CARACTERIZAREA FILMELOR SUBȚIRI DE ZnO PE SUPORTURI DE MgO (100) PRIN METODA GENERĂRII ARMONICII OPTICE SECUNDE

CHARACTERIZATION OF ZnO THIN FILMS ON MgO (100) SUPPORTS BY THE OPTICAL SECOND HARMONIC GENERATION METHOD

CZU: 539.23 **https://doi.org/10.59295/spd2025e.114**

Alexandru MICU
ORCID: 0009-0006-5059-3213
E-email: alexandru.vasile.micu@gmail.com
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova

Summary. *Zinc oxide thin films grown by modified spray pyrolysis technique on MgO(100) substrates have been investigated by optical second harmonic generation (SHG). ZnO films were giown at a substrate temperatures from 300 to 600 °C. It was found to influence the structure of the textured films. Dependence of second harmonic intensity on angle of fundamental beam incidence revealed both a- and c-axis oriented growths in ZnO thin films. Effective nonlinear optical susceptibility coefficients as high as 0.5 pm/V have been obtained from as-grown films. SHG polarization dependencies was carried out to show in-plane anisotropy in investigated films.*

Keywords*: Zinc Oxyde Thin Films, Optical Second Harmonic Generation, Spray Pyrolysis Technique.*

INTRODUCERE

Oxidul de zinc este un material cu un mare potențial pentru o varietate de aplicații practice, cum ar fi traductoare piezoelectrice, ghiduri de undă optice, dispozitive cu unde acustice de suprafață, varistoare, fosfori, oxizi conductivi transparenți, senzori chimici și de gaze, dispozitive cu funcționalitate de spin și emițătoare de lumină UV [1-9]. Grație benzii interzise largi (3,37 eV [1]) ZnO este un material promițător pentru aplicații fotonice în domeniile spectrale UV și albastru.

Este de menționat faptul că principalele tehnici de depunere, cum ar fi depunerea chimică din fază de vapori metalorganici [2, 10], pulverizarea catodică [3,6,11], depunerea cu laser pulsat [4] utilizate pentru creșterea filmelor subțiri de ZnO, sunt sofisticate și costisitoare în comparație cu tehnica pirolizei prin pulverizare.

În această lucrare, sunt prezentate rezultatele caracterizării filmelor subțiri de ZnO pe substrat de MgO crescute prin tehnica modificată de piroliză prin pulverizare folosind metoda optic-neliniară de generare a armonicii secunde optice (GAS). Motivul investigării peliculelor subțiri de ZnO a fost determinat de potențiala lor aplicație în calitate de dublori de frecvență optică în ghiduri de undă. Alegerea MgO ca substrat a

fost condiționată de compromisul dintre o nepotrivire acceptabilă a rețelelor cristaline ale materialelor structurii planare ZnO/MgO și obținerea unei diferențe rezonabile a valorilor indicilor de refracție.

MATERIALE ȘI METODE

Au fost cercetate filme subțiri preparate utilizând tehnica modificată de piroliză prin pulverizare. Acetatul și acetilacetonatul de zinc dizolvați în alcool metilic au fost utilizați drept soluții precursoare. Aerosolul acestor soluții, produs cu ajutorul unei duze pneumatice speciale, era direcționat pe substraturile cristaline de MgO(100) proaspăt despicate din monocristal masiv, cu dimensiunile de aproximativ 15x15x0,5 mm^3. Depunerea filmelor de ZnO se efectua la temperaturi ale substratului cuprinse între 300 și 600°C, iar durata procesului tehnologic era de câteva minute. Grosimile tipice ale filmelor cercetate erau de 120-300 nm. Eșantioanele de ZnO/MgO aveau suprafețe netede, cu aspect de oglindă, spectrele de transmisie optică manifestând transparență totală, de circa 100% în intervalul lungimilor de undă 0.47-1,1 μm.

Configurația instalației experimentale folosite pentru măsurătorile semnalului armonicei secunde optice (AS) în transmisie este prezentată în Fig. 1a. Un laser YAG:Nd monomod pulsat cu lungimea de undă λ_ω= 1064 nm, comutare Q și frecvență de repetiție de 14 Hz, a fost utilizat drept sursă de radiație fundamentală (frecvența ω) pentru experimentele GAS. Durata impulsurilor laser constituia circa 20 ns, energia unui impuls fiind menținută sub 10 mJ spre a evita deteriorarea optică a eșantioanelor (filmelor subțiri). Pentru a separa semnalul armonicei secunde optice $I_{2\omega}$ de radiația fundamentală a laserului I_ω erau utilizate filtre optice cu caracteristici spectrale adecvate și un monocromator cu rețea de difracție. Radiația cu intensitatea $I_{2\omega}$ și lungimea de undă $\lambda_{2\omega}$= 532 nm era detectată de un fotomultiplicator cu preamplificator rapid, înregistrarea și medierea semnalelor fiind asigurată de un ”Boxcar integrator” și osciloscop digital. Rotirea planului de polarizare a fasciculului fundamental se efectua folosind o pereche de romburi Fresnel. Eșantionul era montat pe o platformă rotativă. Semnalul optic al armonicei secunde polarizat *p* sau *s* era selectat de un analizor Nicol amplasat în fața fantei de intrare a monocromatorului.

Întreg procesul de măsurători efectuat cu ajutorul instalației experimentale descrise era pilotat/monitorizat prin calculator.

Pentru a estima valorile coeficienților optic-neliniari efectivi, d_{eff}, ai filmelor, drept referință era folosit semnalul armonicii secunde (AS) generat de o plachetă cristalină de cuarț *Y*-tăiată. Grosimile filmelor de ZnO investigate erau cu aproximativ un ordin de mărime mai mici decât lungimea de coerență a cristalelor masive de ZnO ($l_{coh} = \frac{\lambda_\omega}{4\pi[n(2\omega)-n(\omega)]} = 3\mu m$). În acest caz, valorile efective ale coeficienților d_{eff} pentru filmele subțiri de ZnO pot fi calculate cu o bună aproximare folosind formula [12]

$$d_{eff} \approx d_{11.q} l_{coh.q}/l_f \left[n(2\omega)n^2(\omega)I_f/n_q(2\omega)n_q^2(\omega)TI_q\right]^{1/2}, \qquad (1)$$

unde $d_{11.q}$ (≈0,36 pm/V) [11] este coeficientul optic-neliniar al cuarțului, $l_{coh.q}$(≈20 μm) – lungimea de coerență a cuarțului, l_f – grosimea peliculei, $n(\omega)$ și $n(2\omega)$ sunt indicii de refracție ai oxidului de zinc la frecvențele fundamentală și, respectiv, a armonicii secunde, $n_q(\omega)$ și $n_q(2\omega)$ sunt indicii de refracție ai cuarțului la aceleași frecvențe, I_f și I_q sunt intensitățile armonicei secunde măsurate pentru filmul de oxid de zinc și, respectiv, pentru cuarț, *T* este factorul de transmisie al filmului/substratului.

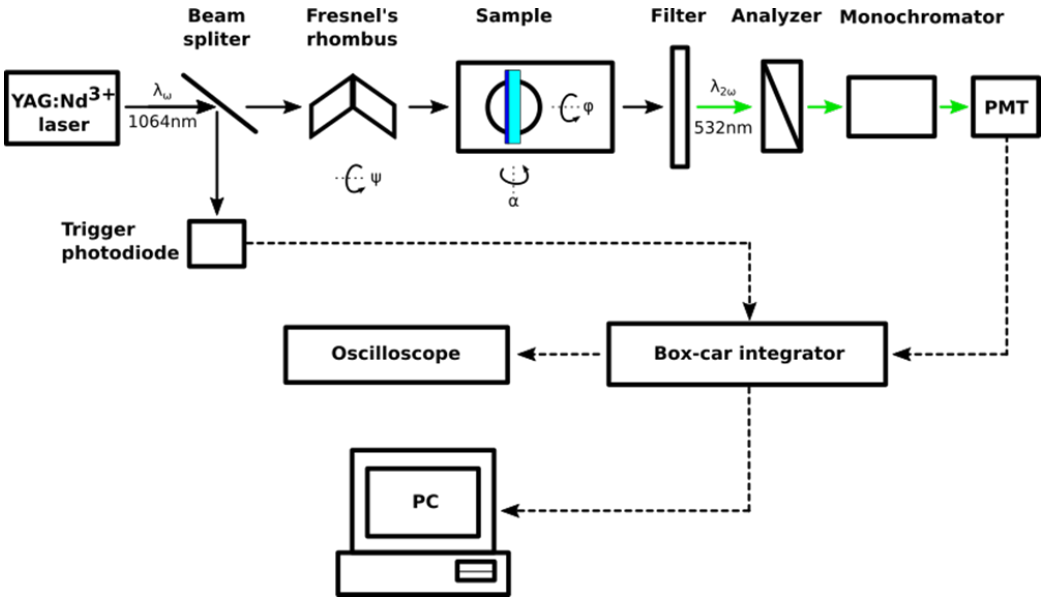


Figura 1. Schema configurației experimentale pentru măsurători ale armonicei secunde optice în transmisie

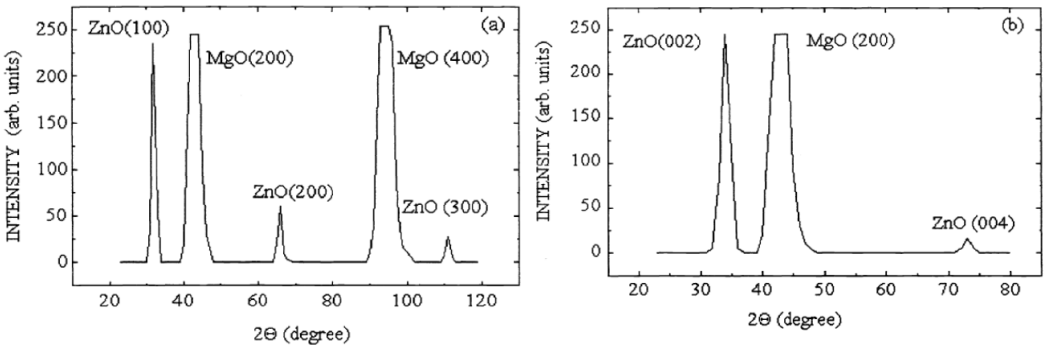


Figura 2. Difractogramele razelor X ale filmelor subțiri de ZnO depuse pe substraturi de MgO (100) încălzite la 350°C: (a) soluția precursoare – acetatul de Zn în alcool metilic, (b) soluția precursoare – acetylacetonatul de Zn în alcool metilic

Conform măsurătorilor cu raze X (Fig.2), toate filmele obținute sunt puternic texturate, caracterul texturilor fiind foarte sensibil la temperatura substratului și la compoziția precursorului. Filmele crescute pe substraturi încălzite la temperaturi de 300-350°C utilizând acetatul de Zn în alcool metilic ca reactiv, prezintă doar liniile XRD (100), (200) și (300), manifestând orientare de-a lungul axei *a* (Fig. 2(a)). În intervalul de temperaturi ale substratului de 400-600°C, set observă liniile XRD (100), (002) și (101), iar în cazul filmelor depuse utilizând Zn-acetilacetonatul ca precursor pe substraturi cu temperatura între 350 și 500°C, se manifestă doar liniile (002) și (004), ceea ce corespunde orientării microcristalelor în direcția axei *c* (Fig. 2(b)).

Procesul optic-neliniar de generare a AS în materiale cristaline este foarte sensibil la proprietățile de simetrie a rețelei cristaline [12-14]. Presupunând că tensorul susceptibilităților optic-neliniare care descrie procesul GAS are aceeași formă pentru filmele subțiri de ZnO și pentru cristalele de ZnO masive (grup de simetrie $6mm$), componentele polarizării de ordinul doi pot fi scrise sub formă de matrice, după cum urmează [12,13]:°

$$\left[P_x\ P_y\ P_z\right] = 2\left[0\ 0\ 0\ 0\ d_{15}\ 0\ 0\ 0\ 0\ d_{15}\ 0\ 0\ d_{31}\ d_{31}\ d_{33}\ 0\ 0\ 0\right] \cdot \left[E_x^2\ E_y^2\ E_z^2\ \ 2E_yE_z\ 2E_xE_z\ 2E_xE_y\right] \quad (2)$$

REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI ANALIZĂ

Dependența intensității AS de unghiul de incidență α al fasciculului fundamental pe suprafața eșantionului – dependența $I^{SH}(\alpha)$, a relevat prezența a două tipuri de filme de ZnO crescute pe substraturi de MgO. Fig. 3(a) reprezintă dependențele $I_{pp}^{SH}(\alpha)$ pentru cazul, când atât fasciculul fundamental, cât și cel al semnalului AS sunt *p*-polarizate, măsurate pentru filmele orientate în direcția axei *c* (axa *c* este perpendiculară suprafeței filmului), precum și pentru filmele orientate pe axa *a* (axa *c* aflându-se în planul filmului). Rezultatele observate experimental sunt în concordanță deplină cu cele calculate folosind ecuațiile:

$$I_{pp}^{SH}(\alpha) \propto A\left[sin\ sin\ \alpha\ (Bcos^{\,2}\alpha + \alpha) - C\sqrt{n^2(2\omega) - \alpha}\ \cdot sin\ sin\ 2\alpha\right]^2$$

– pentru filmele orientate în direcția axei ***c*** (3a);

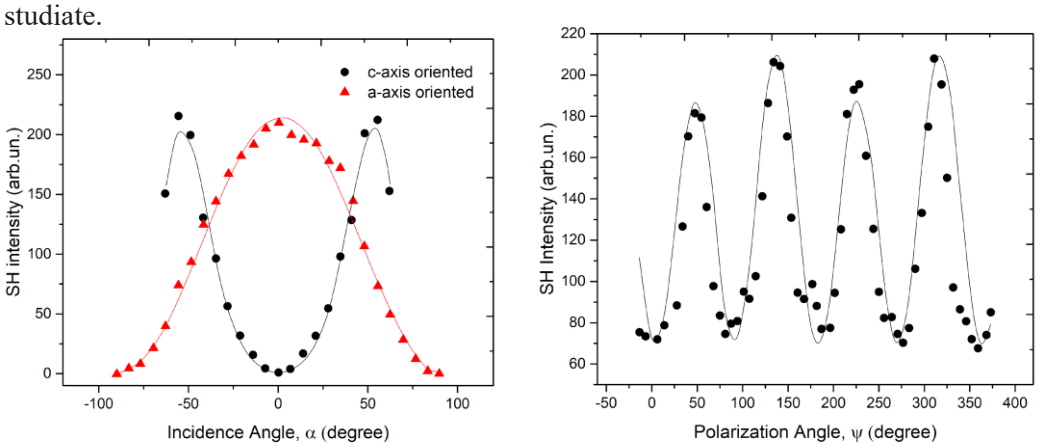
$I_{pp}^{SH}(\alpha) \propto cos^{\,2}\alpha$ – pentru filmele orientate în direcția axei *a* (3b).

unde A este parametrul de ajustare, iar B și C – parametri determinați de coeficienții d.

Din dependența intensității semnalului AS *s*-polarizat de unghiul de polarizare ψ al razei fundamentale $I_s^{SH}(\psi)$ este posibil de a obține informații despre orientarea axei *c* în planul filmului. Figura 3(b) prezintă intensitatea AS *s*-polarizate, generată de filmul orientat pe axa *a*, în funcție de unghiul de polarizare a fasciculului fundamental ψ, cu incidență perpendiculară suprafeței filmului ($\alpha = 0\alpha = 0$). Rezultatele experimentale obținute sunt bine descrise de următoarea ecuație:

$$I_s^{SH}(\psi) \propto A[-B\ cos\ cos\ \rho\ (\psi+\rho)\ -cos\ cos\ \rho\ (\psi+\rho)\ + C\ \ sin\ sin\ \rho\ \cdot sin\ sin\ 2(\psi+\rho)\ ]^2 \quad (4)$$

unde ρ este parametrul corespunzător unghiului dintre axa de transmisie a analizorului (axa Y a sistemului de coordonate de laborator) și axa Z (axa *c*) a filmului. Cea mai bună ajustare în baza ecuației (4) și datele experimentale din Fig. 3b se obține pentru $\rho = 90{,}3°$. Datele experimentale din Fig. 3b atestă o anizotropie în planul peliculelor studiate.



(a) (b)

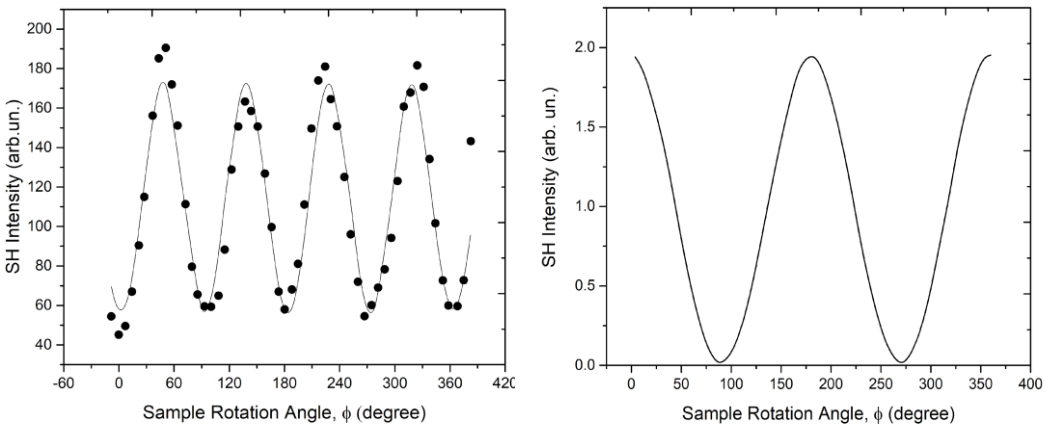
Figura 3. (a) Dependențele unghiulare $I_{pp}^{SH}(\alpha)$ pentru filmele de ZnO orientate în direcția axelor *c* (cerculețe) și *a* (triunghiuri) depuse/w crescute pe MgO (100). Liniile continue reprezintă ajustările teoretice conform ecuațiilor (3a) și (3b).
(b) Intensitatea AS *s*-polarizate generate într-un film orientat pe axa *a*, în funcție de unghiul de polarizare a fasciculului fundamental ψ, $I_s^{SH}(\psi)$: triunghiuri – datele experimentale; linia continuă – ajustarea calculată (ecuația 4).

Figura 4(a) prezintă intensitatea AS *s*-polarizate, generată de fasciculul fundamental *s*-polarizat, în funcție de unghiul de rotație al probei φ, în geometria de transmisie. Fasciculul fundamental cu incidență perpendiculară suprafeței filmului orientate de-a lungul axei *a* – $I_{ss}^{SH}(\varphi)$. Eșantionul era rotit la $360°$ în jurul normalei sale. Se observă că dependența de rotație posedă patru vârfuri cu un piedestal izotrop.

Presupunând că toate microcristalele de ZnO cu textura *a* au axele *c* orientate în planul filmului într-o singură direcție, următoarea expresie pentru intensitatea AS a fost derivată luând în considerare geometria experimentală actuală:

$$I_{ss}^{SH}(\varphi) \propto A[d_{33}(\varphi) + (2d_{15} + d_{31})\, cos\, cos\, \varphi\, \varphi\,]^2 \qquad (5)$$

Figura 4b prezintă această dependență grafic, folosind valorile elementelor tensoriale GAS pentru ZnO masiv (d_{15} = 2,32, $d_{31} = 2{,}1$ și $d_{33} = 7{,}0$) [13]. Se observă că dependența rotațională calculată este vădit diferită de cea experimentală din Fig. 4a, ceea ce permite de a propune următorul model pentru a corela dependența rotațională experimentală a intensității AS cu orientarea microcristalelor de ZnO în planul filmului. Având în vedere că MgO este un cristal cubic și suprafața substratului de MgO(l00) aparține grupului punctual $4m$, este rezonabil de a sugera existența a două direcții preferențiale



(a) (b)

Figura 4. (a) Intensitatea semnalului AS *s*-polarizat generat de fasciculul fundamental *s*-polarizat în funcție de unghiul de rotație φ al eșantionului $I_{ss}^{SH}(\varphi)$: cerculețe – datele experimentale; linia continuă reprezintă rezultatul calculului în baza ecuației (5). (b) Dependența intensității semnalului armonicii secunde de unghiul de rotație φ, calculată pentru filmul de ZnO cu textură *a* (ecuația (5)).

reciproc perpendiculare pe suprafața substratului, de-a lungul cărora microcristalitele de ZnO se pot orienta. S-ar putea vorbi despre două posibile orientări ortogonale (două variante) ale microcristalelor de ZnO pe substratul de MgO(100). De asemenea, se presupune că distribuția în plan a acestor variante este aleatorie și deci nu există o interacțiune de interferență coerentă între semnalele AS generate de aceste două variante de ZnO.

$$I_{ss}^{SH}(\varphi) \propto A\left[\frac{5}{8}\cdot d_{33} + \frac{1}{4}\cdot(2d_{15}+d_{31})d_{33} + (2d_{15}+d_{31})^2 + \left(\frac{3}{8}\cdot d_{33} - \frac{1}{4}\cdot(2d_{15}+d_{31})d_{33} - (2d_{15}+d_{31})^2\right) cos\, cos\,(4\varphi)\right], \quad (6)$$

Cea mai bună ajustare (linia continuă în Fig. 4b) la datele experimentale prezentate în aceeași figură este obținută pentru $d_{33} \approx 1.4$ și $2d_{15} \approx 3.5$. Se observă că valoarea coeficientului d_{33} al filmului este mult mai mică decât valoarea d_{33} de referință, stabilită pentru oxidul de zinc masiv, iar valoarea $(d_{31} + 2d_{15})$ a filmului este doar puțin mai mică decât valoarea corespunzătoare oxidului de zinc masiv. Prin urmare, este relevantă sugestia că proprietățile structurale ale filmelor subțiri sunt modificate în raport cu proprietățile volumice, în principal în direcțiile în plan, în timp ce proprietățile legate de direcția normală sunt mai puțin modificate.

Coeficienții efectivi d_{eff}, calculați folosind ecuația (1), ating valoarea de până la 0,5 pm/V pentru filmele orientate în direcția axei *a* și până la 0,3 pm/V pentru filmele orientate în direcția axei *c*. Aceste valori sunt mult mai mici decât valorile stabilite pentru oxidul de zinc masiv [13]. Nepotrivirea rețelelor cristaline ale stratului de ZnO și substratului de MgO ar putea duce la deformarea filmului și, ca consecință, diminua

valorile coeficienților efectivi d_{eff}. Pe de altă parte, valorile scăzute ale coeficienților efectivi pentru peliculele subțiri pot fi cauzate de dimensiunea medie a microcristalului. Dacă această dimensiune a microcristalelor este mult mai mică decât lungimea de coerență l_{coh} în materialul masiv, atunci și valoarea medie a coeficientului d_{eff} în filmul subțire de ZnO va fi mult mai mică decât cea a monocristalului masiv.

CONCLUZII

A fost stabilit că filmele subțiri de ZnO crescute pe substraturi de MgO(100) au o orientare preferențială fie normală suprafaței filmului (orientare conform axei cristalografice *c*), fie în planul filmului (orientare de-a lungul axei *a*), în funcție de temperatura substratului și compoziția precursorului. Coeficienții optic-neliniari eficienți d_{eff} ai filmelor sunt considerabil mai mici decât cei ai oxidului de zinc masiv. Tensiunile mecanice din filme și dimensiunile mici ale microcristalelor de ZnO sunt motivele posibile care determină valorile scăzute ale coeficientului d_{eff} pentru filmele subțiri. Modelul fenomenologic dezvoltat și aplicat în lucrare permite de a descrie adecvat corelațiile dependențelor unghiulare și rotaționale experimentale ale intensității radiației armonicii secunde cu orientarea microcristalelor de ZnO în planul filmului subțire.

REFERINȚE:

1. D. EZGFR, YA. I. ALIVOV, C. LIU, A. TEKE, M. A. RESHCHIKOV, S. DOG˘AN, V. AVRUTIN, S.-J. CHO, H. MORKOA, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys*. Vol. 98, 041301 (pp. 1-103), 2005.
2. R. TRIBOULET, J. PERRIERE, Epitaxial growth of ZnO films. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* Vol. 47, pp. 65-138, 2003.
3. A HACHIGO, H. NAKAHATA, K. HIGAKI, S. FUJII and S. SHIKATA, Heteroepitaxial growth of ZnO films on diamond (111) plane by magnetron sputtering*, Appl. Phys. Lett.,* Vol. 65, No. 20, pp. 2556-2558, 1994.
4. V. CRACIUN, J. ELDERS, J.G.E. GARDENIERS and I.W. BOYD, Characteristics of high quality ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.,* Vol. 65, No. 23, pp. 2963-2965, 1994.
5. S. GOTO, N. FUJIMURA, T. NISHIHARA and T. ITO, Heteroepitaxy ofzinc oxide thin films, considering non-epitaxial preferential orientation, *J. Crystal Growth*, Vol. 115, pp. 816-820, 1991.
6. T. ITOH AND T. SUGA, Force sensing micro-cantilever using sputtered zinc oxide thin film, *Appl. Phys. Lett*., Vol. 64, No. 1, pp. 37-39, 1994.
7. 7. Y. KIM, D. HUNT, Y. LIU AND C.K. JEN, Velocity surface measurements for ZnO films over {001}-cut GaAs*, J. Appl. Phys*., Vol. 76, No. 3, pp. 1455-146 1, 1994.
8. A. VALENTINI, F. QUARANTA, M. PEUZA AND F.R. RIZI, The stability

of zinc oxide electrodes fabricated by dual ion beam sputtering, *J. Appl. Phys*., Vol. 73, No. 3, pp. 1143-1145, 1993.
9. A. BAMERJEE, D. WOLF J. YANG AND S. GUHA, High-rate (50 A/s) deposition of ZnO films for amorphous silicon solar-cell back-reflector application, *J. Appl. Phys*., Vol. 70, No. 3, pp. 1692-1694, 1991.
10. N.D. KUMAR, M.N. KAMALASANAN AND S. CHANDRA, Metalorganic chemical vapour deposition technique for growing c-axis oriented ZnO thin films in atmospheric pressure air*, Appl. Phys. Lett*., Vol. 65, No. 11, pp. 1373-1375, 1994.
11. Y. MANABE AND T. MITSUGU, Zinc oxide thin films prepared by the electron-cyclotron-resonance plasma sputtering method, *Jpn. J. Appl. Phys*., Vol. 29, No. 2, pp. 334-339, 1990.
12. Y.R. SHEN, *The Principles of Nonlinear Optics*,Wiley, New York, 1991.
13. RICHARD l. SUTHERLAND, Handbook of Nonlinear Optics, New York, Marcel Dekker Inc. 1996, ISBN0-8247-9426-5.
14. N. BLOEMBERGEN, *Non-linear Optics*, New York-Amsterdam, W.A. Benjamin, Ink. 1965.