

Влияние структурного совершенства пленок оксида цинка на их электрические и оптические свойства

А. Э. Муслимов, М. Х. Рабаданов, А. М. Исмаилов

Получены тонкие пленки ZnO на подложках (0001) Al₂O₃ с террасно-ступенчатой наноструктурой поверхности после термохимической нитридации и с буферными слоями золота. Исследованы их электрические и фотолюминесцентные свойства. Наибольшую подвижность и удельное сопротивление имеют пленки ZnO, полученные на AlN/(0001) Al₂O₃, которые обладали высоким структурным совершенством. Применение Au в качестве буферных слоев также приводит к повышению структурного совершенства эпитаксиальных пленок ZnO. Однако при этом наблюдается значительное снижение подвижности, связанное с рассеянием на атомах золота, внедренных в решетку ZnO, и уменьшение концентрации носителей.

Ключевые слова: оксид цинка, магнетронное распыление, люминесценция, террасно-ступенчатые наноструктуры.

Введение

Тонкие пленки широкозонного полупроводника ZnO благодаря возможностям достижения высоких концентраций собственных дефектов, а также контролируемого внедрения примеси, обеспечивающим возможность изменения оптических и электрических свойств, представляют значительный интерес как материал для пьезотехники, оптоэлектроники и фотоники.

Наиболее полный обзор методов получения ZnO, структурных, оптических и электрофизических свойств кристаллов и пленок ZnO представлен в [1, 2]. Проводимость пленок оксида цинка в образцах без примесей обычно напрямую связывают с концентрацией кислородных вакансий. Однако условия получения с варьированием потока кислорода и дальнейший постростовой ожиг на воздухе зачастую могут приводить к противоположным результатам. В работе [3] показано, что удельное сопротивление падает с увеличением содержания кислорода в смеси Ag:O₂ (магнетрон-

ное напыление), казалось бы, способствующему снижению концентрации кислородных вакансий. Между тем многократный отжиг на воздухе [4] приводит к подавлению свечения пленок в зеленой области спектра фотолюминесценции (500 нм), что связано с вакансиями кислорода и увеличением удельного сопротивления. Как нам представляется, авторы данной работы, варьируя технологические параметры процесса нанесения (давление кислорода, соотношение потоков атомов цинка и кислорода), формируют пленки с заданными электрическими и оптическими свойствами. Но при этом не исследуют влияние условий получения на структурное совершенство пленок ZnO (концентрация дефектов кристаллической структуры, в первую очередь, малоугловых границ, дислокаций и т. п.).

В настоящей работе для оценки влияния структурного совершенства пленок ZnO на их электрические и люминесцентные свойства поверхность подложки модифицировалась с помощью эпитаксиального наращивания, но при этом выбранные технологические параметры осаждения оставались постоянными. Наиболее популярной подложкой для выращивания пленок оксида цинка является сапфир (Al₂O₃) различной ориентации, что обусловлено его высокой степенью кристаллического совершенства, высокой химической и термической стойкостью, а также доступностью [5, 6]. В работе использованы методики формирования эпитаксиальных пленок ZnO на сапфире, ранее описанные в [7–9].

Муслимов Арсен Эмирбегович¹, старший научный сотрудник.

Рабаданов Муртазали Хулатаевич², профессор.

Исмаилов Абубакар Магомедович², доцент.

¹ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Россия, 119333, Москва, Ленинский просп., 59.

² Дагестанский государственный университет. Россия, 367000, Р. Дагестан, г. Махачкала, ул. Гаджиева, 43-а. Тел. 8 (722) 68-23-26. E-mail: egdada@mail.ru

Статья поступила в редакцию 13 декабря 2016 г.

© Муслимов А. Э., Рабаданов М. Х., Исмаилов А. М., 2017

Эксперимент

Подложки представляли собой плоские кусочки с размерами 10×10 мм, вырезанные из монокристаллической пластины Al_2O_3 диаметром 50,8 мм и толщиной 0,43 мм, предварительно полированной химико-механическим способом. Подложки имели на поверхности стохастический рельеф с шероховатостью 2 Å. В дальнейшем на этих подложках (тип I) формировалась террасно-ступенчатая наноструктура отжигом на воздухе при температуре 1400 °С. Подложки типа II проходили термохимическую нитридизацию, в результате чего на их поверхности формировался буферный слой (0001) AlN. Процесс проводился при температуре 1450 °С с использованием газовой смеси N_2 , CO, H_2 . На подложки типа III методом термовакуумного напыления (остаточное давление $\sim 10^{-4}$ Па) наносились буферные слои золота при комнатной температуре со средней толщиной ~ 1 нм. Количество напыляемого золота контролировалось с помощью кварцевых микровесов.

Пленки ZnO (толщиной $h = 200\text{--}400$ нм) осаждали на подложки всех типов (I, II, III) в одних и тех же условиях методом магнетронного распыления керамической мишени ZnO на постоянном токе: температура подложки $T = 650$ °С, давление кислорода $p = 1,33$ Па, плотность тока на мишень $j = 20$ мА/см², скорость роста $v = 2$ нм с⁻¹.

Морфология поверхности пленок исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе NTEGRA Prima. Структуру и ориентацию пленок исследовали методом дифракции быстрых электронов на отражение (электроннограф ЭМР 100). Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре SmartLab Rigaku, оснащенный источником излучения с вращающимся медным анодом ($\lambda = 1,540562$ Å). Пространственное разрешение в плоскости дифракции составляло 0,5 мм, приемные щели перед детектором обеспечивали угловое разрешение $\Delta\theta_d = 0,025^\circ$. В измерениях использовалась стандартная двухкристалльная схема дифрактометрии в горизонтальной геометрии на отражение. Возбуждение фотолюминесценции в исследуемых образцах ZnO

осуществляли излучением третьей гармоники импульсного YLF:Nd³⁺-лазера ($\lambda = 351$ нм, $\tau < 10$ нс). Регистрация спектров люминесценции проводилась на спектрометре-полихроматоре высокого разрешения (0,1 нм), оснащенный ПЗС-линейкой.

Для исследований электрофизических параметров на образцы наносились 4 индиевых контакта диаметром 0,5 мм в геометрии Ван-дер-Пау. Концентрация носителей определялась из измеренных значений подвижности, поверхностного сопротивления и толщины пленки.

Результаты и их обсуждение

Эпитаксиальный рост на подложках лейкосапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой поверхности (тип I). Как известно, использование подложек сапфира с ориентацией (0001) в эпитаксии оксида цинка сопряжено с определенными трудностями. Во-первых, это существенное различие в параметрах элементарных ячеек ($\sim 18\%$ [10]), что приводит к высокой плотности дислокаций в пленке. Во-вторых, рост пленки ZnO на плоскости (0001) Al_2O_3 приводит к образованию доменной структуры [11], когда отдельные домены-кристаллиты ZnO развернуты вокруг оси [0001] на угол 30°. Использование террасно-ступенчатого рельефа удается подавить доменную структуру в пленках (см. рис. 1 слева), однако наличие широкой полосы в видимой области спектра фотолюминесценции (см. рис. 1 справа) демонстрирует наличие структурных дефектов. Особенно высока дефектность напряженного слоя пленки на границе подложка-пленка, вызванного несоответствием параметров.

Эпитаксиальный рост на нитридизованных подложках лейкосапфира (тип II). Как видно из АСМ-изображения и электронограммы на отражение (см. рис. 2 слева), а также данных рентгеновской дифрактометрии (см. рис. 2 справа) термохимическая нитридизация поверхности (0001) сапфировых подложек приводит к существенному повышению структурного совершенства эпитаксиальных пленок ZnO.

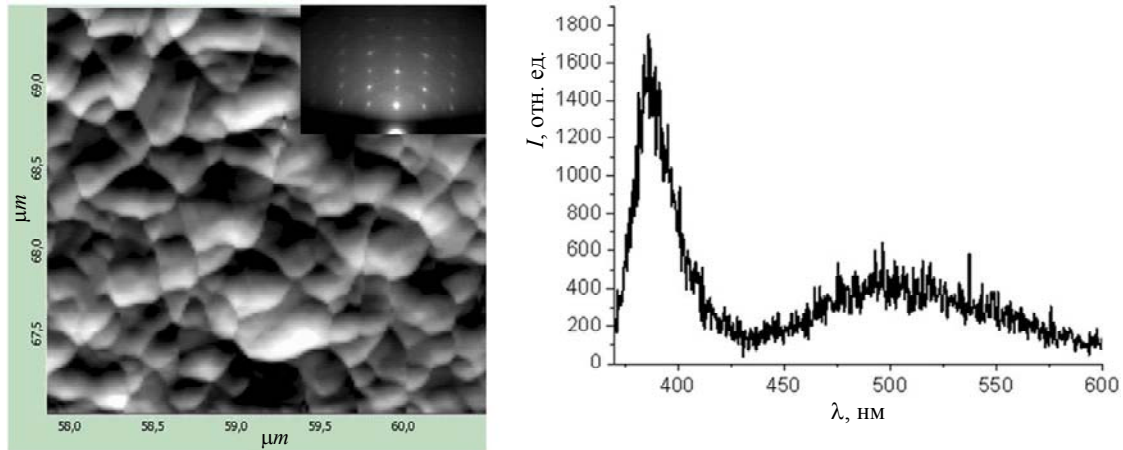


Рис. 1. Образец I, АСМ-изображение пленки ZnO на сапфире (слева), вставка: электронограмма на отражение и ее спектр фотолюминесценции (справа).

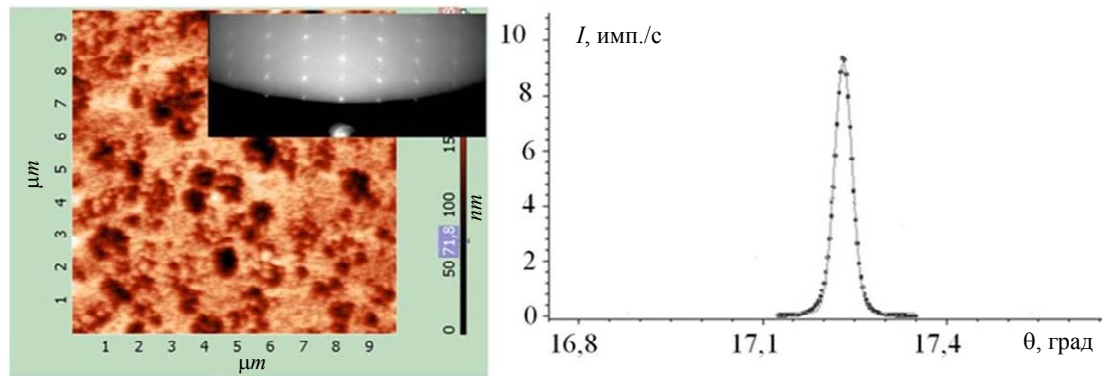


Рис. 2. Образец II, АСМ-изображение пленки ZnO на AlN/сапфир (слева), вставка – электронограмма на отражение. Кривая дифракционного отражения пленки ZnO от плоскостей (002) (справа), точки – эксперимент; сплошная линия – аппроксимация функцией Гаусса с полушириной $FWHM = 0,034^\circ$.

На спектре фотолюминесценции (рис. 3) отсутствует полоса в видимой области, поскольку оба соединения ZnO и AlN относятся к одному структурному типу вюрцита с близкими параметрами элементарной ячейки, что обеспечивает лучшее согласование кристаллических решеток на границе раздела.

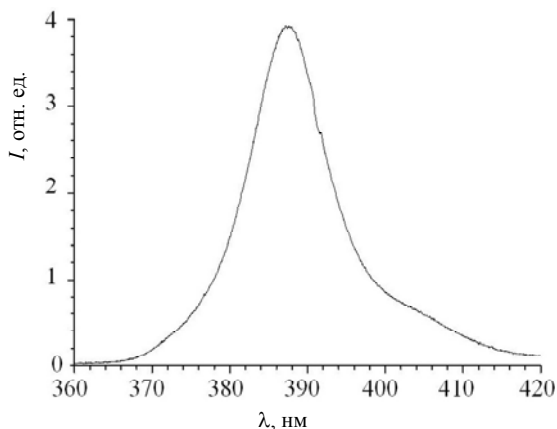


Рис. 3. Образец II, спектр фотолюминесценции пленки ZnO на подложке AlN/сапфир.

Эпитаксиальный рост на подложках лейко-сапфира с буферным слоем Au (тип III). На рис. 4 слева представлена морфология пленки ZnO, нанесенной на поверхность сапфира со сверхтонким слоем золота при температуре 650°C . Электронограмма подтверждает, что пленка ZnO является эпитаксиальной и имеет гексагональную структуру типа вюрцита. Также можно сделать вывод, что подслоя золота на подложке сапфира (0001) способствует ориентированному росту ZnO на сапфире. Влияние золота на эпитаксию ZnO можно объяснить химическим взаимодействием между металлическим цинком, который, по всей видимости, присутствует в облаке магнетронной плазмы в ростовой камере, и золотом на начальных стадиях осаждения ZnO при заданной температуре кристаллизации. На границе между подложкой Al_2O_3 и ZnO может существовать переходный слой, представляющий собой соединение $\text{Au}_{1,2}\text{Zn}_{8,8}$, [12], которое также кристаллизуется в гексагональной фазе вюрцита.

На спектре фотолюминесценции наблюдается увеличение интенсивности в ультрафиолетовой области (рис. 4 справа), по сравнению с пленкой

типа II (рис. 3), и при этом также отсутствует пик в видимой области.

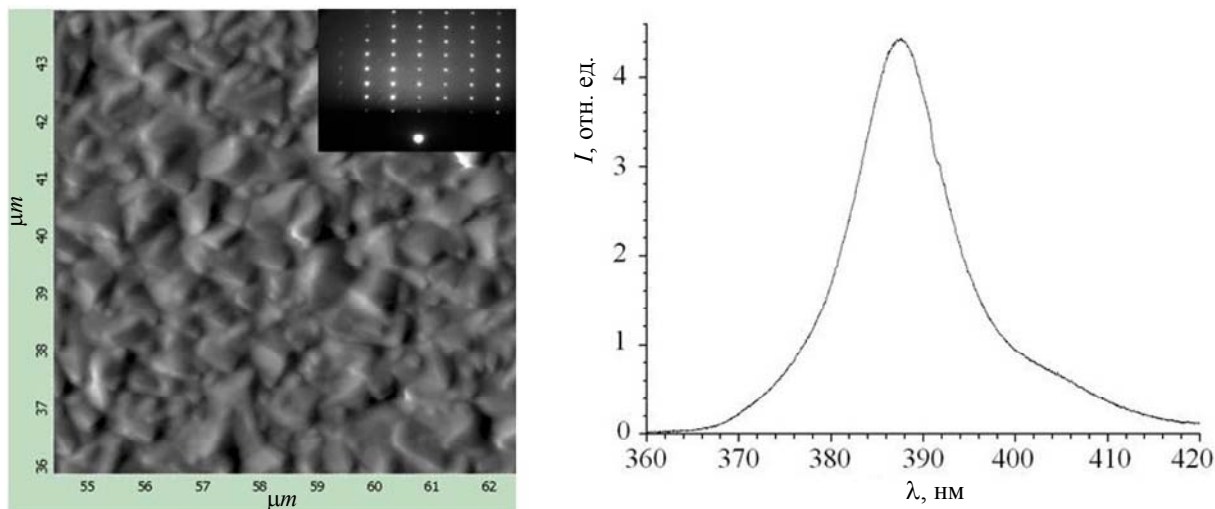


Рис. 4. Образец III, АСМ-изображение пленки ZnO на подложке сапфира с буферным слоем золота (слева), вставка: электронограмма на отражение и ее спектр фотолюминесценции (справа).

Все пленки (образцы I, II, III) обладали *n*-типом проводимости, что свойственно пленкам оксида цинка, в которых всегда имеется вакансии кислорода, являющиеся донорными центрами. Результаты измерения подвижности, удельного сопротивления и концентрации носителей для пленок представлены в таблице.

Таблица

Электрофизические параметры пленок ZnO

Образец	Подвижность, см ² /(В с)	Удельное сопротивление, Ом см	Концентрация носителей, см ⁻³
I	165	12	$3,16 \times 10^{16}$
II	195	22×10^3	$1,43 \times 10^{13}$
III	24	76×10^1	$3,41 \times 10^{15}$

Образцам I свойственна высокая концентрация носителей, которая может быть обусловлена дефектностью переходного слоя из-за значительного несоответствия параметров. Как показывают данные электронографии, которые позволяют анализировать приповерхностные слои, кристаллическое качество пленки с увеличением толщины повышается. Можно предположить, что переходный слой является поставщиком носителей заряда, а высокая подвижность обеспечивается верхними более совершенными слоями (модель двуслойной сверхрешетки).

В образце II наблюдаются самые высокие значения подвижности и такие пленки могут найти применение, например, в качестве кристаллических пленочных покрытий высокого оптического качества [13]. Указанные высокие значения подвижности можно связать с высоким кристалличе-

ским совершенством пленки. При этом изоструктурность ZnO и буферной пленки AlN позволяет существенно снизить дефектность переходной области, тем самым уменьшить концентрацию носителей зарядов, поставщиком которых являются дефекты структуры. Также увеличению удельного сопротивления способствует, вероятно, стехиометричность (сравнительно невысокая концентрация кислородных вакансий являющихся донорными центрами) образца II. Подтверждением этому может служить подавление широкой полосы в видимой части спектра фотолюминесценции (см. рис. 3).

Несмотря на кристаллическое совершенство, в образце III с буферным слоем золота наблюдается снижение подвижности, что может быть обусловлено внедрением золота в решетку и, соответственно, увеличением рассеяния на примесных атомах Au. Концентрация носителей при этом ниже, чем в образцах типа I из-за незначительного вклада дефектного переходного слоя, а также неионизированного состояния золота в узлах решетки ZnO. Отдельный интерес представляют возрастание интенсивности в ультрафиолетовой области, наблюдаемое в спектре фотолюминесценции (рис. 4, справа) образца с буферным слоем золота. Авторы [14] связывают эту особенность с формированием поверхностных плазмонных волн на атомах Au, которые способствуют забросу большого количества электронов в зону проводимости. Однако ряд работ [15, 16] демонстрируют отсутствие этого эффекта. Общим выводом работ [14–16] является возрастание напряжений решетке ZnO при

избыточной концентрации примеси Au, что проявляется в появлении широкой полосы в видимой области спектра фотолюминесценции.

Заключение

Проведенные исследования показывают, что использование подложек сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой в эпитаксии ZnO позволяет подавить доменную структуру, однако из-за несоответствия параметров решеток ZnO и сапфира формируется дефектная переходная область. Сравнительно высокие значения подвижности и концентрации носителей в таких пленках позволяют предположить, что переходный слой является поставщиком носителей заряда, а высокая подвижность обеспечивается верхними более совершенными слоями (модель двуслойной сверхрешетки).

Предварительная термохимическая нитризация подложек лейкосапфира приводит к повышению структурного совершенства и уменьшению толщины переходного слоя. При этом удельное сопротивление пленок может достигать величины порядка 22×10^3 Ом см, а также наблюдаться высокое значения подвижности $195 \text{ см}^2/(\text{В с})$, что является принципиально важным для применений в микроэлектронике.

Применение Au в качестве буферных слоев также приводит к существенному повышению структурного совершенства эпитаксиальных пленок ZnO. Однако при этом наблюдается значительное снижение подвижности, связанное с рассеянием на атомах золота, внедренных в решетку ZnO, и уменьшение концентрации носителей.

Полученные в данной работе результаты могут быть учтены при изготовлении приборных структур на базе ZnO/Al₂O₃.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-02-00227.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ozgur U., Alivov Y. J., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J. and Morkoc H. // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98. No. 4. P. 041301.
2. Fan J. C., Sreekanth K. M., Chang S. L., Rao K. V. // *Prog. in Mater. Sci.* 2013. Vol. 58. P. 874.
3. Аракелова Э. П., Хачатрян А. М., Авджян К. Э., Арамян Н. С., Геворкян В. А., Григорян С. Г., Мирзоян Г. Н. // *Известия НАН Армении. Физика.* 2011. Т. 46. № 6. С. 451.
4. Черобыло Е. А., Паршина Л. С., Новодворский О. А., Храмова О. Д., Панченко В. Я. / *Труды II Всероссийской научной школы для молодежи «Концентрированные потоки энергии в индустрии наносистем, материалов и живых систем».* (Москва, 2009). С. 332.
5. Kim K. K., Song J. H., Jung H. J. Choi W., Park S., Song J., Lee J. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2000. Vol. 18. No. 6. P. 2864.
6. Butashin A. V., Kanevskii V. M., Muslimov A. E., Rakova E. V., Mikhailov V. I., Babaev V. A., Ismailov A. M., Rabadanov M. Kh. // *Crystallography Reports.* 2014. Vol. 59. No. 3. P. 418.
7. Kolymagin A. B., Butashin A. V., Muslimov A. E., Vasilyev A. L., Kanevsky V. M. // *Crystallography Reports.* 2016. Vol. 61. No. 1. P. 63.
8. Butashin A. V., Kanevsky V. M., Muslimov A. E., Kondratev O. A., Blagov A. E., Vasilev A. L., Rakova E. A., Babaev V. A., Ismailov A. M., Vovk E. A., Nizhankovsky S. V. // *Crystallography Reports.* 2015. Vol. 60. No. 4. P. 565.
9. Vlasov V. P., Butashin A. V., Kanevskii V. M., Muslimov A. E., Babaev V. A., Ismailov A. M., Rabadanov M. Kh. // *Crystallography Reports.* 2014. Vol. 59. No. 3. P. 422.
10. Kim J. G., Han S. K., Yang S. M., Hong S.-K., Lee J. W., Lee J. Y., Song J.-H. Young E. I., Kim D., Park J. S., Lee H.-J., Yao T. // *Thin Solid Films.* 2010. Vol. 519. No. 1. P. 223.
11. Trautnitz T., Sorgenfrei R., Fiederle M. // *J. Cryst. Growth.* 2010. Vol. 312. P. 624.
12. Borisov D. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. No. 9. P. 10.
13. Jayatissa A. H. // *Semicond. Sci. Technol.* 2003. Vol. 18. P. 27.
14. Perumal V., Hashim U., Gopinath S. C. B., Prasad H. R., Wei-Wen L. // *Nanoscale Res. Lett.* 2016. No. 11. P. 31.
15. Chen Y., Zeng D., Zhang K., Lu A., Wang L. // *Nanoscale.* 2014. No. 6. P. 10887.
16. Ruiz Peralta M. D. L., Pal U., Zeferino R. S. // *ACS Appl. Mater. Interface.* 2012. No. 4 (9). P. 4807.

Influence of Zinc Oxide films structure perfection on their electrical and optical properties

A. E. Muslimov¹, M. Kh. Rabadanov², and A. M. Ismailov²

¹FSRC «Crystallography and Photonics», RAS
59 Leninskii av., Moscow, 119333, Russia

²Dagestan State University
43-a Gadzhiyev str., Makhachkala, 367000, Russia
E-mail: egdada@mail.ru

Received December 13, 2016

The ZnO thin films were obtained on (0001)Al₂O₃ substrate with terrace-steps nanostructure surface after thermochemical nitridization and with buffer gold lays. Their electrical and photoluminescent properties were researched. The ZnO films which had high structure perfection obtained on AlN/(0001)Al₂O₃ has the biggest mobility and specific resistivity. Applying Au as the buffer layers also leads to higher structural perfection of the ZnO epitaxial films. However, there is a significant decrease in mobility due to scattering on gold atoms introduced into the lattice of ZnO and decrease of the carrier's concentration.

Keywords: zinc oxide, magnetron sputtering, luminescence, terrace-steps nanostructure.

REFERENCES

1. U. Ozgur, Y. J. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
2. J. C. Fan, K. M. Sreekanth, S. L. Chang, and K. V. Rao, *Prog. in Mater. Sci.* **58**, 874 (2013).
3. E. R. Arakelova, A. M. Khachatryan, K. E. Avdzhyan, N. S. Aramyan, V. A. Gevorkyan, S. G. Grigoryan, and G. N. Mirzoyan, *Proceedings of the National Academy of Sciences of Armenia. Physics.* **46** (6), 451 (2011).
4. E. A. Cherebylo, L. S. Parshina, O. A. Novodvorsky, O. D. Khramov, and V. Y. Panchenko, *Proceedings of the II All-Russia Research School for Youth "Concentrated energy flows in the nano industry, materials and living systems."* (Moscow. 2009). P. 332.
5. K. K. Kim, J. H. Song, H. J. Jung, W. Choi, S. Park, J. Song, and J. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **18** (6), 2864 (2000).
6. A. V. Butashin, V. M. Kanevsky, A. E. Muslimov, E. A. Rakova, V. I. Mikhailov, V. A. Babaev, A. M. Ismailov, and M. Kh. Rabadanov, *Crystallography Reports*, **59** (3), 459 (2014).
7. A. B. Kolymagin, A. V. Butashin, A. E. Muslimov, A. L. Vasilyev, and V. M. Kanevsky, *Crystallography Reports*, **61** (1), 63 (2016).
8. A. V. Butashin, V. M. Kanevsky, A. E. Muslimov, O. A. Kondratev, A. E. Blagov, A. L. Vasilev, E. A. Rakova, V. A. Babaev, A. M. Ismailov, E. A. Vovk, and S. V. Nizhankovsky, *Crystallography Reports.*, **60** (4), 565 (2015).
9. V. P. Vlasov, A. V. Butashin, V. M. Kanevskii, A. E. Muslimov, V. A. Babaev, A. M. Ismailov, and M. Kh. Rabadanov, *Crystallography Reports*, **59** (3), 422 (2014).
10. J. G. Kim, S. K. Han, S. M. Yang, S.-K. Hong, J. W. Lee, J. Y. Lee, J.-H. Song, E. I. Young, D. Kim, J. S. Park, H.-J. Lee, and T. Yao, *Thin Solid Films*, **519** (1), 223 (2010).
11. T. Trautnitz, R. Sorgenfrei, and M. Fiederle, *J. Cryst. Growth.*, **312**, 624 (2010).
12. D. Borisov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 10 (2010).
13. A. H. Jayatissa, *Semicond. Sci. Technol.*, **18**, 27 (2003).
14. V. Perumal, U. Hashim, S. C. B. Gopinath, H. R. Prasad, and L. Wei-Wen, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, 31 (2016).
15. Y. Chen, D. Zeng, K. Zhang, A. Lu, and L. Wang, *Nanoscale*, **6**, 10887 (2014).
16. M. D. L. Ruiz Peralta, U. Pal, and R. S. Zeferino, *ACS Appl. Mater. Interface.*, **4** (9), 4807 (2014).