

# Фотоэлектрические свойства пленок ZnO, легированных акцепторными примесями Cu и Ag

© А.Н. Грузинцев<sup>†</sup>, В.Т. Волков, Е.Е. Якимов

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия

(Получена 1 июля 2002 г. Принята к печати 2 июля 2002 г.)

Исследовано влияние на люминесценцию и фотопроводимость пленок оксида цинка легирования акцепторными примесями Cu и Ag с различной концентрацией 1, 3 и 5 ат%. Методом электронно-лучевого испарения при оптимальных режимах получены пленки с преобладанием люминесценции в ультрафиолетовой области спектра. Показано, что внедрение меди дает три типа точечных дефектов в ZnO:  $\text{Cu}_{\text{Zn}}(3d^{10})$ ;  $\text{Cu}_{\text{Zn}}(3d^9)$  и  $\text{Cu}_i$ , а серебра — один тип:  $\text{Ag}_{\text{Zn}}(3d^{10})$ . Обнаружено выделение фазы оксида серебра при максимальной концентрации примеси. Внедрение примеси приводит к резкому возрастанию сопротивления и фоточувствительности пленок.

## 1. Введение

Оксид цинка благодаря своим пьезоэлектрическим свойствам, высокой электронной проводимости и оптической прозрачности нашел самое широкое применение в различных приборах оптоэлектроники. Недавнее успешное получение [1–4] примесной проводимости *p*-типа (с концентрацией дырок более  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) посредством легирования акцепторами пятой группы (N, P и As) позволяет считать ZnO самым перспективным в семействе широкозонных полупроводников (ZnSe, SiC, GaN и т.д.). Дело в том, что оксид цинка, легированный донорными примесями алюминия и галлия, традиционно используется в качестве низкоомного прозрачного контакта, имеющего высокую радиационную, химическую и термическую стойкость. Таким образом, наличие высокой электронной и дырочной проводимости в сочетании с широкой прямой запрещенной зоной (3.37 эВ) делают оксид цинка перспективным материалом для создания полупроводниковых источников видимого и ультрафиолетового света.

Появились первые попытки получения светодиодов на основе оксида цинка, легированного донорными и акцепторными примесями [5]. Однако представленные в этой работе диоды вообще не люминесцировали, хотя нелегированные пленки ZnO имеют обычно хорошую ультрафиолетовую фотолюминесценцию в области связанных экситонов (370 нм) [6]. Поэтому необходимо выбирать легирующую примесь таким образом, чтобы она не только давала необходимую величину и тип проводимости, но и не ухудшала спектр свечения и прозрачность оксида цинка.

Следует отметить, что в предыдущей своей работе [7] мы исследовали влияние примесей меди, серебра и золота на свечение пленок оксида цинка, полученных методом магнетронного напыления. Было обнаружено преобладание зеленого свечения донорно-акцепторных пар (ДАП), в которых донорами являлись собственные

дефекты — вакансии кислорода, а акцепторами — внедренные примеси. Были также определены глубины залегания соответствующих акцепторных уровней по отношению к валентной зоне. При этом оказалось, что медь и серебро дают наиболее мелкие уровни с энергиями связи состояний  $3d^{10}$ : 0.38 и 0.20 эВ соответственно. Авторы указывали на еще меньшую энергию связи данных акцепторов в состоянии  $3d^9$ , характерном для изолирующих пленок ZnO. Однако метод магнетронного напыления не позволил получить пленки с малой концентрацией электронов и хорошей кристаллическостью. Поэтому интересно исследовать пленки, полученные другими методами напыления, в которых имеется избыток кислорода в стехиометрии и различная концентрация легирующих примесей.

Цель данной работы — исследование влияния легирования ZnO акцепторными примесями первой группы — медью и серебром с различными концентрациями — на проводимость, фоточувствительность и люминесцентные свойства материала. Использовался метод электронно-лучевого испарения с регулированием состава ионной компоненты в процессе напыления, не требующий последующего высокотемпературного отжига пленок, приводящего к потере кислорода [8].

## 2. Методика эксперимента

В работе исследовались люминесцентные и фотоэлектрические свойства пленок ZnO:Cu и ZnO:Ag, полученных методом электронно-лучевого напыления на аморфные подложки из термически окисленного кремния ( $\text{SiO}_2$ ) с использованием установки L-560 фирмы „Leubold Haerens“. Для регулирования состава ионной компоненты в процессе напыления к подложке прикладывалось положительное напряжение [8]. Легирование пленок осуществлялось добавлением оксидов меди и серебра в материал распыляемой мишени ZnO в атомарной концентрации 1, 3 и 5%. Исследовались спектры фотолюминесценции пленок в жидком азоте при возбуждении импульсным азотным лазером ЛГИ-505.

<sup>†</sup> E-mail: gran@ipmt-hpm.ac.ru  
Fax: (095) 9628047

Спектры анализировались с помощью двойного монохроматора МДР-6, управляемого компьютером, что давало при используемых щелях спектральное разрешение не хуже 1 мэВ. Толщина пленок, измерявшаяся кварцевым толщиномером в процессе напыления, составляла 0.5 мкм. В исследованиях кристаллической структуры и морфологии поверхности пленок использовался электронный просвечивающий микроскоп JEM-2000FX.

Исследования фотопроводимости проводились в ультрафиолетовой и видимой областях спектра при помощи падающего излучения лампы накаливания „Нарва-100“, пропущенного через абтюатор с частотой прерывания 102 Гц, а также светосильный монохроматор МДР-12.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлен спектр фотолюминесценции (ФЛ) нелегированной (кривая 1) и легированных серебром с разной концентрацией (кривые 2–4) пленок оксида цинка. Для чистых пленок ZnO характерно наличие узкого пика с максимумом при 3.30 эВ. Легирование приводит к уширению ультрафиолетового свечения ZnO:Ag за счет роста вклада длинноволновой части спектра. При этом наблюдается рост суммарной интенсивности вплоть до концентрации 3 ат%. Интенсивность люминесценции пленок с максимальной концентрацией серебра 5 ат% (рис. 1, кривая 4) резко падала, и были явно видны два пика с энергиями 3.17 и 3.33 эВ.

Спектры ФЛ пленок ZnO:Cu при соответствующих концентрациях примеси (рис. 2) отличаются как положением максимумов ультрафиолетового свечения, так гораздо меньшей полушириной линий по сравнению с пленками ZnO:Ag. В отличие от спектров чистого оксида цинка в данном случае хорошо видна тонкая структура. Для пленок ZnO:Cu (5 ат%) можно выделить три узкие линии с максимумами при 3.26, 3.31 и 3.35 эВ,

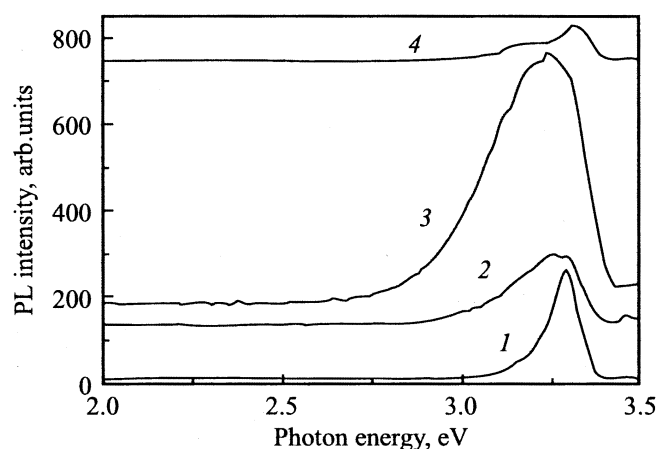


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции нелегированных пленок ZnO (1) и легированных пленок ZnO:Ag при  $T = 80$  К и концентрациях примеси, ат%: 2 — 1, 3 — 3, 4 — 5.

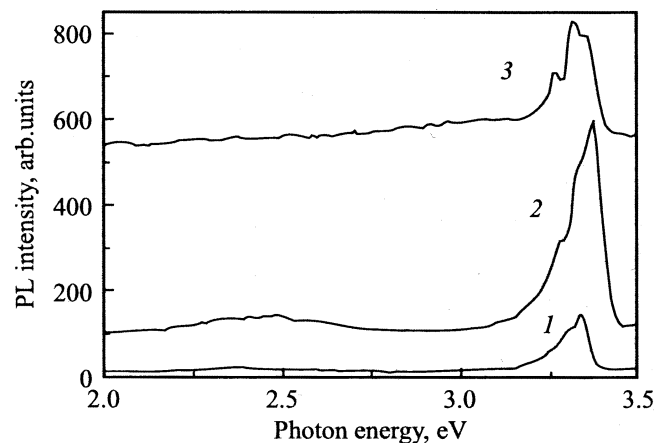


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции легированных пленок ZnO:Cu при  $T = 80$  К и концентрациях примеси, ат%: 1 — 1, 2 — 3, 3 — 5.

а также широкое плечо в более длинноволновой области спектра с максимумом при 3.05 эВ (рис. 2, кривая 3). Эти же линии проявляются в спектрах ФЛ пленок с меньшей концентрацией меди.

Отметим практическое отсутствие для обеих примесей зеленой полосы люминесценции, которую в ранних работах связывали с примесью меди в окисле цинка. Ранее [7] мы связали зеленое свечение с переходами с вакансий кислорода в валентную зону или внутри донорно-акцепторной пары, где донором является вакансия кислорода, а акцептором — мелкий примесный или собственный дефект. Таким акцептором, в частности, может быть медь или серебро. Но если в процессе роста пленки создается избыток кислорода, то, как видно из приведенных выше спектров, удастся убрать зеленое свечение, оставив лишь краевое и экситонное в фиолетовой части спектра. При этом широкие длинноволновые полосы при 3.17 эВ для ZnO:Ag (рис. 1, кривая 4) и 3.05 эВ для ZnO:Cu (рис. 2, кривая 3) называются краевым свечением и обусловлены переходами электрона из зоны проводимости на соответствующие примесные акцепторы. Более узкие коротковолновые линии обусловлены рекомбинацией связанных экситонов. Причем, если для больших (5 ат%) концентраций серебра характерно наличие одной линии связанного экситона при 3.33 эВ, то для аналогичной концентрации меди имеются три экситонные линии с максимумами 3.26 ( $I_1$ ), 3.31 ( $I_2$ ) и 3.35 эВ ( $I_3$ ). Эти пики не могут быть фоновными повторениями, так как их относительная интенсивность зависит от концентрации меди. Принимая во внимание переменную валентность меди, логично объяснить первые две линии  $I_1$  и  $I_2$  рекомбинацией связанных экситонов на акцепторах  $Cu_{Zn}$  в разных зарядовых состояниях ( $3d^{10}$  и  $3d^9$ ), а линию  $I_3$  — рекомбинацией связанных экситонов на донорах  $Cu_i$ . По отношению интенсивностей данных экситонных пиков для разных концентраций внедренной меди можно судить о том,

Удельные сопротивления пленок ZnO:Cu и ZnO:Ag с различной концентрацией примесей

Тип примеси	Ag	Ag	Ag	Cu	Cu	Cu
Концентрация, ат%	1	3	5	1	3	5
Удельное сопротивление, Ом · см	$8.5 \cdot 10^3$	$2.1 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^5$	$3.1 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^6$

в каком из трех возможных видов дефектов находятся атомы меди в решетке оксида цинка. Что касается серебра, то наши измерения (рис. 1) свидетельствуют о наличии лишь одного экситонного пика, т.е. одного типа дефектов:  $Ag_{Zn}$ .

Поскольку медь и серебро в ZnO являются акцепторными примесями, интересно исследовать проводимость пленок четырехконтактным методом. В таблице приведены удельные сопротивления пленок с различной концентрацией примесей. Если учесть, что удельное сопротивление нелегированных пленок оксида цинка, напыленных при тех же условиях, составляет  $0.77 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , то наблюдалось существенное увеличение сопротивления за счет легирования. Можно отметить, что внедрение меди приводит к большему росту (на порядок) сопротивления по сравнению с внедрением примеси серебра с той же концентрацией.

Получение изолирующих пленок ZnO:Cu и ZnO:Ag позволяет исследовать спектры их фотопроводимости (ФП). Дело в том, что в чистом материале темновая проводимость столь велика, что дополнительная засветка пленки не дает ее существенного изменения и в спектре ФП не наблюдается ничего, кроме шумов (рис. 3, кривая 1). Повышение сопротивления легированных пленок ZnO:Ag существенно улучшает отношение сигнал/шум и дает интенсивный пик фоточувствительности в красной области с максимумом при  $1.8 \text{ эВ}$  и плечом при  $1.95 \text{ эВ}$  для максимальной концентрации серебра (рис. 3, кривая 4). Отметим, что эти пленки обладают существенным поглощением видимого света с энергией фотона более  $1.8 \text{ эВ}$ .

Фотопроводимость пленок ZnO:Cu имеет максимумы в фиолетовой части спектра при  $3.0$ ,  $3.16$  и  $3.5 \text{ эВ}$ , а также максимум при  $2.75 \text{ эВ}$  для концентрации меди  $3 \text{ ат}\%$  (рис. 4). Сразу можно отметить пик зеленого свечения при  $2.45 \text{ эВ}$  для этой же концентрации примеси в спектре ФЛ (рис. 2, кривая 2), обусловленный вакансиями кислорода [7]. Поэтому проводимость в видимой части спектра при  $2.75 \text{ эВ}$  скорее всего обусловлена переходами электронов с вакансий кислорода в зону проводимости. Самый коротковолновый пик ФП при  $3.5 \text{ эВ}$  связан с переходом носителей из валентной зоны в зону проводимости и хорошо коррелирует с шириной запрещенной зоны оксида цинка. Два пика в краевой области при  $3.0$  и  $3.16 \text{ эВ}$  вероятнее всего обусловлены переходами электронов с акцепторов  $Cu_{Zn}$  в разных зарядовых состояниях ( $3d^{10}$  и  $3d^9$ ) в зону проводимости.

Необычный вид спектров фотопроводимости и потемнение пленок ZnO:Ag ( $5 \text{ ат}\%$ ) позволил нам предположить наличие в них второй фазы — оксида серебра. Для подтверждения этой гипотезы были проведены исследования планарных срезов пленок методом просвечивающей микроскопии. Использование электронного просвечивающего микроскопа JEM-2000FX показало наличие внутри пленки вкраплений размером  $0.2\text{--}0.3 \text{ мкм}$  с электрограммой, типичной для оксида серебра. На пленках с медью образование второй фазы не наблюдалось для всех исследованных концентраций.

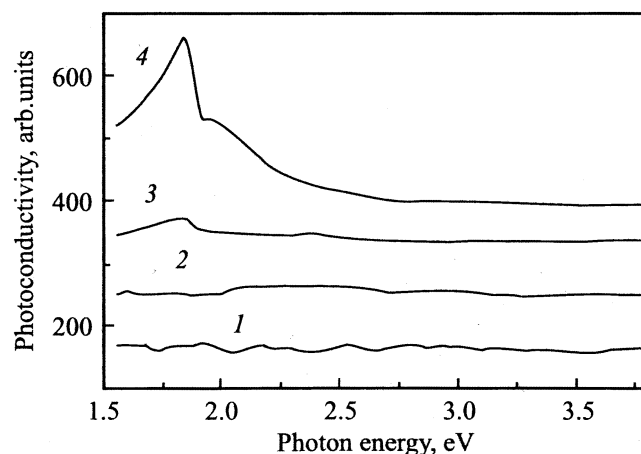


Рис. 3. Спектры фотопроводимости нелегированных пленок ZnO (1) и легированных пленок ZnO:Ag при  $T = 300 \text{ К}$  для концентраций примеси, ат%: 2 — 1, 3 — 3, 4 — 5.

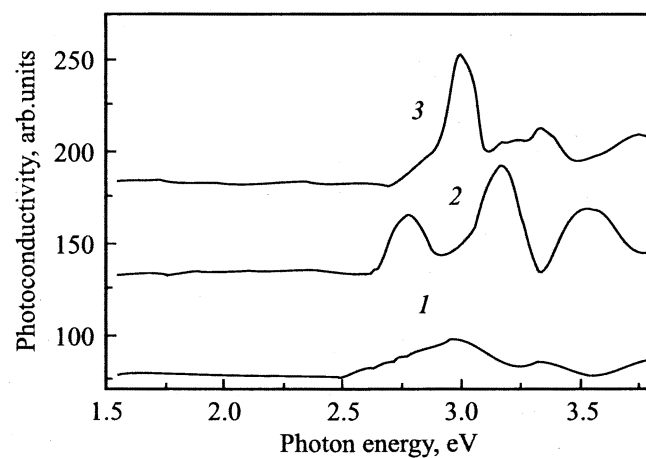


Рис. 4. Спектры фотопроводимости легированных пленок ZnO:Cu при  $T = 300 \text{ К}$  для концентраций примеси, ат%: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 3.

## 4. Заключение

В результате легирования пленок оксида цинка примесями серебра и меди с высокой концентрацией от 1 до 5 ат% удалось получить высокоомные слои с высокой фоточувствительностью в видимой (ZnO:Ag) и ультрафиолетовой (ZnO:Cu) областях спектра. За счет обогащения кислородом в процессе роста и примесного легирования спектры ФЛ пленок состояли из линий краевого и экситонного свечения в фиолетовой части спектра. При этом краевое свечение было обусловлено переходами электронов из зоны проводимости на акцепторные уровни, а экситонное — рекомбинацией экситонов, связанных на примесных дефектах.

Анализ спектров фотолюминесценции и фотопроводимости позволяет сделать вывод о различном механизме внедрения указанных выше примесей. Если атомы меди внедряются в виде точечных дефектов трех типов: акцепторов  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  в двух зарядовых состояниях ( $3d^{10}$  и  $3d^9$ ), а также доноров  $\text{Cu}_i$ , то атомы серебра внедряются лишь в виде дефектов замещения  $\text{Ag}_{\text{Zn}}$  в одном зарядовом состоянии ( $3d^{10}$ ). Причем часть серебра выделяется в виде второй фазы — оксида серебра при концентрации более 3 ат%.

Внедрение меди и серебра в оксид цинка существенно увеличивает удельное сопротивление и фоточувствительность пленок. Это говорит о том, что при замещении атомов цинка в кристаллической решетке указанные примеси являются довольно эффективными акцепторами. При этом медь дает большее удельное сопротивление по сравнению с серебром. Однако существует проблема внедрения меди именно в виде дефектов замещения — акцепторов  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ , а не в виде межузельных дефектов — доноров  $\text{Cu}_i$ . При большой концентрации примеси меди она начинает компенсировать сама себя, образуя точечные дефекты донорного и акцепторного типа.

Столь существенное различие в поведении примесей меди и серебра в ZnO можно объяснить разницей их ионных радиусов:  $\text{Cu}^+$  — 0.098 нм,  $\text{Cu}^{2+}$  — 0.080 нм и  $\text{Ag}^+$  — 0.113 нм [9]. Одновалентное состояние серебра обуславливает преобладание дефектов одного типа  $\text{Ag}_{\text{Zn}}(3d^{10})$ . Гораздо больший радиус иона серебра по сравнению с ионом цинка  $\text{Zn}^{2+}$  (0.083 нм) затрудняет его выход в междоузлия и вызывает напряжения в кристаллической решетке оксида цинка, которые компенсируются выделением второй фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук (программа „Низкоразмерные квантовые структуры“) и в рамках проекта ИНТАС (грант № 2002–0796).

## Список литературы

- [1] T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida. Jap. J. Appl. Phys., **38**, L166 (1999).
- [2] M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai. Jap. J. Appl. Phys., **38**, L1205 (1999).

- [3] K. Minegishi, Y. Kawai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga, A. Shimizu. Jap. J. Appl. Phys., **36**, L1453 (1997).
- [4] А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, М.О. Воробьев. ФТП, **36** (3), 205 (2002). [Semiconductors, **36** (3), 265 (2002)].
- [5] X. Guo, H. Choi, H. Tabata, T. Kawai. Jap. J. Appl. Phys., **40**, L177 (2001).
- [6] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger. Phys. Rev. B, **63**, 205 (2001).
- [7] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, И.И. Ходос, Т.В. Никифорова, М.Н. Ковальчук. Микроэлектроника, **31**, 202 (2002).
- [8] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, Л.Н. Матвеева. Микроэлектроника, **31**, 211 (2002).
- [9] M. Aven, J.S. Prener. *Physics and chemistry of II–VI compounds* (North-Holland PC, Amsterdam, 1967).

Редактор Т.А. Полянская

## Photoelectrical properties of ZnO films, doped with acceptor impurities Cu and Ag

A.N. Gruzintsev, V.T. Volkov, E.E. Yakimov

Institute of Microelectronics Technology,  
Russian Academy of Sciences  
142432 Chernogolovka, Russia

**Abstract** The influence of the doping with the Cu and Ag acceptor impurities of different 1, 3 and 5 at% concentration on the luminescence and photoconductivity of the zinc oxide films has been investigated. The films with the predominant ultraviolet luminescence were obtained by electron beam evaporation method in optimal conditions. It has been shown, that the copper doping gives three types of  $\text{Cu}_{\text{Zn}}(3d^{10})$ ,  $\text{Cu}_{\text{Zn}}(3d^9)$  and  $\text{Cu}_i$  point defects, but the silver doping gives one type of  $\text{Ag}_{\text{Zn}}(3d^{10})$  point defects in ZnO. The growth of the silver oxide phase at the maximal impurity density was found. The impurity doping led to increase in the film resistance and photosensitivity.