

УДК 539.1.043

Д.В. Миронюк¹, А.С. Романюк³, В.О. Скуратов²,
І.І. Тімофєєва¹, Г.В. Лашкарьов¹, В.Й. Лазоренко¹,
В.В. Стрельчук³, О.Ф. Коломис³, В.В. Хомяк⁴

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського 3, 03680, Київ, Україна
e-mail: denysmyroniuk@gmail.com

²Об'єднаний інститут ядерних досліджень,
вул. Жоліо-Кюрі, 6, 141980, Дубна, Російська Федерація

³Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 45, 03028, Київ, Україна

⁴Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, 58012, Чернівці, Україна

ВПЛИВ ШВИДКИХ ВАЖКИХ ІОНІВ Xe^{26+} НА ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ, ОСАДЖЕНИХ НА ПІДКЛАДКИ САПФІРУ

Плівки оксиду цинку, вирощені методом магнетронного осадження при постійному струмі на сапфірових підкладках, опромінювали різними дозами іонів Xe^{26+} з енергією 167 МеВ. Вихідні та опромінені зразки були досліджені методами рентгенівського структурного аналізу, фотолюмінесценції та спектроскопії резонансного комбінаційного розсіювання світла. Встановлено, що опромінення викликає виникнення дефектів, зменшення розміру областей когерентного розсіювання та зростання інтенсивності дефектної смуги ФЛ.

Ключові слова: оксид цинку, ZnO, опромінення, швидкі важкі іони, точкові дефекти.

Вступ

Оксид цинку як широкозонний напівпровідник ($E_g=3,4$ еВ) привертає значну увагу завдяки своїм електричним, оптичним, п'єзоелектричним та іншим властивостям [1]. До його переваг відносять низьку вартість, великі природні запаси та радіаційну стійкість [2]. У зв'язку з технологічністю вирощування і великими перспективами застосувань у техніці, значного поширення набули плівки ZnO. Їх осаджують на різних типах підкладок: скло, кварц, сапфір, кремній, MgO та інших, використовуючи різні методи вирощування – магнетронне розпилення, імпульсне лазерне осадження, хімічне осадження з газової фази, осадження з колоїдних розчинів та ін. Широкий спектр властивостей є основою для подальшого практичного застосування оксиду цинку.

Таким чином, дослідження зміни його структури та оптичних властивостей в умовах радіаційного середовища є необхідним для застосування матеріалів та пристроїв на основі ZnO в космосі та в умовах підвищеного радіаційного фону. Незважаючи на низку досліджень взаємодії деяких швидких важких іонів (ШВІ) з оксидом цинку протягом останнього десятиліття [3, 4], ця область є недостатньо вивченою.

Методика експерименту

Плівки оксиду цинку були осаджені методом магнетронного розпилення при постійному струмі на сапфірові підкладки (001), при температурі 250°C. Суміш високочистих газів аргону та кисню у співвідношенні $\text{Ar}:\text{O}_2\sim 4:1$ при тиску 10^{-1} Па використовували в якості робочого та реактивного газів.

Структуру плівок досліджували методом рентгенівського структурного аналізу (РСА), в умовах одночасного обертання зразка і лічильника (криві θ - 2θ) на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4 (працюючому при 40 кВ і 30 мА). В якості джерела використовували випромінювання $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ ($\lambda=0,154056$ нм). В типовому експерименті сканування проводилось з кроком $0,1^\circ$. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) та резонансного комбінаційного розсіювання світла (РКРС) досліджували на спектрометрі Jobin-Yvon T64000. В якості джерела оптичного збудження використовували дискретну лінію випромінювання He-Cd лазера ($\lambda=325$ нм), потужністю 10 мВт. Установка обладнана CCD детектором (1024 пікселі) фірми Andor, який дозволяє працювати в області 200-1100 нм. Вимірювання проводили при кімнатній температурі.

Плівки ZnO були опромінені іонами ксенону Xe^{26+} , з енергією 167 МеВ при густині потоку $3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ та флюенсах 10^{12} см^{-2} та 10^{13} см^{-2} . Опромінення проводили на циклотроні Ц-100 Лабораторії ядерних реакцій, Об'єднаного інституту ядерних досліджень, Дубна, Російська Федерація. Інтенсивність електронного гальмування (енергія, що виділяється на збудження електронів) в оксиді цинку складає 25,9 КеВ/нм, у той час як ядерна гальмівна інтенсивність (енергія, що виділяється при атомних зіткненнях) складає 0,124 КеВ/нм. Проективний пробіг іонів $P_f=11,54$ мкм, що майже на порядок більше товщини плівки. Отже, припускається, що іони проходять плівку, зупиняючись в підкладці. Ці величини розраховані за допомогою програми SRIM-2013. Отже, модифікація властивостей плівок оксиду цинку очікується в основному за рахунок електронних збуджень.

Результати та їх обговорення

На рентгенограмах (рис. 1) зображені рефлекси (002), вихідної та опроміненіх плівок оксиду цинку, що вказує на гексагональну структуру типу «вюртцит», інші рефлекси відсутні. Це свідчить про тексту-

рованість плівок. Розширення рефлексів вказує на полікристалічну природу.

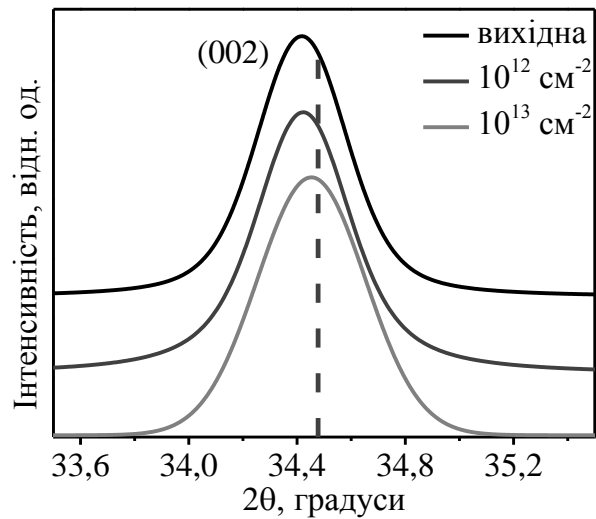


Рис. 1. Рентгенограми вихідної та опроміненіх при різних флюенсах плівок.

Період кристалічної ґратки c був розрахований зі співвідношення Брегга [5]:

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}},$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, θ_{002} – бреггівський кут рефлексу (002). Результати представлені у табл. 1.

Таблиця 1

Параметри мікроструктури отримані з РСА

Площина	Флюенс, см^{-2}		
	0	10^{12}	10^{13}
$2\theta_{002}$, гр.	34,418	34,423	34,453
c , нм	0,5207	0,5206	0,5202
σ , ГПа	-0,410	-0,376	-0,177
β , гр.	0,2625	0,2728	0,4088
D , нм	31,7	30,5	20,3

При опроміненні спостерігається зменшення періоду кристалічної ґратки. Його значення наближається до періоду кристалічної ґратки ZnO, еталонної відпаленої плівки на сапфіровій підкладці, $c_0=0,5198$ нм. Значні електронні збудження, викликані опроміненням іонами надвисоких енергій, викликають достатню рухливість атомів у міжзеренних областях,

через що відбувається сильне розупорядкування та виникнення точкових дефектів типу вакансій кисню та цинку [6]. Це може бути результатом релаксації напружень, які виникають при невідповідності періодів кристалічних ґраток між плівкою оксиду цинку та підкладкою сапфіру.

Значення біаксіальних напружень розраховані за формулою [5]:

$$\sigma = -233 \cdot 10^9 \cdot \left[\frac{c - c_0}{c_0} \right],$$

З таблиці видно, що напруження спадають при дії опромінення.

При опроміненні плівок спостерігається зниження інтенсивності рефлексу (002) та його розмиття (збільшення напівширини (β)). Із значень β попередньо виключили помилку, пов'язану з умовами зйомки:

$$\beta = \sqrt{W_{\text{exp}}^2 - b^2},$$

де W_{exp} – експериментальна напівширина максимуму досліджуваних плівок, b – напівширина піку еталонної відпаленої плівки ZnO.

Використовуючи формулу Дебая-Шеррера [5],

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta},$$

ми визначили розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) D для вихідної і опромінених плівок оксиду цинку.

Виявлено, що ОКР зменшується зі збільшенням флюенсу. Відчутне зменшення до 36 % спостерігається при флюенсі 10^{13} см^{-2} , коли відбувається перекриття треків іонів в плівці.

На рис. 2 зображено спектри ФЛ вихідної та опромінених плівок оксиду цинку. В них присутні інтенсивні смуги як в ультрафіолетовій, так і у видимій областях спектру. Ультрафіолетова смуга поблизу 3,3 еВ є характерною для крайового випромінювання оксиду цинку і може бути віднесена до локалізованих екситонів і донорно-акцепторних пар. Широка домішкова смуга випромінювання при 2,2 еВ

зумовлена дефектами різного типу, насамперед неконтрольованими домішками, вакансіями кисню (VO) [7] та цинку (VZn) [8], а також цинку у міжвузлях (Zni) [9].

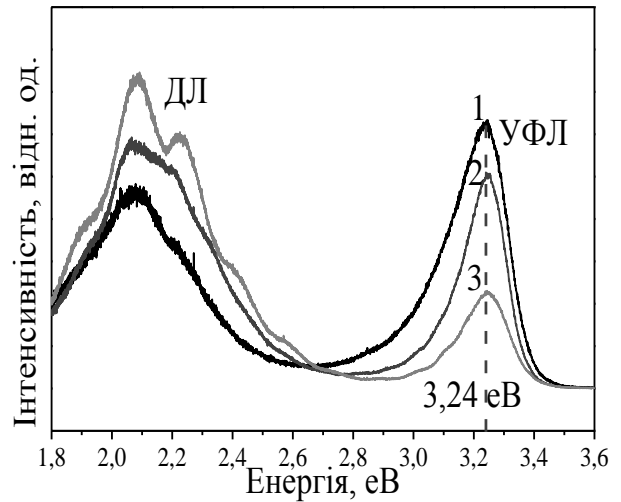


Рис. 2. Спектри ФЛ вихідної – 1 та опромінених при флюенсах 10^{12} см^{-2} – 2 та 10^{13} см^{-2} – 3 плівок

Після опромінення іонами Хе інтенсивність крайового випромінювання ZnO зменшується, а інтенсивність дефектної смуги зростає. Останнє свідчить про утворення радіаційних точкових дефектів і зростання їх концентрації при збільшенні флюенсу, що можуть призводити до зменшення розмірів мікрочастинок, що підтверджується даними РСА (табл.1). Зі зменшенням розміру нанокристалітів зростає відношення поверхні до об'єму зерна, що також може приводити до зменшення інтенсивності УФЛ, завдяки утворенню на поверхні зерен центрів безвипромінювальної рекомбінації [10]. Для оцінки відносного вкладу ультрафіолетової (УФЛ) та дефектної люмінесценції (ДЛ) вводять поняття коефіцієнта спектральної чистоти [11], що визначається за формулою:

$$S = \frac{I_{\lambda(\text{УФЛ})}}{I_{\lambda(\text{ДЛ})}},$$

де $I_{\lambda(\text{УФЛ})}$ – інтегральна інтенсивність смуги УФЛ, $I_{\lambda(\text{ДЛ})}$ – інтегральна інтенсивність смуги ДЛ. У вихідній плівці $S=2,22$. При флюенсі 10^{12} см^{-2} $S=1,72$, а у випадку флюенсу 10^{13} см^{-2} $S=1,54$.

При збудженні випромінюванням He-Cd лазера з довжиною хвилі 325 нм в спектрах резонансного комбінаційного розсіювання вихідної та опромінених плівок ZnO спостерігаються смуги багатофононного розсіювання на LO-фононах до п'ятого порядку (рис. 3). Оскільки енергія кванту збудження на 440 меВ вища значення ширини забороненої зони оксиду цинку, то виконуються умови вхідного резонансу з міжзонними електронними переходами. При збільшенні дози опромінення спостерігається високочастотне зміщення LO фонона на $\Delta\omega \approx 2 \text{ см}^{-1}$, що обумовлено зростанням латеральних деформацій стиску, що сприяють релаксації плівки на підкладці.

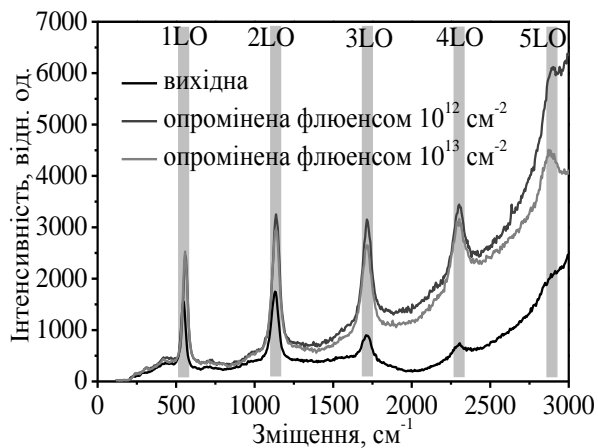


Рис. 3. Спектри РКР вихідної та опромінених плівок.

Зростання інтенсивностей фононних реплік опромінених зразків в порівнянні з фононними репліками вихідного зразка свідчить про генерацію дефектів при опроміненні. Порушення закону збереження хвильових векторів внаслідок порушення трансляційної симетрії кристала (наявності структурних дефектів) можна розглядати як головний механізм зростання інтенсивності забороненого 1LO-розсіювання. Результати корелюють з іншими методами.

Висновки

У роботі досліджено вплив високоенергетичних іонів Xe^{26+} на структуру та оптичні властивості плівок оксиду цинку, осаджених на сапфірові підкладки. Аналіз процесів, які відбуваються при опроміненні іонами надвисоких енергій у плівках ZnO, свідчить про визначальну роль сильних електронних збуджень у генерації дефектів структури, що в свою чергу впливають на зменшення періоду кристалічної ґратки. Проте при високих флюенсах опромінення кристаліти зберігають свою кристалічну структуру. Тому такі плівки у складі приладів електроніки та оптоелектроніки можуть бути використані в умовах високого радіаційного фону важких іонів.

Автори висловлюють щире подяку доктору фіз.-мат. наук Г.С. Олійник за допомогу в обговоренні результатів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Lashkarev G.V., Karpyna V.A., Lazorenko V.I., Ievtushenko A.I., Shteplyuk I.I., Khranovsky V.D. Properties of zinc oxide at low and moderate temperatures // Low. Temp. Phys. – 2011. – V.37, №3 – P. 226-234.
2. Look D.C., Coskun C., Clafflin B., Farlow G.C. Electrical and optical properties of defects and impurities in ZnO // Physica B. – 2003. – V.32. – P. 340-342.
3. Kumar P.M.R., Kartha C.S., Vijayakumar K.P., Singh F., Avasthi D.K. Modifications of ZnO thin films under dense electronic excitation // J. Appl. Phys. – 2005. – V.97. – P. 013509-1-6.
4. Agarwal D.C., Kumar A., Khan S.A., Kabiraj D., Singh F., Tripathi A., Pivin J.C., Chauhan R.S., Avasthi D.K. SHI induced modification of ZnO thin film: Optical and structural studies // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 2006. – V.244. – P. 136-140.

5. Cullity B.D. Elements Of X-Ray Diffraction // Addison-Wesley Publishing Company, Inc. – 1956. – P. 371.
6. Singh F., Kulriya P.K., Pivin J.C. Origin of swift heavy ion induced stress in textured ZnO thin films: An in situ X-ray diffraction study // Sol. Stat. Com. – 2010. – V.150. – P. 1751-1754.
7. Leiter F., Zhou H., Henecker F., Hofstaetter A., Hofmann D.M., Meyer B.K. Magnetic resonance experiments on the green emission in undoped ZnO crystals // Physica B. – 2001. – V.308–310. – P. 908–911.
8. Kohan A.F., Ceder G., Morgan D., Van de Walle C.G. First-principles study of native point defects in ZnO // Phys. Rev. B. – 2000. – V.61. – P. 15019-15027.
9. Korsunskaya N.O., Borkovskaya L.V., Bulakh B.M., Khomenkova L.Yu., Kushnirenko V.I., Markevich I.V. The influence of defect drift in external electric field on green luminescence of ZnO single crystals // J. Lumin. – 2003. – V. 102–103. – P. 733–736.
10. Matsumoto T., Kato H., Miyamoto K., Sano M., Zhukov E.A., Yao T. Correlation between grain size and optical properties in zinc oxide thin films // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V.81. – P. 1231-1233.
11. Khranovskyy V., Yazdi G.R., Lashkarev G., Ulyashin A., Yakimova R. Investigation of ZnO as a perspective material for photonics // Phys. Stat. Sol. (a). – 2008. – V. 205, N.1 – P. 144–149.

Стаття надійшла до редакції 30.04.2013

D.V. Myroniuk¹, A.S. Romaniuk³, V.A. Skuratov²,
I.I. Timofeeva¹, G.V. Lashkarev¹, V.Y. Lazorenko¹,
V.V. Strelchuk³, O.F. Kolomys³, V.V. Khomyak⁴

¹Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine,
3 Krzhizhanovsky Str., 03680, Kyiv, Ukraine
e-mail: denysmyroniuk@gmail.com

²Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine,
41 pr.Nauki, 03028, Kyiv, Ukraine

³Joint Institute for Nuclear Research, 6, Joliot-Curie str., 141980, Dubna, Moscow region, Russia

⁴Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsubinsky Str., 58012, Chernivtsi, Ukraine

EFFECT OF SWIFT HEAVY ION Xe²⁶⁺ ON THE PROPERTIES OF ZnO FILMS DEPOSITED ON SAPPHIRE SUBSTRATES

Zinc oxide films were grown by direct current magnetron sputtering on the sapphire substrates and irradiated by ions Xe²⁶⁺ with energy 167 MeV and fluences of 10¹² and 10¹³ cm⁻². As-grown and irradiated samples were investigated by X-ray diffraction, photoluminescence and resonance Raman spectroscopy. It was found that radiation causes the appearance of defects, reducing the size of coherent scattering regions and the increase of the defect PL band.

Keywords: zinc oxide, ZnO, irradiation, swift heavy ions, defects.

Д.В. Миронюк¹, А.С. Романюк³, В.А. Скуратов²,
И.И. Тимофеева¹, Г.В. Лашкарев¹, В.Й. Лазоренко¹,
В.В. Стрельчук³, А.Ф. Коломыс³, В.В. Хомяк⁴

¹Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, 03680, Киев, Украина
e-mail: denysmyroniuk@gmail.com

²Объединенный институт ядерных исследований,
ул. Жолио-Кюри, 6, 141980, Дубна, Россия

³Институт физики полупроводников им. В.С. Лашкарева НАН Украины,
просп. Науки, 45, 03028, Киев, Украина

⁴Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2, 58012, Черновцы, Украина

ВЛИЯНИЕ БЫСТРЫХ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ Xe^{26+} НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, ОСАЖДЕННЫХ НА ПОДЛОЖКИ САПФИРА

Пленки оксида цинка, выращенные методом магнетронного осаждения при постоянном токе на сапфировых подложках, облучали ионами Xe^{26+} с энергией 167 МэВ и с флюенсами 10^{12} и 10^{13} см⁻². Исходные и облученные образцы были исследованы методами рентгеновского фазового анализа, фотолюминесценции и спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния света. Установлено, что облучение вызывает возникновение дефектов, уменьшение размера областей когерентного рассеяния и рост интенсивности дефектной полосы ФЛ.

Ключевые слова: оксид цинка, ZnO, облучение, быстрые тяжелые ионы, точечные дефекты.