

Приготовление пленок ZnO:N методом радикало-лучевой геттерирующей эпитаксии

© И.В. Рогозин[¶]

Бердянский государственный педагогический университет,
71118 Бердянск, Украина

(Получена 11 сентября 2006 г. Принята к печати 13 декабря 2006 г.)

Эпитаксиальные пленки ZnO:N получены методом радикально-лучевой геттерирующей эпитаксии. Свойства пленок исследованы с помощью рентгеновской дифракции, атомной силовой микроскопии, вторично ионной масс-спектрологии и фотолюминесценции. В рентгеновских дифракционных спектрах образцов наблюдается узкий пик (002), что указывает на ориентацию пленок ZnO:N вдоль *c*-оси. Вторично ионная масс-спектрология показывает наличие азота в пленках ZnO. В спектре низкотемпературной фотолюминесценции ZnO:N наблюдается пик 3.31 эВ, предположительно экситона, связанного на нейтральном акцепторе — N_O. Посттермический отжиг пленок ZnO:N осуществлялся в атомарном кислороде. Обсуждается природа донорно-акцепторной 3.23 эВ и зеленой 2.56 эВ полосы фотолюминесценции.

PACS: 61.10.Nz, 61.72.Ji, 68.37.Ps, 78.30.Fs, 78.55.Et

1. Введение

Оксид цинка, полупроводниковый материал группы A^{II}B^{VI}, широко применяется для изготовления приборов на поверхностных акустических волнах, элементов интегральной оптики, газовых сенсоров, солнечных элементов. Однако особый интерес представляет применение ZnO как базового материала для получения диодных и лазерных структур, излучающих в голубой и ультрафиолетовой области спектра [1,2]. Среди широкозонных полупроводниковых соединений A^{II}B^{VI} — ZnO (ширина запрещенной зоны 3.437 эВ при 2 К) по своим оптическим и электрофизическим свойствам подобен GaN [3]. Главным преимуществом ZnO является большая энергия связи экситона (60 мэВ) в сравнении с GaN (24 мэВ), что позволяет получать эффективную экситонную люминесценцию при комнатной температуре. Для создания излучающих приборов на базе ZnO необходимо получение материала как *n*-, так и *p*-типа. Технология получения высокопроводящих пленок ZnO *n*-типа основана на использовании элементов III группы, таких как Al, Ga [4,5], и дает хорошо воспроизводимые результаты. В последние годы интерес к ZnO возрос ввиду сообщений об успешном получении ZnO *p*-типа за счет легирования акцепторами V группы (N, As, P) [6–9], в том числе *co-doped* [10–12]. Однако получение материала *p*-типа в настоящее время является сложной технологической проблемой [13]. Это связано с тем, что пленки и монокристаллы ZnO имеют *n*-тип проводимости за счет большого числа собственных дефектов доноров, типа межузельного цинка Zn_i или вакансий кислорода V_O [1,2,14]. В представленной работе исследованы структурные и фотолюминесцентные свойства пленок ZnO, легированных азотом.

2. Эксперимент

Пленки ZnO:N получены оригинальным методом радикало-лучевой геттерирующей эпитаксии при температуре роста 500–700°C [15]. Суть метода заключается в термическом отжиге подложек халькогенидов цинка (ZnS, ZnSe, ZnTe) в атомарном (радикалах) кислороде. В качестве подложек использованы атомарно-чистые поверхности ZnSe (220), полученные сколом в вакууме. В процессе отжига происходит наращивание поверхностных слоев на кристаллической матрице, причем один из компонентов (кислород) поступает из газовой фазы, атомы цинка диффундируют на поверхность из объема подложки. Окись азота NO использована в качестве источника атомарного кислорода и азота как примеси для получения пленок ZnO:N. Атомарный кислород и азот получали в ВЧ-разряде мощностью 100 Вт при давлении 0.1–10 Па. Сепарацию заряженных частиц осуществляли с помощью сильного постоянного магнитного поля. С целью определения влияния термического отжига на стехиометрию пленки ZnO:N отжигались в атомарном кислороде при 600°C в течение 30 мин.

Структура и кристаллическая ориентация пленок исследованы с помощью рентгеновского дифрактометра с использованием CuK_α-излучения. Атомный силовой микроскоп Nanoscope IIIa применен для исследования морфологии поверхности. Концентрация примеси азота определялась с помощью установки вторично-ионной масс-спектрологии PHI-6600 SIMS. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировали при гелиевых температурах. Азотный N₂-лазер использован в качестве источника возбуждения.

3. Результаты и обсуждение

Толщина пленок ZnO:N, используемых в эксперименте, составляла ~ 0.5 мкм. На рис. 1 представлены типичные рентгеновские дифрактограммы пле-

[¶] E-mail: rogozin@bdu.org

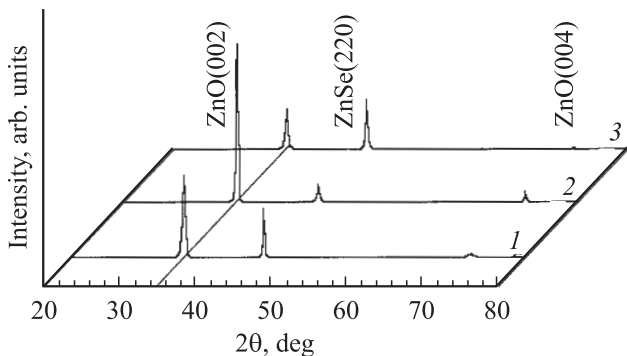


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные профили пленок ZnO:N, выращенных при различных температурах подложки, °C: 1 — 500, 2 — 600, 3 — 700.

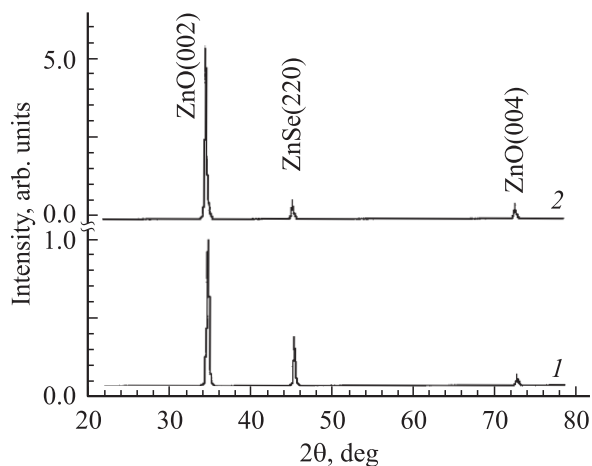


Рис. 2. Рентгеновские дифракционные профили пленок ZnO:N, выращенных при 600°C: 1 — исходных, 2 — отожженных в радикалах кислорода.

нок ZnO:N. В спектре наблюдается пик (002) в области углов $2\theta \approx 34.45^\circ$. Это указывает на то, что пленки преимущественно ориентированы вдоль *c*-оси, перпендикулярной плоскости подложки. С увеличением температуры роста интенсивность пика (002) увеличивается и достигает максимума при 600°C. Рентгеновский дифракционный спектр пленок ZnO:N, выращенных при 600°C и отожженных в атомарном кислороде, показан на рис. 2. Дифракционный пик (002) отожженных пленок ZnO:N более интенсивный и узкий в сравнении с исходными образцами. Полная ширина на половине высоты пика (002) исходных и отожженных пленок ZnO:N составляет 0.154° и 0.136° соответственно.

Поверхностная морфология пленок ZnO:N представлена на рис. 3. В обоих случаях пленки имеют зеркальную поверхность с шероховатостью 25 и 8 нм соответственно. Очевидно, что отожженные пленки ZnO:N имеют более качественную поверхность, что хорошо согласуется с результатами рентгеновских измерений. Необходимо отметить, что с увеличением температуры

отжига степень шероховатости увеличивается, что, вероятно, вызвано увеличением скорости роста и десорбции компонентов пленки с поверхности.

Концентрация азота в пленке ZnO определялась методом вторичной ионной масс-спектрологии (SIMS). Все данные SIMS-анализа были откалиброваны по имплантированному азоту беспримесным пленкам ZnO. На рис. 4 представлены профили распределения азота по глубине пленки в зависимости от температуры роста. Из рисунка видно, что азот внедряется в концентрации $\sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При температуре роста 700°C уровень сигнала азота лежит ниже предела чувствительности SIMS-метода. Полученные данные позволяют предположить, что при температуре отжига $> 700^\circ\text{C}$ внедрение азота в растущий слой ослаблено процессами десорбции компонентов пленки.

На рис. 5 представлены низкотемпературные спектры ФЛ беспримесных и легированных азотом пленок ZnO, выращенных при 600°C. В спектре беспримесных пленок ZnO наблюдаются ультрафиолетовый

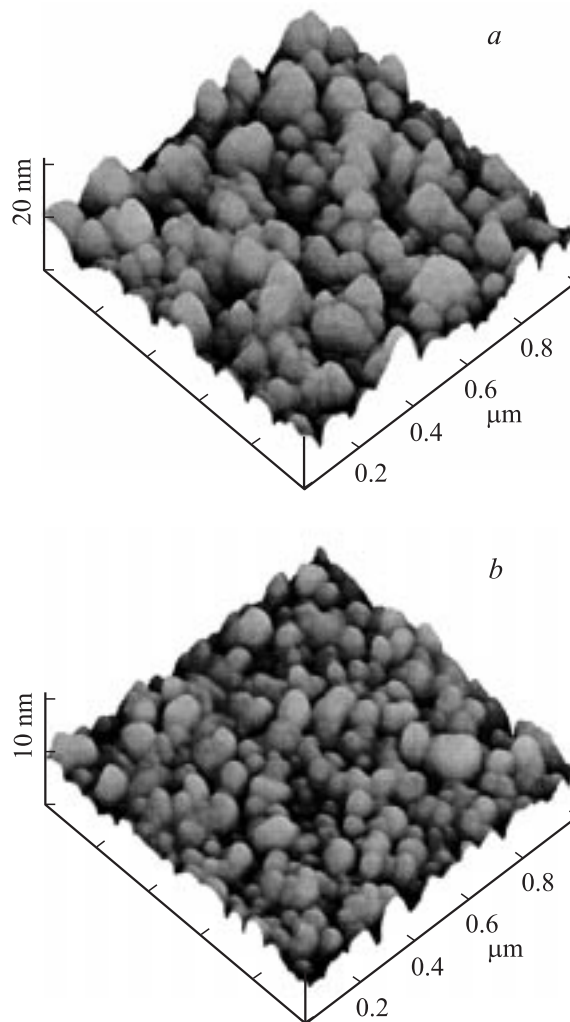


Рис. 3. Трехмерное изображение поверхности пленок ZnO:N, выращенных при 600°C: a — исходных, b — отожженных в радикалах кислорода.

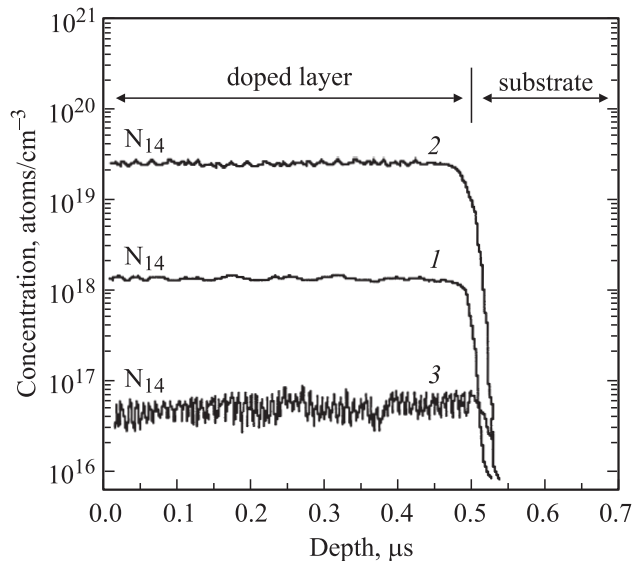


Рис. 4. Концентрационные профили азота в пленках ZnO:N, выращенных при различных температурах подложки, °С: 1 — 500, 2 — 600, 3 — 700.

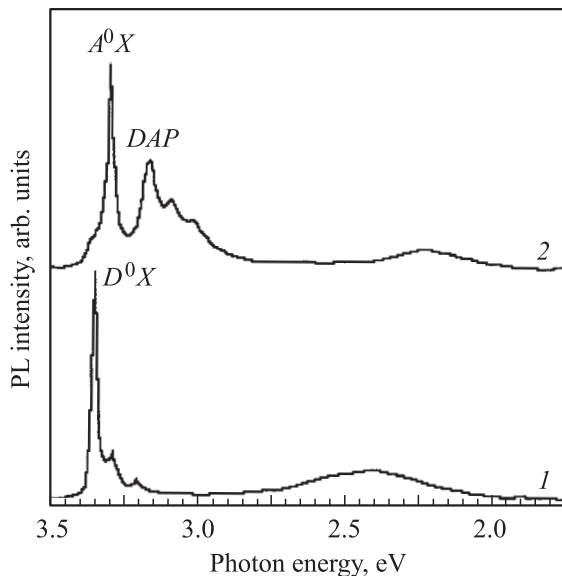


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции пленок ZnO: 1 — беспримесных, 2 — легированных азотом с концентрацией $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Пленки выращены при температуре подложки 600°С.

пик 3.36 эВ — экситона, связанного на нейтральном доноре (D^0, X) [1,2], и широкая полоса с максимумом при 2.4 эВ. Природа полосы 2.4 эВ остается во многом дискуссионной и связывается с вакансией кислорода V_O , межузельным цинком Zn_i и вакансией цинка V_{Zn} [1,2,14,16,17]. Детально ФЛ свойства беспримесных пленок ZnO исследованы нами в работе [18]. Спектр ФЛ пленок ZnO:N (рис. 5) содержит полосы 3.31, 3.24 и 2.23 эВ. Наблюдаемую полосу при 3.31 эВ можно связать с (A^0, X)-излучением, где в качестве

акцептора выступает примесь азота N_O . В настоящее время нет однозначной идентификации энергетического положения данной полосы. Look и др. [19] наблюдали в спектрах ФЛ пленок ZnO:N, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, полосу 3.315 эВ, связываемую с (A^0, X)-излучением, которое, по мнению авторов, обусловлено примесью азота. Вместе с тем Vaithianathan и др. [9] с данным излучением связывают полосу 3.2568 эВ, Nakahara и др. [11] — пик при 3.322 эВ, Wang и др. [20] — пик при 3.335 эВ, что можно связать с различными технологическими условиями получения пленок ZnO:N. Наблюдаемый пик при 3.24 эВ связан с рекомбинацией на донорно-акцепторных парах (ДАП) [19–24]. Энергия активации мелкого акцептора может быть определена из положения пика ДАП полосы, используя соотношение: $E_A = E_g - E_{DA} - E_D + e^2/4\pi\epsilon r$, где E_A — энергия ионизации акцептора, E_D — энергия ионизации донора (~ 60 мэВ), E_g — ширина запрещенной зоны, E_{DA} — энергетический пик ДАП-излучения и $e^2/4\pi\epsilon r$ — член, учитывающий кулоновское взаимодействие между донором и акцептором (~ 10 мэВ [22]). Расчетное значение энергии ионизации акцептора составляет ~ 140 мэВ, что хорошо согласуется с работами [9,22], однако превышает теоретическое значение [23].

Излучение, связанное с глубокими уровнями в области 2.23 эВ, также можно связать с примесью азота. По мнению авторов работ [19,24], данная полоса связана с присутствием азота как акцептора. С целью определения роли собственных дефектов в формировании данной полосы пленки ZnO:N отжигались в атмосфере атомарного кислорода. Отжиг приводит к существенным изменениям в спектре ФЛ (рис. 6). Наблюдаются уменьшение интенсивности пиков 3.31, 3.24 эВ и сдвиг

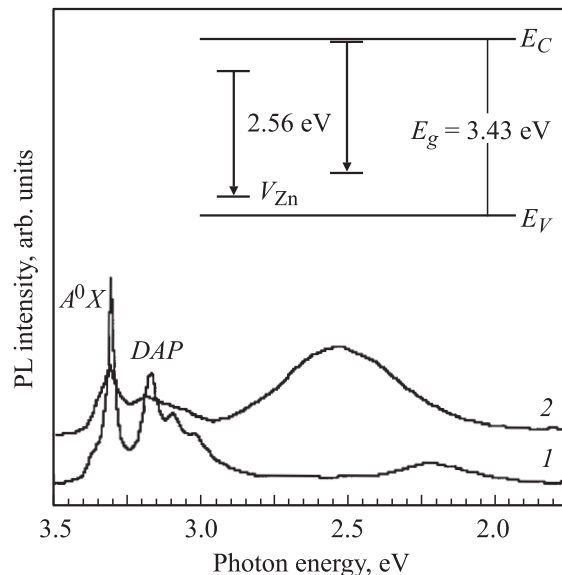
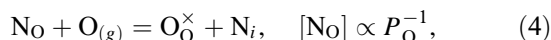
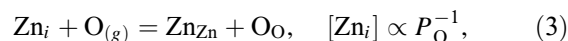
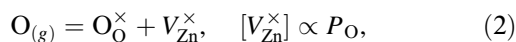


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции пленок ZnO:N: 1 — выращенных при 600°С, 2 — отожженных в радикалах кислорода при 600°С.

полосы 2.23 эВ в коротковолновую область спектра до 2.56 эВ. В условиях термообработки с повышенным содержанием атомарного кислорода возможны следующие реакции:



где $[V_O^\times]$ и $[V_{Zn}^\times]$ — концентрации нейтральных вакансий кислорода и цинка, $[Zn_i]$ — межузельного цинка, $[N_O]$ — азота в подрешетке кислорода.

С учетом реакций (1)–(4) концентрации $[V_O^\times]$, $[Zn_i]$ и $[N_O]$ будут уменьшаться с увеличением давления кислорода, а $[V_{Zn}^\times]$ возрастать. Очевидно, что наблюдаемые изменения в спектре ФЛ вызваны перераспределением состава собственных дефектов. Относительно энергетического положения вакансии цинка в ZnO в литературе есть определение расхождения. Большинство авторов склонны к тому, что вакансия цинка имеет локальный уровень $E_V + 0.8$ эВ [16], с которым связывают зеленую полосу в области 2.4–2.6 эВ [16,17]. Однако в недавней работе [25] показано, что вакансия цинка создает уровень $E_V + 0.3$ эВ. Наличие столь „мелкого“ уровня в случае наблюдения в спектрах ФЛ зеленой полосы должно предполагать наличие донорного уровня ~ 0.5 эВ ниже дна зоны проводимости. С данным уровнем можно связать собственный дефект — Zn_i [25,26]. В работе [27] нами показано, что при отжиге пленок ZnO в потоке атомарного кислорода ($J_O = 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$) в пленке создается концентрация вакансий цинка не менее 10^{18} см^{-3} . Это позволяет предположить, что полоса 2.56 эВ обусловлена переходами мелкий донор–глубокий акцептор– V_{Zn} (см. вставку на рис. 6).

4. Заключение

Показана возможность получения качественных пленок ZnO:N с концентрацией азота $\sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В спектрах ФЛ пленок ZnO:N наблюдается пик 3.31 эВ — экситона, связанного на нейтральном акцепторе. Оптическая глубина залегания акцепторного центра N_O , определенная из положения ДАП-полосы, составляет ~ 140 нм. Наблюдаемые изменения в спектрах ФЛ после обработки пленок ZnO:N в атомарном кислороде обусловлены изменением состава собственных дефектов. Полоса 2.56 эВ, очевидно, обусловлена глубокоуровневыми переходами, связанными с вакансией цинка, имеющей уровень $E_V + 0.8$ эВ.

Список литературы

- [1] D.C. Look, B. Claflin, Ya.I. Alivov, S.J. Park. Phys. Status Solidi A, **201**, 2203 (2004).
- [2] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Markoç. J. Appl. Phys. **98**, 041 301 (2005).
- [3] V.A. Kaprpina, V.I. Lazorenko, C.V. Lashkarev, V.D. Dobrowolski, L.I. Kopylova, V.A. Baturin, S.A. Pustovoytov, A.Ju. Karpenko, S.A. Eremin, P.M. Lytvyn, V.P. Ovsyannikov, E.A. Mazurenko. Cryst. Res. Technol., **39**, 980 (2004).
- [4] S.Y. Myong, S.J. Baik, Ch.H. Lee, W.Y. Cho, K.S. Lim. Jpn. J. Appl. Phys., **36**, L1078 (1997).
- [5] M. Hiramatsu, K. Imaeda, N. Horio, M. Nawata. J. Vac. Sci. Technol. A, **16**, 669 (1998).
- [6] K. Minegishi, Y. Koivai, K. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga, A. Shimizu. Jpn. J. Appl. Phys., **36**, L1453 (1997).
- [7] H.W. Liang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, Y.C. Liu, J.F. Yan, C.X. Shan, B.H. Li, Z.Z. Zhang, J.Y. Zhang, X.W. Fan. Phys. Status Solidi A, **202**, 1060 (2005).
- [8] Y.R. Ryu, S. Zhu, D.C. Look, J.M. Wrobel, H.M. Jeong, H.W. White. J. Cryst. Growth, **216**, 330 (2000).
- [9] V. Vaithianathan, Y.H. Lee, B.-T. Lee, S. Hishita, S.S. Kim. J. Cryst. Growth, **287**, 85 (2006).
- [10] M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai. Jpn. J. Appl. Phys., **38**, L1205 (1999).
- [11] K. Nakahara, H. Takasu, P. Fons, A. Yamada, K. Iwata, K. Matsubara, R. Hunger, S. Niki. J. Cryst. Growth, **237–239**, 503 (2002).
- [12] J.G. Lu, L.P. Zhu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, B.H. Zhao, D.W. Ma, L. Wang, J.Y. Huang. J. Mater. Sci., **41**, 467 (2006).
- [13] D.C. Look, R.L. Jones, J.R. Sizelove, N.Y. Garces, N.C. Giles, L.E. Halliburton. Phys. Status Solidi A, **195**, 171 (2003).
- [14] S.B. Zang, S.-H. Wei, A. Zunger. Phys. Rev. B, **63**, 075 205 (2001).
- [15] A.N. Georgobiani, M.B. Kotlyarevsky, I.V. Rogozin. Inorg. Mater., **41**, Suppl. 1, S1 (2004).
- [16] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G. Van de Walle. Phys. Rev. B, **61**, 15 019 (2000).
- [17] X. Yang, G. Du, X. Wang, J. Wang, B. Liu, Y. Zhang, D. Liu, H.C. Ong, S. Yang. J. Cryst. Growth, **252**, 275 (2003).
- [18] А.Н. Георгобияни, М.Б. Котляревский, В.В. Кидалов, Л.С. Лепнев, И.В. Рогозин. Неорг. матер., **37** (11), 1287 (2001).
- [19] D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason, G. Cantwell. Appl. Phys. Lett., **81**, 1830 (2002).
- [20] D. Wang, Y.C. Liu, R. Mu, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, X.W. Fan. J. Phys.: Condens. Matter., **16**, 4635 (2004).
- [21] K. Tonke, Th. Gruber, N. Teofilov, R. Schonfelder, A. Waag, R. Sauer. Physica B, **308–310**, 945 (2001).
- [22] S. Yamauchi, Y. Goto, T. Hariu. J. Cryst. Growth, **260**, 1 (2004).
- [23] C.H. Park, S.B. Zang, S.-H. Wei. Phys. Rev. B, **66**, 073 202 (2002).
- [24] K. Iwata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki. J. Cryst. Growth, **209**, 526 (2000).
- [25] P.S. Xu, Y.M. Sun, C.S. Shi, F.Q. Xu, H.B. Pan. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **199**, 286 (2003).
- [26] C. Simpson, J.F. Cordaro. J. Appl. Phys., **63**, 1781 (1988).
- [27] M.B. Kotlyarevsky, I.V. Rogozin, A.V. Marakhovskiy. NATO Sci. Ser. II: Math., Phys. Chem., **194**, 25 (2005).

Редактор Л.В. Беляков

Preparation of ZnO:N films by radical beam gettering epitaxy

I.V. Rogozin

Berdyansk State Pedagogical University,
71118 Berdyansk, Ukraine

Abstract Epitaxial ZnO:N films are obtained by the method of radical beam gettering epitaxy. The properties were examined by X-ray diffraction, atomic force microscopy, secondary-ion mass spectroscopy and photoluminescence. The X-ray diffraction patterns of the samples showed sharp diffraction peaks (002), which indicated that the films are *c*-axis oriented. Secondary-ion mass spectroscopy tests that N was doped in the ZnO films. In the spectrum of low-temperature photoluminescence of ZnO:N films there can be seen a peak of 3.31 eV probably of a neutral acceptor-bound exciton — N_0 . Post-thermal annealing was performed on ZnO:N films in atomic oxygen condition. The nature of donor–acceptor band of 3.23 eV and green band of 2.56 eV photoluminescence is discussed.