

## Свойства твердых растворов, легированных пленок и нанокompозитных систем на основе оксида цинка

Г.В. Лашкарев<sup>1</sup>, И.И. Штеплюк<sup>1</sup>, А.И. Евтушенко<sup>1</sup>, О.Ю. Хижун<sup>1</sup>, В.В. Картузов<sup>1</sup>,  
Л.И. Овсянникова<sup>1</sup>, В.А. Карпина<sup>1</sup>, Д.В. Миронюк<sup>1</sup>, В.В. Хомяк<sup>2</sup>, В.Н. Ткач<sup>3</sup>,  
И.И. Тимофеева<sup>1</sup>, В.И. Попович<sup>1</sup>, Н.В. Дранчук<sup>1</sup>, В.Д. Храновский<sup>1</sup>, П.В. Демидюк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ  
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина  
E-mail: geolash@ipms.kiev.ua*

<sup>2</sup>*Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича  
ул. Коцюбинского, 2, г. Черновцы, 58000, Украина*

<sup>3</sup>*Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАНУ  
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина*

Статья поступила в редакцию 13 ноября 2014 г., опубликована онлайн 22 декабря 2014 г.

Рассмотрены свойства материалов на основе широкозонного полупроводника оксида цинка, перспективных для применений в оптоэлектронике, наноплазмонике и фотовольтаике. Изучены структурные и оптические свойства пленок твердых растворов  $Zn_{1-x}Cd_xO$  с различным содержанием кадмия, полученных методом магнетронного распыления на сапфировых подложках. Спектры низкотемпературной фотолюминесценции выявили присутствие пиков, связанных с процессами излучательной рекомбинации в областях пленки с различным содержанием кадмия. Рентгенофазовый анализ обнаружил в пленках наличие фазы кубического оксида кадмия. Теоретическое исследование термодинамических свойств твердых растворов позволило качественно интерпретировать наблюдаемые экспериментальные явления. Установлено, что рост пленки гомогенного твердого раствора возможен только при высоких температурах, а область негомогенных составов может быть сужена вследствие упругой деформации, вызванной несоответствием периодов решеток пленка–подложка. Выявлены движущие силы спинодального распада системы  $Zn_{1-x}Cd_xO$ . Фуллереноподобные кластеры  $Zn_{n-x}Cd_xO_n$  использованы для расчета ширины запрещенной зоны и энергии когезии твердых растворов  $ZnCdO$ . Рассмотрены свойства прозрачных электропроводных пленок  $ZnO$ , легированных донорными примесями III группы (Al, Ga, In). Показано, что за центры ловушек для дырок в процессах фотопроводимости в оксиде цинка отвечают вакансии кислорода. Рассмотрены особенности фотолюминесценции нанокompозитных систем металл– $ZnO$ , обусловленные поверхностными плазмонами.

Розглянуто властивості матеріалів на основі широкозонного напівпровідника оксиду цинку, перспективних для застосувань в оптоелектроніці, наноплазмоніці та фотовольтаїці. Вивчено структурні та оптичні властивості плівок твердих розчинів  $Zn_{1-x}Cd_xO$  з різним вмістом кадмію, що отримано методом магнетронного розпилення на сапфірових підкладках. Спектри низькотемпературної фотолюмінесценції виявили присутність піків, пов'язаних з процесами випромінювальної рекомбінації в областях плівки з різним вмістом кадмію. Рентгенофазовий аналіз виявив в плівках наявність фази кубічного оксиду кадмію. Теоретичне дослідження термодинамічних властивостей твердих розчинів дозволило якісно інтерпретувати експериментальні явища, що спостерігаються. Встановлено, що зростання плівки гомогенного твердого розчину можливо тільки при високих температурах, а область негомогенних складів може бути звужена внаслідок пружної деформації, викликаній невідповідністю періодів ґраток плівка–підкладка. Виявлено рушійні сили спинодального розпаду системи  $Zn_{1-x}Cd_xO$ . Фуллереноподібні кластери  $Zn_{n-x}Cd_xO_n$  використано для розрахунку ширини забороненої зони і енергії когезії твердих розчинів  $ZnCdO$ . Розглянуто властивості прозорих електропровідних плівок  $ZnO$ , легованих донорними домішками III групи (Al,

Ga, In). Показано, що за центри пасток для дірок в процесах фотопровідності в оксиді цинку відповідають вакансії кисню. Розглянуто особливості фотолюмінесценції нанокompatитних систем метал–ZnO, зумовлені поверхневими плазмонами.

PACS: 64.60.Mu Метастабильные фазы;  
05.70.Ln Неравновесная и необратимая термодинамика;  
61.72.Bb Теории и модели кристаллических дефектов;  
61.72.Mm Границы зерен и двойниковые границы.

Ключевые слова: оксид цинка, твердые растворы, низкотемпературная люминесценция, фотопроводимость, изоэлектронная примесь, радиационная стойкость.

## Введение

На протяжении многих лет оксид цинка рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных полупроводниковых материалов для создания устройств оптоэлектроники и фотовольтаики. Это связано с его выдающимися физическими свойствами, обуславливающими преимущества перед другими широкозонными полупроводниками, такими как нитрид галлия, карбид кремния, селенид цинка. Большая энергия связи экситонов ( $\sim 60$  мэВ) в оксиде цинка может быть полезной при разработке высокоэффективных источников света; значительная ширина запрещенной зоны ( $\sim 3,3$  эВ) позволяет использовать его в фотоприемниках ультрафиолетового диапазона спектра; химически активная поверхность слоев ZnO может быть использована для создания газовых сенсоров; нетоксичность и биосовместимость по отношению к органическим системам делает его многообещающим кандидатом для создания гибридных устройств; многообразие наноструктур на его основе свидетельствует о возможности применения в нанoeлектронике и наноплазмонике [1–3]. Тем не менее все еще нерешенным остается ряд проблем, препятствующих достижению высоких параметров приборов на его основе и замещению более дорогих материалов. Среди главных вызовов следует отметить необходимость создания воспроизводимой технологии *p*-типа проводимости [4], четкое понимание процессов излучательной рекомбинации [5], контроль поверхностных состояний и собственных дефектов [6] с целью создания эффективных светоизлучающих устройств и воспроизводимой технологии эффективных детекторов УФ излучения [1], разработку надежной технологии твердых растворов на его основе [7]. Примечательно, что в настоящее время выращивают и исследуют квантовые ямы и гетероструктуры на основе твердых растворов  $Zn_{1-x}Cd_xO$  и  $Zn_{1-x}Mg_xO$  как активные элементы полупроводниковых устройств (детекторы, светодиоды, резонансные туннельные диоды и др.) [8–10]. Создание этих полупроводниковых материалов с эффективной реализацией инженерии ширины запрещенной зоны сопровождается такими физико-технологически-

ми ограничениями, как спинодальный распад [11,12], сепарация фаз [13,14] и сегрегация кадмия по межзеренным границам [15]. Это связано с тем, что для таких твердых растворов характерны широкие области несмешиваемости [11,12]. Движущие силы таких эффектов — разные коэффициенты диффузии, геометрические размеры составляющих металлов и разные типы кристаллической структуры их оксидов (*w*-ZnO, *c*-CdO, *c*-MgO). Эти причины могут оказывать существенное влияние на структурные и оптические свойства упомянутых материалов. В работе Сингха и др. [16] сообщается, что высокое содержание кадмия ( $x \geq 0,15$ ) в пленках  $Zn_{1-x}Cd_xO$ , выращенных золь-гель методом, приводит к появлению смешанных фаз: кубического оксида кадмия и вюртцитного оксида цинка, обогащенного и обедненного кадмием. Другие авторы при изучении спектров люминесценции твердых растворов  $Zn_{1-x}Cd_xO$  наблюдали дополнительные эмиссионные полосы, вызванные присутствием нанодоменных областей с разным содержанием кадмия [13,16,17]. Было обнаружено, что флуктуации состава воздействуют на электрические свойства гетероструктур  $Zn_{0,94}Cd_{0,06}O/p$ -SiC [18] и приводят к формированию каналов излучательной рекомбинации, связанных с сильно локализованными экситонами [19]. Прямое подтверждение фазовой сепарации в слоях  $Zn_{1-x}Cd_xO$  ( $0,03 < x < 0,2$ ) было получено при исследованиях низкотемпературной катодолуминесценции [13] и с помощью комбинированных структурных и оптических измерений [14]. Выявлено присутствие фазы цинковой обманки  $Zn_{1-x}Cd_xO$  (сфалерит) дополнительно к кубической (NaCl) и вюртцитной фазам [14].

Несмотря на большой интерес к упомянутым твердым растворам, имеется весьма ограниченное число работ, посвященных изучению термодинамических свойств твердых растворов, поиску их оптимальной конфигурации и выявлению движущих сил спинодального распада. Поэтому изучение термодинамической природы полупроводниковых систем  $Zn_{1-x}Cd_xO$  и моделирование их свойств имеет важное значение как с научной, так и с прикладной точки зрения. Моделирование необходимо для учета и противодействия сепарации фаз и флуктуа-

ций состава, что в итоге важно для правильной интерпретации результатов экспериментальных исследований и для последующих применений.

Наноккомпозитные системы, представляющие собой сочетание металлических пленок или наночастиц в объеме или на поверхности оксида цинка, представляют интерес как материалы для газовых и биологических сенсоров, фотовольтаических приборов. Размещение металлических наночастиц на поверхности полупроводника — эффективный способ повышения фоточувствительности детекторов излучения и внутренней квантовой эффективности светодиодов вследствие поверхностного плазмонного резонанса (ППР). В этой работе мы сфокусируем внимание на увеличении фотолюминесценции наноккомпозитных систем металл–ZnO вследствие ППР.

## 1. Свойства твердых растворов $Zn_{1-x}Cd_xO$

### 1.1. Экспериментальное наблюдение сепарации фаз и спиnodального распада

На рис. 1 показаны рентгенограммы пленок  $Zn_{1-x}Cd_xO$  ( $0 \leq x \leq 0,12$ ) до и после отжига, выращенных методом магнетронного распыления на сапфировой подложке. В неотожженной пленке ZnO обнаружено присутствие дифракционных пиков, которые соответствуют отражениям от плоскостей (002), (101) и (102) ZnO в структуре вюртцита. Неотожженные пленки твердых растворов  $Zn_{1-x}Cd_xO$  также имели структуру вюртцита. Следы других фаз не обнаружены. Было установлено увеличения периода решетки с  $5,128 \text{ \AA}$  ( $x = 0$ ) до  $5,273 \text{ \AA}$  ( $x = 0,117$ ) при замещении ионов  $Zn^{2+}$  ( $0,60 \text{ \AA}$  [20]) ионами  $Cd^{2+}$  ( $0,75 \text{ \AA}$  [20]) с большим ионным радиусом. Вместе с тем для отожженных пленок  $Zn_{1-x}Cd_xO$  наблюдалось уменьшение периода решетки  $c$  (табл. 1)\*. Последнее может быть вызвано диффузией кадмия из пленки, как сообщалось ранее в работе Сингха и др. [16]. Однако рентгенограммы отожженных пленок  $Zn_{1-x}Cd_xO$  характеризовались наличием дополнительных пиков (111), (200) и (220) кубического CdO (JCPDS no. 05-0640), что свидетельствует о сепарации фаз. Увеличение содержания кадмия до  $x = 0,049$  приводит к возрастанию интенсивности рентгеновских пиков кубического оксида кадмия, что указывает на увеличение его содержания в пленке.

На рис. 2(а), (б) представлены спектры низкотемпературной фотолюминесценции пленок  $Zn_{0,95}Cd_{0,05}O$  и  $Zn_{0,88}Cd_{0,12}O$  (диапазон длин волн 360–500 нм), зарегистрированные при температурах жидкого гелия (4,2 К) и азота (77 К). Мы провели разложение полученных спектров фотолюминесценции на индивидуальные полосы гауссовой формы. Для обеих пленок

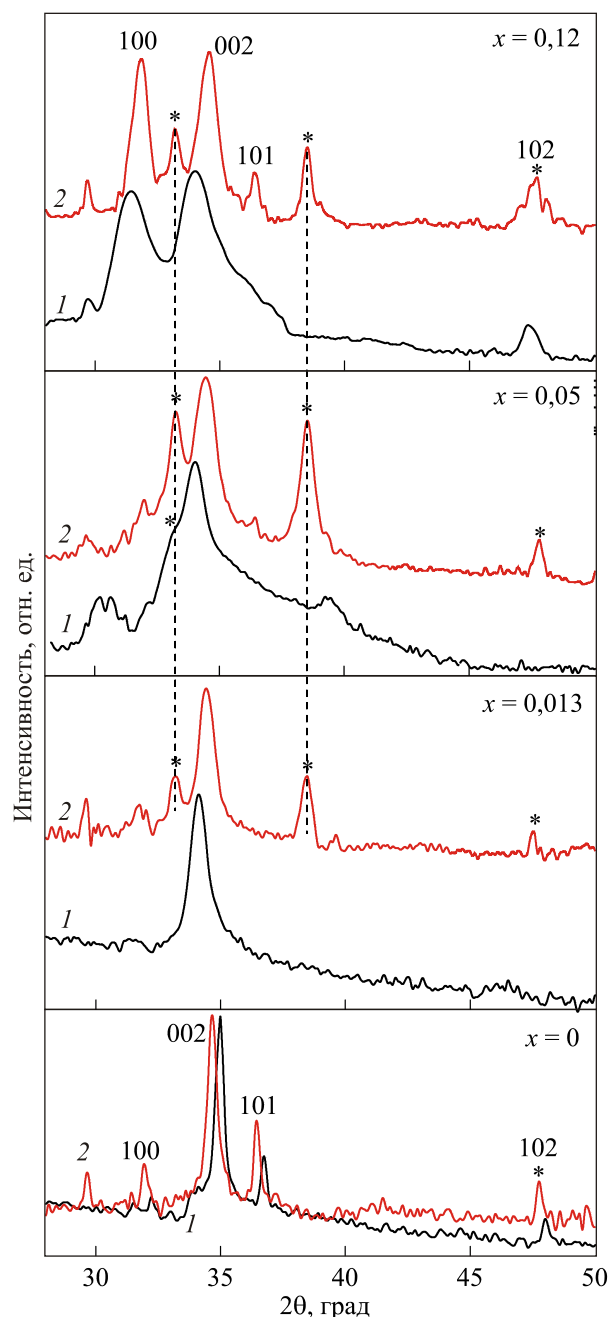


Рис. 1. Рентгенограммы пленок  $Zn_{1-x}Cd_xO$  (с содержанием кадмия от  $x = 0,0$  до  $x = 0,12$ ): до (1) и после (2) отжига. Звездочками обозначены пики, связанные с фазой кубического CdO.

характерны две эмиссионные полосы: положение максимума первой находится в энергетическом интервале 3,009–3,040 эВ в зависимости от содержания кадмия и температуры измерения, а второй — в интервале 2,941–2,962 эВ. Появление пиков с разной энергией служит указанием на сосуществование обогащенных и обедненных кадмием областей пленки. Это может быть вызвано флуктуациями состава твердого раствора или

\* Экспериментальные параметры, представленные в табл. 1, сравнивались с рентгеноструктурными данными для монокристаллического ZnO ( $2\theta_{002} = 34,42^\circ$ ,  $c = 0,5207 \text{ нм}$ ) согласно JCPDS Card 36-1451.

Таблица 1. Параметры структуры пленок  $Zn_{1-x}Cd_xO$

Содержание Cd, ат. %	$2\theta_{002}$ , град		Период решетки $c$ , нм		Полуширина пика $FWHM_{002}$ , град		Размер кристаллита, нм	
	До отжига	После отжига	До отжига	После отжига	До отжига	После отжига	До отжига	После отжига
0	34,96	34,65	0,5128	0,5173	0,198	0,181	44	48
1,3	34,12	34,42	0,5250	0,5206	0,551	0,376	15	23
5	33,97	34,54	0,5273	0,5189	0,468	0,387	18	22
12	33,99	34,52	0,5270	0,5192	1,103	0,391	7	22

процессами, способствующими спиновальному распаду системы  $Zn_{1-x}Cd_xO$ .

1.2. Термодинамические свойства

В рамках модели строго регулярного твердого раствора были получены диаграммы состояний  $T-x$  для  $Zn_{1-x}Cd_xO$ , представленные на рис. 3. Симметричный характер полученных фазовых диаграмм обусловлен использованием в расчетах параметра взаимодействия, не зависящего от содержания кадмия. Спинодаль на

фазовой диаграмме (кривая 1 на рис. 3) определяет равновесную границу растворимости (область распада твердого раствора). Для температур и составов выше этой кривой предусматривается формирование гомогенного твердого раствора. Было обнаружено, что критическая температура  $T_C$  — температура, при достижении которой кривая свободной энергии во всех участках обращена вогнутостью вверх  $\partial^2 F/\partial x^2 > 0$  — в случае релаксированных слоев твердого раствора  $Zn_{1-x}Cd_xO$  составляет 1140 К. Этот результат свидетельствует о том, что система  $Zn_{1-x}Cd_xO$  стабильна при высоких температурах.

Некоторые различия имеют место в случае напряженных пленок твердых растворов. Расчеты, выполненные для пленок  $Zn_{1-x}Cd_xO$  на подложках ZnO и учитывающие несоответствие периодов решеток, выявили уменьшение критической температуры на 62 К ( $T_C \sim 1078$  К). Вместе с тем сужается область негомогенности. Значение  $T_C$ , полученное в нашей работе для напряженных пленок твердых растворов, несколько отличается от результатов A. Schleife [12], который сообщил о критической температуре 1030 К для  $Zn_{1-x}Cd_xO$ . Однако подобные результаты для твердых растворов на основе  $A^{III}B^V$  получены в работе Карпова [21]. Автор рассчитал критические температуры напряженных и релаксированных слоев  $In_xGa_{1-x}N$  в рам-

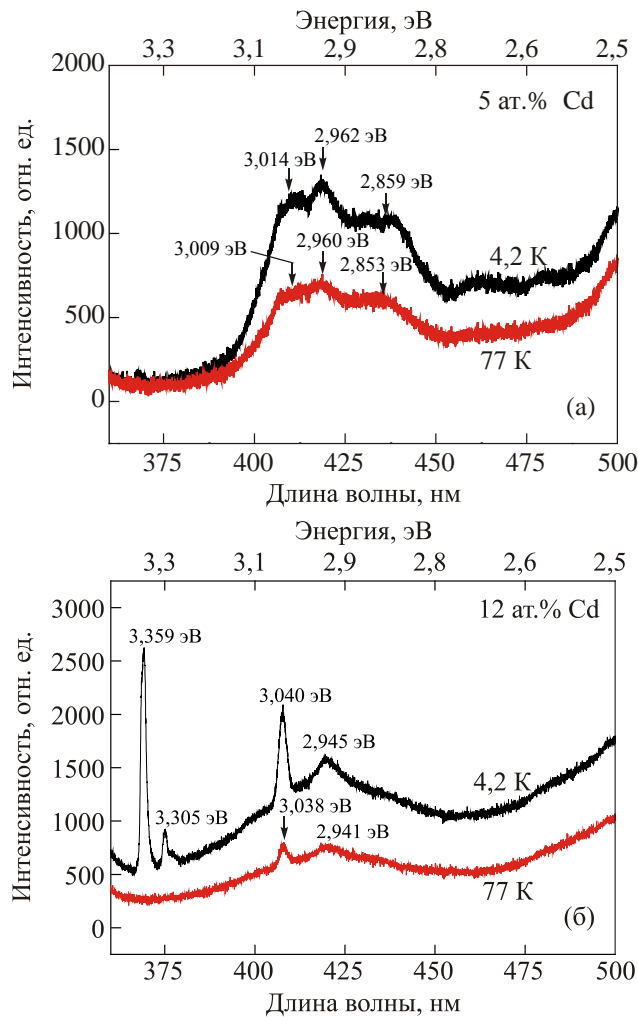


Рис. 2. Низкотемпературные спектры фотолуминесценции пленок  $Zn_{0,95}Cd_{0,05}O$  (а) и  $Zn_{0,88}Cd_{0,12}O$  (б).

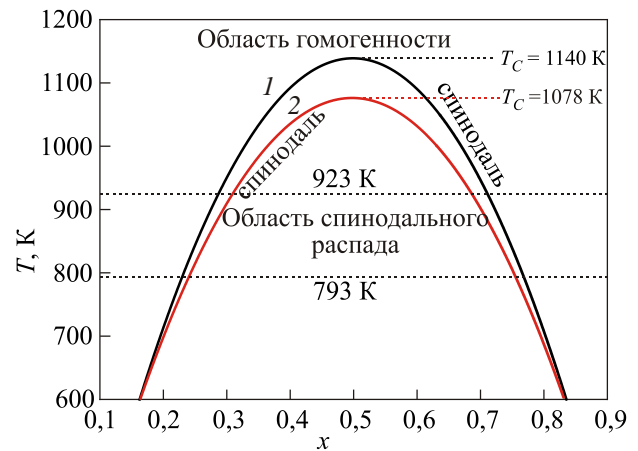


Рис. 3. Фазовая диаграмма ( $T-x$ ) релаксированных (1) и напряженных (2) пленок твердых растворов  $Zn_{1-x}Cd_xO$  [11].



ках модели поля валентных сил [22]. Согласно расчетам Карпова, упругая деформация в слое  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  понижает критическую температуру.

### 1.3. Модель фазового поля

В рамках модели регулярных твердых растворов, учитывающей различие скорости диффузии компонент, исследована кинетика спинодального распада сплава  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  с помощью нелинейного уравнения Кана–Хилларда [22]. При моделировании твердый раствор  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  рассматривался как псевдобинарная система, состоящая из  $\text{ZnO}$  и  $\text{CdO}$ . Содержание кислорода считалось постоянным. Предложенная модель учитывает только диффузию кадмия в металлической (катионной) подрешетке гексагональной структуры  $\text{ZnO}$ . Детальное описание модели представлено в работе [23].

На рис. 4 проиллюстрирована временная эволюция распределения концентраций компонентов при спинодальном распаде. Размер системы  $256 \times 256$  в приведенных единицах с периодическими граничными усло-

виями вдоль направлений  $x$  и  $y$ . Размер пространственной сетки,  $\Delta x^* = \Delta y^*$ , составлял 1,0. Рисунок 4 демонстрирует двумерное моделирование спинодального распада твердого раствора  $\text{Zn}_{0,95}\text{Cd}_{0,05}\text{O}$  при температуре 800 К: рис. 4(а) относится к начальному состоянию твердого раствора с малыми флуктуациями; на протяжении ранних стадий (б) и (в) начальные флуктуации возрастают по амплитуде; рост продолжительности старения приводит к увеличению флуктуаций состава (г)–(е); со временем, как видно на рис. 4(ж) и (з), происходит укрупнение микроструктуры по механизму ост-вальдовского созревания. Другими словами, обедненные и обогащенные кадмием области формируют взаимно непрерывную систему, укрупняющуюся при  $\Delta t^* \geq 100$ . По достижении времени  $\Delta t^* = 10000$  структура, состоящая из обедненных и обогащенных кадмием областей, достигает равновесного состояния. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными, представленными для сравнения на рис. 4(и). Методом магнетронного распыления на постоянном

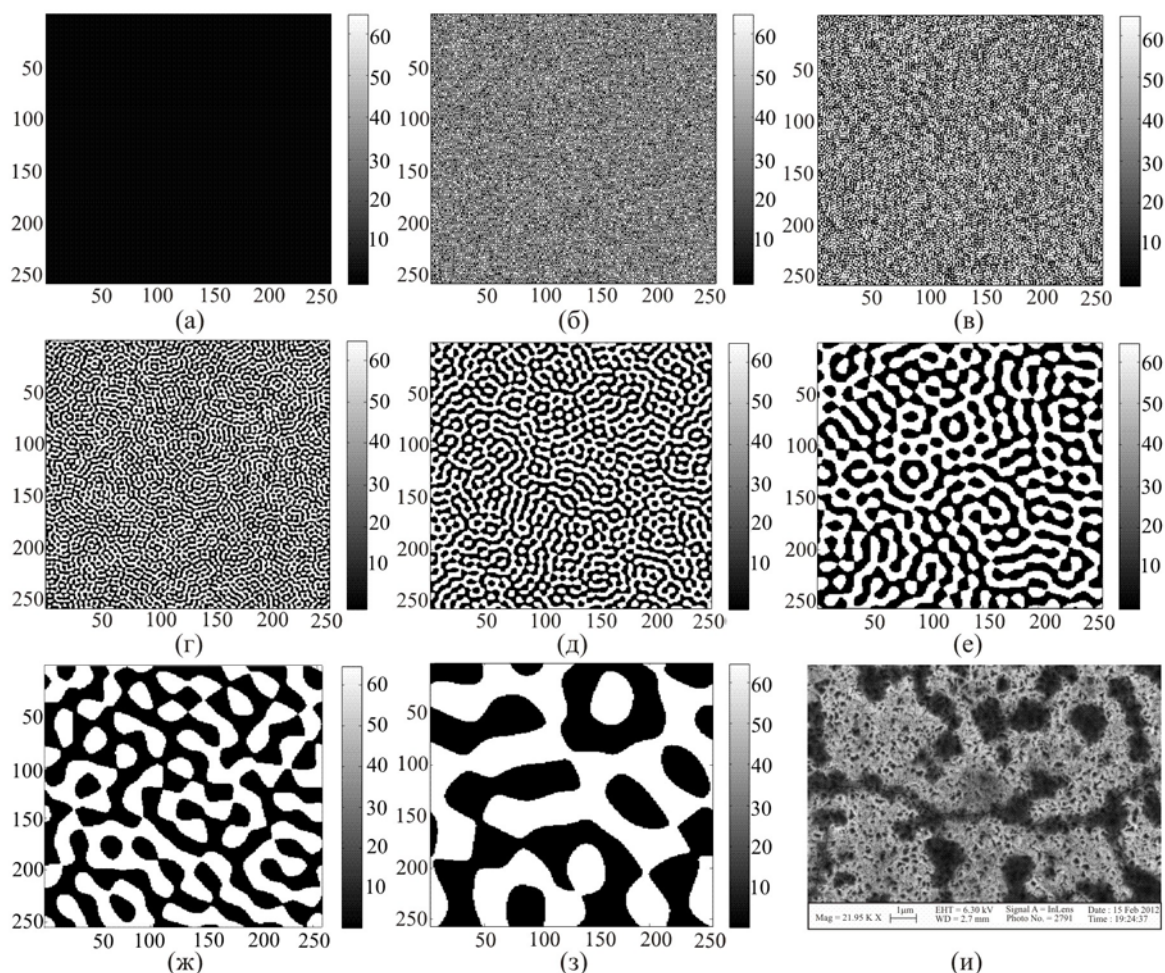


Рис. 4. Временная эволюция распределения концентраций компонентов на промежуточных стадиях спинодального распада в твердом растворе  $\text{Zn}_{0,95}\text{Cd}_{0,05}\text{O}$  для следующих значений приведенного времени  $\Delta t^*$ : 0 (а), 1 (б), 10 (в), 100 (г), 1000 (д), 10000 (е), 100000 (ж), 1000000 (з); (и) — СЭМ изображение пленки  $\text{Zn}_{0,95}\text{Cd}_{0,05}\text{O}$ , выращенной магнетронным распылением на сапфировой подложке (темные и светлые участки — области, обогащенные и обедненные кадмием соответственно) [23].

токе нами была выращена пленка  $Zn_{0,95}Cd_{0,05}O$  на сапфировой подложке. Сканирующая электронная микроскопия и селективный элементный анализ с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что пленка состоит из обогащенных и обедненных кадмием областей [23]. Очевидно, что микроструктура на рис. 4(и) напоминает двумерную модельную структуру на рис. 4(з).

#### 1.4. Исследование влияния содержания кадмия в $ZnCdO$ сплавах с использованием $Zn_{36}O_{36}$ кластеров

Для решения задачи контролируемого изменения зонной структуры наноматериалов на основе  $ZnO$  [24–26] проанализирована возможность распространения на твердотельные структуры результатов исследования квантово-химическими методами из первых принципов ширины запрещенной зоны изолированных атомных кластеров на основе  $ZnO$ , имплантированных  $Cd$  [27,28]. Изучены зависимости электронной структуры фуллереноподобных и вюртцитоподобных кластеров  $Zn_nO_n$  от количества атомов в кластере и его геометрии. Для сравнения с экспериментом предложен ряд фуллереноподобных кластеров  $Zn_nO_n$  ( $n = 12, 36, 48, 60$ ), а также разработана модель  $(ZnO)_{60}$  кластера со смешанным  $sp^2$ – $sp^3$  типом связи. Предварительные расчеты показали, что в ряду исследованных фуллереноподобных структур  $Zn_nO_n$  ( $n = 12, 36, 48, 60$ ) с увеличением размера кластера должны происходить рост стабильности (энергии когезии) и уменьшение ширины энергетической щели. Оценка влияния кадмия на электронные свойства кластеров  $Zn_{n-x}Cd_xO_n$  проведена для фуллереноподобного кластера с  $sp^2$  типом связи  $Zn_{24}Cd_{12}O_{36}$  (33 ат.%  $Cd$ ) и фуллереноподобного кластера с алмазоподобной оболочкой со смешанным  $sp^2$ – $sp^3$  типом связи  $Zn_{48}Cd_{12}O_{60}$  (20 ат.%  $Cd$ ). Расчеты в рамках метода ВЗЛР с набором базисных функций 3-21d показали, что имплантация кадмием привело к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению со структурами без  $Cd$  на 0,58 и 0,2 эВ соответственно.

В данной работе исследование влияния примеси кадмия в  $ZnO$  матрице на стабильность, электронную структуру и ширину запрещенной зоны тройных сплавов  $ZnCdO$  проведено с использованием модели фуллереноподобного кластера  $Zn_{36-x}Cd_xO_{36}$  с  $sp^2$  связями.

Для выбора базовой структуры фуллереноподобного кластера  $Zn_nO_n$  и исследования влияния примеси кадмия на электронную структуру и ширину запрещенной зоны  $ZnCdO$  тройных сплавов были определены структурные, когезионные и электронные свойства фуллереноподобных кластеров  $Zn_nO_n$  ( $n = 12, 36, 48, 60$ ), предложенных в [27]. Расчеты проводились в рамках метода электронной плотности гибридного функционала ВЗЛР с набором базисных функций 6-31G(d). Расчет подтвердил предварительную оценку в [27] роста стабильности (энергии когезии) и уменьшения ширины энер-

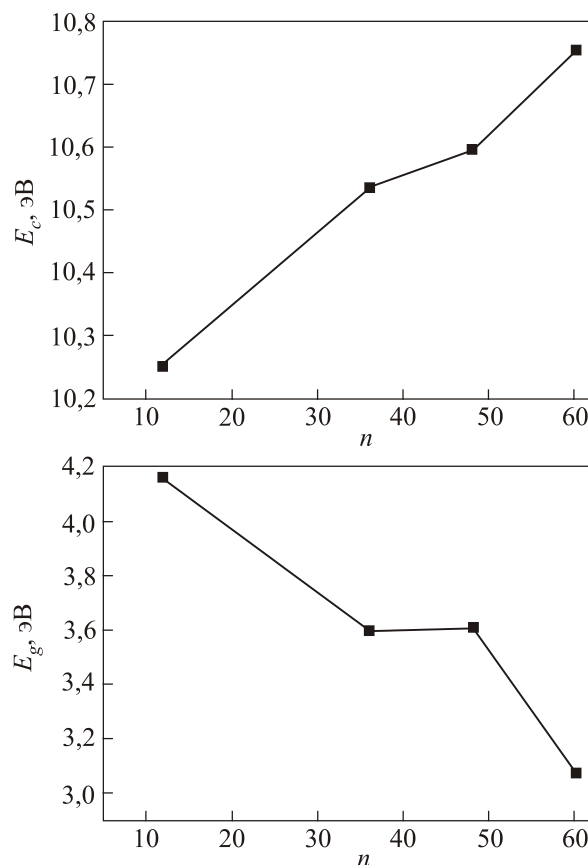


Рис. 5. Зависимость стабильности и ширины энергетической щели  $E_g$  кластеров  $(ZnO)_n$  от количества единиц  $ZnO$ :  $n = 12, 36, 48, 60$ .

гетической щели с увеличением размера кластеров (рис. 5).

Данные этих расчетов для  $Zn_{36}O_{36}$  и  $Zn_{48}O_{48}$  показывают, что эти кластеры могут равноценно использоваться в качестве модели для исследования влияния включения  $Cd$  в оболочку кластера  $Zn_{n-x}Cd_xO_n$  на его электронные характеристики. В целях экономии вычислительных ресурсов для исследования влияния примеси кадмия на электронную структуру и ширину запрещенной зоны тройных сплавов  $ZnCdO$  был выбран фуллереноподобный кластер  $Zn_{36}O_{36}$ .

Сконструированы кластеры  $Zn_{36}O_{36}$ ,  $Zn_{34}Cd_2O_{36}$ ,  $Zn_{32}Cd_4O_{36}$ ,  $Zn_{30}Cd_6O_{36}$ ,  $Zn_{28}Cd_8O_{36}$ ,  $Zn_{24}Cd_{12}O_{36}$  с содержанием  $Cd$  соответственно 0; 5,5; 11; 16,7; 22; 33 ат.% (рис. 6).

Оптимизированная геометрия, полная энергия и ширина запрещенной зоны кластеров были определены в рамках метода электронной плотности гибридного функционала ВЗЛР с набором базисных функций 3-21G(d). Энергия когезии вычислена как разность между полной энергией кластера и полной энергией составляющих его не взаимодействующих атомов без учета энергии нулевых колебаний. При выполнении расчетов использованы: комплекс программ GAMESS'09 [29], программы визуализации расчетов ChemCraft и Molekel 5.4 [30].

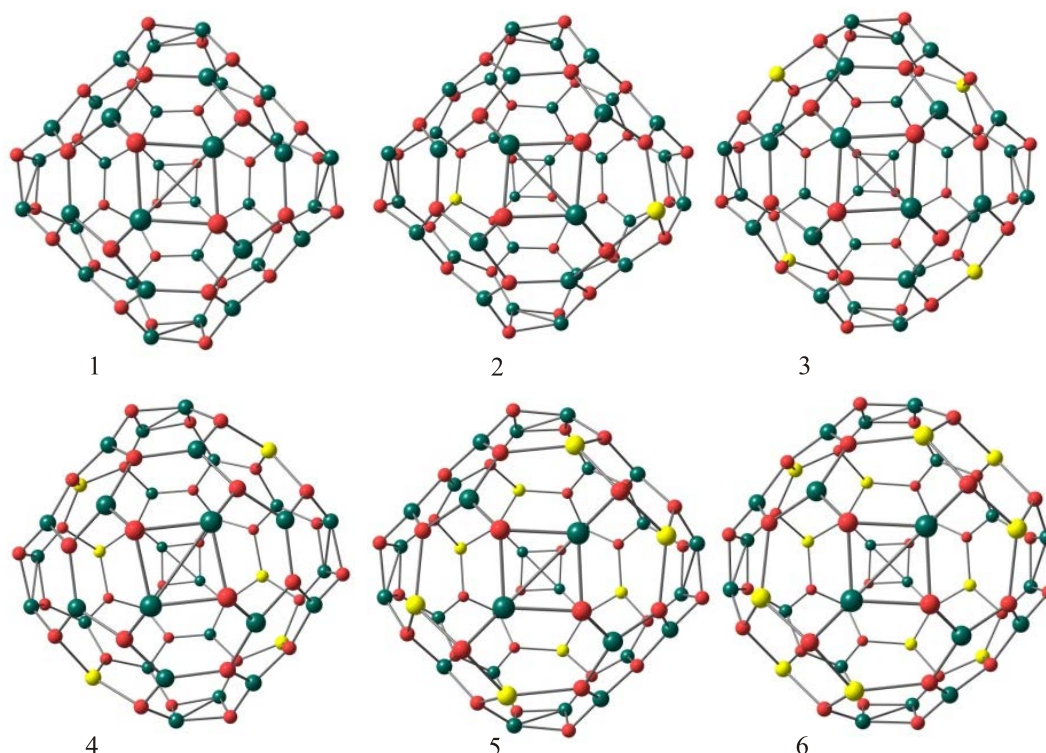


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Оптимизированная геометрия кластеров:  $Zn_{36}O_{36}$  (1);  $Zn_{34}Cd_2O_{36}$  (2);  $Zn_{32}Cd_4O_{36}$  (3);  $Zn_{30}Cd_6O_{36}$  (4);  $Zn_{28}Cd_8O_{36}$  (5);  $Zn_{24}Cd_{12}O_{36}$  (6); атомы Cd — желтые, Zn — зеленые, O — красные.

Результатом вычислительного эксперимента стали оптимизированная геометрия (рис. 6) и электронная структура исследованных кластеров. Энергетические характеристики (энергия когезии, ширина энергетической щели) кластеров  $Zn_{36-x}Cd_xO_{36}$  с возрастанием процентного содержания Cd представлены в табл. 2 и на рис. 7. В таблице приведена величина уменьшения ширины энергетической щели под влиянием включения кадмия (разница ширины энергетической щели кластера с включением Cd и без него), в котором нейтрализованы погрешности метода при вычислении абсолютных значений ширины энергетической щели. Диаграмма молекулярных орбиталей исследованных кластеров в диапазоне энергий от  $-14$  до  $0$  эВ представлена на рис. 8.

Таблица 2. Энергетические характеристики  $Zn_{36-x}Cd_xO_{36}$  кластеров

Кластер	ат.% Cd	$E_c$ , эВ	$E_g$ , эВ	$\Delta$ , эВ
$Zn_{36}O_{36}$	0	470,615	2,972	
$Zn_{34}Cd_2O_{36}$	5,5	462,857	2,827	0,145
$Zn_{32}Cd_4O_{36}$	11	453,180	2,713	0,259
$Zn_{30}Cd_6O_{36}$	16,7	444,593	2,618	0,354
$Zn_{28}Cd_8O_{36}$	22	436,017	2,536	0,436
$Zn_{24}Cd_{12}O_{36}$	33	419,036	2,386	0,586

Примечания: ат.% Cd — процентное содержание Cd,  $E_c$  — энергия когезии,  $E_g$  — ширина энергетической щели,  $\Delta$  — разница ширины энергетической щели кластера с включением Cd и без него.

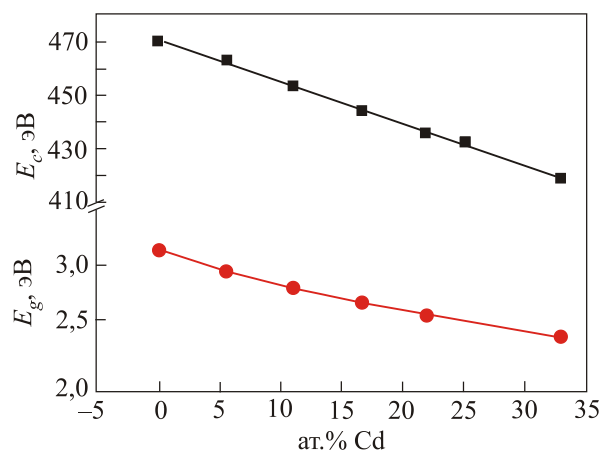


Рис. 7. Зависимости энергии когезии и ширины энергетической щели от процентного содержания Cd в кластере.

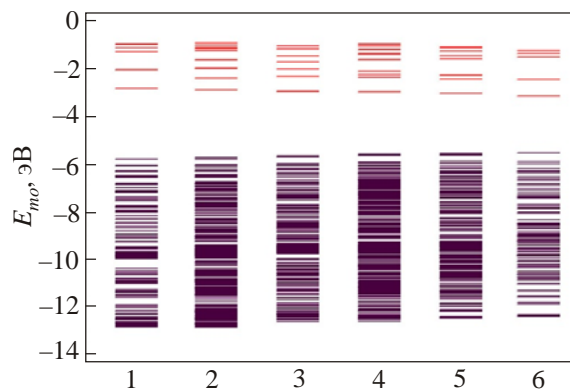


Рис. 8. Диаграмма молекулярных орбиталей в диапазоне энергий  $E_{mo} = -14-0$  эВ кластеров:  $Zn_{36}O_{36}$  (1);  $Zn_{34}Cd_2O_{36}$  (2);  $Zn_{32}Cd_4O_{36}$  (3);  $Zn_{30}Cd_6O_{36}$  (4);  $Zn_{28}Cd_8O_{36}$  (5);  $Zn_{24}Cd_{12}O_{36}$  (6).



Результаты вычислений для кластеров с содержанием Cd 5,5; 11; 16,7; 22 и 33 ат.% показывают, что замещение цинка кадмием приводит к искажению длины связи, валентных углов, перераспределению заряда на ионах и, как следствие, к уменьшению стабильности кластера (уменьшению энергии когезии) с ростом содержания Cd.

Обнаружено монотонное уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением содержания Cd на 0,145; 0,259; 0,354; 0,436, 0,586 эВ соответственно (табл. 2, рис. 7). В работе [18] исследованы электрические и оптические свойства  $n\text{-Zn}_{0,94}\text{Cd}_{0,06}\text{O}/p\text{-SiC}$  гетероструктур. Установлено, что рассчитанная энергия запрещенной зоны (2,827 эВ) для  $\text{Zn}_{34}\text{Cd}_2\text{O}_{36}$  кластера (~ 6 ат.% Cd) очень близка к экспериментальной величине запрещенной зоны (2,87 эВ) для  $\text{Zn}_{0,94}\text{Cd}_{0,06}\text{O}$  пленки, выращенной путем магнетронного напыления.

Анализ диаграммы молекулярных орбиталей (рис. 8) показывает, что в наиболее симметричных кластерах  $\text{Zn}_{36}\text{O}_{36}$  и  $\text{Zn}_{24}\text{Cd}_{12}\text{O}_{36}$  электронный спектр является набором дискретных уровней. Понижение симметрии остальных кластеров приводит к «размыванию» спектра электронов.

## 2. Свойства легированных азотом и алюминием пленок ZnO и детекторных структур на их основе

Одно из перспективных направлений применения оксида цинка — разработка эффективных детекторов ультрафиолетового (УФ) излучения на его основе. Остановимся на физических ограничениях, которые препятствуют созданию эффективных фотоприемников на основе пленок оксида цинка, и предложим решения, которые позволяют влиять на указанные ограничения.

В обзоре [24] нами показано, что путем применения метода послойного роста [31,32] при магнетронном осаждении было повышено структурное совершенство пленок оксида цинка, а легирование их примесью азота позволило значительно улучшить фоточувствительность и быстродействие тонкопленочных фоторезисторов [33], фотодиодов [33,34] и фототранзисторов [35] на их основе. Чтобы объяснить позитивный эффект легирования азотом пленок ZnO — увеличение фотоэлектрических параметров тонкопленочных детекторов на их основе, — в работе [36] исследовано влияние содержания азота и эффекта солегирования азотом и алюминием на кристаллическую структуру пленок ZnO. Такое солегирование позволяет увеличить растворимость азота в его решетке и вырастить более структурно совершенные пленки оксида цинка по сравнению с пленками, которые легировали только азотом. Анализ результатов исследования пленок методом комбинационного рассеяния света позволил сделать вывод, что азот замещает кислород в кислородной подрешетке, а алюминий в случае солегирования азотом замещает цинк в катионной подрешетке [36].

Для того, чтобы определить состояние азота в решетке оксида цинка, были проведены исследования спектров фотолюминесценции (ФЛ) пленок ZnO, легированных азотом и солегированных азотом и алюминием. Спектры ФЛ пленок ZnO, осажденных на Si подложки, как нелегированные, так и легированные азотом с различной концентрацией, приведены на рис. 9. При увеличении концентрации азота в ZnO интенсивность краевой ФЛ (КФЛ) (ФЛ в диапазоне энергий 3,26–3,3 эВ) и дефектной ФЛ (ДФЛ) (ФЛ в диапазоне энергий 1,8–2,8 эВ) уменьшаются вследствие ухудшения кристаллической структуры ZnO при внедрении примесей азота и алюминия. Природа пиков 3,04 и 3,15 эВ в спектре ФЛ нелегированной пленки ZnO является дискуссионной, однако мы склонны относить ее к интерференции в толстых пленках. Наблюдаемую на рис. 9 ДФЛ в зеленой части спектра излучения (с максимумом ~ 2,2 эВ) приписывают кислородным вакансиям [37]. Таким образом, встраивание ионов азота в кислородную подрешетку оксида приводит к пассивации центров излучательной дефектной рекомбинации — вакансий кислорода, по-видимому, вследствие того, что азот заполняет в ней незанятые места. Введение дополнительного акцепторного уровня азота в запрещенную зону не приводит к появлению дополнительной полосы ФЛ в спектре излучения (рис. 9), то есть, возможно, рекомбинация через указанные центры является безызлучательной. Поэтому в целом можно отметить, что результат внедрения азота в решетку ZnO — трансформация центров излучательной рекомбинации в безызлучательные.

В работе [38] на основании анализа результатов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) пленок ZnO, как легированных азотом, так и солегированных азотом и алюминием, было установлено, что азот размещается в анионной подрешетке ZnO и формирует акцепторный уровень, который смещает уро-

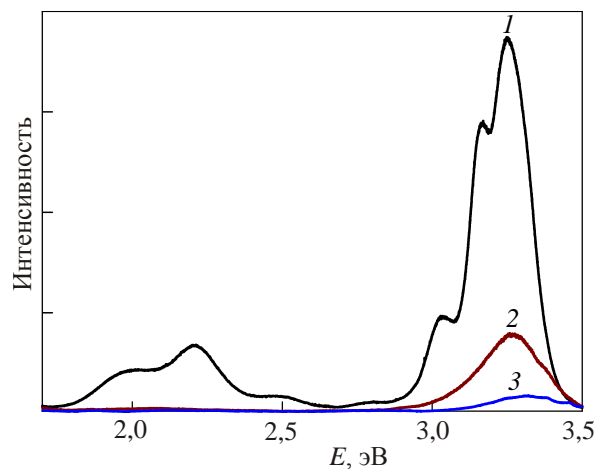


Рис. 9. Спектры фотолюминесценции нелегированной ZnO (1), ZnO:N ( $C_N = 0,70$  вес.%) (2) и ZnO:N, Al ( $C_N = 1,1$  вес.%) (3) пленок.



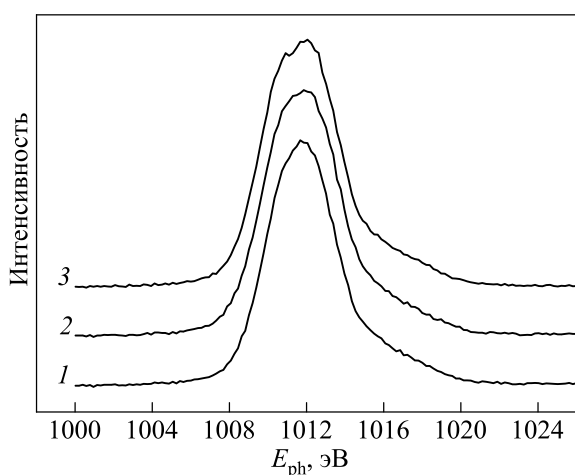


Рис. 10. Рентгеновские эмиссионные Zn  $L_{\alpha}$  полосы нелегированной ZnO (1), легированной азотом ZnO (ZnO:N,  $C_N = 0,70$  вес.%) (2) и солегированной азотом и алюминием (ZnO:N, Al;  $C_N = 1,1$  вес.%) (3) пленок.

вень Ферми к потолку валентной зоны. Легирование ZnO азотом приводит к уменьшению концентрации кислородных вакансий, что хорошо согласуется с результатами ФЛ. Результаты РФС подтверждаются данными рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС) по измерению O  $K_{\alpha}$  (переход  $K \rightarrow L_{II,III}$ ) и Zn  $L_{\alpha}$  ( $L_{III} \rightarrow M_{IV,V}$ ) полос, представляющих преимущественно энергетическое распределение O  $2p$ - и Zn  $3d$ -состояний. Методика настоящих РЭС-исследований полностью соответствует подробно описанной в работе [39] при изучении аналогичных полос соединения ZnWO<sub>4</sub>. Рентгеновские эмиссионные Zn  $L_{\alpha}$  (рис. 10) и O  $K_{\alpha}$  (рис. 11) полосы нелегированных и легированных пленок оксида цинка изучены с помощью спектрометра-

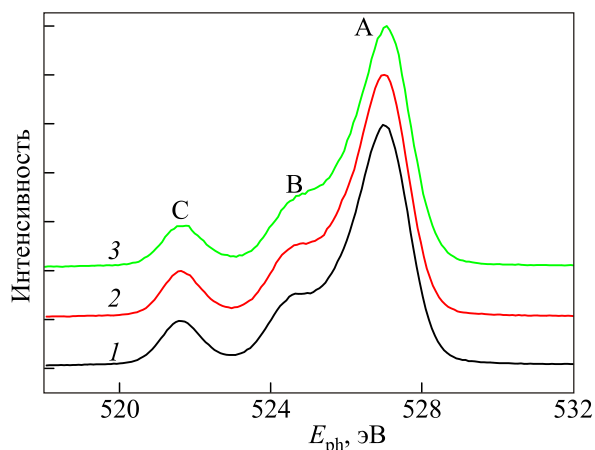


Рис. 11. Рентгеновские эмиссионные O  $K_{\alpha}$  полосы нелегированной ZnO (1), легированной азотом ZnO (ZnO:N,  $C_N = 0,70$  вес.%) (2) и солегированной азотом и алюминием (ZnO:N, Al;  $C_N = 1,1$  вес.%) (3) пленок. В спектрах представлены особенности структур, вызванные взаимодействием состояний O  $2p$ -Zn  $4p$  (A), O  $2p$ -Zn  $4s$  (B) и O  $2p$ -Zn  $3d$  (C) [40].

монохроматора РСМ-500, оснащенного дифракционной решеткой, имеющей 600 линий/мм и радиус кривизны  $R = 6026$  мм. Разрешающая способность спектрометра составляла 0,2 и 0,3 эВ в области энергий, соответствующих положению O  $K_{\alpha}$  и Zn  $L_{\alpha}$  полос соответственно. Как видно на рис. 10, в соответствии с результатами РФС исследований, полуширина рентгеновской эмиссионной Zn  $L_{\alpha}$  полосы возрастает примерно на 0,3 эВ при переходе от нелегированного ZnO к легированному азотом и, далее, к солегированному азотом и алюминием оксидом цинка. Кроме того, в указанной выше последовательности образцов полуширина рентгеновской эмиссионной O  $K_{\alpha}$  полосы тоже возрастает [40], как видно на рис. 11.

Исходя из анализа влияния на фотопроводимость ZnO атмосферы, в которой работает детектор [41–43], плазменной обработки поверхности оксида кислородом [44] и предложенной модели захвата дырок на вакансиях кислорода [45], мы полагаем, что в модели Моззами и др. [46] за центры ловушек для дырок отвечают вакансии кислорода. Легирование азотом и азотом с алюминием приводит к уменьшению концентрации вакансий [38]. Иными словами, акцепторное легирование азотом ZnO приводит к заполнению ловушек дырками, что позволяет исключить этот уровень из процессов фотопроводимости и приводит к увеличению скорости релаксации фотопроводимости. Это подтверждается в наших работах [33–36]. Важно отметить, что увеличение скорости фотоотклика с суток до сотен наносекунд находит свое объяснение в анализе соотношения, которое выведено для фотопроводников с глубокими уровнями захвата [47], к которым, по нашему мнению и из анализа литературы, относится оксид цинка:

$$\tau_0 = \tau \frac{n_t}{n}, \quad (1)$$

где  $\tau_0$  — постоянная времени фотоотклика,  $\tau$  — время жизни носителей,  $n_t$  — концентрация ловушек на уровне захвата,  $n$  — концентрация носителей. Легирование акцепторной примесью азота пленок оксида цинка приводит к уменьшению концентрации дырочных ловушек на уровне захвата ( $n_t$ ) и к соответствующему значительному увеличению быстродействия (уменьшение  $\tau_0$ ) фотодетекторов на основе пленок ZnO.

### 3. Радиационная стойкость легированных пленок на основе оксида цинка

Легирование оксида цинка изоэлектронными примесями, например, путем замещения цинка в катионной подрешетке кадмием или магнием, может значительно улучшить свойства материала. Как показано нами ранее [26], допирование кадмием пленок ZnO приводит к снижению количества дислокаций и улучшению ин-

тенсивности ультрафиолетовой люминесценции по сравнению с нелегированными пленками, полученными при тех же условиях роста.

Кроме того, в наших предыдущих исследованиях было показано, что примесь селена приводит к улучшению полосы краевой эмиссии в ZnO [48]. Обнаружено, что концентрация примеси 0,6–0,8 ат.% вызывает появление интенсивной фотолюминесценции в спектральном диапазоне 350–430 нм с квантовой эффективностью 15%.

Приведенные результаты дают основания предположить, что изоэлектронные примеси улучшают радиационную стойкость пленок ZnO. В связи с локальной деформацией кристаллической решетки матрицы (ZnO) вследствие различия ионных радиусов изоэлектронной примеси и замещаемого ею компонента матрицы (Cd→Zn, Se→O) примесь выступает в качестве геттера в оксиде цинка, собирая точечные дефекты и дислокации, порожденные облучением.

К ионизирующему излучению относят рентгеновские и  $\gamma$ -лучи, потоки электронов, нейтронов, протонов, легких и тяжелых ионов. Поскольку жесткое электромагнитное излучение приводит к процессам радиационного отжига ZnO [49], мы сосредоточили внимание на влиянии облучения тяжелыми ионами на пленки ZnO. Влияние потоков электронов и протонов на оксид цинка исследовано и сравнено с классическими полупроводниками (Si и GaAs) [50], а также аналогом (GaN) [50,51]. Хотя доля быстрых тяжелых ионов в спектре галактических космических лучей составляет всего ~1%, они имеют наибольшую разрушительную способность из-за высокого уровня удельных потерь на ионизацию компонентов облучаемого вещества.

Наша группа провела исследования воздействия тяжелого ионизирующего излучения на пленки оксида цинка. Нелегированная и легированные кадмием (0,4; 0,5 ат.%) пленки ZnO были облучены заряженными ионами  $\text{Xe}^{26+}$  с энергией 167 МэВ и флюенсом  $3 \cdot 10^{12}$  ион/см<sup>2</sup> [52]. Данная доза соответствует облучению на протяжении десяти лет быстрыми частицами, входящими в состав галактического космического излучения.

Рентгеноструктурный анализ показал, что после облучения полуширина основного рефлекса (002) в случае пленок, легированных кадмием, уменьшается, что свидетельствует об увеличении размеров областей когерентного рассеяния (рис. 12). Пики (002) облученных пленок смещаются в сторону низких углов. Период кристаллической решетки  $c$  приближается к периоду кристаллической решетки ненапряженного объемного кристалла вследствие релаксации напряжений в пленках, вызванных несоответствием периодов кристаллических решеток пленки и подложки (радиационный отжиг).

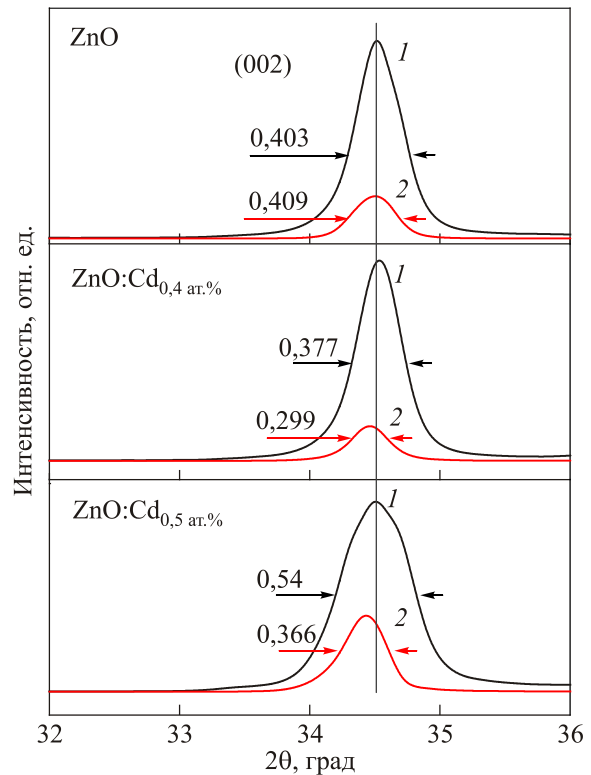


Рис. 12. Рентгенограммы исходных (1) и облученных (2) нелегированных и легированных Cd пленок оксида цинка [52].

Анализ спектров комбинационного рассеяния показывает, что фоновые моды ZnO и соответствующие связи слабо изменяются после облучения [52]. Небольшой высокочастотный сдвиг колебательной моды  $E_2^{\text{low}}$  и низкочастотный сдвиг зоны  $A_1^{\text{LO}}$  после облучения также свидетельствуют об уменьшении сжимающих напряжений.

Было обнаружено, что облучение вызывает уменьшение и спектральное перераспределение интенсивности люминесценции (рис. 13) [53]. Сравнение спектров исходных и облученных образцов показало, что

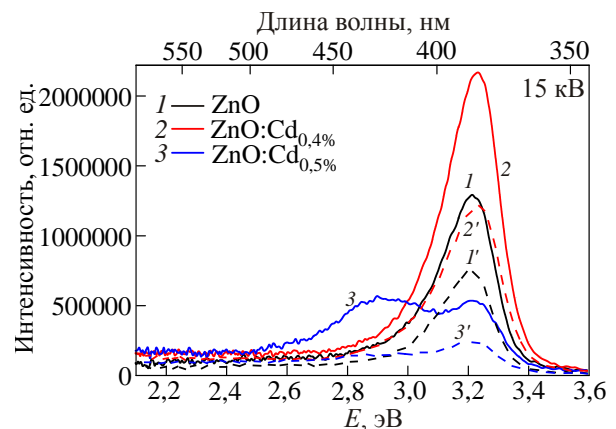


Рис. 13. (Онлайн в цвете) Спектры катодолуминесценции исходных (—) и облученных (- - -) нелегированных и легированных Cd пленок оксида цинка [53].

облучение приводит к понижению интенсивности люминесценции, которая может быть объяснена увеличением плотности дефектных центров безызлучательной рекомбинации.

Анализ спектров катодолуминесценции (КЛ) ZnO с малым содержанием Cd показывает, что ионы Cd, входящие в решетку ZnO, увеличивают соотношение между интегральными интенсивностями краевой (3,21 эВ) и дефектной на асимметричном низкоэнергетическом криве пика КЛ, т.е. повышают радиационную стойкость ZnO (рис. 13) [53].

Таким образом, введение Cd в решетку ZnO — эффективный инструмент для снижения воздействия облучения быстрыми тяжелыми ионами.

#### 4. Прозрачные проводящие пленки на основе ZnO. Электрические и оптические свойства.

Пленки прозрачных проводящих оксидов используются в качестве прозрачных нагревателей, умных окон, прозрачных электродов солнечных батарей, сенсорных панелей, плоских дисплеев. В настоящее время для этих целей применяется оксид индия-олова (ITO). Однако ввиду ограниченных запасов индия необходимо заменить его более дешевым аналогом. Таким материалом является оксид цинка благодаря его прозрачности в видимой области. Его высокая проводимость может быть достигнута путем легирования донорными примесями III группы (Al, Ga, In).

Существует много методов осаждения проводящих пленок, один из простейших — спрей-пиролиз. Так, Нунес и др. в [54] исследовали влияние концентрации донорной примеси III группы (Al, In, Ga) в интервале 1–5 ат. % на свойства пленок ZnO. Было показано, что удельное сопротивление  $\rho$  при концентрации 1–2 ат. % любой из этих примесей понижается на два порядка по сравнению с нелегированным оксидом цинка, полученным тем же методом (рис. 14). Минимальное значение  $\rho = 5,9 \cdot 10^{-3}$  Ом·см получено после отжига пленки, легированной 1 ат. % In. Концентрация электронов в исследованных пленках находилась в диапазоне  $(3-7) \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> (рис. 14(a)), а их подвижность монотонно уменьшалась с ростом содержания примеси в случае легирования Al или Ga. При использовании In получено максимальное значение подвижности 0,75 см<sup>2</sup>/(В·с) при 2 ат. % (рис. 14(б)).

Сим и др. [55] провели сравнительный анализ свойств пленок оксида цинка, легированных одинаковым количеством (3 ат. %) донорных примесей Al, Ga или In и осажденных методом ВЧ магнетронного распыления оксидной мишени. Все образцы текстурированы с ориентацией кристаллитов (002). Минимальное удельное сопротивление  $3,61 \cdot 10^{-4}$  Ом·см наблюдалось в пленке, легированной галлием. С помощью Al и In удалось достичь значений  $\rho = 1,01 \cdot 10^{-3}$  и  $9,26 \cdot 10^{-3}$  Ом·см соответственно (рис. 15). Концентрация носителей состав-

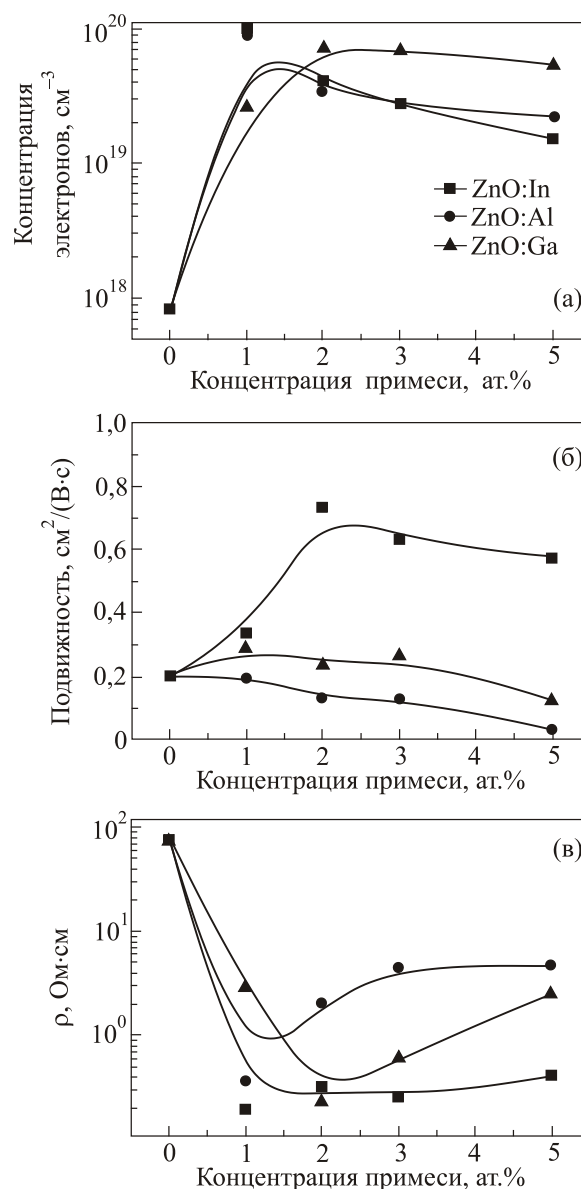


Рис. 14. Зависимости концентрации (а) и подвижности (б) электронов и удельного сопротивления пленок (в), осажденных спрей-пиролизом, от содержания примеси [54].

ляла  $10^{21}$  см<sup>-3</sup>, а их подвижность при комнатной температуре — 15, 27 и 7 см<sup>2</sup>/(В·с) для пленок, легированных Al, Ga и In соответственно.

С точки зрения ионных радиусов, использование галлия и индия в качестве донорной примеси является наиболее эффективным для получения пленок с высокой концентрацией носителей и высокой подвижностью, благодаря наименьшей разнице ионных радиусов, что позволяет уменьшить внутренние напряжения и деформации кристаллической решетки ZnO. Радиус иона Zn<sup>2+</sup> составляет 0,83 Å, Al<sup>3+</sup> — 0,57 Å (+31,33% по сравнению с Zn<sup>2+</sup>), Ga<sup>3+</sup> — 0,62 Å (+25,3%), In<sup>3+</sup> — 0,92 Å (-10,84%) [56].

Шарпантье и др. изучали влияние термического отжига в разных атмосферах и при разных температурах

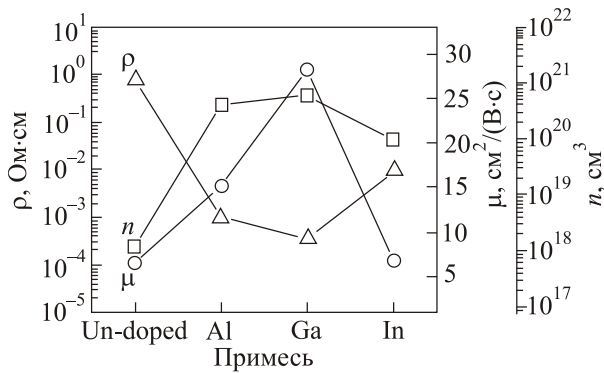


Рис. 15. Электрические параметры прозрачных проводящих пленок на основе ZnO в зависимости от примеси [55].

на свойства пленок ZnO:Al [57]. Пленки были осаждены методом высокочастотного магнетронного распыления керамических мишеней ZnO : 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При отжиге в вакууме и в азотно-водородной атмосфере (N<sub>2</sub> с 5 % H<sub>2</sub>) увеличиваются размеры зерен, что приводит к снижению рассеяния на их границах. Основными механизмами рассеяния становятся рассеяние на ионизированных атомах примеси и на фононных колебаниях. Наибольшая концентрация и подвижность электронов наблюдалась в пленках, отожженных в ат-

мосфере N<sub>2</sub>/5% H<sub>2</sub> при температуре 400 °С. Авторы объясняют такой эффект снижением высоты потенциального барьера на границах зерен.

Масс и др. исследовали оптические свойства пленок ZnO и легированных разным количеством алюминия [58]. Пленки были осаждены методом импульсного лазерного осаждения с использованием керамических мишеней ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Спектры пропускания показаны на рис. 16(а). Видно, что в видимом диапазоне спектра прозрачность пленок превышает 80 % и имеется резкий край поглощения. Оптическая ширина запрещенной зоны (рис. 16(б)), которая определена с помощью известного соотношения для коэффициента поглощения прямозонного полупроводника, увеличилась с 3,32 до 3,41 эВ при увеличении концентрации Al. Таким образом, энергия прямых межзонных переходов увеличивается, что свидетельствует о заполнении электронами зоны проводимости, т.е. наблюдается эффект Бурштейна–Мосса.

### 5. Фотолюминесценция структур металл–ZnO, обусловленная плазмонным эффектом

В последнее время уделяется большое внимание оптическим явлениям, обусловленным коллективными электронными возбуждениями, локализованными в малых металлических частицах. Теоретические аспекты плазмоники (направление в оптике, изучающее локализацию электромагнитного поля на границе раздела разных сред) более подробно изложены в работах [59–61]. Теоретические расчеты показывают, что в системах металл–диэлектрик при определенных условиях могут возбуждаться поверхностные плазмоны, которые резонансно поглощают и рассеивают падающее электромагнитное излучение. Поверхностный плазмонный резонанс (ППР) находит широкое применение в биосенсорах [62,63], поскольку присутствие на поверхности металла различных биологических молекул изменяет условие резонанса. ППР уменьшает время излучательной рекомбинации, что может быть использовано для создания высокоэффективных светоизлучающих диодов [64]. Эффект усиления электрического поля при ППР используется в нелинейной оптической спектроскопии. Повышение поглощения света при использовании наночастиц за счет ППР применяется и для повышения эффективности детекторов излучения [65] и является перспективным путем увеличения КПД фотовольтаических солнечных батарей. Поэтому изучение и применение ППР в оксиде цинка — важный шаг на пути повышения эффективности этого материала.

Мы проанализировали более десятка работ, посвященных плазмонному эффекту в структурах металл–ZnO [66–75]. В этих работах авторы проводят исследования как пленок, так и наноструктур оксида цинка, покрывая их различными металлами (Au, Ag, Al, Ni, Pt)

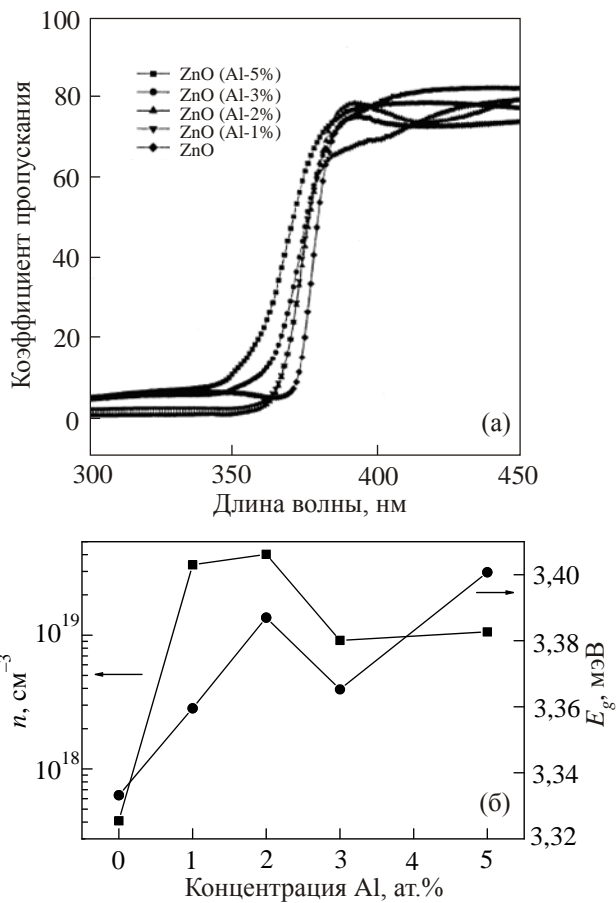


Рис. 16. Оптическая прозрачность (а), концентрация носителей и оптическая ширина запрещенной зоны (б) в зависимости от содержания алюминия [58].



для увеличения ультрафиолетовой фотолюминесценции. Чаще всего используют наночастицы серебра, для которых энергия поверхностного плазмона близка к  $E_g$  оксида цинка (3,2 эВ), что приводит к существенному усилению фотолюминесценции. Критерием увеличения люминесценции является отношение интенсивности ФЛ до и после нанесения островковых металлических пленок. Некоторые авторы определяют усиление ФЛ через фактор Парселла — отношение скоростей спонтанной рекомбинации для излучательных и безызлучательных процессов с участием плазмонов к таковым без их участия [64]. Приблизительно фактор Парселла можно оценить из отношения времени затухания люминесценции до нанесения металлической пленки к времени затухания ФЛ после ее нанесения [70]. В представленных работах авторы наблюдали увеличение интенсивности фотолюминесценции в 2–15 раз вследствие плазмонного эффекта, а фактор Парселла лежал в пределах 4–7. Удивительно то, что межзонная ультрафиолетовая фотолюминесценция ZnO увеличивается независимо от природы металлической пленки, несмотря на то, что разные металлы имеют разные резонансные частоты ППП. Большинство авторов не указывают реальный размер полученных металлических наночастиц, а сообщают лишь о толщине пленки или времени нанесения. В работе [68] максимальное увеличение ФЛ получено для пленок ZnO, осажденных на кварц и сапфир, в то время как пленки, осажденные на кремний, показали уменьшение ФЛ, что, по-видимому, связано с плохим качеством пленок оксида цинка, осажденных на кремниевую подложку, вследствие сильного отличия периодов их кристаллических решеток (более 40%).

Для наноструктур оксида цинка характерно наличие интенсивной ФЛ в видимом диапазоне спектра, что обусловлено вакансиями кислорода. После нанесения наночастиц ФЛ в видимой области спектра существенно снижалась. Соответственно наблюдалось более чем тысячекратное увеличение УФ ФЛ по сравнению с видимой [73]. Вообще говоря, наноструктуры оксида цинка имеют довольно разнообразную геометрию в зависимости как от метода получения, так и от технологических условий, поэтому любое декорирование поверхности наноструктур отразится на спектрах ФЛ. По всей видимости, происходит пассивация дефектов, вследствие чего возрастает УФ ФЛ и подавляется ФЛ в видимой области. Так, в работе [72] авторы наблюдали увеличение УФ ФЛ наноструктур ZnO до 30 раз при обработке их в аргоновой плазме в большей степени, чем при их покрытии Ag, Au и Pt. Свой результат они объясняют пассивацией дефектов водородом, который непреднамеренно попадает в пленку в процессе распыления. Таким образом, роль ППП в усилении ФЛ в наноструктурах оксида цинка, по-видимому, незначительна.

Из рассмотренных работ можно сделать вывод, что в основном авторы постулируют увеличение ФЛ вследствие ППП, поскольку убедительные доказательства генерации плазмонов не приведены. Чтобы возбудить плазмон, необходимо в первую очередь выбрать соответствующую геометрию эксперимента, чтобы выполнялось условие синхронизма, т.е. обеспечить равенство волновых векторов фотона и поверхностного плазмона. Нужно учитывать, что ППП существенно зависит от морфологии поверхности, толщины пленки оксида цинка, размера и формы наночастиц, толщины спейсера. Например, в работе [76], где изложены комментарии к статье об увеличении ФЛ в системе графен–ZnO, отмечено, что фактор Парселла существенно увеличивается при малых (1–2 нм) толщинах спейсера SiO<sub>2</sub>. Таким образом, проанализированные статьи дают только поверхностное представление о возможной реализации ППП в системе металл–ZnO и этот вопрос требует дальнейшего более детального изучения.

Следует отметить, что имеются также публикации, посвященные реализации плазмонного эффекта в лабораторных прототипах приборов на основе оксида цинка. В работе [77] создан УФ фотодетектор со структурой металл–полупроводник–металл, для усиления чувствительности которого используются наночастицы серебра. Чувствительность прибора при  $\lambda = 350$  нм с использованием наночастиц Ag возросла более чем в 100 раз: с 472 мА/Вт до 53 А/Вт. В [78] сконструирован светоизлучающий диод со структурой  $n$ -ZnO/ $i$ -ZnO/MgO/ $p$ -GaN. Электролюминесценция данного прибора возросла в 8 раз при размещении слоя наночастиц серебра на интерфейсе  $n$ -ZnO/ $i$ -ZnO. На рис. 17 представлен спектр электролюминесценции данной структуры. Важно отметить, что вольт-амперные характеристики такой гетероструктуры не изменяются при размещении наночастиц серебра. В [79] рассмотрен еще один светодиод со структурой  $n$ -ZnO/AlN/ $p$ -GaN, в которой наночастицы серебра размещены между оксидом цинка и нитридом

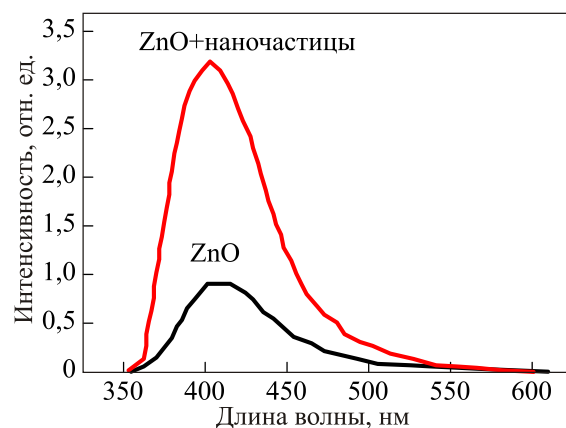


Рис. 17. Спектры электролюминесценции светоизлучающих структур  $n$ -ZnO/ $i$ -ZnO/MgO/ $p$ -GaN с наночастицами серебра и без наночастиц [76].

алюминия. Максимальный фактор усиления электролюминесценции составлял 4,2 при  $\lambda = 410$  нм и токе 6 мА.

### Выводы

Представленная работа обобщила результаты комплексных экспериментальных и теоретических исследований материалов на основе прямозонного, широкозонного полупроводника оксида цинка, перспективного для разработки приборов нового поколения для применений в оптоэлектронике, фотовольтаике и наноплазмонике. Особенности спектров низкотемпературной фотолюминесценции и рентгенограмм твердых растворов ZnCdO указывают на некоторые физико-технологические ограничения, препятствующие выращиванию гомогенных твердых растворов без фазовой сепарации и спинодального распада. Изучение термодинамических свойств полупроводниковой системы ZnCdO позволило выявить причины спинодального распада (повышение атомной подвижности и минимизация свободной энергии Гиббса) и установить условия подавления распада (учет энергии упругой деформации). Теоретические расчеты с помощью простых моделей фуллереноподобного кластера и фазового поля позволяют прогнозировать электронные и термодинамические свойства ZnCdO, которые хорошо согласуются с экспериментом.

В результате рассмотрения литературных данных, экспериментального анализа свойств легированных азотом и солегированных азотом и алюминием пленок оксида цинка и фотоприемников на их основе сделано предположение, что за центры ловушек для дырок в процессах фотопроводимости в оксиде цинка отвечают вакансии кислорода. Уменьшение концентрации последних в оксиде цинка, например путем его легирования примесью азота, позволяет существенно повысить фоточувствительность и быстродействие фотоприемников на его основе.

Проанализированы экспериментальные работы по повышению фотолюминесценции оксида цинка путем создания нанокompозитных систем металл–ZnO. Как следствие возбуждения поверхностных плазмонов выявлено более чем двукратное увеличение ультрафиолетовой фотолюминесценции как пленок, так и наноструктур ZnO при их покрытии такими металлами, как золото, серебро, платина, алюминий и никель. Созданные на основе нанокompозитных систем светоизлучающие структуры  $n$ -ZnO/ $p$ -GaN демонстрируют увеличенную в 4–8 раз электролюминесценцию. Использование поверхностного плазмонного резонанса является, таким образом, многообещающим методом повышения эффективности ультрафиолетовых светодиодов.

1. U. Ozgur, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).

2. C. Klingshirn, *Phys. Status Solidi (b)* **244**, 3027 (2007).
3. S. Xu and Z.L. Wang, *Nano Res.* **4**, 1013 (2011).
4. J.C. Fan, K.M. Sreekanth, Z. Xie, S.L. Chang, and K.V. Rao, *Prog. Mater. Sci.* **58**, 874 (2013).
5. M.A. Reshchikov, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, J. Xie, B. Hertog, and A. Osinsky, *Phys. B: Condens. Matter* **401–402**, 358 (2007).
6. S.T. Teklemichae and M.D. McCluskey, *Nanotechnology* **22**, 475703 (2011).
7. M. Gerhold, A. Osinsky, and D.C. Look, *Proc. SPIE 6127, Quantum Sensing and Nanophotonic Devices III*, 61271B (2006).
8. J. Muth and A. Osinsky, in: *Wide Bandgap Light Emitting Materials and Devices*, G.F. Neumark, I.L. Kuskovskiy, and H. Jiang (eds.), Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2007).
9. S. Kalusniak, S. Sadofev, J. Puls, and F. Henneberger, *Laser Photon. Rev.* **3**, 233 (2009).
10. I.I. Shteplyuk, *Superlattices Microstruct.* **71**, 62 (2014).
11. I.I. Shteplyuk, *Acta Phys. Pol. A* **124**, 865 (2013).
12. A. Schleife, M. Eisenacher, C. Rodl, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **81**, 245210 (2010).
13. F. Bertram, S. Giemsch, D. Forster, J. Christen, and R. Kling, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 061915 (2006).
14. V. Venkatachalapathy, A. Galeckas, M. Trunk, T. Zhang, A. Azarov, and A. Kuznetsov, *Phys. Rev. B* **83**, 125315 (2011).
15. K. Sakurai, T. Takagi, T. Kubo, D. Kajita, T. Tanabe, H. Takasu, and S. Fujita, *J. Cryst. Growth* **237–239**, 514 (2002).
16. A. Singh, D. Kumar, P.K. Khanna, M. Kumar, and B. Prasad, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2**, Q136 (2013).
17. C.W. Sun, P. Xin, C.Y. Ma, Z.W. Liu, Q.Y. Zhang, Y.Q. Wang, Z.J. Yin, S. Huang, and T. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 181921 (2006).
18. I.I. Shteplyuk, V. Khranovskyy, G. Lashkarev, V. Khomyak, V. Lazorenko, A. Ievtushenko, M. Syväjärvi, V. Jokubavicius, and R. Yakimova, *Solid State Electron.* **81**, 72 (2013).
19. I.I. Shteplyuk, V. Khranovskyy, G. Lashkarev, V. Khomyak, A. Ievtushenko, V. Tkach, V. Lazorenko, I. Timofeeva, and R. Yakimova, *Appl. Surf. Sci.* **276**, 550 (2013).
20. Y. Tian, X. Ma, L. Xiang, and D. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 261111 (2011).
21. S.Yu. Karpov, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **3**, 16 (1998).
22. J.W. Cahn, *Acta Metall.* **9**, 795 (1961).
23. I.I. Shteplyuk, N. Podolskaia, and G. Lashkarev, *Acta Phys. Pol.* **126**, 1079 (2014).
24. Г.В. Лашкарев, В.А. Карпина, В.И. Лазоренко, А.И. Евтушенко, И.И. Штеплюк, В.Д. Храновский, *ФНТ* **37**, 289 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 226 (2011)].
25. A. Zaoui, M. Zaoui, S. Kacimi, A. Boukortt, and B. Bouhafs, *Mater. Chem. Phys.* **120**, 98 (2010).
26. I.I. Shteplyuk, G. Lashkarev, O. Khyzhun, B. Kowalski, A. Reszka, V. Khomyak, V. Lazorenko, and I. Timofeeva, *Acta Phys. Pol. A* **120**, 914 (2011).
27. L.I. Ovsiannikova, *Acta Phys. Pol. A* **122**, 1062 (2012).
28. L.I. Ovsiannikova, *Acta Phys. Pol. A* **124**, 862 (2013).

29. M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, and J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
30. S. Portmann, and H.-P. Lüthi, *Chimia* **54**, 766 (2000).
31. A.I. Ievtushenko, V. Karpyna, G. Lashkarev, V. Lazorenko, V. Baturin, A. Karpenko, M. Lunika, and A. Dan'ko, *Acta Phys. Pol. A* **114**, 1131 (2008).
32. A.I. Ievtushenko, V.A. Karpyna, V.I. Lazorenko, G.V. Lashkarev, V.D. Khranovskyy, V.A. Baturin, O.Y. Karpenko, M.M. Lunika, K.A. Avramenko, V.V. Strelchuk, and O.M. Kutsay, *Thin Solid Films* **518**, 4529 (2010).
33. A.I. Ievtushenko, G. Lashkarev, V. Lazorenko, V. Karpyna, V. Sichkovskiy, L. Kosyachenko, V. Sklyarchuk, O. Sklyarchuk, V. Bosy, F. Korzhinski, A. Ulyashin, V. Khranovskyy, and R. Yakimova, *Acta Phys. Pol. A* **114**, 1123 (2008).
34. A.I. Ievtushenko, G.V. Lashkarev, V.I. Lazorenko, V.A. Karpyna, M.G. Dusheyko, V.M. Tkach, L.A. Kosyachenko, V.M. Sklyarchuk, O.F. Sklyarchuk, K.A. Avramenko, V.V. Strelchuk, and Zs.J. Horvath, *Phys. Status Solidi (a)* **207**, 1746 (2010).
35. L.A. Kosyachenko, G.V. Lashkarev, V.M. Sklyarchuk, A.I. Ievtushenko, O.F. Sklyarchuk, V.I. Lazorenko, and A. Ulyashin, *Phys. Status Solidi (a)* **207**, 1972 (2010).
36. A.I. Ievtushenko, G.V. Lashkaryov, V.V. Strelchuk, V.I. Lazorenko, L.O. Klochkov, O.S. Lytvyn, V.M. Tkach, A.S. Romanyuk, K.A. Avramenko, O.I. Bykov, V.A. Baturin, and A.Y. Karpenko, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii* **33**, 243 (2011).
37. A. Janotti and C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **76**, 165202 (2007).
38. A.I. Ievtushenko, O. Khyzhun, I. Shteplyuk, V. Tkach, V. Lazorenko, and G. Lashkarev, *Acta Phys. Pol. A* **124**, 858 (2013).
39. O.Y. Khyzhun, V.L. Bekenev, V.V. Atuchin, E.N. Galashov, and V.N. Shlegel, *Mater. Chem. Phys.* **140**, 588 (2013).
40. C.L. Dong, C. Persson, L. Vayssieres, A. Augustsson, T. Schmitt, M. Mattesini, R. Ahuja, C.L. Chang, and J.-H. Guo, *Phys. Rev. B* **70**, 195325 (2004).
41. Y. Takahashi, M. Kanamori, A. Kondoh, H. Minoura, and Y. Ohya, *J. Appl. Phys.* **33**, 6611 (1994).
42. S.A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *Appl. Phys.* **83**, 2104 (1998).
43. S.A. Studenikin and M. Cocivera, *Appl. Phys.* **92**, 5060 (2002).
44. M. Liu and H.K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 173 (2004).
45. S.B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **63**, 075205 (2001).
46. K. Moazzami, T.E. Murphy, J.D. Phillips, M.C.-K. Cheung, and A.N. Cartwright, *Sem. Sci. Tech.* **21**, 717 (2006).
47. R.H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, Wiley, New York, London (1960).
48. V. Khomyak, M. Slyotov, I. Shteplyuk, O. Slyotov, and V. Kosolovskiy, *Acta Phys. Pol. A* **122(6)**, 1039 (2012).
49. W. Wang, *Mat. Sci. For.* **546**, 2137 (2007).
50. D.C. Look, *Mat. Sci. Eng. B* **80**, 383 (2001).
51. F.D. Auret, S.A. Goodman, M. Hayes, M.J. Legodi, H.A. van Laarhoven, and D.C. Look, *App. Phys. Lett.* **79(19)**, 3074 (2001).
52. D. Myroniuk, I. Shteplyuk, G. Lashkarev, V. Lazorenko, V. Skuratov, I. Timofeeva, A. Romaniuk, V. Strelchuk, and O. Kolomys, *Phys. Status Solidi C* **11**, 1435 (2014).
53. D.V. Myroniuk, G.V. Lashkarev, I.I. Shteplyuk, V.A. Skuratov, A. Reszka, and B.J. Kowalski, *Acta Phys. Pol.* **126(5)**, 1199 (2014).
54. P. Nunesa, E. Fortunatoa, P. Tonelloa, F. Braz Fernandesa, P. Vilarinhob, and R. Martinsa, *Vacuum* **64**, 281 (2002).
55. K.U. Sim, S. W.Shin, A.V. Moholkar, J.H. Yun, J.H. Moon, and J.H. Kim, *Current Appl. Phys.* **10**, 463 (2010).
56. *Справочник химика*, Б.П. Никольский (ред.), Химия, Москва–Ленинград (1982), т. 1, с. 382.
57. C. Charpentier, P. Prod home, P. Roca, and I. Cabarrocas, *Thin Solid Films* **531**, 424 (2013).
58. J. Mass, P. Bhattacharya, and R.S. Katiyar, *Mater. Sci. Eng. B* **103**, 9 (2003).
59. S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, New York (2007).
60. H.T.M.C.M. Baltar, K. Drozdowicz-Tomsia, and E.M. Goldys, in: *Plasmonics: Principles and Applications*, Ch. 6, K.Y. Kim (ed.), InTech (2012).
61. J.M. Pitarke, V.M. Silkin, E.V. Chulkov, and P.M. Echenique, *Rep. Prog. Phys.* **70**, 1 (2007).
62. A. Abbas, M.J. Linman, and Q. Cheng, *Biosensors and Bioelectronics* **26**, 1815 (2011).
63. S.K. Arya, S. Saha, J.E. Ramirez-Vicke, V. Gupta, S. Bhanjali, and S.P. Singh, *Analytica Chimica Acta* **737**, 1 (2012).
64. K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai, and A. Scherer, *Nature Mater.* **3**, 601 (2004).
65. D.M. Schaadt, B. Feng, and E.T. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 063106 (2005).
66. D. Zhang, H. Ushita, P. Wang, C. Park, R. Murakami, S. Yang, and X. Song, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 093114 (2013).
67. P. Cheng, D. Li, X. Li, T. Liu, and D. Yang, *J. Appl. Phys.* **106**, 063120 (2009).
68. P. Cheng, D. Li, and D. Yang, *Optics Express* **16**, 8896 (2008).
69. B.J. Lawrie, R.F. Haglund, Jr, and R. Mu, *Optics Express* **17**, 2565 (2009).
70. C.W. Cheng, E.J. Sie, B. Liu, C.H.A. Huan, T.C. Sum, H.D. Sun, and H.J. Fan, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 071107 (2010).
71. K. Wu, Y. Lu, H. He, J. Huang, B. Zhao, and Z. Ye, *J. Appl. Phys.* **110**, 023510 (2011).
72. A. Dev, J.P. Richters, J. Sartor, H. Kalt, J. Gutowski, and T. Voss, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 131111 (2011).
73. J.M. Lin, H.Y. Lin, C.L. Cheng, and Y.F. Chen, *Nanotechnology* **17**, 4391 (2006).
74. Q. Ren, S. Filippov, S. Chen, M. Devika, N.K. Reddy, C.W. Tu, W. Chen, and I. Buyanova, *Nanotechnology* **23**, 425201 (2012).
75. M. Mahanti and D. Basak, *Chem. Phys. Lett.* **542**, 110 (2012).
76. W. Yang and X. Hu, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 159701 (2011).

77. G. Li, J. Song, J. Zhang, and X. Hou, *Solid-State Electronics* **92**, 47 (2014).
78. Q. Qiao, C. Shan, J. Zheng, B. Li, Z. Zhang, and D. Shen, *J. Lumin.* **134**, 754 (2013).
79. S.G. Zhang, X.W. Zhang, Z.G. Yin, J.X. Wang, J.J. Dong, H.L. Gao, F.T. Si, S.S. Sun, and Y. Tao, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 181116 (2011).

#### Properties of solid solutions, doped films and nanocomposite structures based on ZnO

G.V. Lashkarev, I.I. Shteplyuk, A.I. Ievtushenko, O.Y. Khyzhun, V.V. Kartuzov, L.I. Ovsianikova, V.A. Karpyna, D.V. Myroniuk, V.V. Khomyak, V.M. Tkach, I.I. Timofeeva, V.I. Popovich, M.V. Dranchuk, V.D. Khranovskyy, and P.V. Demydiuk

We have studied the properties of materials based on wide band-gap zinc oxide semiconductor that are promising for applications in optoelectronics, nanoplasmonics and photovoltaics. The structural and optical properties of  $Zn_{1-x}Cd_xO$  solid solution films with different cadmium content grown by magnetron sputtering on sapphire substrates were investigated. The low-temperature photoluminescence spectra exhibited emission peaks associated with the radiative recombination processes in the film areas of different cadmium content. The x-ray phase analysis showed the presence of a cubic phase of cadmium oxide in the films.

Theoretical study of the thermodynamic properties of the solid solutions made it possible to interpret qualitatively the observed experimental phenomena. It was found that the growth of the films of homogeneous solid solutions was possible only at high temperatures, and the immiscibility gap was narrowed due to the elastic deformation energy caused by the lattice mismatch between the film and the substrate. Driving forces of spinodal decomposition in the  $Zn_{1-x}Cd_xO$  system was revealed. Fullerene-like clusters  $Zn_{n-x}Cd_xO_n$  were used for calculation the band gap and the cohesive energy of ZnCdO solid solutions. The properties of transparent conductive ZnO films doped with donor impurities of group III (Al, Ga, In) were considered. It is shown that the centers of hole traps in the photoconductivity processes in zinc oxide are responsible by the oxygen vacancies. Photoluminescence of nanocomposite metal-ZnO structures due to surface plasmons was reviewed.

PACS: 64.60.My Metastable phases;  
05.70.Ln Nonequilibrium and irreversible thermodynamics;  
61.72.Bb Theories and models of crystal defects;  
61.72.Mm Grain and twin boundaries.

Keywords: zinc oxide, solid solutions, low-temperature luminescence, photoconductivity, isoelectronic impurity, radiation resistance.