

# Влияние отжига в радикалах кислорода на люминесценцию и электропроводность пленок ZnO : N

© А.Н. Георгобидани<sup>†</sup>, А.Н. Грузинцев<sup>\*†</sup>, В.Т. Волков\*, М.О. Воробьев

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
117924 Москва, Россия

\* Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Россия

(Получена 3 июля 2001 г. Принята к печати 4 сентября 2001 г.)

Показано, что внедрение в процессе роста в пленки оксида цинка акцепторной примеси азота может привести к формированию дырочной проводимости лишь после отжига в парах атомарного кислорода. Отжиг влияет не только на электрические свойства, но и на люминесценцию ZnO : N. В спектре фотолюминесценции появляются полосы в ультрафиолетовой и видимой областях, обусловленные внедрением азота.

## 1. Введение

Оксид цинка благодаря своим пьезоэлектрическим свойствам, высокой электронной проводимости и оптической прозрачности нашел самое широкое применение в различных приборах оптоэлектроники. Результаты, достигнутые в последние два года [1–3] по получению ZnO *p*-типа проводимости с концентрацией дырок  $> 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при легировании акцепторными примесями пятой группы (N, P и As), позволяют считать этот материал одним из самых перспективных в семействах широкозонных полупроводников II–VI и III–V. Дело в том, что оксид цинка, легированный донорными примесями алюминия и галлия, традиционно используется в качестве прозрачного контакта, имеющего высокую радиационную, химическую и термическую стойкость. Таким образом, наличие высокой электронной и дырочной проводимости в сочетании с широкой прямой запрещенной зоной (3.4 эВ) делают оксид цинка перспективным материалом для создания полупроводниковых источников видимого и ультрафиолетового излучения.

Появились первые попытки получения светодиодов на основе легированного донорными и акцепторными примесями оксида цинка [4,5]. Однако полученные в этих работах диоды либо вообще не люминесцировали, либо имели очень слабую электролюминесценцию в красной области, в то время как нелегированные пленки ZnO имеют обычно интенсивную ультрафиолетовую фотолюминесценцию в области связанных экситонов на длине волны  $\lambda \approx 370 \text{ нм}$  [6]. Следовательно, необходимо активировать легирующую примесь таким образом, чтобы она не только давала требуемые величину и тип проводимости, но и не уменьшала интенсивность, не искажала спектр свечения, а также не уменьшала прозрачность оксида цинка. Только в одной работе [2] авторам удалось получить *p*-тип проводимости за счет легирования азотом. При этом легирование происходило при добавлении в процессе роста оксида цинка окиси азота N<sub>2</sub>O и одновременном использовании окиси гал-

лия в качестве соактиватора. Применение газообразного азота в качестве транспортного газа не приводило к дырочной проводимости. В этой работе сделан вывод о необходимости внедрения в полупроводник донорной примеси для увеличения растворимости азота. Однако результаты свидетельствуют, что двойное легирование приводит к резкому на 5 порядков уменьшению подвижности носителей тока (до 0.05 см<sup>2</sup>/В·с). По нашему мнению, использование окисей азота и галлия дает положительный эффект прежде всего за счет введения в пленку избыточного кислорода. Дело в том, что недостаток кислорода в ZnO приводит к возникновению собственных дефектов донорного типа (межузельный цинк и вакансии кислорода), которые компенсируют акцепторы, обусловленные азотом.

Цель данной работы — исследование влияния отжига ZnO : N в атмосфере максимального давления атомарного кислорода на проводимость и люминесцентные свойства материала. Использование радикалов (атомов) кислорода [7–9] дает максимальное из возможных эффективное давление кислорода над пленкой и позволяет сместить стехиометрию материала в сторону избытка кислорода, уменьшив тем самым концентрацию собственных дефектов донорного типа.

## 2. Методика эксперимента

В нашей работе исследовались фотолюминесценция и электрические свойства пленок ZnO : N, полученных методом магнетронного высокочастотного напыления на аморфные подложки термически окисленного кремния SiO<sub>2</sub>. Легирование пленок осуществлялось за счет использования при напылении газообразной плазмы кислорода и азота с различным соотношением компонентов. Анализ примесного состава полученных неотожженных пленок методом масс-спектрометрии вторичных ионов показал наличие азота в количестве, зависящем от парциального давления азота в процессе напыления. Для определенности в дальнейшем мы исследовали пленки ZnO : N с содержанием азота 0.1 и 1 ат%. Использование кислорода в качестве одного из компонентов магне-

<sup>†</sup> E-mail: georg@sci.lebedev.ru

<sup>††</sup> E-mail: gran@ipmt-hpm.ac.ru

тронной плазмы приводило к необходимому составу ZnO в напыляемых пленках. Сразу после напыления из-за большой энергии распыляемых ионов пленки были аморфными, изолирующими и нелюминесцирующими. Требовался дальнейший их отжиг для кристаллизации, управления составом точечных дефектов и смещения стехиометрии в сторону избытка кислорода.

Пленки ZnO:N отжигались различное время в атмосфере кислорода (при давлении  $10^{-2}$  Торр) и в радикалах кислорода (по методике [7]) при различной температуре. Снимались спектры фотолюминесценции (ФЛ) пленок в жидком азоте при возбуждении импульсным азотным лазером ЛГИ-505. Люминесценция анализировалась с помощью двойного монохроматора МДР-6, управляемого компьютером, что давало при используемых щелях спектральное разрешение не хуже 1 мэВ. Толщина пленок измерялась кварцевым толщиномером в процессе напыления и составляла 0.5 мкм. При исследованиях кристаллической структуры и морфологии поверхности пленок использовался электронный просвечивающий микроскоп Джеол-2000. Тип проводимости контролировался методом термической электродвижущей силы (термоэдс) с последующим измерением подвижности носителей лучших образцов по методу Холла. Величина проводимости измерялась методом четырех контактов. Наносились контакты из индия для пленок с электронной проводимостью и из золота для пленок с дырочной проводимостью.

### 3. Результаты эксперимента

Анализ спектров ФЛ показал наличие у отожженных образцов ZnO:N ультрафиолетового экситонного (при энергии фотонов  $\hbar\omega = 3.3-3.35$  эВ), синего ( $\hbar\omega = 2.7-2.8$  эВ) и желто-зеленого свечения ( $\hbar\omega = 2.2-2.4$  эВ). Положение максимумов свечения и их интенсивность зависели от температуры и атмосферы отжига. Неотожженные пленки практически не люминесцировали.

На рис. 1 представлены спектры фотолюминесценции легированных пленок ZnO:N (0.1 ат%) до и после отжига при различных температурах в атмосфере обычного кислорода. Можно отметить, что при низкой температуре отжига (до  $T_a = 500^\circ\text{C}$ ) в спектре ФЛ преобладает синяя полоса свечения с максимумом при  $\hbar\omega = 2.8$  эВ (кривые 2, 3). Рост температуры отжига вызывает появление зеленой полосы с максимумом  $\hbar\omega = 2.4$  эВ. При  $T_a = 700^\circ\text{C}$  она становится доминирующей у пленок ZnO:N с малой концентрацией азота (рис. 1, кривая 5). Отжиг в атомарном кислороде приводит к качественному отличию спектров ФЛ пленок ZnO:N (0.1 ат%) (рис. 2) от приведенных на рис. 1. Здесь при низкой температуре отжига также превалирует синяя полоса люминесценции  $\hbar\omega = 2.8$  эВ (кривые 1 и 2). Однако при больших температурах отжига,  $T_a = 600-700^\circ\text{C}$ , наряду с зеленой полосой появляется интенсивное ультрафиолетовое свечение с максимумом  $\hbar\omega = 3.3-3.35$  эВ.

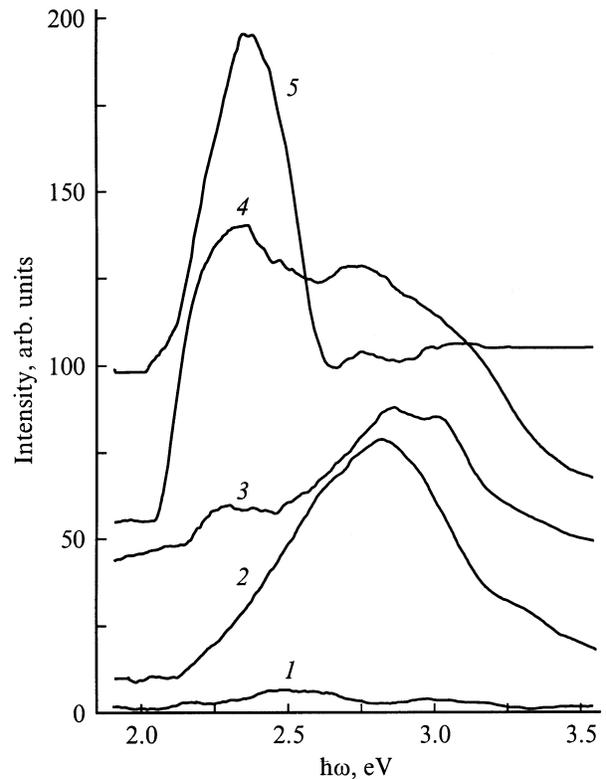


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции при 80 К пленок ZnO:N (0.1 ат%) до (1) и после отжига в течение 1 ч в атмосфере обычного кислорода при температурах  $T_a = 400$  (2),  $500$  (3),  $600$  (4) и  $700^\circ\text{C}$  (5).

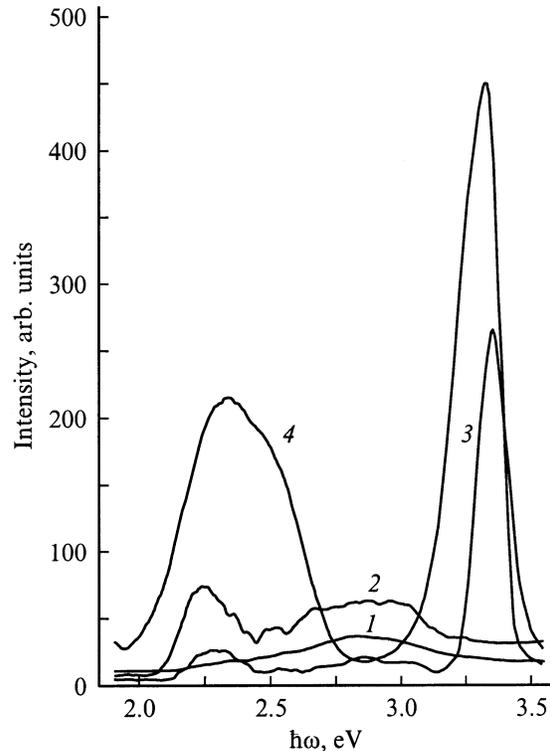
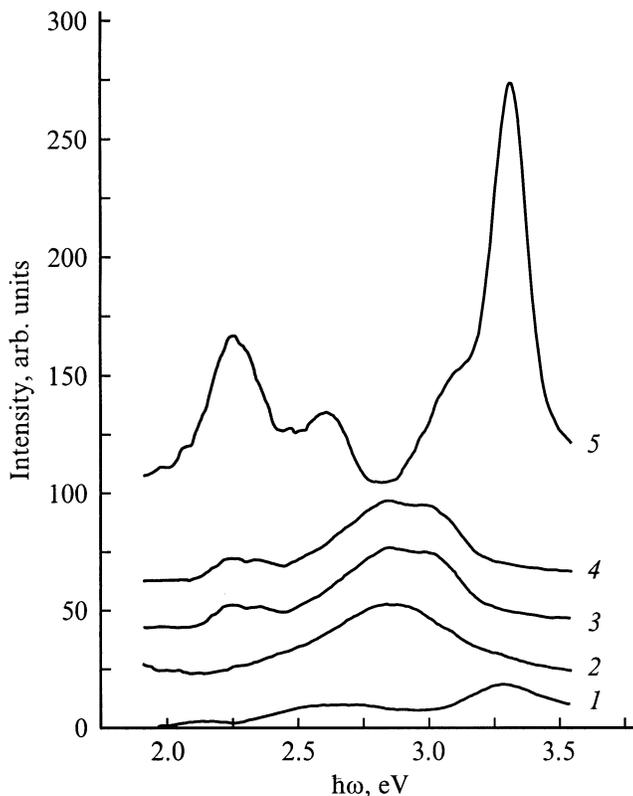


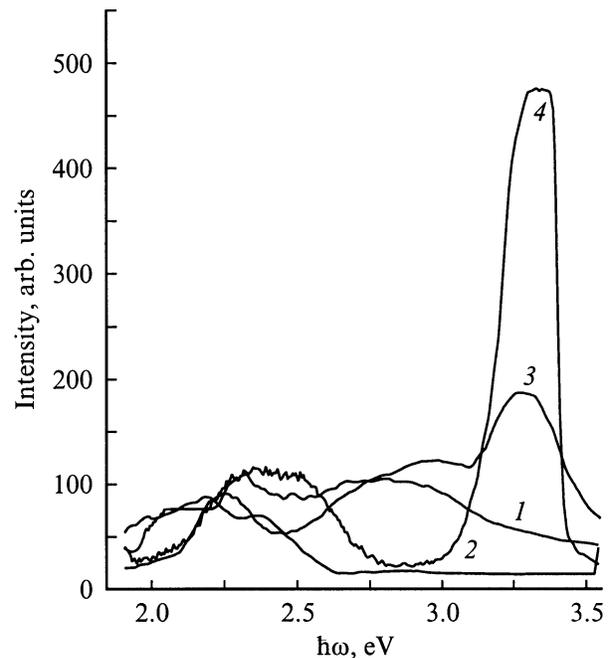
Рис. 2. Спектры фотолюминесценции при 80 К пленок ZnO:N (0.1 ат%) после отжига в течение 1 ч в радикалах кислорода при температурах  $T_a = 400$  (1),  $500$  (2),  $600$  (3) и  $700^\circ\text{C}$  (4).

Рассмотрим теперь спектры ФЛ пленок ZnO:N с большим содержанием азота, 1 ат% (рис. 3 и 4). В данном случае низкотемпературный отжиг в атмосфере обычного кислорода также приводит к появлению синего свечения с максимумом при  $\hbar\omega = 2.8$  эВ, но на этой полосе имеется коротковолновое плечо при 3.0 эВ (рис. 3, кривые 3 и 4), которое переходит в плечо 3.1 эВ на интенсивной экситонной полосе  $\hbar\omega = 3.3$  эВ при максимальной температуре отжига  $T_a = 700^\circ\text{C}$  (кривая 5). В последнем случае, как и для малых концентраций азота, появляется зеленое свечение, но уже состоящее из двух элементарных полос с максимумами при  $\hbar\omega = 2.25$  и 2.6 эВ. Отжиг в атмосфере радикалов кислорода приводит к ФЛ пленок ZnO:N (1 ат%), спектры которой качественно похожи на спектры пленок с малой концентрацией азота (рис. 2). Здесь также при малых температурах отжига преобладает синяя полоса  $\hbar\omega = 2.8$  эВ, а при больших — зеленое свечение при 2.4 эВ и ультрафиолетовое экситонное свечение при 3.3 эВ.

Обратимся теперь к зависимости электропроводности пленок ZnO:N от условий отжига, представленной в таблице. Прежде всего отметим уменьшение удельного сопротивления пленок при низкотемпературном отжиге в атмосфере кислорода вплоть до температуры



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции при 80 К пленок ZnO:N (1 ат%) до (1) и после отжига в течение 1 ч в атмосфере обычного кислорода при температурах  $T_a = 400$  (2), 500 (3), 600 (4) и  $700^\circ\text{C}$  (5).



**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции при 80 К пленок ZnO:N (1 ат%) после отжига в течение 1 ч в радикалах кислорода при температурах  $T_a = 400$  (1), 500 (2), 600 (3) и  $700^\circ\text{C}$  (4).

$T_a = 600^\circ\text{C}$ . При этом дальнейшее увеличение температуры отжига до  $T_a = 700^\circ\text{C}$  приводит к резкому росту удельного сопротивления до  $10^6$  Ом · см. Важно, что независимо от концентрации примеси азота в пленке отжиг в атмосфере неактивированного кислорода дает электронный тип проводимости. Использование при отжиге атмосферы радикалов кислорода, по мнению авторов [8], увеличивает эффективное давление атомарного кислорода более чем на 6 порядков. Это, как видно (таблица), приводит к изменению не только величины, но и типа проводимости пленок ZnO:N. В этом случае дырки становятся преобладающими носителями заряда после отжига пленок при температурах 400–600°C. Наименьшее удельное сопротивление имеют пленки ZnO:N (1 ат%) *p*-типа проводимости, полученные при температуре отжига  $T_a = 500^\circ\text{C}$ . Измеренная холловским методом подвижность дырок составляла для данных пленок  $5$  см<sup>2</sup>/В·с. Дальнейший рост температуры отжига в радикалах кислорода приводил к росту удельного сопротивления и к *n*-типу проводимости. Отжиг при  $T_a = 700^\circ\text{C}$  в любой кислородной атмосфере приводил к образованию изолирующих пленок.

#### 4. Обсуждение результатов и выводы

Таким образом, приведенные выше результаты свидетельствуют о существенной зависимости люминесцентных и электрических свойств пленок ZnO:N от типа кислородной атмосферы и температуры отжига. Следует отметить, что длительность отжига  $\sim 1$  ч необходима

Удельное сопротивление и тип проводимости пленок ZnO:N, отожженных при различных условиях

Образец	Без отжига	Условия отжига	$T_a$			
			400°C	500°C	600°C	700°
ZnO:N (0.1 ат%)	$1.3 \cdot 10^3$	Без радикалов	$4.2 \cdot 10^4$	$6.2 \cdot 10^2$	6.2	$1.2 \cdot 10^6$
ZnO:N (0.1 ат%)	$1.3 \cdot 10^3$	В радикалах	( $p$ ) $10^6$	( $p$ ) $8.3 \cdot 10^4$	( $p$ ) $1.1 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^6$
ZnO:N (1 ат%)	$1.6 \cdot 10^3$	Без радикалов	$3.1 \cdot 10^4$	$1.4 \cdot 10^3$	8.3	$10^6$
ZnO:N (1 ат%)	$1.6 \cdot 10^3$	В радикалах	( $p$ ) $1.2 \cdot 10^6$	( $p$ ) $7 \cdot 10^4$	( $p$ ) $9.8 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^6$

*Примечание.* Удельное сопротивление приведено в единицах Ом · см. ( $p$ ) — дырочная проводимость, в остальных случаях — электронная.

для получения однородной по толщине пленки. Отжиг в течение большего времени существенно не изменял характеристики люминесценции. На основании изменения спектров ФЛ пленок ZnO:N в процессе отжига можно говорить о существующем изменении преобладающих собственных или примесных точечных дефектов. Согласно литературным данным [10,11], зеленая полоса с максимумом  $\hbar\omega = 2.4$  эВ в чистом оксиде цинка связана с вакансией кислорода  $V_O$  в виде  $F^+$ -центра. Синяя же полоса в области 2.8–3.0 эВ обусловлена акцепторами — вакансиями цинка  $V_{Zn}$ , образующимися при избытке кислорода в кристаллической решетке оксида цинка. Ультрафиолетовое свечение в области  $\hbar\omega = 3.3$ –3.35 эВ обусловлено по общепринятому мнению излучательной рекомбинацией связанных экситонов. Более подробный анализ экситонного свечения требует понижения температуры измерений ФЛ до гелиевой, тем более что в пленках экситонные полосы, как правило, уширены и сдвинуты по сравнению с пиками в кристаллах из-за влияния подложки.

В связи с этим остановимся подробнее на анализе прежде всего видимой люминесценции наших пленок. Преобладание синего свечения при  $\hbar\omega = 2.8$  эВ при низких температурах отжига (не более 500°C) пленок ZnO:N в атмосферах обычного кислорода и его радикалов говорит об избытке кислорода в составе пленок. Благодаря этому вклад собственных донорных дефектов  $V_O$  и  $Zn_i$  в проводимость пленок незначителен, и проводимость определяется примесными и собственными акцепторами  $N_O$  и  $V_{Zn}$ . Именно поэтому удается получить дырочную проводимость при отжиге в атмосфере радикалов кислорода (таблица). Увеличение температуры отжига до  $T_a = 600$ –700°C приводит к появлению зеленого свечения при  $\hbar\omega = 2.4$  эВ, связанного с вакансиями кислорода. Это означает, что возрастает концентрация собственных дефектов донорного типа, компенсирующих акцепторы.

Существует критическая температура отжига, превышение которой не дает дырочной проводимости [8]. По приведенным выше данным пленки ZnO:N  $p$ -типа проводимости получаются при отжиге в радикалах кислорода в интервале температур  $T_a = 400$ –600°C. Следовательно, критическая температура отжига находится в интервале 600–700°C для данной плотности атмосферы радикалов. В неактивированной атмосфере кислорода дырочной проводимости вообще не удается получить.

При высокой температуре отжига,  $T_a = 700$ °C, получаются изолирующие пленки ZnO:N с яркой люминесценцией. Яркость ФЛ в этом случае объясняется хорошей поликристаллической структурой пленок с большими размерами зерен (100 нм). При низкой температуре отжига доля квазиаморфного материала довольно велика и размеры кристаллитов существенно меньше. Это подтверждается не только исследованиями наших пленок методом просвечивающей микроскопии, но и отсутствием экситонных линий в спектрах после низкотемпературных отжигов. Из приведенных выше кривых ФЛ видно, что при максимальной температуре  $T_a = 700$ °C экситонная ультрафиолетовая полоса появляется только в результате отжига. Отметим также, что при этой температуре отжига и при большой концентрации азота в пленке (1 ат%) появляются полосы ФЛ, не характерные для собственных дефектов, а именно, зеленая при  $\hbar\omega = 2.6$  эВ и синяя при  $\hbar\omega = 3.0$ –3.1 эВ (рис. 3). Их появление можно объяснить участием примесных дефектов  $N_O$  в излучательной рекомбинации: в первом случае — с переходом электронов с уровня  $V_O$  на уровень  $N_O$ , а во втором случае — из зоны проводимости на этот уровень. Стандартные зеленая и синяя полосы ФЛ с максимумами при  $\hbar\omega = 2.4$  и 2.8 эВ соответственно, как отмечалось выше, связаны с собственными дефектами — вакансиями кислорода и цинка в оксиде цинка.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 00-02-16421), а также Министерством науки Российской Федерации как часть программы "Физика твердотельных наноструктур" (проект № 99-1122) и как часть программы "Физика квантовых и волновых процессов" — подпрограмма "Фундаментальная спектроскопия" (проект № 01.08.02.8-4).

## Список литературы

- [1] T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida. Japan. J. Appl. Phys., **38**, L166 (1999).
- [2] M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai. Japan. J. Appl. Phys., **38**, L1205 (1999).
- [3] K. Minegishi, Y. Kawai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga, A. Shimizu. Japan. J. Appl. Phys., **36**, L1453 (1997).
- [4] Y.R. Ryu, W.J. Kim, H.W. White. J. Cryst. Growth, **219**, 419 (2000).
- [5] X. Guo, J. Choi, H. Tabata, T. Kawai. Japan. J. Appl. Phys., **40**, L177 (2001).
- [6] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger. Phys. Rev. B, **63**, 205 (2001).

- [7] T.V. Buthuzi, T.G. Chelidze, A.N. Georgobiani. Phys. Rev. B, **58**, 10 692 (1998).
- [8] A.N. Georgobiani, M.B. Kotlyarevskii. Nucl. Phys. B, **61**, 341 (1998).
- [9] A.N. Georgobiani, M.B. Kotlyarevskii, V.V. Kidalov, I.V. Rogozin. Inorg. Mater., **33**, 185 (1997).
- [10] W. Van Gool, A.P. Cleiren. Phil. Res. Reports, **15**, 238 (1960).
- [11] W. Van Gool. Phil. Res. Reports, Suppl. N 3, 61 (1963).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## **Influence of the annealing in oxygen radicals on luminescence and conductivity of ZnO films**

A.N. Georgobiani, A.N. Gruzintsev\*, V.T. Volkov\*,  
M.O. Vorobiev

P.N. Lebedev Physical Institute  
of Russian Academy of Sciences,  
117924 Moscow, Russia

\* Institute of Microelectronic Technology  
and High Purity Materials  
of Russian Academy of Sciences,  
142432 Chernogolovka, Russia

**Abstract** It is shown, that doping of ZnO films by nitrogen acceptors during the growth process can result in formation of hole conductivity only after annealing them in atomic oxygen. The annealing affects both the electrical properties and luminescence of ZnO:N films. Bands that have been caused by nitrogen doping appear in the ultraviolet as well as in the visible regions of photoluminescence spectra.