

06.2;06.3

©1995

О ВОЗМОЖНОСТИ ЛЕГИРОВАНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ТРАНСПОРТА В ПРОЦЕССЕ ВЫРАЩИВАНИЯ

*Б.М.Атаев, А.М.Багамадова, А.М.Джабраилов,
В.В.Мамедов, Р.А.Рабданов*

Низкоомные и прозрачные слои оксида цинка, получаемые в основном магнетронным распылением мишеней с добавками элементов III и IV групп, находят применение в устройствах опто- и акустоэлектроники и в принципе способны заменить широко используемые в технике слои двойного оксида индия-олова [1-5]. Наряду с высокими основными параметрами, перспективности слоев легированного оксида цинка в оптоэлектронных устройствах способствуют большая доступность и меньшая токсичность. В то же время такие ограничения магнетронного распыления, как недостаточное структурное совершенство получаемых слоев, неравномерное по площади и объему легирование, неустойчивость электрических свойств к последующей технологической обработке, сдерживают их широкое применение.

Мы сообщаем о первых результатах работ по легированию эпитаксиальных слоев (ЭП) оксида цинка алюминием и галлием в процессе выращивания в проточном реакторе пониженного давления методом химических транспортных реакций (ХТР), исследованию их электрических и оптических свойств. Метод ХТР технологичен, особенно в массовом производстве, и позволяет получать совершенные по структуре слои оксида цинка [6].

Описание проточного реактора пониженного давления и способа оптимизации температурных режимов в зонах испарения и осаждения приведены в [6]. Исходный материал, размещаемый в зоне испарения, готовился следующим образом.

Рассчитанные количества ZnO и Ga_2O_3 или Al_2O_3 чистоты ОСЧ тщательно перетирались, прессовались под небольшим давлением в виде цилиндра диаметром 20 и длиной 30 мм и отжигались для упрочнения при температуре $600^\circ C$ в течение 1 ч. Содержание легирующей добавки менялось в пределах 0.5-5% по весу. Использовались подложки 20×20 мм из монокристаллического сапфира с ориентацией $(10\bar{1}2)$, располагаемые последовательно вдоль реак-

№	ρ , Ом · см	N , см ⁻³	μ , см ² /В · с
1	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{20}$	15
3	$3 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{20}$	38
7	$2 \cdot 10^{-2}$	$3.3 \cdot 10^{18}$	44.5

тора перпендикулярно потоку друг за другом на расстоянии 0.5 см. Первая подложка находилась в 2 см от источника сырья (порядковый номер подложки отсчитывался от источника сырья). Структурное совершенство слоев контролировалось рентгенодифракционным и электронографическим анализами. Удельное сопротивление, концентрация и подвижность носителей заряда изучались компенсационным холловским методом.

На дифрактограммах всех пленок наблюдались отражения от кристаллографической плоскости (11 $\bar{2}$ 0) ZnO, параллельной плоскости подложки. Изучение кривых качания показало, что угол разориентации кристаллитов в слоях, полученных в оптимальных условиях, не превышал 30' (позиции 1–2), достигая 3° для позиции 7. Разброс электрических параметров для пленок, полученных в идентичных условиях, не превышал 5%, а коэффициент неоднородности по поверхности подложек 5–7%. Электрические характеристики легированных галлием пленок сохраняются без изменения по крайней мере в течение 1 года. При оптимальных ростовых условиях нам удалось получить слои с удельным сопротивлением $1.2 \cdot 10^{-4}$ Ом · см.

Типичные результаты холловских измерений, иллюстрирующие изменение электрических свойств в зависимости от позиции подложки в реакторе, приведены в таблице. Различия в степени легирования, вытекающие в том числе и из холловских измерений, мы связываем с градиентом парциальных давлений реагентов вдоль реактора.

Влияние примеси Ga в слоях оксида цинка сводится к следующему:

1) концентрация N в сильно вырожденном ZnO на 1–3 порядка выше, чем в нелегированных слоях;

2) холловская подвижность монотонно убывает с ростом концентрации Ga. Высокая концентрация $N \sim 10^{20}$ см⁻³ связана с ионами Ga⁺³, замещающих ионы Zn⁺² в узлах решетки. С ростом концентрации Ga в ZnO образование таких центров, как межузельный цинк и кислородные вакансии, считается маловероятным [2], и для легированных слоев можно предложить следующую стандартную формулу: $Zn_{1-x}Ga_xOe_x^1$.

Данные эксперимента показывают, что эпитаксиальные слои ZnO:Ga могут быть получены методом ХТР, тогда

как пленки, полученные из материала с примесью Al_2O_3 , по электрическим свойствам, морфологии и структуре ничем не отличались от пленок, полученных из чистого ZnO . Следовательно, легирования алюминием методом ХТР провести не удается.

Одной из технологических проблем получения прозрачных высокопроводящих покрытий является температурная нестабильность электрических свойств в атмосфере различных газов. К настоящему времени наибольшая температурная стабильность в вакууме или в атмосфере инертных газов получена в слоях $\text{ZnO}:\text{Al}$ [2] в области температур до 400°C . Это объясняют тем, что хемосорбция кислорода в слоях с донорной примесью стабильнее, чем для случая собственно дефектных доноров.

Нами специально изучалась степень стабильности электрических параметров слоев $\text{ZnO}:\text{Ga}$. Измерялось электрическое сопротивление пленок после термообработки в вакууме и различных газах (аргон, водород, воздух). Образцы содержались при соответствующей температуре в течение 1 ч, плавно охлаждались до комнатной температуры, после чего измерялось их сопротивление. Данные этих измерений в диапазоне температур до 650°C приведены на рис. 1. Там же для сравнения показаны результаты термоциклирования пленок, полученных магнетронным распылением мишени ZnO с 2% содержанием алюминия. Рис. 1 наглядно

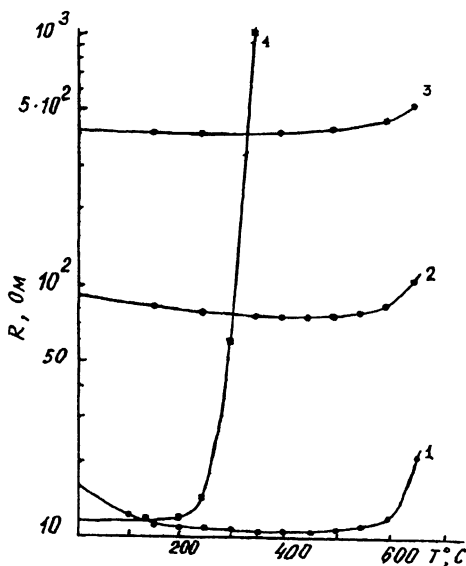


Рис. 1. Зависимость электросопротивления образцов $\text{ZnO}:\text{Ga}(2\%)$ от термоциклирования на воздухе. 1, 2, 3 — соответствуют положению образцов в зоне осаждения (№ 1, № 4, № 7). 4 — $\text{ZnO}:\text{Al}(2\%)$, полученные методом магнетронного распыления.

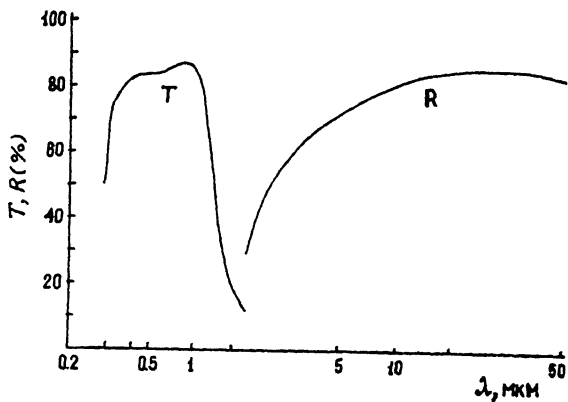


Рис. 2. Зависимости пропускания T и отражения R от длины волны излучения, полученные для образцов $\text{ZnO:Ga}(2\%)$.

демонстрирует как высокую устойчивость электрического сопротивления пленок ZnO:Ga по сравнению с ZnO:Al , так и существенно больший диапазон температурной стабильности их сопротивления.

На рис. 2 представлены обобщенные результаты исследования оптических свойств ЭП ZnO:Ga . Пропускание в области $0.4-1$ мкм составляло $> 80\%$ и не уменьшалось с увеличением концентрации Ga до 2% . Заметное УФ смещение края полосы пропускания с ростом концентрации Ga в $^{[3]}$ объясняется увеличением E_g от 3.4 до 3.9 эВ. Инфракрасное отражение также растет, и в области $10 < \lambda < 50$ мкм слои с 2% Ga обладают отражением порядка 85% . Особый интерес, по нашему мнению, представляет уникальная устойчивость электрофизических свойств этих слоев к термообработке вплоть до температур 650°C в атмосфере различных газов, неизбежной в технологии микро- и оптоэлектроники.

Список литературы

- [1] Major S., Banerjee A., Chopra K. // Thin Solid Films. 1983. V. 108. P. 333-340.
- [2] Minami T., Nanto H., Takata Sh. // Jap. J. Appl. Phys. 1984. V. 23. N 5. L280-L282.
- [3] Jin Z., Hamberg J., Grandvict C. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. N 10. P. 5117-5131.
- [4] Schropp R., Madan A. // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. N 5. P. 2027-2031.
- [5] Igasaki Y., Saito H. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. N 7. P. 3613-3619.
- [6] Абдуев А.Х., Атаев Б.М., Багамадова А.М. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1987. В. 11. С. 1928-1930.