

©2014 р. В.П. Махній¹, М.Ф. Павлюк²,
М.Д. Раранський¹, С.В. Хуснутдінов³

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці

²Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

³Інститут фізики Польської АН, Варшава, Польща

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЕТЕРОШАРІВ ОКСИДУ ЦИНКУ

Досліджена кристалічна структура гетерошарів оксиду цинку, отриманих методом ізовалентного заміщення на монокристалічних підкладках халькогенідів цинку (ZnS, ZnSe і ZnTe). Показано, що шари складаються з деформованих гексоїдів, середні розміри яких знаходяться у межах 50–300 нм, а вісь c нанокристалітів розташована перпендикулярно до площини підкладки.

Ключові слова: халькогеніди цинку, оксид цинку, гетерошар, ізовалентне заміщення.

Исследована кристаллическая структура гетерослоев оксида цинка, полученных методом изовалентного замещения на монокристаллических подложка халькогенидов цинка (ZnS, ZnSe и ZnTe). Показано, что слои состоят из деформированных гексоидов, средние размеры которых находятся в пределах 50–300 нм, а ось c нанокристаллитов расположена перпендикулярно плоскости подложки.

Ключевые слова: халькогениды цинка, оксид цинка, гетерослой, изовалентной замещения.

The crystal structure heterolayers of zinc oxide obtained by the method isovalent substitution on single-crystal substrates of zinc chalcogenides (ZnS, ZnSe and ZnTe) are investigated. It is established that the layers consisting of deformed hexoyidiv, the average size of which are within 50-300 nm, and c axis nanocrystals perpendicular to the plane of the substrate.

Keywords: chalcogenides of zinc, zinc oxide, heterolayers, isovalent substitution.

Серед широкозонних II-VI сполук, відомих своїми люмінесцентними та фотоелектричними властивостями, особливе місце займає оксид цинку завдяки значним електрооптичному та п'єзоелектричним ефектам [1]. Зважаючи на прямозонність і велику ширину забороненої зони ($E_g \approx 3,2\text{--}3,4$ eV при 300 K) випрямляючі структури на базі ZnO можуть бути ефективними детекторами і джерелами короткохвильового випромінювання. Окрім того, розрахунки та експериментальні результати показують, що оксид цинку з магнітними домішками має одне з найбільших значень температури Кюрі, яка перевищує 300 K [2].

Із викладеного випливає, що цей матеріал може знайти використання у різних областях твердотільної електроніки, у зв'язку з чим він в останні роки інтенсивно досліджується, причому як у вигляді об'ємних

кристалів, так і тонких плівок. Зазначимо, що оскільки практично всі фізичні властивості твердих тіл визначаються їх структурою, то вивчення останньої є надзвичайно важливим, особливо для напівпровідників, синтезованих новими технологічними способами. Зазвичай, такі дослідження проводяться методами X-хвильової дифрактометрії, які у даній роботі використано для вивчення структурних властивостей гетерошарів ZnO, отриманих ізовалентним заміщенням на монокристалічних підкладках халькогенідів цинку.

Об'єкти і методи дослідження

Гетерошари оксиду цинку створювались шляхом ізотермічного відпалу монокристалічних підкладок ZnS, ZnSe і ZnTe кубічної сингонії на повітрі при температурах $T_a \approx 650\text{--}1150^\circ\text{C}$. Зазначимо, що для кожного матеріалу підкладки існує своя конк-

ретна межа відпалу, перевищення якої викликає помітні макрошкодження шарів – тріщини, відшарування тощо. З іншої сторони, є також мінімальна T_a , нижче якої гетерошари ZnO не утворюються. Оптимальні діапазони температур і часові інтервали синтезу шарів оксиду цинку наведено в [3].

Структурні дослідження проводились в Інституті фізики Польської академії наук з використанням X-дифрактометра X'Pert MPD Philips Analytical. Джерелом слугувала X-променева трубка PANalytical ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) в геометрії θ - 2θ з обертанням зразка в площині перпендикулярній до площини дифракції в діапазоні кутів $20^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$ з кроком $0,02^\circ$. Періоди кристалічної ґратки розраховувались за допомогою стандартизованої комп'ютерної програми SCANIX2.6OPC [4]. Дослідження мікроструктури синтезованих гетерошарів і підкладінок, а також межі поділу, проводилось за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) шляхом спостереження сколу, перпендикулярного до площини вирощеного шару.

Зважаючи на те, що електричні, оптичні та структурні властивості гетерошарів ZnO, синтезованих на всіх використовуваних підкладках, виявились близькими, детальний аналіз їх структури, без втрат загальності, проведемо для гетероструктур ZnO/ZnSe.

Обговорення результатів досліджень

На рис. 1 наведена типова X-дифрактограма шарів ZnO, яка містить низку рефлексів, що походять від різних кристалографічних площин. Представлення дифрактограми у напівлогарифмічних координатах дозволяє виявити практично всі максимуми, у тому числі й дуже низької інтенсивності. Відмітимо, що всі без винятку дифракційні максимуми відповідають оксиду цинку гексагональної модифікації (α -ZnO), а розраховані за методикою [4] періоди кристалічної ґратки складають відповідно $a = 3,2506 \pm \pm 0,0002 \text{ \AA}$ і $c = 5,2063 \pm 0,0003 \text{ \AA}$. Ці величини не суперечать літературним даним для монокристалів α -ZnO [1], які становлять

$a = 3,2498 \text{ \AA}$ і $c = 5,2066 \text{ \AA}$. Водночас звернемо увагу на те, що якщо період ґратки c у межах похибки експерименту співпадає з літературними значеннями, то період a – дещо перевищує вже відому.

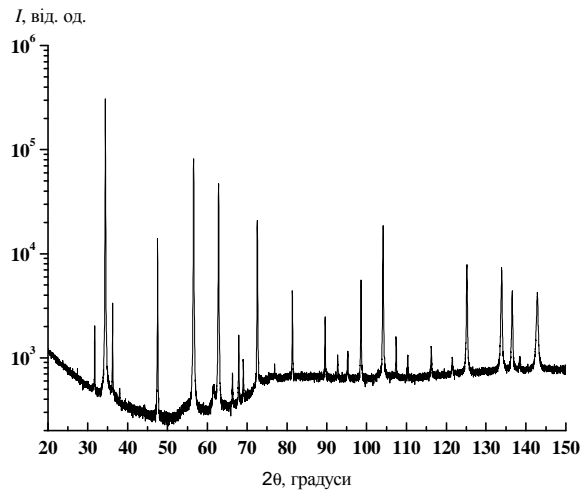


Рис. 1. X-дифрактограма гетерошарів ZnO, синтезованих на підкладках ZnSe.

Як видно на рис. 1 в X-дифрактограмі присутній триплет, характерний для гексагональної модифікації ZnO. Перший рефлекс знаходиться при $2\theta=31,749^\circ$, що відповідає площині (100). Наступна, найбільш інтенсивна лінія припадає на кут $2\theta=34,424^\circ$ і відповідає площині (002). Це означає, що вісь c більшості кристалітів перпендикулярна до площини підкладки. Третьому рефлексу від площини орієнтації (101) відповідає кут $2\theta=36,235^\circ$. Використання методики [4] дозволило ідентифікувати всі дифракційні максимуми, які наведено на рис. 1. Це дало змогу ідентифікувати не лише кристалографічні площини, але й знайти експериментальні d_{exp} та теоретичні d_{cal} міжплощинні відстані, які зведені у таблицю 1.

Аналіз дифрактограм і даних таблиці 1 приводить до висновку, що синтезовані гетерошари є полікристалічними, а самі мікрорістали мають гексагональну структуру. Водночас цей висновок суперечить результатам досліджень спектрів оптичного відбивання R_ω , з яких впливають наступні факти [5]. По-перше, криві R_ω гетерошарів містять лише дві смуги, що є характерним для напівпровідників з кубічною структу-

рою, оскільки для гексагональних кристалів їх мало бути три. По-друге, найбільш низькоенергетична смуга у спектрах відбивання знаходиться при 300 К поблизу $\hbar\omega \approx 3,2$ еВ, що ближче до E_g кубічного (β), ніж гексагонального (α) оксиду цинку [1]. І нарешті, ізовалентно-заміщеним шарам ZnO притаманний аномально високий температурний коефіцієнт зміни ширини забороненої зони $g_{E_g} \approx -15 \cdot 10^{-4}$ еВ/К, порівняно з відомим ($g_{E_g} \approx -5 \cdot 10^{-4}$ еВ/К [1]).

Таблиця 1. Параметри дифракційних максимумів ІВЗ-гетерошарів ZnO.

№	$2\theta, ^\circ$	$d_{exp}, \text{Å}$	hkl	$d_{cal}, \text{Å}$
1	31,749	2,8161	100	2,8151
2	34,424	2,6032	002	2,6032
3	36,235	2,4771	101	2,4763
4	47,525	1,9117	102	1,9112
5	56,573	1,6255	110	1,6253
6	62,850	1,4774	103	1,4773
7	66,338	1,4079	200	1,4075
8	67,916	1,3790	112	1,3786
9	69,052	1,3591	201	1,3588
10	72,565	1,3017	004	1,3016
11	76,930	1,2383	202	1,2381
12	81,378	1,1815	104	1,1814
13	89,582	1,0934	203	1,0932
14	92,755	1,0647	210	1,0640
15	95,271	1,0425	211	1,0425
16	98,592	1,0161	114	1,0160
17	102,881	0,9851	212	0,9849
18	104,130	0,9767	105	0,9766
19	107,403	0,9558	204	0,9556
20	110,337	0,9384	300	0,9384
21	116,239	0,9071	213	0,9071
22	121,533	0,8827	302	0,8828
23	125,174	0,8677	006	0,8677
24	133,897	0,8371	205	0,8371
25	136,540	0,8292	106	0,8292
26	138,467	0,8238	214	0,8238
27	142,857	0,8126	220	0,8126

Для з'ясування причин зазначених відмінностей були проведені дослідження за допомогою скануючого електронного мікроскопа, велике збільшення якого дає змогу встановити геометричні форму та розміри мікрочастінок. Як видно з рис. 2, електронне зображення сколу гетероструктури ZnO/ZnSe, складається з трьох областей – підкладки ZnSe шару ZnO і перехідного шару. Останній є достатньо структурно досконалим і фактично відтворює кристаліч-

ну структуру базової підкладки. Це свідчить про наявність шару твердого розчину ZnO_xSe_{1-x} , який згідно механізму ізовалентного заміщення [6] ліквідує неузгодженості постійних ґраток і коефіцієнтів термічного розширення компонент гетероструктури. Натомість, по мірі віддалення від межі поділу гетерошар, ZnO стає менш досконалим. Він складається з колонкоподібних кристалітів, які розташовані перпендикулярно до поверхні підкладки, причому їх розміри зростають по мірі віддалення від межі поділу, що й спостерігається експериментально.

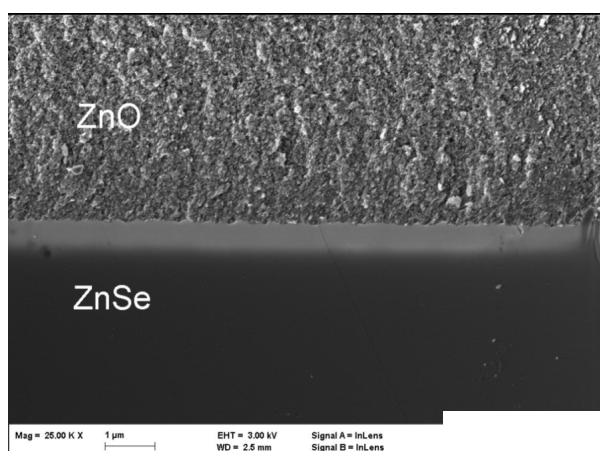


Рис. 2. СЕМ-зображення сколу гетероструктури ZnO/ZnSe при збільшенні $\times 25000$.

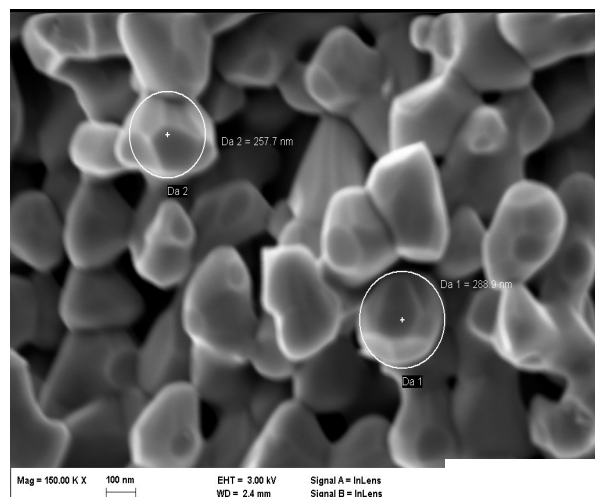


Рис. 3. Фрагмент СЕМ-зображення гетерошару ZnO при збільшенні $\times 150000$.

Підняття збільшення СЕМ до $\times 150000$ дозволило виявити окремі кристаліти, форма яких не відповідає ні кубичній, ні гексагональній модифікаціям (рис. 3). Оскільки X-дифракційні дослідження показали, що

постійні ґратки відповідають гексагональній модифікації оксиду цинку (тобто α -ZnO), то слід допускати, що зображені на рис. 3 кристаліти є деформованими гексоїдами. Оскільки деформація сильніша у напрямку, який перпендикулярний до осі c , то слід очікувати деяку зміну постійної ґратки a . Відмітимо, що середні розміри кристалітів знаходяться у межах 50–300 нм, у зв'язку з чим їх можна, у принципі, вважати нанокристалітами. Останні можуть викликати відповідні зміни оптичних характеристик матеріалів, що, зокрема, проявляється у зсуві низькоенергетичного піка кривих відбивання шарів ZnO у сторону менших енергій. У зв'язку з цим ширина забороненої зони гетерошарів буде меншою, ніж в об'ємному кристалі, що відповідає експериментальним фактам, які були описані вище. Відмітимо, що аналогічний ефект спостерігався також у роботі [7] на підкладках CdTe зі штучно створеною поверхневою квантово-розмірною структурою.

Висновки

Результати структурних досліджень ізовалентно-ззаміщених гетерошарів оксиду цинку свідчать про те, що вони складаються з сильно деформованих гексоїдів, середні розміри яких знаходяться в межах 50-300 нм. Встановлено, що вісь c перпендикулярна до площини базової підкладки, а досконалість гетерошару зменшується по мірі віддалення від межі поділу гетероструктури. Виявлені розбіжності постійної ґратки a , ширини забороненої зони E_g та її температурного коефіцієнта зміни пояснюються деформацією нанокристалітів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices // J. Appl. Phys. – 2005. – **98**. – P. 041301.
2. Dietl T. Spintronics and ferromagnetism in wide band-gap semiconductors // 27th International Conference on the Physics of Semiconductors, – Flagstaff, Arizona, USA, July 2004, ed. J. Mendez. – AIP Proceedings, P. 56–61.
3. Makhniy V.P., Sletov M.M., Khusnutdinov S.V. Preparation of ZnO Heterolayers on Zinc Chalcogenide Substrates // Inorg. Materials. – 2007. – **43** (12). – P. 1304-1306.
4. Paszkowicz W. Application of optimization to powder-pattern indexing // J. Appl. Crystallogr. – 1987. – **20**. – P. 166-172.
5. Makhniy V.P., Sletov M.M., Khusnutdinov S.V. Luminescence of ZnO heterolayers prepared by isovalent substitution on ZnTe substrates // Ukr. J. Phys. Opt. – 2008. – **9** (1). – P. 22-26.
6. Makhniy V.P., Baranjuk V.Ye., Demich M.V. et al. Isovalent substitution – a perspective methods of producing heterojunction optoelectronic devices / SPIE. – 2000. – **4425**. – P. 272-276..
7. Скрипник М.В. Властивості фоточувливих діодних структур на основі монокристалічного телуриду кадмію: Дис. ... канд. фіз.-мат. наук. – Чернівці, 2009, 133 с.