

Фотолюминесценция одномерных массивов оксида цинка, электроосажденных в импульсном режиме

Н.П. Клочко^{1,*}, Е.С. Клепикова¹, В.Р. Копач¹, Г.С. Хрипунов¹,
Н.Д. Волкова², В.Н. Любов¹, А.В. Копач¹

¹ *Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина*

² *Национальный аэрокосмический университет «Харьковский авиационный институт»,
ул. Чкалова, 17, 61070 Харьков, Украина*

(Получено 07.07.2015; опубликовано online 24.12.2015)

Адаптированным для широкомасштабного производства методом импульсного катодного электроосаждения из водного раствора без использования поверхностно-активных модификаторов роста и последующих термообработок впервые получены пригодные для оптоэлектроники и нанофотоники одномерные наноструктурированные массивы оксида цинка (1D ZnO). Интенсивной фотолюминесценцией (ФЛ) в ультрафиолетовой (УФ) области подтверждены низкая плотность дефектов и высокое оптическое качество материала. Острый высокий пик УФ фотолюминесценции наноструктурированного массива ZnO, электроосажденного на кремниевую пластину, свидетельствует о его эффективной излучательной рекомбинации. УФ ФЛ объясняется выявленными для данных массивов 1D ZnO слабо выраженной кристаллической текстурой (0001), небольшими микронапряжениями и остаточными напряжениями сжатия.

Ключевые слова: Оксид цинка, Импульсное катодное электроосаждение, Одномерная наноструктура, Фотолюминесценция.

PACS numbers: 61.46.Km, 78.55.Et

1. ВВЕДЕНИЕ

Одномерные (1D) наноструктурированные массивы оксида цинка (ZnO) всесторонне исследуются и уже успешно используются для создания активных элементов различных нанофотонных и оптоэлектронных приборов, функционирующих в ультрафиолетовой (УФ) области спектра, в том числе высокоэффективных коротковолновых светоизлучающих диодов, оптических нанодатчиков и нанолазеров [1-5]. Очевидна актуальность разработки адаптированного для широкомасштабного производства оптимального по соотношению «цена / качество» управляемого синтеза наноструктурированных массивов этого полупроводникового материала. Как указывается в [1-6], путем электрохимического осаждения в режиме постоянства потенциала электрода-подложки (в потенциостатическом режиме) могут быть изготовлены массивы наностержней или нанопроволок ZnO, причём их морфология чрезвычайно чувствительна к условиям синтеза [2]. Однако, по данным [1, 3-7], непосредственно после электроосаждения плёнок и одномерных массивов ZnO в потенциостатическом режиме их фотолюминесценция (ФЛ) характеризовалась не только соответствующей межзонным переходам сильной эмиссией в ультрафиолетовом диапазоне (370-385 нм), но и широкими спектрами в видимой области, обусловленными дефектными уровнями в запрещенной зоне оксида цинка. Согласно [7], видимые спектры ZnO были связаны с рекомбинационными процессами через уровни в запрещенной зоне полупроводника, создаваемые ионизированными вакансиями кислорода и атомами кислорода в

междоузлиях кристаллической решетки ZnO. С целью подавления видимой люминесценции и увеличения интенсивности пиков ФЛ в ультрафиолетовой области авторы [2, 6] вводили в электролиты для потенциостатического электроосаждения 1D ZnO поверхностно-активные органические добавки, которые блокировали диффузию ионов цинка к определенным граням растущих кристаллов ZnO. Тем не менее, в [2, 6] признается, что поверхностно-активные добавки в процессе электроосаждения неизбежно вносят примеси в наноструктуры ZnO, которые могут оказывать негативное воздействие на качество изготавливаемых приборов, в частности, влиять на ФЛ спектры наностержней оксида цинка. С целью улучшения качества спектров фотолюминесценции 1D ZnO, то есть для ослабления видимой и усиления ультрафиолетовой люминесценции, их подвергали последующим отжигам, которые, однако, в ряде случаев, наоборот, ухудшали оптоэлектронные свойства этого материала [3, 5].

Процесс импульсного электрохимического осаждения, в отличие от потенциостатического, характеризуется рядом дополнительных параметров, с помощью которых можно воздействовать на морфологию, структуру и свойства 1D ZnO, не прибегая к использованию в электролите поверхностно-активных добавок [8-11]. В данной работе впервые демонстрируется возможность изготовления пригодных для использования в оптоэлектронных и нанофотонных приборах наноструктурированных одномерных массивов ZnO, демонстрирующих интенсивные острые ФЛ пики в ультрафиолетовой области, посредством импульсного электроосаждения как на

* klochko_np@mail.ru

поверхности кремниевых пластин, так и на поликристаллических пленках прозрачных электропроводных оксидов, без введения в электролит поверхностно-активных модификаторов роста и без последующих термообработок.

2. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Массивы оксида цинка получали методом катодного электрохимического осаждения в трехэлектродной электрохимической ячейке с неперемешиваемым водным электролитом, содержащим 0.01M $Zn(NO_3)_2$ и 0.1M $NaNO_3$, при температуре 70 °C. В качестве подложек (катодов) использовали стеклянные пластины, покрытые прозрачными электропроводными слоями легированного фтором оксида олова ($SnO_2:F$, или FTO) фирмы Pilkington, USA или пластины из монокристаллического кремния с ориентацией (100) марки КДБ-10 с p-n⁺-переходами, сформированными на глубине 1.6-1.8 мкм путем термодиффузии фосфора (поверхностное сопротивление n⁺-Si составляло 5.6 Ом/□). Противозлектродом служила платиновая спираль, а электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод Ag/AgCl. На начальной стадии электроосаждения в течение 30 с создавались зародышевые слои («seed layers») ZnO путем подачи на подложку-катод постоянного потенциала – 1.3 В, а затем в течение 30 мин. электроосаждали 1D массивы ZnO в импульсном режиме.

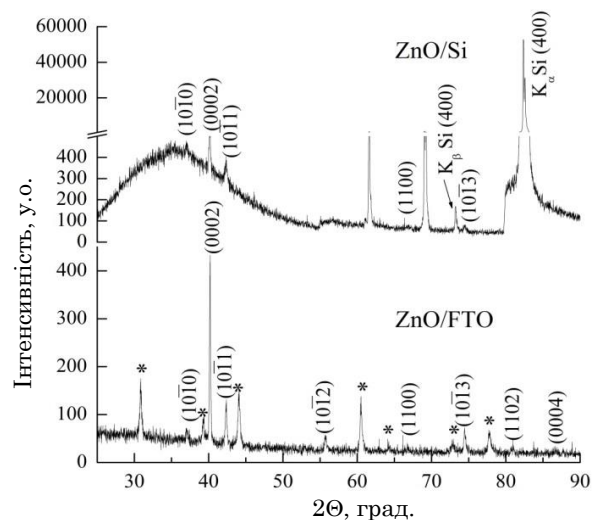


Рис. 1 – Рентгеновские дифрактограммы электроосажденных в импульсном режиме наноструктурированных 1D массивов ZnO на подложках из поликристаллических пленок FTO на стекле и на кремниевых пластинах (ZnO / FTO и ZnO / Si, соответственно). Пики, отмеченные *, принадлежат FTO

С помощью потенциостата ПИ-50-1.1 для осуществления импульсного электролиза на подложку-катод подавали прямоугольные импульсы потенциала: нижний предел катодного потенциала составлял – 0.7 В, а верхний предел был – 1.3 В (потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag / AgCl). Рабочий цикл, то есть отношение длительности импульса к его периоду, и частота составляли 0.4 отн. ед. и 2 Гц, соответственно.

Исследование оптических свойств массивов оксида цинка осуществлялось с помощью спектрофотометра СФ-2000. В качестве контрольных образцов при регистрации спектров оптического пропускания T использовали подложки FTO. Оптическую ширину запрещенной зоны E_g слоев оксида цинка определяли посредством экстраполяции на ось энергий линейного участка зависимости $[-\ln(T) \cdot hv]^2$ от hv . Разупорядочение структуры электроосажденных слоев оксида цинка оценивали по величине энергии Урбача E_o , которую определяли по углу наклона линейного участка зависимости $\ln[-\ln(T)]$ от hv аналогично описанному в [10]. Фактор светорассеяния (Haze factor, Hf) определяли как отношение диффузного отражения к общему отражению R (сумме диффузного и зеркального отражений). Толщину слоев ZnO определяли в соответствии с описанным в [11], она составляла ~ 1.5 мкм.

С целью анализа структурных параметров массивов ZnO рентгеновские спектры регистрировали с помощью дифрактометра ДРОН-4 в излучении $CoK\alpha$ ($\lambda CoK\alpha = 1.7889 \text{ \AA}$) при фокусировке по Брэггу-Брентано (θ - 2θ). Оценка областей когерентного рассеивания (CSR) и величин микронапряжений $\Delta d / d$ производились методом аппроксимаций Вильямсона-Холла, параметры кристаллической решетки рассчитывали по Нельсону-Рилли и уточняли методом наименьших квадратов (МНК) аналогично [9-11]. Остаточные напряжения σ рассчитывали согласно [10-11]. Текстуру электроосажденных массивов оксида цинка рассчитывали с помощью метода Харриса аналогично [9-11] по значениям полюсных плотностей $R(hkil)$, характеризующих вероятность, с которой нормаль к поверхности кристаллита совпадает с нормалью к плоскости (hkil).

Спектры ФЛ были получены на спектрометре LabRam HR800 в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре. Возбуждение производилось при помощи Ar^+ лазера с удвоением частоты (линия возбуждения 244 нм, плотность возбуждения 10^{21} фотон/с cm^2 , мощность излучения падающего на образец ~ 2.5 мВт). Для фокусировки лазерного излучения использовался объектив с 40-кратным увеличением, диаметр лазерного пятна на образце составлял 3-4 мкм.

3. ОПИСАНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования структуры электроосажденных в импульсном режиме 1D массивов оксида цинка показали (рис. 1, таблица), что независимо от материала подложки они состоят из ZnO гексагональной модификации вюрцит (JCPDS 36-1451, $a = 3.250 \text{ \AA}$, $c = 5.207 \text{ \AA}$) и текстурированы перпендикулярно поверхности подложки, то есть в плоскости (0002), но совершенство текстуры ZnO на подложке FTO было существенно выше, чем на кремниевой подложке. Наличие гало и не проиндексированных пиков на рентгеновской дифрактограмме массива ZnO, электроосажденного на монокристаллическую кремниевую подложку с p-n⁺-переходами (образец ZnO/Si), вызваны, как отмечалось нами ранее в [12], аморфизацией кремния и образованием фосфидов кремния

Таблица 1 – Структурные и субструктурные параметры ZnO

Номер образца	CSR, нм	$\Delta d / d \cdot 10^3$	σ , ГПа	Параметры решетки, Å				Полосная плотность, $P(0002)$
				Метод Нельсона-Рилли		МНК		
				a	c	a	c	
ZnO / Si	80-200	0.5-1.4	- 0.27	3.244	5.223	3.249	5.212	2.35
ZnO / FTO	70-200	1.0-1.9	- 0.40	3.248	5.224	3.251	5.215	3.56

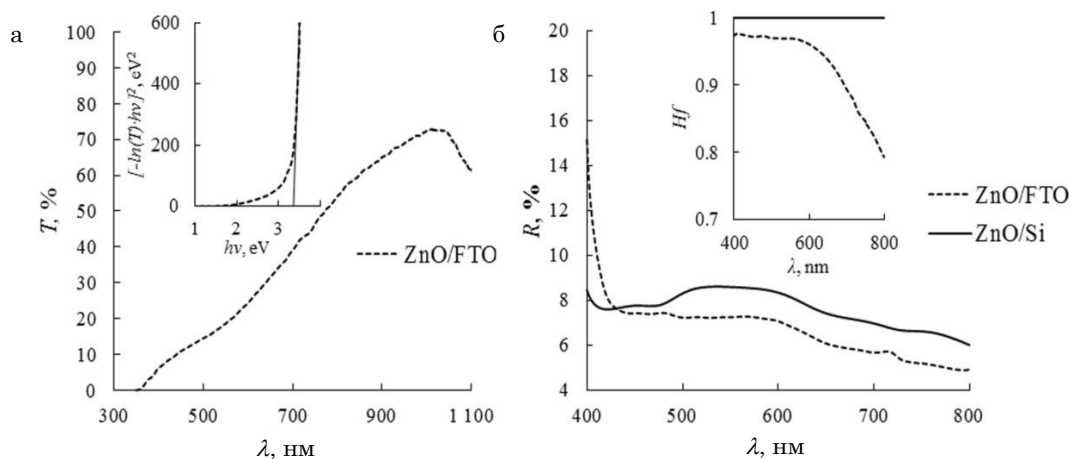


Рис. 2 – Спектры: оптического пропускания 1D массива ZnO на подложке FTO (вставка – кривая для определения ширины запрещенной зоны) (а), отражения электроосажденных в импульсном режиме 1D массивов ZnO (вставка – спектры фактора светорассеяния) (б)

переменного состава в результате диффузии фосфора при создании слоев n⁺-Si на поверхности пластин p-Si. Кроме того, 1D массив ZnO, электроосажденный на поверхность поликристаллической пленки FTO (ZnO / FTO), имеет более значительные микронапряжения $\Delta d / d$ и остаточные напряжения сжатия σ по сравнению с ZnO на кремниевой пластине (ZnO / Si).

Как видно из таблицы, параметры кристаллических решеток обоих массивов ZnO мало отличаются от эталонных для данного материала. Области когерентного рассеяния CSR наноструктурированных массивов оксида цинка ZnO / FTO и ZnO / Si близки по размерам и составляют десятки-сотни нанометров.

Анализ оптических свойств слоя ZnO, электроосажденного на прозрачной подложке из поликристаллического электропроводного оксида (образец ZnO/FTO на рис. 2, а) выявил характерные для 1D массивов ZnO спектры оптического пропускания [9-11] и типичную для оксида цинка оптическую ширину запрещенной зоны $E_g = 3.36$ эВ. Расчеты показали, что образец ZnO / FTO имеет небольшую энергию Урбаха, $E_o = 0.29$ эВ. На рис. 2, б показано, что полученные на разных подложках образцы ZnO / FTO и ZnO / Si имеют сходные спектры оптического отражения в видимой области. Высокие значения фактора светорассеяния Hf (вставка) демонстрируют типичное для 1D наноструктур преимущественно диффузное отражение света.

4. ВЫВОДЫ

Анализ спектров фотолюминесценции (рис. 3) обнаружил, что независимо от подложки, массивы 1D ZnO характеризуются интенсивными пиками при $\lambda \approx 375$ нм и почти полным отсутствием видимой люминесценции, что, в соответствии с [13], свидетельствует о низкой плотности дефектов и высоком

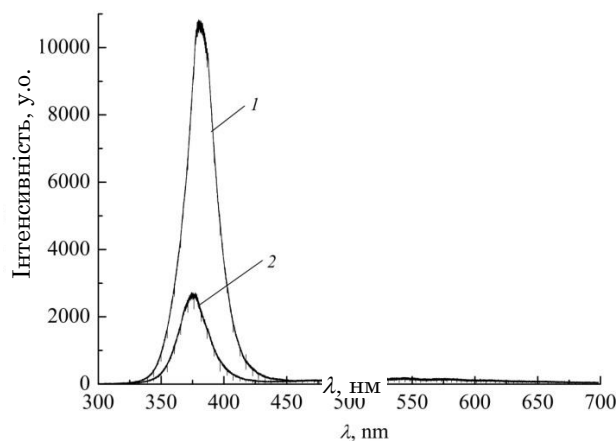


Рис. 3 – Спектры фотолюминесценции 1D массивов ZnO: 1 – на подложках из кремния (ZnO / Si); 2 – на пленках SnO₂ : F, нанесенных на стекло (ZnO / FTO)

оптическом качестве материала. Более высокая интенсивность УФ излучения наноструктурированных массивов ZnO, электроосажденных на кремниевые пластины по сравнению с подложками FTO, свидетельствует о повышенной эффективности излучательной рекомбинации ZnO/Si и объясняется, согласно [13], совершенством его кристаллической структуры, а именно, меньшими микронапряжениями $\Delta d / d$ и остаточными напряжениями сжатия σ , а также менее выраженной текстурой в направлении $\langle 0001 \rangle$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы искренне благодарны д.ф.-м.н. Маргарите Михайловне Мездрогинной (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), и Владимиру Сергеевичу Левицкому, аспиранту СПбГЭТУ «ЛЭТИ», за исследования ФЛ спектров изготовленных нами образцов.

Photoluminescence of One-dimensional Zinc Oxide Arrays Electrodeposited in Pulse Mode

N.P. Klochko¹, K.S. Klepikova¹, V.R. Kopach¹, G.S. Khrypunov¹,
N.D. Volkova², V.M. Lyubov¹, A.V. Kopach¹

¹ National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 21, Frunze Str., 61002 Kharkiv, Ukraine

² National Aerospace University «Kharkiv Aviation Institute», 17, Chkalova Str., 61070 Kharkiv, Ukraine

For the first time one-dimensional nanostructured zinc-oxide arrays (1D ZnO) which are suitable for optoelectronics and nanophotonics were obtained by pulsed cathodic electrodeposition method adapted for large-scale production from aqueous solution without using of surface-active modifiers for growth and subsequent thermal treatments. The low defect density and high optical material quality were confirmed by intensive photoluminescence (PL) in ultraviolet (UV) region. The sharp high peak of UV photoluminescence of nanostructured ZnO array electrodeposited on silicon substrate indicates its effective radiative recombination. The UV PL is explained by weak crystal texture (0001), insignificant compression microstrains and residual stresses which were revealed for these 1D ZnO arrays.

Keywords: Zinc oxide, Pulse cathodic electrodeposition, One-dimensional nanostructure, Photoluminescence.

Фотолумінесценція одновимірних масивів цинк оксиду, електроосаджених в імпульсному режимі

Н.П. Ключко¹, К.С. Клепикова¹, В.Р. Копач¹, Г.С. Хрипунов¹,
Н.Д. Волкова², В.М. Любов¹, А.В. Копач¹

¹ Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна

² Національний аерокосмічний університет «Харківський авіаційний інститут»,
вул. Чкалова, 17, 61070 Харків, Україна

Адаптованим для широкомасштабного виробництва методом імпульсного катодного електроосадження з водного розчину без використання поверхнево-активних модифікаторів росту і подальших термообробок вперше отримані придатні для оптоелектроніки і нанофотоніки одновимірні наноструктуровані масиви цинк оксиду (1D ZnO). Інтенсивною фотолумінесценцією (ФЛ) в ультрафіолетовій (УФ) області підтверджені низька густина дефектів і висока оптична якість матеріалу. Гострий високий пік УФ фотолумінесценції наноструктурованого масиву ZnO, електроосадженого на кремнієву підкладку, свідчить про його ефективну випромінювальну рекомбінацію. УФ ФЛ пояснюється виявленими для даних масивів 1D ZnO слабо вираженою кристалічною текстурою (0001), незначними мікронапруженнями і залишковими напруженнями стиснення.

Ключові слова: Цинк оксид, Імпульсне катодне електроосадження, Одновимірна наноструктура, Фотолумінесценція.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

- G.-R. Li, C.-R. Dawa, Q. Bu, F.-L. Zhen, X.-H. Lu, Z.-H. Ke, H.-E. Hong, C.-Z. Yao, P. Liu, Y.-X. Tong, *Electrochem. Commun.* **9**, 863 (2007).
- K. Khun, Z.H. Ibutoto, M.S. AlSalhi, M. Atif, A.A. Ansari, M. Willander, *Materials* **6**, 4361 (2013).
- C.V. Manzano, D. Alegre, O. Caballero-Calero, B. Alén, M.S. Martín-González, *J. Appl. Phys.* **110**, 043538 (2011).
- H. Kim, J.Y. Moon, H.S. Lee, *Electron. Mater. Lett.* **5** No 3, 135 (2009).
- O. Lupan, Th. Pauporté, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, H. Heinrich, L. Chow, *Mater. Sci. Eng. B* **176**, 1277 (2011).
- M. Skompska, K. Zarębska, *Electrochim. Acta* **127**, 467 (2014).
- E.B. Chubenko, V.P. Bondarenko, M. Balucani, *Techn. Phys. Lett.* **35** No 12, 1160 (2009).
- A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, D. Lincot, *Electrochim. Acta* **50**, 2239 (2005).
- N.P. Klochko, G.S. Khrypunov, Y.O. Myagchenko, E.E. Melnychuk, V.R. Kopach, E.S. Klepikova, V.M. Lyubov, A.V. Kopach, *Functional Mater.* **19** No 2, 276 (2012).
- E.I. Sokol, I.I. Tyukhov, N.P. Klochko, G.S. Khrypunov, Y.O. Myagchenko, E.E. Melnychuk, V.R. Kopach, O.V. Momotenko, K.S. Klepikova, V.M. Lyubov, A.V. Kopach, *Sol. Energ.* **105**, 373 (2014).
- N.P. Klochko, E.S. Klepikova, G.S. Khrypunov, N.D. Volkova, V.R. Kopach, V.N. Lyubov, M.V. Kirichenko, A.V. Kopach, *Semiconductors* **49** No 2, 214 (2015).
- N.P. Klochko, G.S. Khrypunov, V.R. Kopach, I.I. Tyukhov, K.S. Klepikova, M.V. Kirichenko, V.M. Lyubov, *Sol. Energ.* **98**, 384 (2013).
- W. Zhang, J. Zhao, Z. Liu, Z. Liu, Z. Fu, *Mater. Transactions* **51**, 1064 (2010).