

Эпитаксиальный рост и свойства пленок $Mg_xZn_{1-x}O$, получаемых методом лазерно-плазменного осаждения

© А.А. Лотин[¶], О.А. Новодворский, Е.В. Хайдуков, В.В. Рочева, О.Д. Храмова, В.Я. Панченко, К. Венцель*, Н. Трумпайска*, К.Д. Щербачев[†]

Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук, 140700 Шатура, Россия

* Институт полупроводниковой и микросистемной технологии, Университет технологии, D-01063 Дрезден, Германия

[†] Московский государственный институт стали и сплавов, 119049 Москва, Россия

(Получена 28 мая 2009 г. Принята к печати 8 июня 2009 г.)

Методом лазерно-плазменного осаждения при распылении керамических мишеней были выращены тонкие пленки $Mg_xZn_{1-x}O$, содержащие Mg в концентрациях $x = 0-0.45$. Определены условия их эпитаксиального роста на монокристаллических подложках $Al_2O_3(00.1)$. Достигнут рекордный предел растворимости Mg в гексагональном оксиде цинка, соответствующий $x = 0.35$. Рассогласование постоянных кристаллической решетки a пленок ZnO и $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$ при этом не превышало 1%, а значения ширины запрещенных зон различались на 0.78 эВ. Шероховатость поверхности пленок составила 0.8–1.5 нм в диапазоне $x = 0-0.27$.

1. Введение

Оксид цинка в последнее время привлек внимание ученых многих стран как кандидат для создания светоизлучающих диодов и лазеров ультрафиолетовой области спектра [1–4], а также широкополосных фотоприемников [5], поскольку он является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g = 3.37$ эВ и энергией связи экситона 60 мЭВ [1,6]. Благодаря хорошим оптическим, структурным и пьезоэлектрическим характеристикам, а также температурной, химической и радиационной стойкости оксид цинка может быть использован в широком спектре электронных устройств [6,7].

Управление шириной запрещенной зоны E_g в полупроводниках является одной из важнейших задач при создании различных оптоэлектронных устройств. Изменение E_g в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ (или $A^{III}B^V$) может быть достигнуто посредством частичного замещения атомов A либо B атомами той же группы Периодической системы химических элементов [6,8]. Для увеличения ширины запрещенной зоны в пленках ZnO многие авторы используют вышестоящие элементы второй группы — Be, Mg [2,9–11], а для уменьшения — нижестоящие, например, Cd [12,13]. Поскольку оксид цинка обладает гексагональной кристаллической структурой (вюрцит), а оксиды магния и кадмия кубической, рост тройных сплавов $Mg_xZn_{1-x}O$ и $Cd_yZn_{y-1}O$ со структурой вюрцита во всем диапазоне значений x и y не представляется возможным.

Расширение диапазона растворимости Mg в гексагональном оксиде цинка позволит увеличить разрыв зон в гетероструктуре $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ при выращивании

многослойных структур, таких как квантовые ямы и сверхрешетки.

В настоящей работе методом лазерно-плазменного осаждения были выращены пленки $Mg_xZn_{1-x}O$, содержащие Mg в диапазоне концентраций $x = 0-0.45$. Определены условия эпитаксиального роста пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ на монокристаллических подложках $Al_2O_3(00.1)$. Проведен анализ химического состава пленок, исследованы их структурные, оптические и электрические свойства.

2. Методика эксперимента

Эпитаксиальные пленки $Mg_xZn_{1-x}O$ выращивались методом лазерно-плазменного осаждения в высоковакуумной камере. Схема экспериментальной установки описана нами ранее в работе [14]. В качестве высоковакуумных насосов одновременно использовались турбомолекулярный и криогенный насосы, что позволило достигать в рабочем объеме вакуум не хуже 10^{-7} Торр с относительно низким содержанием водорода и углерода. Абляция керамических мишеней осуществлялась эксимерным лазером LC-7020 при частоте повторения импульсов 10 Гц (длина волны излучения $\lambda = 248$ нм, длительность импульса $\tau = 15$ нс), при этом плотность энергии лазерного излучения на мишени составляла 3 Дж/см².

Для изготовления керамических мишеней использовались порошки ZnO и MgO высокой чистоты (99.999%), которые смешивались в различных пропорциях с содержанием Mg вплоть до $x = 0.34$. Полученные смеси прессовались в таблетки, после чего таблетки отжигались при температуре 800°C в течение 2 ч в атмосфере кислорода.

В качестве подложек был использован сапфир $\alpha-Al_2O_3$ с ориентацией (00.1) промышленного изготовления.

[¶] E-mail: Lotin_82@mail.ru

Подложки размером 10×10 мм располагались на нагревателе на расстоянии 70 мм от мишеней.

Как известно, в процессе роста пленок оксида цинка содержание атомов цинка в пленке преобладает над атомами кислорода из-за различной летучести и адсорбции этих компонент [6]. Поэтому для предотвращения образования вакансий кислорода в пленке был использован молекулярный кислород (O_2) в качестве буферного газа.

По данным рентгеноструктурных исследований, исследований фотolumинесцентных свойств и морфологии поверхности пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ было установлено, что оптимальное давление кислорода в рабочей камере составляет 1–3 мТорр, оптимальная температура подложки при осаждении — $T_s = 400$ – 450°C . В процессе роста эпитаксиальных пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ температура поддерживалась на уровне 450°C с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$.

Были получены 8 серий образцов пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ толщиной 200 нм. Отношение содержания Mg к содержанию Zn в полученных пленках определялось методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии на установке ESCA 5700 (фирма Physic Electronics). Исследование структурных характеристик пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ проводилось на многоцелевом рентгеновском дифрактометре D8 Discover (фирма Bruker-AXS). Морфология поверхности пленок, а также их скорость роста определялись на атомно-силовом микроскопе (АСМ) DME DualScope 2401. Для исследования оптических свойств пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ были измерены спектры поглощения на спектрометре фирмы Perkin-Elmer и спектры фотolumинесценции (ФЛ) при комнатной температуре. Возбуждение ФЛ пленок осуществлялось непрерывным He–Cd-лазером с длиной волны $\lambda = 325$ нм и мощностью $W = 15$ мВт, спектры ФЛ регистрировались спектрометром Ocean Optics HR4000. Удельное сопротивление пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ измерялось по четырехточечной схеме Ван-дер-Пау на приборе Pro4 (фирма Lucas Labs).

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Первоначально с помощью АСМ была определена скорость роста эпитаксиальных пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ в зависимости от содержания Mg в мишенях. Полученная зависимость представлена на рис. 1.

Как видно из рис. 1, скорость роста пленок уменьшается при увеличении концентрации Mg в мишенях. Полученный результат можно объяснить следующим. Известно, что ширина запрещенной зоны MgO ($E_g = 8$ эВ [15]) превосходит энергию фотонов лазерного излучения $E_{ph} = 5$ эВ. Можно предположить, что межзонное поглощение излучения оксидом магния отсутствует и материал прозрачен на длине волны $\lambda = 248$ нм (поглощение света фононами — маловероятный процесс [16], а поглощение дефектами и примесями пренебрежимо мало). Тогда можно считать, что основная доля лазерного излучения будет поглощаться только

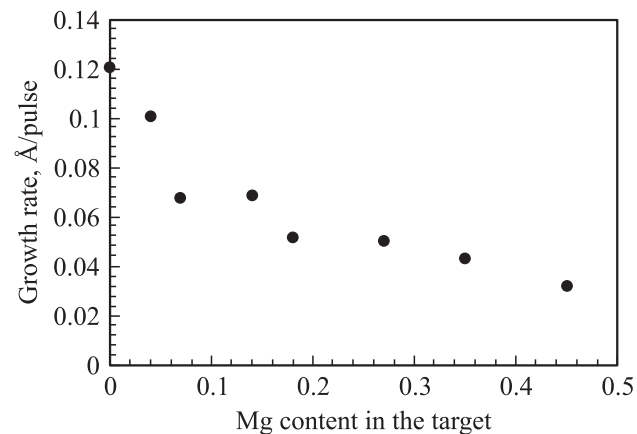


Рис. 1. Зависимость скорости роста пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ от содержания Mg в мишенях.

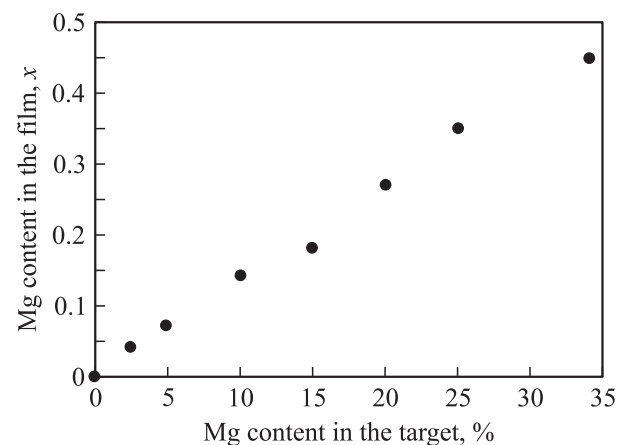


Рис. 2. Зависимость содержания Mg в пленках от его содержания в мишенях.

кристаллами ZnO и объемная плотность поглощенной в мишени энергии уменьшается с увеличением содержания MgO и уменьшается вынос материала из мишени. Таким образом, количество выносимого материала из мишеней $Mg_xZn_{1-x}O$, а значит, и скорость роста пленки будут зависеть от концентрации MgO в мишенях.

Химический состав полученных пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ определялся с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. По результатам химического анализа пленок было определено отношение содержания Mg в пленках к его содержанию в керамических мишенях. Результаты представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, зависимость имеет линейный характер, а концентрация Mg в пленках превышает его концентрацию в мишенях примерно в 1.33 раз. Это может быть связано с тем, что давление насыщенных паров атомов Zn превосходит давление паров Mg при данной температуре подложки. Это приводит к относительному увеличению десорбции цинка с поверхности пленки и, как следствие, к увеличению количества Mg в пленке [9]. Отношение содержания Mg в пленках $Mg_xZn_{1-x}O$ к его содержанию в мишенях

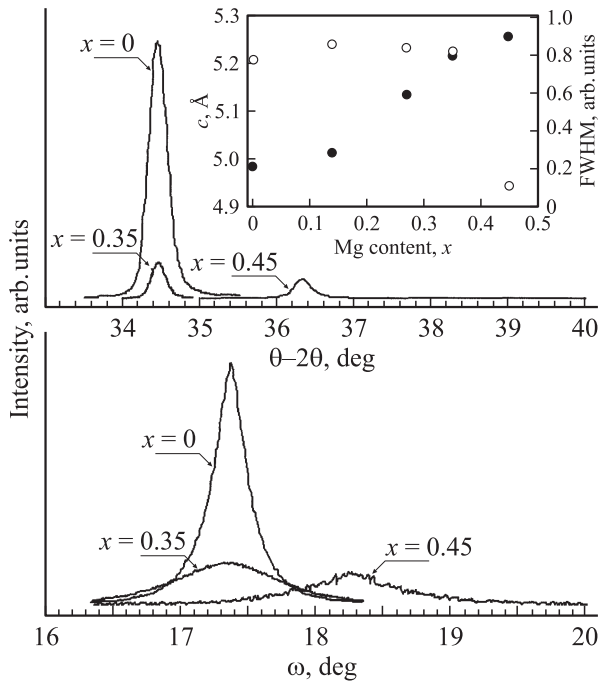


Рис. 3. θ – 2θ -сканы и кривые качания пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ вблизи узла решетки (00.2). На вставке показаны зависимости параметра решетки c и ширины кривой качания для пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ от содержания в них Mg.

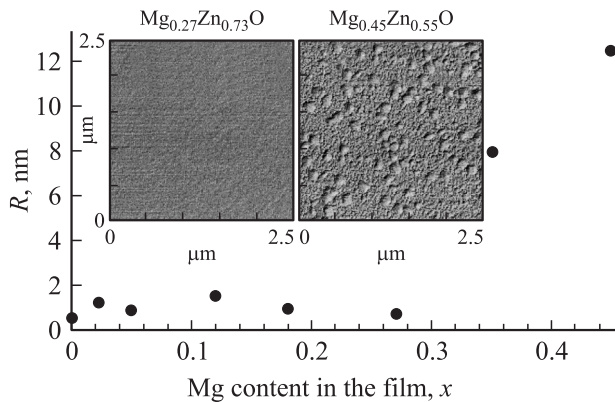


Рис. 4. Зависимость среднеквадратичной шероховатости R пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ от содержания в них Mg. На вставке — АСМ-изображения поверхностей пленок $Mg_{0.27}Zn_{0.73}O$ и $Mg_{0.45}Zn_{0.55}O$.

по результатам авторов работы [9], в которой рост пленок также осуществлялся методом лазерно-плазменного осаждения, составляло 2.5. Отличие наших результатов можно объяснить более низкой температурой подложки (400, а не 600°C), а также другими условиями роста пленок.

Структурные характеристики пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ определялись методом рентгеновской дифракции. Источником рентгеновского излучения являлась рентгеновская трубка мощностью 1.6 кВт с медным анодом (длина волны $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$). Измерения выполняли в

схеме низкого разрешения. На рис. 3 приведены θ – 2θ - и ω -сканы пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ вблизи узла решетки (00.2). Результаты рентгенодифракционного анализа показали, что пленки $Mg_xZn_{1-x}O$ сохраняют кристаллическую структуру вюрцита с ориентацией (00.2) вплоть до значения $x = 0.35$. Однако пленка $Mg_{0.45}Zn_{0.55}O$ уже имела ориентацию (10.1). При этом сигнал отражения от кубической фазы MgO не наблюдался ни в одном из образцов. Зависимости параметра кристаллической решетки c и ширины кривой качания на половине максимума интенсивности (FWHM) от концентрации Mg в пленках представлены на вставке к рис. 3. Видно резкое изменение параметра решетки c для $x > 0.35$, что можно связать с изменением ориентации роста пленки $Mg_{0.45}Zn_{0.55}O$.

Значения параметров кристаллической решетки a и c пленок $Mg_xZn_{1-x}O$, определенные по отражениям в узлах (00.4) и (10.4), ширины пиков кривых качания (ω -сканы) и отношение параметров решетки c/a представлены в таблице. Рассогласование параметров решетки a пленок ZnO и $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$ составило 0.995%.

Таким образом, полученный нами предел растворимости магния в однофазном гексагональном оксиде цинка при данных условиях роста составил $x = 0.35$ и превосходит значение, достигнутое в работе [9].

Помимо согласованности параметров кристаллической решетки при формировании границ в гетероструктурах важным требованием является также гладкость поверхности пленок [17]. Поэтому нами было проведено исследование морфологии поверхности пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Область сканирования составляла 2.5×2.5 мкм. Результаты АСМ-исследований поверхности пленок представлены на рис. 4. Было установлено, что шероховатость пленок лежала в пределах $R = 0.8$ – 1.5 нм для концентраций Mg в диапазоне $x = 0$ – 0.27 . Однако поверхности пленок $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$ и $Mg_{0.45}Zn_{0.55}O$ оказались сильно текстурированными, а их шероховатость была значительно больше — 8 и 12.5 нм соответственно (см. вставку на рис. 4). По-видимому, такое резкое изменение в морфологии пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ связано с тем, что при данной концентрации Mg происходит переориентация роста пленок (рис. 3).

Ширины пиков кривых качания и параметры кристаллической решетки $Mg_xZn_{1-x}O$

x	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	Ширина пика, град	c/a
0	3.247 ± 0.001	5.205 ± 0.001	0.207 ± 0.009	1.603018
0.12	3.192 ± 0.021	5.2413 ± 0.0006	0.281 ± 0.006	1.643041
0.27	3.229 ± 0.013	5.232 ± 0.001	0.590 ± 0.007	1.620316
0.35	3.215 ± 0.011	5.2257 ± 0.0003	0.793 ± 0.009	1.625412
0.45	–	4.9436 ± 0.001	0.895 ± 0.01	

При комнатной температуре нами были измерены спектры поглощения и фотолюминесценции пленок $Mg_xZn_{1-x}O$, выращенных на подложках Al_2O_3 (00.1). Сапфир был выбран в качестве материала подложек благодаря его прозрачности в широком диапазоне длин волн, что позволяет определять оптические свойства выращенных на нем пленок $Mg_xZn_{1-x}O$.

На рис. 5 приведены спектры поглощения пленок $Mg_xZn_{1-x}O$, содержащих Mg в концентрациях от 0 до $x = 0.45$. Как видно из рис. 5, увеличение содержания магния в пленках приводит к сдвигу края фундаментальной полосы поглощения пленок в синюю область от 3.3 до 4.63 эВ в указанном диапазоне значений x . Фотолюминесцентные исследования также показали сильный сдвиг ультрафиолетового пика излучения пленок $Mg_xZn_{1-x}O$, содержащих Mg вплоть до $x = 0.18$. Выше этого значения ФЛ не наблюдалась, так как ширина запрещенной зоны образцов превосходила энергию возбуждающих фотонов He–Cd-лазера.

Как видно из рис. 5, пленки $Mg_xZn_{1-x}O$ сохраняют достаточно резкий край фундаментальной полосы поглощения вплоть до значения $x = 0.35$. В спектре поглощения образца $Mg_{0.45}Zn_{0.55}O$ помимо межзонного поглощения наблюдался широкий пик поглощения вблизи 300 нм.

Установлено, что зависимость ширины запрещенной зоны E_g пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ от концентрации Mg имеет нелинейный характер (вставка к рис. 5). Значения E_g определялись по спектрам поглощения в предположении, что $\alpha^2(h\nu) \propto (h\nu - E_g)$, где α — коэффициент поглощения, $h\nu$ — энергия фотонов [9,16].

Благодаря наличию дефектов в виде кислородных вакансий и неконтролируемых примесей водорода даже беспримесный оксид цинка обладает электронной проводимостью [6,18]. Для наблюдения эффектов, связанных с переносом заряда в композиционных квантовых ямах

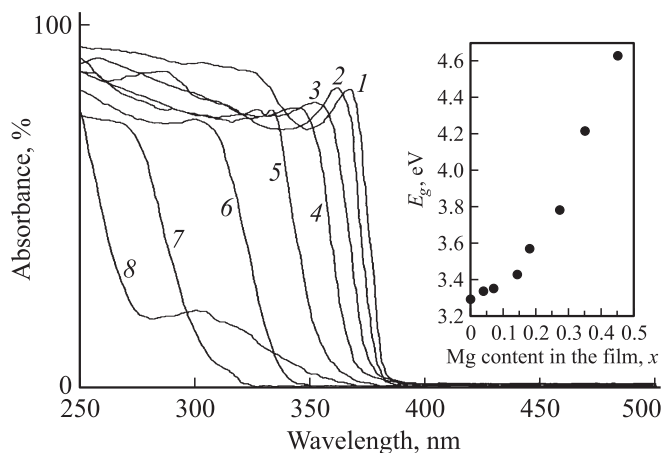


Рис. 5. Нормированные спектры поглощения пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ с $x = 0$ (1), 0.04 (2), 0.07 (3), 0.12 (4), 0.18 (5), 0.27 (6), 0.35 (7), 0.45 (8). На вставке — ширина запрещенной зоны E_g в зависимости от концентрации Mg в пленках.

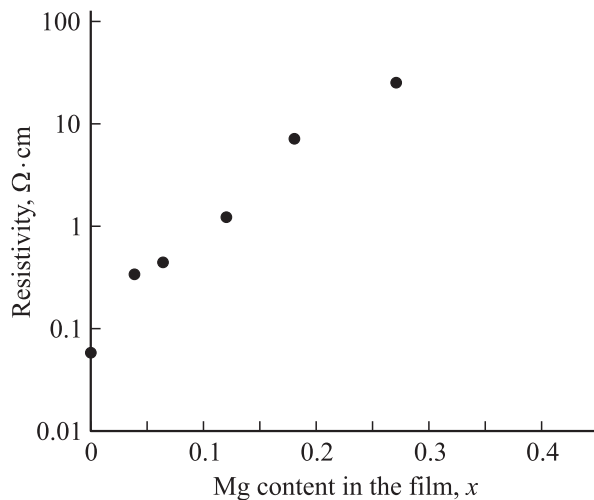


Рис. 6. Зависимость удельного сопротивления пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ от содержания в них Mg.

и сверхрешетках, важно, чтобы удельное сопротивление барьерных слоев было много больше удельного сопротивления активного слоя [19]. Нами было исследовано удельное сопротивление ρ пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ при различных концентрациях Mg. На рис. 6 представлена зависимость ρ от концентрации Mg в полулогарифмическом масштабе, полученная из измерений по четырехзондовой схеме Ван-дер-Пау.

Из рис. 6 видно, что удельное сопротивление ρ пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ нелинейно растет с увеличением содержания в них Mg от 0.058 до 25.7 Ом·см в диапазоне значений $x = 0-0.27$. Для пленок $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$, $Mg_{0.45}Zn_{0.55}O$ определить значение ρ не представлялось возможным.

4. Заключение

Определены условия роста эпитаксиальных пленок $Mg_xZn_{1-x}O$, при которых удалось достичь рекордного предела растворимости Mg в гексагональном оксиде цинка: $x = 0.35$. Использование этих условий роста, отличающихся от условий роста работы [9], позволило нам достичь предельной растворимости Mg в гексагональной структуре ZnO, превосходящей результат работы [9]: $x \approx 0.25$.

Расогласование постоянных кристаллической решетки a пленок ZnO и $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$ не превышало 1%, а значения ширины запрещенных зон различались на величину 0.78 эВ. Установлено, что скорость роста пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ уменьшается с ростом концентрации в них Mg. Химический анализ показал, что содержание магния в пленках линейно изменяется с его содержанием в керамических мишенях, превышая его в ~ 1.33 раза. Шероховатость пленок лежала в пределах $R = 0.8-1.5$ нм для значений x в диапазоне 0–0.27. Удельное сопротивление пленки $Mg_{0.27}Zn_{0.73}O$ превыша-

ло удельное сопротивление пленки ZnO более чем на 3 порядка, а образцы $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$ и $Mg_{0.45}Zn_{0.55}O$ оказались диэлектриками. Все вышеперечисленные качества тонких пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ дают возможность реализовать высококачественные ненапряженные гетероструктуры $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ для различных оптоэлектронных применений вплоть до $x = 0.35$.

Работа выполнена при поддержке гранта МНТЦ 3294, гранта РФФИ № 09-08-00291.

Список литературы

- [1] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segava, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki. *Nature Mater.*, **4**, 42 (2005).
- [2] Y. Ryu, T.-S. Lee, J.A. Lubguban, H.W. White, B.-J. Kim, Y.S. Park, C.J. Youn. *Appl. Phys. Lett.*, **88** 241 108(2006).
- [3] Jieying Kong, Sheng Chu, Mario Olmedo, Lin Li, Zheng Yang, Jialin Liu. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 132 113 (2008).
- [4] A. Nakamura, T. Ohashi, K. Yamamoto, J. Ishihara, T. Aoki, J. Temmio, H. Gotoh. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 093 512 (2007).
- [5] С.Е. Никитин, Ю.А. Николаев, И.К. Полушина, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков. *ФТП*, **37** (11), 1329 (2003).
- [6] U. Ozgur, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc. *J. Appl. Phys.*, **98**, 041 301 (2005).
- [7] D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason, G. Cantwell. *Appl. Phys. Lett.*, **81** (10), 1830 (2002).
- [8] Ж.И. Алферов. *УФН*, **172** (9), 1073 (2002).
- [9] A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Sakurai, T. Yasuba. *Appl. Phys. Lett.*, **72** (19), 2466 (1998).
- [10] А.А. Лотин, О.А. Новодворский, Е.В. Хайдуков, В.Я. Панченко, О.Д. Храмова, В.В. Рочева, Л.С. Паршина, Е.А. Чербыло. *Тез. докл. Межд. форума по нанотехнологиям „RusnanoForum-08“* (Москва, 2008).
- [11] C. Yang, X.M. Li, Y.F. Gu, W.D. Yu, X.D. Gao, Y.W. Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 112 114 (2008).
- [12] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, T. Yasuba, H. Koinuma. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1237 (2001).
- [13] J.W. Mares, F.R. Ruhge, A.V. Thompson, P.G. Kik, A. Osinsky, B. Hertog, A.M. Dabiran, P.P. Chow, W.V. Schoenfeld. *Opt. Mater.*, **30**, 346 (2007).
- [14] О.А. Новодворский, Л.С. Горбатенко, В.Я. Панченко, О.Д. Храмова, Е.А. Чербыло, К. Венцель, Й.В. Барта, В.Т. Бублик, К.Д. Щербачев. *ФТП*, **43** (4), 440 (2009).
- [15] J. Bruncko, J. Skriniarova, M. Michalka. *Proc. IXth Intern. Conf. on Laser and Laser-Information-Technologies — ILLA/LTL2006* (Smolyan, Bulgaria, 2006) p. 399.
- [16] П.Ю. Кардона. *Основы физики полупроводников*, пер. с англ. под ред. Б.П. Захарчени (М., Физматлит, 2002) 3-е изд.
- [17] А.Я. Шик, Л.Г. Бакуева, С.Ф. Мусихин, С.А. Рыков. *Физика низкоразмерных систем* (СПб., Наука, 2001).
- [18] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner. *Superlat. Microstruct.*, **34**, 6 (2003).
- [19] М. Херман. *Полупроводниковые сверхрешетки* (М., Мир, 1989).

Редактор Л.В. Шаронова

The epitaxy growth and properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ films produced by pulsed laser deposition method

A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky, E.V. Khaydukov, V.N. Glebov, V.V. Rocheva, O.D. Khramova, V.Ya. Panchenko, C. Wenzel*, N. Trumpaicka*, K.D. Chtcherbatchev⁺

Institute on Laser and Information Technologies, Russian Academy of Sciences, 140700 Shatura, Russia

* Institute of Semiconductor and Microsystems Technology, University of Technology, D-01062 Dresden, Germany

⁺ Moscow State Institute of Steel and Alloys (Technological University), 119049 Moscow, Russia

Abstract The $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films have been produced by the pulsed laser deposition with Mg content in the range $x = 0-0.45$. The epitaxy growing conditions of films on the single crystal sapphire substrates were determined. The highest solubility limit of Mg ($x = 0.35$) in ZnO hexagonal crystal structure has been obtained. The lattice mismatch of ZnO and $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$ samples was less than 1% and the difference of their band gaps was 0.78 eV. The surface roughness of films containing Mg in the range $x = 0-0.27$ was 0.8–1.5 nm.