

08

## Влияние состава газа-носителя на электрические и люминесцентные свойства пленок оксида цинка, полученных методом CVD

© А.М. Багамадова, Е.М. Зобов, А.К. Омаев

Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН,  
367003 Махачкала, Россия  
e-mail: m\_asaybag@mail.ru

(Поступило в редакцию 21 февраля 2013 г. В окончательной редакции 11 октября 2013 г.)

Исследованы электрические и люминесцентные свойства пленок оксида цинка, выращенных методом CVD на сапфировых подложках при использовании различных газов-носителей. Установлено, что использование в качестве газа-носителя водорода, кислорода и аммиака при выращивании пленок не приводит к существенному изменению дефектно-примесной структуры кристаллов. Только водород способен уменьшать концентрацию центров излучательной рекомбинации, ответственных за характерную для оксида цинка „зеленую“ полосу люминесценции.

### Введение

Оксид цинка относится к широкозонным полупроводниковым материалам, обладающим интенсивной люминесценцией в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. В зависимости от технологии получения его удельная проводимость может меняться в пределах от  $10^{-17}$  до  $10 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  [1]. Эти характеристики оксида цинка позволяют создавать на его основе светодиоды [2] и прозрачные контакты для фотоэлементов [3]. Естественно, что дальнейшее использование оксида цинка в различных оптоэлектронных устройствах зависит от понимания физико-химической природы и механизмов образования дефектной подсистемы кристаллической структуры и тех генерационно-рекомбинационных электронных процессов, которые обуславливают его электрические и оптические свойства. Цель настоящей работы — исследование электрических и фотолюминесцентных свойств тонких пленок оксида цинка, полученных в потоке различных газов-носителей.

### Методика эксперимента

Все образцы были получены методом CVD [4] в кварцевом реакторе пониженного давления с двухзонным обогревом. Источником оксида цинка, осаждаемого на подложку из сапфира ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ориентации (10 12), служили либо спрессованные из порошка ZnO таблетки, либо гранулы металлического цинка, которые помещались в высокотемпературную зону ( $T = 750\text{--}800^\circ\text{C}$ ) реактора. Подложки располагались в низкотемпературной ( $T = 500\text{--}550^\circ\text{C}$ ) зоне реактора. В качестве газа-носителя использовались: водород, кислород и аммиак. В зависимости от химического состава газа-носителя варьировались время осаждения пленок (10–40 min) и остаточное давление газа в реакторе.

В результате были получены оптически прозрачные эпитаксиальные слои ZnO ориентации (1120) и толщиной 1–1.5  $\mu\text{m}$ . Морфология эпитаксиальных слоев изу-

чалась с помощью растрового электронного микроскопа Leo 1450. Поверхностная шероховатость осажденных слоев была в пределах 30–40 nm (рис. 1). Зависимость удельного сопротивления от состава газа-носителя выращенных эпитаксиальных пленок ZnO представлена в таблице.

Исследования люминесцентных свойств оксида цинка проводились на модернизированном спектрально-вычислительном комплексе КСВУ-23. Обратная линейная дисперсия установки 1.3 nm/mm. Возбуждение люминесценции производилось азотным лазером ЛГИ-21 с длиной волны излучения 237 nm. Температурный диапазон измерений  $T = 70\text{--}300$  K.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) (рис. 2) полученных пленок оксида цинка при  $T = 300$  K локализованы в спектральном диапазоне 400–700 nm и состоят из характерных для этого материала „синей“  $\lambda_{\text{max}} \approx 455$  nm (образец № 1), „зеленой“  $\lambda_{\text{max}} \approx 515$  nm (образец № 1–3) и „желто-красной“  $\lambda_{\text{max}} \approx 645$  nm (образец № 1) полос излучения. Переход к низким температурам ( $T = 77$  K)

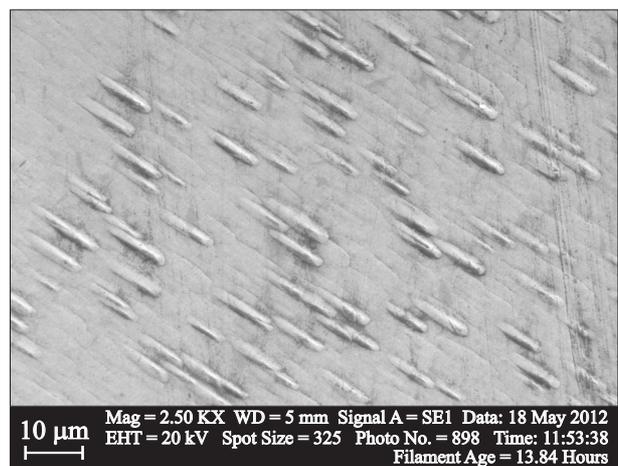


Рис. 1. Микрофотография поверхности эпитаксиального слоя (1120) ZnO/(1012)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

№ образца	Источник	Газ-носитель	Удельное электро-сопротивление, $\Omega \cdot \text{cm}$	Тип проводимости
1	Таблетка из порошка ZnO	$H_2$	1–10	$n$
2	Таблетка из порошка ZnO	$NH_3$	1–10	$n$
3	Металлический Zn	$O_2$	$10^4$	$n$

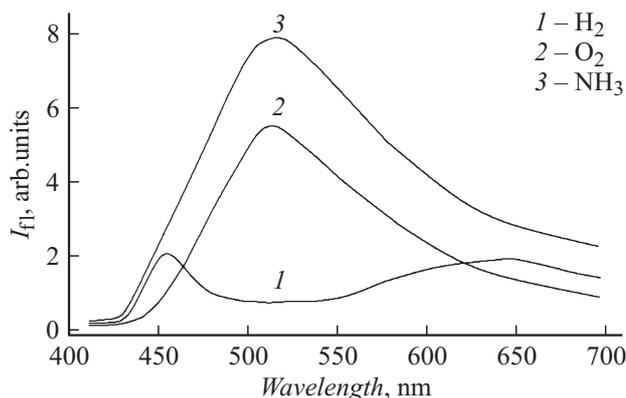


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции пленок ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при  $T = 300 \text{ K}$ .

приводит к появлению „фиолетовой“ полосы ФЛ, максимум которой в зависимости от типа образца располагается в спектральной области  $\lambda_{\text{max}} \approx 384\text{--}387 \text{ nm}$ . При этом в видимой области спектра ФЛ изменений не наблюдается.

## Обсуждение результатов и выводы

Приведенные выше результаты свидетельствуют о существенной зависимости люминесцентных и электрических свойств пленок ZnO от типа газа-носителя, используемого при их выращивании методом CVD. Следует отметить, что наблюдаемые отличия в спектральном составе фотолюминесценции пленок ZnO в первую очередь свидетельствуют о существенном изменении преобладающих собственных и примесных точечных дефектов и их ассоциатов. Согласно литературным данным [5,6], зеленая полоса люминесценции с максимумом  $\lambda_{\text{max}} \approx 515 \text{ nm}$  ( $h\nu_{\text{max}} \approx 2.4 \text{ eV}$ ) в чистом оксиде цинка связана с вакансией кислорода в состоянии  $V_{\text{O}}^+$ , которая является глубоким ( $h\nu_i > 2.4 \text{ eV}$ ) донором. В ряде моделей [7], используемых для объяснения физико-химической природы центров зеленой люминесценции, принимается во внимание кислород, адсорбированный на поверхности пленок ZnO, который создает на поверхности обедненный слой.

Синяя полоса люминесценции с максимумом в области  $\lambda_{\text{max}} \approx 440\text{--}480 \text{ nm}$  обусловлена акцепторами — ва-

кансиями цинка, образующимися при избытке кислорода в кристаллической решетке оксида цинка [8].

Фиолетовая полоса люминесценции с максимумом в области  $\lambda \approx 380\text{--}390 \text{ nm}$  обусловлена донорно-акцепторными парами, в состав которых входит мелкий донор, например, междоузельный цинк  $Zn_i^+$  с уровнем  $E_C - 0.05 \text{ eV}$  и вакансия цинка  $V_{Zn}^{2-}$  с уровнем  $E_V + 0.2 \text{ eV}$  [1].

Желто-оранжевая полоса люминесценции в области  $\lambda_{\text{max}} \approx 565\text{--}625 \text{ nm}$  обусловлена избыточным кислородом или вакансией цинка  $V_{Zn}^{2-}$ , локализованных возле каких-либо дефектов структуры, например, различных нарушений, связанных с поверхностью пленок [1].

Приведенные литературные данные свидетельствуют о том, что основными дефектами кристаллической структуры оксида цинка, контролирующими процессы излучательной рекомбинации, являются вакансии кислорода  $V_{\text{O}}^+$ , цинка  $V_{Zn}^{2-}$  и междоузельный цинк  $Zn_i^+$ . Следовательно, все основные особенности спектров излучения в исследованных нами пленках ZnO должны объясняться влиянием состава газа-носителя на концентрационное распределение именно этих дефектов кристаллической структуры оксида цинка.

Прежде всего обращают на себя внимание широкие бесструктурные полосы люминесценции в спектральном диапазоне  $\lambda \approx 425\text{--}700 \text{ nm}$  с  $\lambda_{\text{max}} \approx 515 \text{ nm}$ , которые наблюдаются в пленках ZnO, при выращивании которых в качестве газа-носителя использовался кислород и аммиак (спектры 2 и 3 на рис. 2). Наличие таких широких полос люминесценции в этих пленках, скорее всего, связано с тем, что они являются результатом наложения синей, зеленой и желто-оранжевой полос излучения, и состав газа-носителя (кислород, аммиак) существенным образом не влияет на структуру и физико-химическую природу центров излучательной рекомбинации. Однако, как показывают результаты исследования электрических свойств пленок ZnO (см. таблицу), использование в качестве газа-носителя кислорода приводит к увеличению удельного сопротивления пленок, с одной стороны, это должно свидетельствовать об уменьшении концентрации центров донорной природы, в частности, вакансий кислорода  $V_{\text{O}}^+$  с другой стороны, в пленках ZnO, в которых в качестве газа-носителя использовался кислород, присутствует интенсивная зеленая полоса люминесценции (спектр 2 на рис. 2), что (если принимать во внимание выводы авторов [5,6]) говорит о сравнительно большой

концентрации  $V_O^+$ . Поэтому мы предполагаем, что увеличение удельного сопротивления пленок ZnO, которые выращивались с использованием газа-носителя — кислорода, и интенсивная зеленая полоса люминесценции с  $\lambda_{\max} \approx 515$  nm в них связаны с адсорбированным на поверхности пленок кислородом. Данный процесс приводит к образованию в пленках обедненного слоя, появлению поверхностного электрического барьера, препятствующего прохождению электрического тока через пленку ZnO. Адсорбированный кислород способствует образованию на поверхности пленок и центров излучательной рекомбинации, обуславливающих зеленую полосу люминесценции с  $\lambda_{\max} \approx 515$  nm.

Использование в качестве газа-носителя аммиака не приводит к существенному изменению в дефектной структуре кристаллической решетки оксида цинка, поэтому на спектрах фотолюминесценции проявляются характерные для этого материала полосы излучения.

Наиболее существенные изменения в структуре спектра фотолюминесценции наблюдаются в пленках оксида цинка, выращенных с применением в качестве газа-носителя водорода (рис. 2, спектр 1). Экспериментальные данные показывают, что на спектрах подавлена зеленая полоса излучения с  $\lambda_{\max} \approx 51$  nm и наиболее явно проявились синяя с  $\lambda_{\max} \approx 455$  nm и желто-красная с  $\lambda \approx 565$ –700 nm полосы излучения. Этот результат лишней раз доказывает предположение о том, что широкие бесструктурные полосы люминесценции в оксиде цинка формируются тремя каналами излучательной рекомбинации с участием дефектов  $V_O^+$ ,  $V_{Zn}^{2-}$  и  $Zn_i^+$  (об их роли в формировании соответствующих полос излучения говорилось выше). Подавление водородом зеленой полосы люминесценции, скорее всего, связано с тем, что его избыток в процессе выращивания пленок приводит к образованию ассоциатов типа  $(H_i^0 - V_O^+)$  или препятствует адсорбции кислорода на поверхности пленок. В обоих случаях уменьшается концентрация центров зеленой люминесценции, обусловленных кислородом и его вакансиями. Взаимодействия водорода с центрами  $V_{Zn}^{2-}$  и  $Zn_i^+$ , ответственными за синюю и желто-красную полосы излучения, не происходит.

Во всех исследованных нами пленках оксида цинка при  $T = 80$  K (рис. 3) наблюдается фиолетовая полоса люминесценции с максимумом в области  $\lambda \approx 380$ –390 nm, она обусловлена, как отмечалось выше, донорно-акцепторными парами, в состав которых входит мелкий донор, например, межузельный цинк  $Zn_i^+$  с уровнем  $E_C - 0.05$  eV и вакансия цинка  $V_{Zn}^{2-}$  с уровнем  $E_V + 0.2$  eV. В зависимости от газа-носителя, используемого при выращивании этих пленок оксида цинка, меняются только интенсивность полос и спектральное положение их максимума. Как известно, донорно-акцепторные пары в кристаллической решетке люминофоров распределены по межатомному расстоянию, вследствие чего их спектры излучения представляют собой набор узких спектральных полос, каждая из которых соответствует определенному межатомному расстоянию

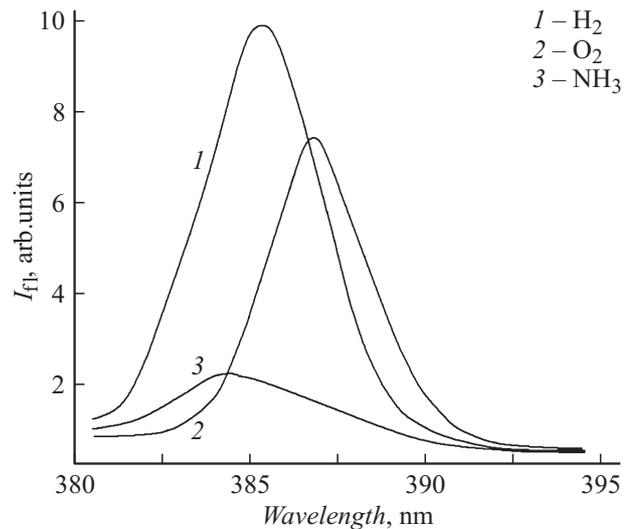


Рис. 3. Спектры длинноволновой фотолюминесценции пленок Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при  $T = 80$  K.

между донором и акцептором. Интенсивность люминесценции зависит от концентрационного распределения пар, которое определяется числом доноров и акцепторов на соответствующих координационных сферах. Анализ спектра излучения в фиолетовой области показывает, что в пленках оксида цинка, выращенных с использованием в качестве газа-носителя аммиака, наблюдаются наиболее „тесные“ донорно-акцепторные пары, которым соответствует малая концентрация доноров —  $Zn_i^+$  и акцепторов —  $V_{Zn}^{2-}$ . Наиболее удаленные друг от друга доноры —  $Zn_i^+$  и акцепторы —  $V_{Zn}^{2-}$  наблюдаются в пленках оксида цинка, выращенных с использованием в качестве газа-носителя кислорода.

Таким образом, проведенные нами исследования показывают:

- использование в методе CVD различных газов-носителей (водорода, кислорода и аммиака) не влияет на морфологию эпитаксиальных слоев оксида цинка,
- для уменьшения концентрации состояний дефектов, ответственных за самоактивированную зеленую полосу люминесценции оксида цинка, целесообразно в качестве газа-носителя в методе CVD использовать водород.

Исследованные тонкопленочные покрытия из оксида цинка могут быть предназначены для термоизолирующих и термоаккумулирующих устройств — тепловых зеркал и фильтров, термостатов и криостатов, для покрытий оконных стекол, обеспечивающих зимой экономии тепловой энергии, а летом — обратный эффект за счет селективности областей пропускания и отражения. Используемые в настоящее время покрытия на основе двойного оксида индия-олова менее доступны экономически и хуже по экологическим параметрам по сравнению с оксидом цинка. Полученные в лаборатории слои оксида цинка по основным характеристикам

не уступают слоям ПО: прозрачность в спектральной области  $0.4\text{--}1\ \mu\text{m}$ ,  $T = 85\%$ , отражение в тепловой области ( $3\text{--}45\ \mu\text{m}$ ) —  $90\%$  для слоев  $\text{ZnO}:\text{Ga}$  толщиной  $1\text{--}3\ \mu\text{m}$ .

## Список литературы

- [1] Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Оксид цинка. Получение и свойства. М.: Наука, 1984. 165 с.
- [2] Ray Y.R., Kim W.J., White H.W. *Cryst J.* // Growth, 2000, Vol. 219. P. 419.
- [3] Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Волков В.Т., Воробьев М.О. // ФТП. 2002. Т. 36. С. 284.
- [4] Ataev B.M., Bagamadova A.M., Djabrailov A.M., Mamedov V.V., Rabadanov R.A. // *Thin. Sol. Films.* 1995. Vol. 260. P. 19–20.
- [5] Van Gool W., Cleiren A.P. // *Phil. Res. Reports.* 1960. Vol. 15. P. 238.
- [6] Van Dijken A., Meulenkaamp E.A., Vanmaekelbergh D., Meijerink A. // *J. of Luminescence.* 2000. Vol. 87–89. P. 454.
- [7] Liu M., Kitai A.H., Mascher P. // *J. of Luminescence.* 1992. Vol. 54. P. 35.
- [8] Van Gool W. // *Phil. Res. Reports, Suppl.* 1963. N 3. P. 61.