твердим розчином ZnCdO (392, 449, 476 та 548 нм). Іншими словами, термічна обробка активізує дифузійні процеси атомів Cd в об'єм кристалічних зерен ZnO, таким чином забезпечуючи формування твердого розчину ZnCdO і підвищуючи інтенсивність процесів випромінювальної рекомбінації. Тому, відпалений зразок характеризується підсиленням ФЛ сигналом. Це добре корелює з результатами РРР.

### Висновки

В рамках даної роботи було досліджено ефект високотемпературного відпалу в вакуумі на структурні, фононні та люмінесцентні властивості плівок твердих розчинів ZnCdO. Отримані результати свідчать про те, що відпал приводить до суттєвої гомогенізації твердого розчину, покращення кристалічної якості плівок, збільшення сили електрон-фононної вза-

ємодії, перерозподілу каналів випромінювальної рекомбінації, зміщення максимуму крайової емісії в низько-енергетичну область, а також до зникнення LO-фононів та емісійних смуг пов'язаних з існуванням другої фази. Отримані результати проливають світло на розуміння процесів формування твердих розчинів і відкривають потенційний шлях відносно легкого та дешевого контролю властивостей такої нерівноважної системи як ZnCdO.

### Подяки

Автори висловлюють щирі подяки професору Б. А. Кірієвському (Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, м. Київ) за виготовлення сплавних мішеней та доктору фізико-математичних наук В. В. Стрельчуку (Інститут фізики напівпровідників ім. Лашкар'юва НАНУ) за проведення досліджень комбінаційного розсіювання світла.

### Список використаної літератури

- [1] Lashkarev G. V., Karpyna V. A., Lazorenko V. I., Ievtushenko A. I., Shteplyuk I. I., Khranovskyy V., Properties of zinc oxide at low and moderate temperatures// *Low Temp. Phys.* — 2011. — №37 — p.289.
- [2] Lin B., Fu Z., and Jia Y., Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates// *Appl. Phys. Lett.* — 2001. — № 9 — p. 943.
- [3] Ali A. I., Kim C. H., Cho J. H., and Kim B. G., Growth and characterization of ZnO:Al thin film using RF sputtering for transparent conducting oxide// *J. Korean Phys. Soc.* — 2006. — № 49 — p. S652.
- [4] Sravani C., Reddy K. T. R., and Reddy P. J., Influence of oxygen partial pressure on the physical behaviour of CdO films prepared by activated reactive// *Mater. Lett.* — 1993. — № 17 — p.356.
- [5] Ma D.W., Ye Z.Z., Huang J.Y., Zhu L.P., Zhao B.H., He J.H., Effect of post-annealing treatments on the properties of Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O films on glass substrates// *Mater. Sci.Eng. B* — 2004. — № 111 — p. 9–13.
- [6] International Centre of Diffraction Data 1996 Powder Diffraction File, JCPDS File No 00-036-1451
- [7] Singh A., Kumar D., Khanna P.K., Chander



Joshia B., Kumar M., Effect of post annealing temperature on structural and optical properties of ZnCdO thin films deposited by sol-gel method// *Appl. Surf. Sci.* — 2011. — №258 — p. 1881–1887.

[8] Shtepliuk I., Lashkarev G., Khomyak V., Lytvyn O., Marianchuk P., Timofeeva I., Ievtushenko A., Lazorenko V., Features of the influence of the deposition power and gas ratio Ar/O<sub>2</sub> on the microstructure and optical properties of the Zn<sub>0.9</sub>Cd<sub>0.1</sub>O films // *Thin Solid Films* — 2012. — №520 — 4772–4777.

[9] Warren B.E., *X-ray Diffraction* (Dover, New York, 1990), p. 253

[10] Bundesmann C., Ashkenov N., Schubert M., Spemann D., Butz T., Kaidashev E.M., Lorenz M., Grundmann M., Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Ga and Li// *Appl. Phys. Lett.* — 2003. — № 831974—p.1976.

[11] Martinez A., Acosta D., Lopez A., Efecto del contenido de Sn sobre las propiedades físicas de películas delgadas de TiO<sub>2</sub>//*Superficies Vacío* — 2003.— № 16 — p.5.

[12] Tong H., Deng Z.H., Liu Z.G., Huang C.G., Huang J.Q., Lan H., Wang C., Cao Y.G., Effects of post-annealing on structural, optical and electrical properties of Al- doped ZnO thin films// *Appl. Surf. Sci.* — 2011.— № 2574906—p. 4911

[13] Zhang Y.T., Du G.T., Wang X.Q., Li W.C., Yang X.T., Ma Y., Zhao B.J., Yang H.J., Liu D.L., Yang S.R., X-ray photoelectron spectroscopy study of ZnO films grown by metal-organic chemical vapor deposition// *J. Cryst. Growth* — 2003.— № 252 — p. 180–183.

[14] Li W.W., Hu Z.G., Wu J.D., Sun J., Zhu M., Zhu Z.Q., Chu J.H., Concentration dependence of optical properties in arsenic-doped ZnO nanocrystalline films grown on silicon (100) substrates by pulsed laser deposition// *J. Phys. Chem.* — 2009. — № 11318347 — p. 18352.

[15] Zhu X., Wu H.-Z., Qiu D.-J., Yuan Z., Jin G., Kong J., Shen W., Photoluminescence and resonant Raman scattering in N-doped ZnO thin films// *Optics Communications* — 2010.— № 283 — p. 2695–2699.

[16] Cusco R., Alarcon-Llado E., Ibanez J., Artus L., Jimenez J., Wang B., Callahan M.J., Temperature dependence of Raman scattering in ZnO// *Phys. Rev. B* — 2007. — № 75 – p. 165202

[17] Chen Z. Q., Kawasuso A., Xu Y., Naramoto H., Yuan X. L., Sekiguchi T., Suzuki R., and

Ohdaira T., Microvoid formation in hydrogen-implanted ZnO probed by a slow positron beam// *Phys. Rev. B* 71 — 2005 — p. 115213.

[18] Huang K. and Rhys A., Theory of Light Absorption and Non-Radiative Transitions in F-Centres// *Proc. R. Soc. London, Ser. A* — 1950. — № 204 — p.406.

[19] Menendez J., Cardona M., Interference Effects: A Key to Understanding Forbidden Raman Scattering by LO- Phonons in GaAs, *Phys. Rev. B* — 1985.— № 31 — p. 3696.

[20] Dai L., Deng H., Chen G., Chen J., Ultraviolet emission properties of ZnO film with zinc deficiency by SS CVD// *Appl. Surf. Sci.*— 2008. — № 254 — p. 1599.

[21] Li W.W., Hu Z.G., Wu J.D., Sun J., Zhu M., Zhu Z.Q., Chu J.H., Concentration dependence of optical properties in arsenic-doped ZnO nanocrystalline films grown on silicon (100) substrates by pulsed laser deposition// *J. Phys. Chem.* — 2009. — № 11318347—p. 18352.

[22] Lo S.S., Huang D., Morphological Variation and Raman Spectroscopy of ZnO Hollow Microspheres Prepared by a Chemical Colloidal Process// *Langmuir* — 2010. — № 266762 — p. 6766.

[23] Ahn H.A., Kim Y.Y., Kim D.C., Mohanta S.K., Cho H.K., A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods// *J. Appl. Phys.* — 2009. — № 105 — p. 013502.

[24] Wang Q.P., Zhang D.H., Xue Z.Y., Zhang X.J., Mechanisms of green emission from ZnO films prepared by rf magnetron sputtering // *Optical Materials* — 2004. — № 26/1 — p. 23-26.

[25] Sakurai K., Takagi T., Kubo T., Kajita D., Tanabe T., Takasu H., Fujita S., Fujita S., Spatial composition fluctuations in blue-luminescent ZnCdO semiconductor films grown by molecular beam epitaxy // *Journal of Crystal Growth* — 2002. — № 237–239 — p. 514–517.

[26] Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H., A comprehensive review of ZnO materials and devices// *Journal of Applied Physics* — 2005.— № 98/4 — p. 041301.

[27] Alvi N. H., Hasan K. U., Nur O., Willander M., The origin of the red emission in n-ZnO nanotubes/p-GaN white light emitting diodes// *Nanoscale Res. Lett.* — 2011. — № 6/1 — 130.