

І.І. Штеплюк<sup>1</sup>, Г.В. Лашкар'юв<sup>1</sup>, В.Й. Лазоренко<sup>1</sup>, І.І. Тимофєєва<sup>1</sup>,  
В.В. Хомяк<sup>2</sup>, В.А. Батурин<sup>3</sup>, А.Ю. Карпенко<sup>3</sup>

## Рентгенодифракційні дослідження мікроструктури нелегованих та легованих кадмієм плівок оксиду цинку

<sup>1</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,  
вул. Кржижанівського 3, 03680, Київ, Україна,

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім.Ю. Федьковича, Чернівці, Україна

<sup>3</sup>Інститут прикладної фізики НАН України, вул. Петропавлівська 58, 40030, Суми, Україна

Продемонстровано, що плівки вирошені методом пошарового осадження є високо-текстурованими, а наявність рефлексів другого порядку на дифракційних спектрах свідчить про їх високу кристалічну якість. Для апроксимації профілей експериментальних ліній використовувалася функція Фойгта, яка представляє собою згортку, компонентами якої є функції Гауса і Коши. Використання даного наближення сумісно з методикою Вільямсона-Холла дозволило визначити та розділити степінь впливу можливих факторів на фізичне уширення дифракційних максимумів. Досліджено вплив кадмію на параметри мікроструктури оксиду цинку.

**Ключові слова:** ZnO, кадмій, магнетронне розпилення, мікроструктура, метод Вільямсона-Холла.

*Стаття постуила до редакції 26.01.2011; прийнята до друку 15.06.2011.*

### Вступ

В останні роки інтерес до оксиду цинку і твердих розчинів на його основі (як матеріалів для світловипромінюючих діодів) помітно зріс завдяки експериментальним спостереженням стимульованого екситонного випромінювання при кімнатній температурі [1, 2]. Слід відмітити, що на даний час досить перспективним напрямком досліджень є вивчення властивостей плівок оксиду цинку, легованих кадмієм. Такі матеріали є досить багатообіцяючими для інженерії ширини забороненої зони і можуть бути корисними при створенні гетеропереходів і квантових структур ZnO/ZnCdO, які є ключовими елементами в світловипромінюючих пристроях та детекторах на основі ZnO [3-7].

Процес створення ефективних оптоелектронних пристроїв на основі цього напівпровідникового матеріалу з відтворюваними робочими параметрами передбачає використання однорідних плівок з високою структурною досконалістю. Оскільки наявність точкових та лінійних дефектів різко погіршує оптичні і електричні властивості оксиду цинку, то вирощування низькодефектних шарів є найбільш актуальною задачею.

Однак велика невідповідність параметрів ґратки (+ 18%) і коефіцієнтів температурного розширення (+ 34%) між ZnO і сапфіром, який найбільш часто використовується в якості підкладки, приводять до

сильних залишкових напруг і високої густини дислокацій. Щоб мінімізувати ці несприятливі обставини, необхідно вибрати прийнятні умови вирощування, такі як температура росту, правильно підібраний буферний шар і співвідношення робочих газів в камері росту. Нещодавно було показано, що використання методу багатостадійного магнетронного розпилювання з пошаровим осадженням оксиду цинку суттєво зменшує густину гвинтових і крайових дислокацій в ZnO і дає змогу мінімізувати внутрішні мікронапруги [8, 9].

В цьому контексті, важливим і актуальним бачиться не тільки оптимізація процесу вирощування плівок, а і їх якісна характеристика і прецизійний розрахунок кореляційних співвідношень між величинами, які визначають властивості цього напівпровідника.

Мета даної роботи полягає в дослідженні алгоритму апроксимації профілю експериментальних рентгенівських ліній з наступним визначенням параметрів мікроструктури за допомогою методу Вільямсона-Холла. Крім того, робота також зосереджена на вивченні впливу легуючої домішки кадмію на мікроструктуру плівок оксиду цинку.

### І. Експеримент

Досліджувались два зразки: ZnO і ZnO:0.4%Cd,

вирощені методом високочастотного магнетронного розпилення на підкладках  $Al_2O_3$  (при температурі підкладки  $400\text{ }^\circ C$ ). Для легування кадмієм в цинкову мішень були впроваджені вставки металічного кадмію. Вакуум в камері осадження складав  $10^{-3}$  Па. Високочисті (99,99 %) аргон та кисень використовували в якості газу-носія та газу-реагента. Співвідношення робочих газів підтримувалося на рівні  $Ar:O_2 \sim 2:1$ . Відстань мішень-підкладка мала фіксоване значення 40 см. Осадження проводилося поетапно, протягом однієї години з п'ятихвилинними перервами. Для всіх плівок, перед початком кожного етапу вирощування протягом 10 хвилин, попередньо розпилювалася цинково-кадмієва мішень з метою видалення поверхневих забруднень. Кристалічну структуру зразків досліджували методом рентгенівської дифракції, в якості джерела використовували  $CuK_\alpha$  ( $\lambda = 0,154056\text{ nm}$ ). Спектри катодоліумінесценції досліджувалися на установці JEOL 35C, обладнаній системами Oxford Instruments MonoCL2 CL та Hamamatsu R943-02 Peltier PMT. Морфологія поверхні вивчалася за допомогою атомно-силового мікроскопа (AFM) Nanoscope IIIa Dimension 3000SPM (Digital Instruments).

Рентгеноструктурний аналіз, за допомогою гармонічного аналізу і методу апроксимацій, по характеру дифракційного уширення інтерференційних максимумів, дозволяє визначити такі усереднені параметри як: рівень мікродеформацій і розміри областей когерентного розсіювання (ОКР).

При цьому обидва методи основані на наступному:

– для ОКР, дифракція на яких дає кутове уширення ліній, обернено пропорційне  $\cos\theta$  ( $\theta$ -кут рентгенівської дифракції) прийнятий нормальний статистичний розподіл по розмірам, внаслідок чого профіль дифракції описується функцією Коши:

$$C(x) \sim \frac{1}{1+hx^2}, w_C = 2/\sqrt{h} \quad (1)$$

де  $w_C$  – напівширина функції Коши,  $\eta$  – параметр функції Коши.

– мікродеформації, які призводять до дифракційного кутового уширення ліній, пропорційного  $\text{tg}\theta$ , спрощено розглядаються як статистично випадкові однорідні спотворення ОКР і описуються нормальним експоненційним законом розподілу (функція Гауса).

$$G(x) \sim -e^{-ax^2}, w_G = 1.6651/\sqrt{a} \quad (2)$$

де  $w_G$  – напівширина функції Гауса,  $a$  – параметр функції Гауса.

Слід відмітити, що ОКР представляє собою характерну область плівки, яка розсіює хвильовий пакет рентгенівського випромінювання когерентно (узгоджено), тобто так, що фаза падаючого випромінювання однозначно визначає фазу відбитого випромінювання. При цьому ОКР відповідає внутрішній (впорядкованій області зерна) і не включає сильно спотворені границі. Крім того в нульову напівширину рефлекса вносять вклад інструментальні фактори, такі як дефокус пучка, дефокус зразка, недосконалість поверхні, протяжний фокус трубки та неідеальна колімація.

В цій роботі рентгенівські дослідження мікроструктурних характеристик проведені методом апроксимації з моделюванням профілів рентгенівських ліній функцією Фойгта [10,11], яка представляє собою згортку, компонентами якої є функція Гауса і Коши:

$$V(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x_1) \cdot C(x-x_1) dx_1 \quad (3)$$

В основі підходу лежить емпірично виведене аналітичне співвідношення між напівшириною функції Гауса ( $w_G$ ), функцією Коши ( $w_C$ ) і напівшириною  $W$  результуючої функції Фойгта:

$$W = 0.535w_C + \sqrt{(0.465w_C)^2 + w_G^2} \quad (4)$$

Згідно розрахованих параметрів дифракційних рефлексів були побудовані графічні залежності Вільямсона-Холла [12,13]. Метод Вільямсона-Холла оснований на співвідношеннях

$$W = W_{OKP}(q) + W_e(q); W_{OKP}(q) = \frac{kI}{D \cos q}; W_e(q) = 4e \tan q \quad (5)$$

$$W = \frac{kI}{D \cos q} + 4e \tan q, W \cos q = \frac{kI}{D} + 4e \sin q \quad (6)$$

де  $W$  – фізичне уширення дифракційного максимуму;  $\lambda$  – довжина хвилі використовуваного випромінювання;  $D$  – розмір областей когерентного випромінювання;  $\theta$  – Бреггівський кут;  $\varepsilon$  - величина мікродеформації кристалічної ґратки,  $k$  є константою (0.94 для функції Гауса).

З графічної залежності  $W \cos\theta$  від  $\sin\theta$ , розмір зерен можна визначити шляхом екстраполяції лінії  $W \cos\theta(\sin\theta)$  на значення  $\sin\theta=0$  ( $\theta=0$ ). Тоді,

$$D_{hkl} = \frac{kI}{W}. \text{ Величину мікродеформації можна знайти}$$

із нахилу залежності (6), оскільки мікродеформація ґратки приводить до уширення рефлекса по формулі  $w_G = 4\varepsilon \text{tg}\theta$ . Мікродеформація визначається як  $\varepsilon = \Delta d/d_0$ , де  $d_0$  — середня міжплощинна відстань, а  $\Delta d$  — її зміна. Для розрахунку повного значення деформації при заданій температурі росту  $\varepsilon(T_{\text{вир}})$  потрібно, крім залишкової мікродеформації  $\varepsilon$ , також враховувати термопружну деформацію  $\varepsilon_T$ , яка виникає внаслідок різниці коефіцієнтів температурного розширення  $ZnO$  та  $Al_2O_3$ . Для розрахунку використовуються такі значення КТР: для  $ZnO$   $\alpha_{ZnO} = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [14], для сапфіру  $\alpha_{\text{sapph}} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [15]. Величина термопружної

деформації визначається формулою:

$$\varepsilon_T = (\alpha_{\text{ZnO}} - \alpha_{\text{sapph}})\Delta T \quad (7)$$

де  $\Delta T$  — різниця температури вирошування і кімнатної температури.

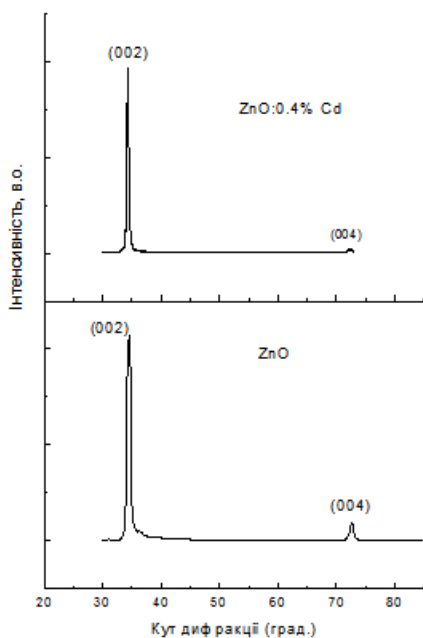


Рис 1. Спектри рентгенівської дифракції досліджуваних зразків.

## II. Результати і обговорення

Високотекстуровані плівки нелегованого та легovanого кадмієм (0,4 %) оксиду цинку з переважною орієнтацією кристалітів в напрямку (002) були вирощені методом багатостадійного магнетронного розпилювання. На рис. 1 представлені рентгенівські піки для даних зразків. Кут дифракції домінантного піку, який відповідає кристаліграфічній площині (002) становить величину  $2\theta = 34,44^\circ$  для нелегованого ZnO і зменшується до  $34,30^\circ$  із зростанням концентрації Cd. Розраховані значення періоду ґратки складають 0,5202 нм (ZnO) та 0,5218 нм (ZnO:0,4% Cd), відповідно. Зростання періоду ґратки оксиду цинку при додаванні кадмію вказує на те, що зразки перебувають в рівномірному напруженому стані з компонентою розтягу паралельною вісі  $c$ . Такі зміни міжплосинних

відстаней пов'язані з тим, що більші іони кадмію (0,148 нм) заміщують менші іони цинку (0,058 нм).

Крім того, на спектрах рентгенівської дифракції для обох зразків проявляються рефлекси другого порядку (004), що свідчить про високу структурну досконалість вирощених плівок. Характерні кути дифракції змінюють свої значення від  $72,62^\circ$  для нелегованого плівки оксиду цинку до  $72,32^\circ$  для зразка, легovanого кадмієм. Відповідні напівширини в половині максимуму складають:  $\text{FWHM}_{(004)} = 0,57^\circ$  для ZnO та  $\text{FWHM}_{(004)} = 0,50^\circ$  для ZnO:0,4 % Cd. В Таблиці 1 приведені аналітично розраховані параметри спектрів рентгенівської дифракції.

Розрахунки біаксіальних напруг були зроблені згідно формули:

$$s = -233 \frac{c - c_0}{c_0} \quad (8)$$

де  $c_0$  є періодом ґратки монокристала вільного від механічних напруг і рівне 0,5205 нм [16].

Слід відмітити, що метод пошарового осадження дозволяє отримувати зразки з мінімізованими значеннями біаксіальних напруг. Це є дуже важливим в контексті того, що механічні напруги і пов'язані з ними дислокації знижують інтенсивність екситонної емісії. Для зразка з кадмієм характерне те, що  $\sigma < 0$ . Від'ємні значення  $\sigma$  свідчить про те, що в шарах присутні біаксіальні напруги розтягу. Ці напруги приводять до більшої деформації ґратки вздовж осі  $c$  зразка легovanого кадмієм в порівнянні з нелегованим ZnO.

На рис. 2 приведені графіки Вільямсона-Холла для обох зразків, побудовані на основі розрахованих напівширин серії дифракційних піків, апроксимованих функцією Фойгта. Нахил апроксимуючих прямих є різним. Це відповідає різним величинам мікроспотворень кристалічної ґратки. В результаті проведених розрахунків, розмір області когерентного розсіювання складає близько 19 нм для ZnO та 22 нм для ZnO:0.4%Cd. Більші розміри ОКР для зразка з кадмієм, а відповідно і менша концентрація дислокацій, що розраховані по ОКР (кореляційне співвідношення між даними величинами описується формулою:  $\delta = 1/D^2$ ) в порівнянні з нелегованим оксидом цинку повинна приводити до більш інтенсивної крайової емісії легovanого плівки. На рис. 3 представлені спектри люмінесценції обох плівок, які наглядно підтверджують цей факт. Зростання інтенсивності катодолюмінесценції плівки оксиду цинку, легovanого кадмієм пов'язано з більшим розміром

Таблиця 1

Параметри спектрів рентгенівської дифракції

Зразок	$2\theta$ , град.	Період ґратки $c$ , нм	Напівширина функції Гаусса $w_G$ , град.	Напівширина функції Коши $w_C$ , град.	Результуюча напівширина функції Фойгта $W$ , град.
ZnO	34.44	0.5202	0.7298	0.6385	0.6508
ZnO:0.4%Cd	34.30	0.5218	0.4354	0.3511	0.4052

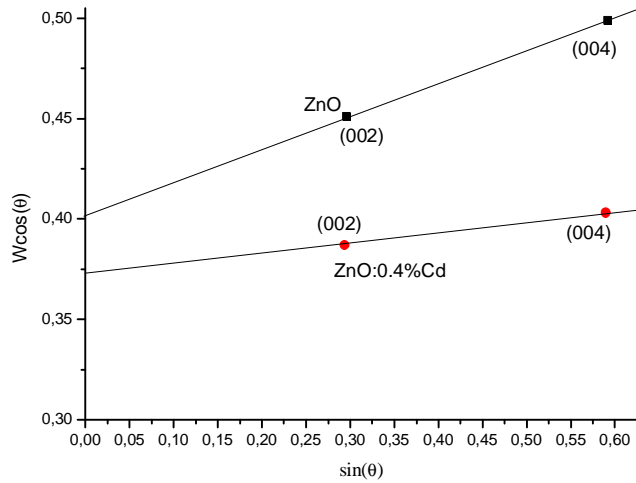


Рис. 2. Залежності Вільямсона-Холла.

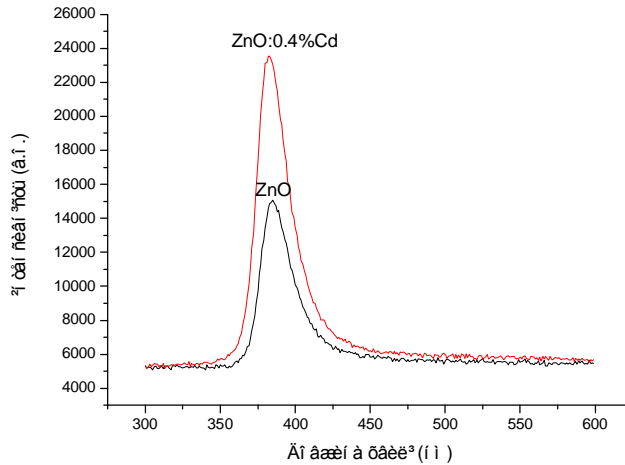


Рис. 3. Спектри катодолюмінісценції досліджуваних зразків, виміряні при енергії електронного пучка 15 кеВ.

мікрокристалітів, меншим значенням мікронапруг і меншою густиною дислокацій. Крім того, сприятливу роль для зростання інтенсивності люмінесценції відіграє наявність малої кількості ізовалентної домішки кадмію в матриці оксиду цинку. При значенні концентрації кадмію менше 1% відбувається процес компенсації власних точкових дефектів, що сприяє розростанню зерен і покращує структурну досконалість. З іншої сторони, збільшення інтенсивності люмінесценції обумовлене збільшенням ймовірності процесів міжзонної випромінювальної рекомбінації. Примітно, що ізовалентний атом кадмію в ZnO здатен зв'язувати екситон. Для того, щоб пояснити зв'язування екситона ізоелектронним атомом Cd в ZnO, можна скористатися моделлю Хопфілда [17], згідно якої, внаслідок різниці значень електронегативностей цинку і кадмію (1,65 і 1,70, відповідно), кадмій має тенденцію зв'язувати екситон більш сильніше. Шляхом кулонівської взаємодії електрон локалізований на ізовалентній домішці захоплює

дірку, таким чином, формуючи екситон.

Було також розраховано розмір кристалітів за методом Дебая-Шерера:

$$D_{hkl} = \frac{0.9l}{b \cos q} \quad (9)$$

$l$  – довжина хвилі,  $\theta$  – Брегівський кут,  $\beta$  – експериментальна напівширина,  $D_{hkl}$  – розмір ОКР. Із значень  $\beta$  попередньо виключалась помилка, пов'язана з рентгенооптичними умовами зйомки:

$$b = \sqrt{W_{exp}^2 - \beta^2} \quad (10)$$

де  $W_{exp}$  – експериментальна напівширина інтерференційного максимуму досліджуваних плівок,  $b$  – додаткове розмиття, викликане похибкою дифрактометра. Середній розмір кристалітів розрахований методом Дебая-Шерера знаходиться в інтервалі значень від 13 до 20 нм для обох досліджуваних плівок, в той час як розмір зерен згідно AFM аналізу (рис. 4) складає 158 нм для ZnO і 175 нм для ZnO, легованого кадмієм.

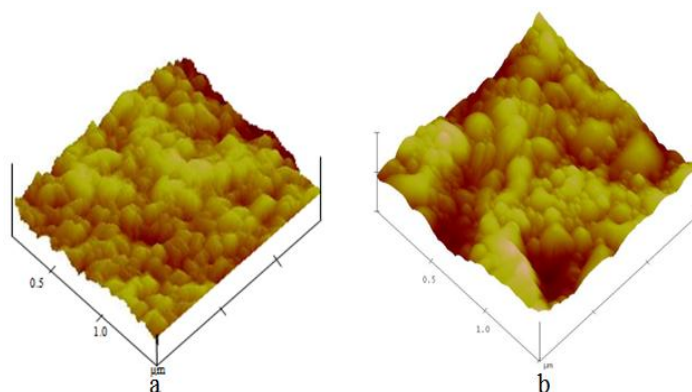


Рис. 4. AFM зображення нелегваної (а) та легваної 0.4%Cd (б) плівок.

Таблиця 2

Параметри мікроструктури вирощених зразків

Зразок	Розмір зерен D, нм			Густина дислокацій $\delta \cdot 10^{16}, \text{м}^{-2}$	Біаксіальні напруги $\sigma$ , ГПа	Термопружна деформація $\epsilon_T, 10^{-3}$	Мікродеформація $\epsilon, 10^{-3}$	Повна деформація $\epsilon(T_{\text{вир}}), 10^{-3}$
	Дебай-Шерер	AFM	Вільямсон-Холл					
ZnO	13,2	158	19	7.5	0.179	+0.746	+0.76	+1.506
ZnO:0.4% Cd	19,8	175	22	5.05	-0.535	+0.746	+2.2	+2.946

Слід зазначити, що розбіжності в значеннях розмірів кристалітів, розрахованих методами Дебая-Шерера та атомно-силової мікроскопії можна пояснити, приймаючи до уваги той факт, що метод Дебая-Шерера оснований на визначенні розміру бездефектної кристалічної області (ОКР), тоді ж як AFM безпосередньо візуалізує зерна без врахування ступені структурної недосконалості. Таким чином, буде логічним зробити висновок, що зерна, які візуалізуються AFM, містять кристаліти менших розмірів. В таблиці 2 представлені параметри мікроструктури вирощених зразків.

## Висновки

Використана методика апроксимації по Фойгту дифракційних піків дозволяє зробити прецизійний розрахунок значення напівширини в половині максимуму. При цьому розрахована напівширина рівнозначно враховує два можливі механізми впливу на кутове уширення рентгенівських рефлексів. Було продемонстровано можливості методики Вільямсона-Холла для визначення розмірів областей когерентного розсіювання і величини мікроспотворень кристалічної ґратки оксиду цинку.

Зафіксовано зростання величини мікродоформації для зразка з кадмієм та виявлено, що плівки оксиду цинку, легованого кадмієм знаходяться під дією біаксіальних напруг розтягу.

## Подяки

Автори висловлюють щирі подяки академіку НАНУ В.Л. Найдеку та професору Б.А. Кірієвському (Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, м. Київ) за виготовлення литих цинкових мішеней.

**Штеплюк І.І.** – аспірант;

**Лашкар'єв Г.В.** – професор, доктор фізико-математичних наук, керівник відділу;

**Лазоренко В.Й.** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;

**Тимофєєва І.І.** – доктор технічних наук;

**Хомяк В.В.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

**Батурин В.А.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, завідувач лабораторії;

**Карпенко А.Ю.** – молодший науковий співробітник.

- [1] U.Ouzgur, Ya.I. Avilov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc. // *J. Appl. Phys.*, **98**, 1 (2005).
- [2] І.І. Штеплюк, Г.В. Лашкар'єв, В.Й. Лазоренко, А.І.Євтушенко. Технологічні та матеріалознавчі аспекти створення світлодіодів на основі ZnO (Огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла*, **11** (2), сс. 277-287 (2010).
- [3] K. Sakurai, T. Kubo, D. Kajita, T. Tanabe, H. Takasu, S. Fujita, S. Fujita // *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L1146 (2000).

- [4] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, M. Watanabe // *J. Cryst. Growth*, 209, 532 (2000).
- [5] Z.Z. Ye, D.W. Ma, J.H. He, J.Y. Huang, B.H. Zhao, X.D. Luo, Z.Y. Xu // *J. Cryst. Growth*, **256**, 78 (2003).
- [6] Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, X.G. Gao, J.P. Li // *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3085 (2004).
- [7] B.S. Wherret // *Semicond. Sci. Technol.*, A65 (1991).
- [8] A. Ievtushenko, V. Karpyna, G. Lashkarev, V. Lazorenko, V. Baturin, A. Karpenko, M. Lunika, A. Dan'ko Multilayered ZnO Films of Improved Quality Deposited by Magnetron Sputtering // *Acta Physica Polonica A*, **114** (5), pp.1131-1137 (2008).
- [9] 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, O.M. Kutsay High quality ZnO films deposited by radio-frequency magnetron sputtering using layer by layer growth method // *Thin Solid Films*, **518** (16), pp. 4529-4532 (2010).
- [10] А.Н. Иванов, Е.В. Шелехов, Е.Н. Кузьмина. Метод Фойгт-аппроксимации для определения параметров наноструктуры по профилю рентгеновских линий // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 70/11, 29-33 (2004).
- [11] В.Н. Селиванов, Е.Ф. Смыслов. Анализ полидисперсности при аппроксимации рентгеновского дифракционного профиля функцией Фойгта // *Заводская лаборатория*. **57**(7), 28-31 (1991).
- [12] G.K. Williamson and W.M. Hall // *Acta Metall.*, **1**, pp. 22-31 (1953).
- [13] W.H. Hall. X-ray line broadening in metals // *Proc. Phys. Soc.*, **A62**, pp.741-743 (1949).
- [14] J. Albertsson, S.C. Abrahams, A. Kvik // *Acta Crystallogr. B*, **45**, 34 (1989).
- [15] S.H. Park, T. Hanada, D.C. Oh, T. Minegishi, H. Goto, G. Fujimoto, J.S. Park, I.H. Im, J.H. Chang, M.W. Cho, T. Yao, K. Inaba // *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 231 904 (2007).
- [16] W.T. Lim, C.H. Lee // *Thin Solid Films*, **353**, 12 (1999).
- [17] J.J. Hopfield, D. G. Thomas, and R. T. Lynch // *Phys. Rev. Lett.*, **17**, 312. (1966).

I. Shteplyuk<sup>1</sup>, G. Lashkarev<sup>1</sup>, V. Lazorenko<sup>1</sup>, I. Timofeeva<sup>1</sup>, V. Khomyak<sup>2</sup>,  
V. Baturin<sup>3</sup>, A. Karpenko<sup>3</sup>

## X-Ray Study of Microstructure of Undoped and Doped Cadmium Zinc Oxide Films

<sup>1</sup>*Institute for Problems of Material Science, NASU, 3 Krzhizhanovskogo str., Kiev, 03680, Ukraine*

<sup>2</sup>*Fedkovich Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine*

<sup>3</sup>*Institute of Applied Physics, NASU, 58 Petropavlovskaya str., Sumy, 40030, Ukraine*

It was shown that films grown by multistage deposition are highly-textured, and presence of second-order reflections in diffraction spectra shows their high crystalline quality. To approximate profiles of experimental lines used Voigt function, which is a convolution, whose components are functions of Gauss and Cauchy. Using this approach together with the Williamson-Hall technique allowed to define and divide the degree of influence of possible factors in the physical broadening of diffraction peaks. It was demonstrated the effect of cadmium on parameters of the microstructure of zinc oxide.

**Key words:** ZnO films, cadmium, magnetron sputtering, microstructure, Williamson-Hall method.