

# Структурные и люминесцентные свойства пленок ZnO:P, полученных отжигом подложек ZnP<sub>2</sub> в атомарном кислороде

© И.В. Рогозин<sup>¶</sup>

Бердянский государственный педагогический университет,  
71118 Бердянск, Украина

(Получена 14 января 2008 г. Принята к печати 5 марта 2008 г.)

Эпитаксиальные пленки ZnO:P получены отжигом подложек ZnP<sub>2</sub> в атомарном кислороде (радикалах). Свойства пленок исследованы с помощью рентгеновской дифракции, атомной силовой микроскопии, оже-спектроскопии, фотолюминесценции. В рентгеновских дифракционных спектрах образцов наблюдается пик (002), что указывает на ориентацию пленок ZnO:P вдоль *c*-оси. Оже-спектроскопия показывает наличие фосфора в пленках ZnO. В спектре низкотемпературной фотолюминесценции ZnO:P наблюдаются пик 3.356 эВ предположительно экситона, связанного на нейтральном акцепторе, и переход свободный электрон–акцептор при 3.306 эВ, связанный с уровнем P<sub>0</sub>. Акцепторный уровень, связанный с фосфором, локализован при 128 мэВ выше потолка валентной зоны. Обсуждается природа полосы при 3.312 эВ, связываемая с рекомбинацией на донорно-акцепторных парах.

PACS: 61.10.Nz, 68.37.Ps, 68.55.Jk, 68.55.LN, 78.55.Et, 81.15.Hi, 82.80.Pv

## 1. Введение

Недавние успехи в синтезе ZnO *p*-типа позволяют рассматривать ZnO как полупроводниковый материал, способный конкурировать в области ультрафиолетовой оптоэлектроники с нитридом галлия, широко применяемым в настоящее время для производства голубых светодиодов и лазеров [1]. Большая ширина запрещенной зоны ZnO (3.37 эВ) и энергия связи экситона (60 мэВ) позволяют получать интенсивное ультрафиолетовое излучение благодаря рекомбинации экситонов при комнатной температуре. Бесприменные пленки ZnO обладают *n*-типом проводимости, который обусловлен образованием собственных дефектов доноров, таких как межузельный цинк, вакансии кислорода и примеси H, Al, Ga [2–4]. Технология получения высокопроводящих пленок и кристаллов ZnO *n*-типа основана на использовании элементов III группы (Al, Ga и In) и дает хорошо воспроизводимые результаты. Однако получение низкоомного ZnO *p*-типа затруднено ввиду самокомпенсации и низкой растворимости легирующей примеси.

Элементы V группы (N, As и P) являются наиболее перспективными акцепторными примесями для широкозонных соединений II–VI. Впервые Park и др. на примере ZnSe показали, что высокая концентрация дырок в образцах *p*-типа может быть получена при легировании азотом [5]. Все возрастающий интерес к ZnO обусловлен успешным получением ZnO *p*-типа за счет легирования азотом [6–8], мышьяком [9,10], фосфором [9,11]. Специально следует упомянуть так называемый метод *codoping*, предложенный Yamamoto и Katayama-Yoshida [12]. Они впервые теоретически и экспериментально показали, что трудности, связанные с внедрением азота, вероятно, обусловлены большим значением энергии Маделунга (для N ~ +0.97 эВ, для As ~ +12.6 эВ) [13]. В соответствии с их результатами

одновременное легирование активатором (N, As, P) и соактиватором (Ga, Al, In) понижает энергию Маделунга за счет образования в ZnO комплексов типа N–Ga–N, что способствует увеличению растворимости N в ZnO и, как следствие, формированию мелких акцепторных уровней.

В работах [14–16] показана возможность получения *p*-типа ZnO термическим окислением подложек Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> в атмосфере O<sub>2</sub> при высоких температурах. Полученные слои *p*-ZnO:N имеют эффективную ультрафиолетовую люминесценцию, концентрацию дырок > 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> и подвижность ~ 1–10 см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>.

В представленной работе исследованы структурные и фотолюминесцентные свойства пленок ZnO:P, полученных отжигом подложек ZnP<sub>2</sub> в атмосфере атомарного (радикалов) кислорода.

## 2. Эксперимент

Пленки ZnO:P получены при температурах роста 450–800°C оригинальным методом радикало-лучевой геттерирующей эпитаксии [8]. В качестве подложек использованы монокристаллы дифосфида цинка ZnP<sub>2</sub> тетрагональной модификации. Подложки обезгаживались в вакууме (5 · 10<sup>-3</sup> Па) при 400°C в течение 30 с. Атомарный кислород получали в ВЧ-разряде мощностью 100 Вт при давлении 0.1 Па. Сепарацию заряженных частиц осуществляли с помощью сильного постоянного магнитного поля.

Структура и кристаллическая ориентация пленок исследованы с помощью рентгеновского дифрактометра с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения. Атомный силовой микроскоп Nanoscope IIIa применен для исследования морфологии поверхности. Распределение элементов в структуре ZnO/ZnP<sub>2</sub> и примесный состав пленок ZnO исследовали с помощью оже-электронной спектроскопии. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрирова-

<sup>¶</sup> E-mail: rogozin@bdpu.org

ли при температуре жидкого азота. Азотный N<sub>2</sub>-лазер использован в качестве источника возбуждения.

### 3. Результаты и обсуждение

Толщина пленок ZnO:P, используемых в эксперименте, составляла ~ 0.6 мкм. На рис. 1 представлена рентгеновская дифрактограмма пленок ZnO:P. В спектре наблюдается пик (002) в области углов  $2\theta \approx 34.45^\circ$ , что указывает на преимущественную ориентацию пленок ZnO:P вдоль *c*-оси, перпендикулярной плоскости подложки. С увеличением температуры отжига интенсивность пика (002) увеличивается и достигает максимума при 650°C. Полная ширина на половине высоты пика (002) пленок ZnO:P, полученных при 650°C, составляет 0.22° (рис. 2).

Поверхностная морфология пленок ZnO:P, выращенных при 650°C, представлена на рис. 3. Трехмерное изображение также указывает на то, что пленки ZnO:P растут с ориентацией вдоль *c*-оси с высокой плотностью.

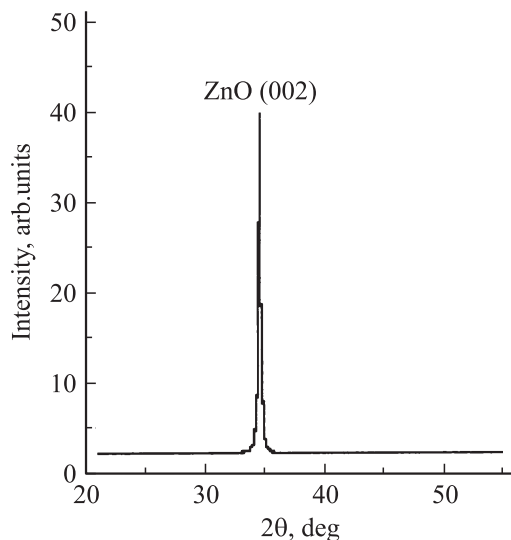


Рис. 1. Рентгеновский дифракционный профиль пленок ZnO:P, выращенных при температуре 650°C.

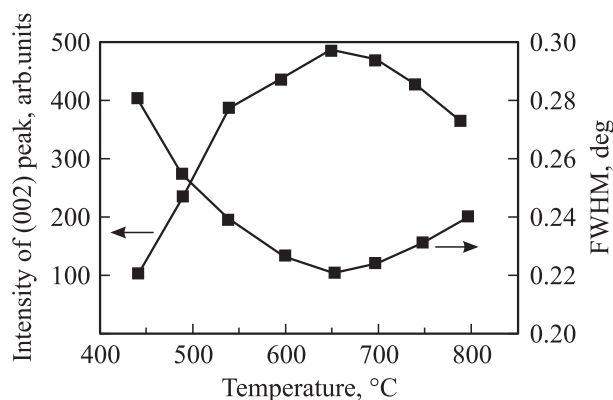


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности и полной ширины на половине высоты пика (002).

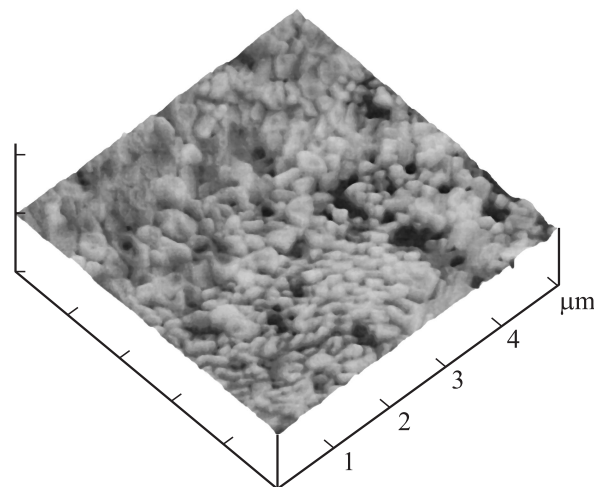


Рис. 3. Трехмерное изображение поверхности пленки ZnO:P, выращенной при 650°C.

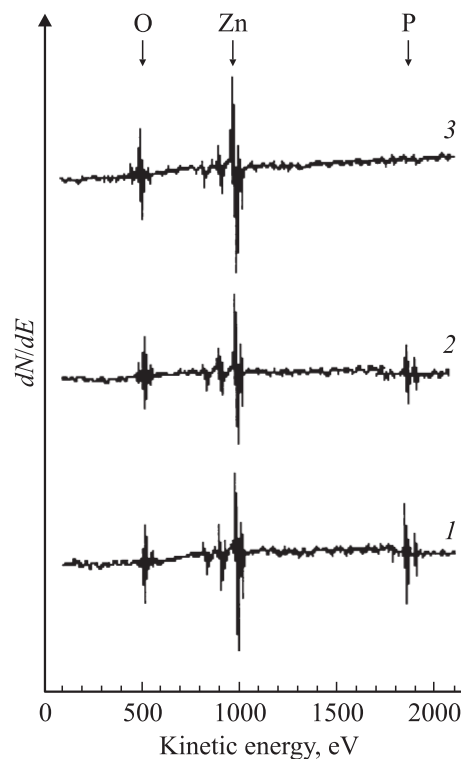
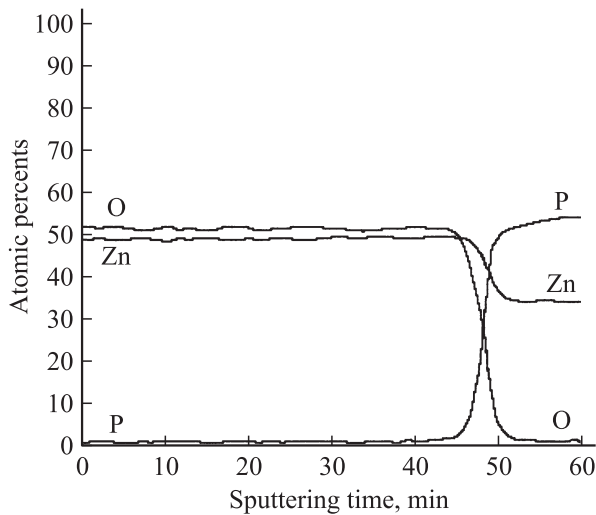


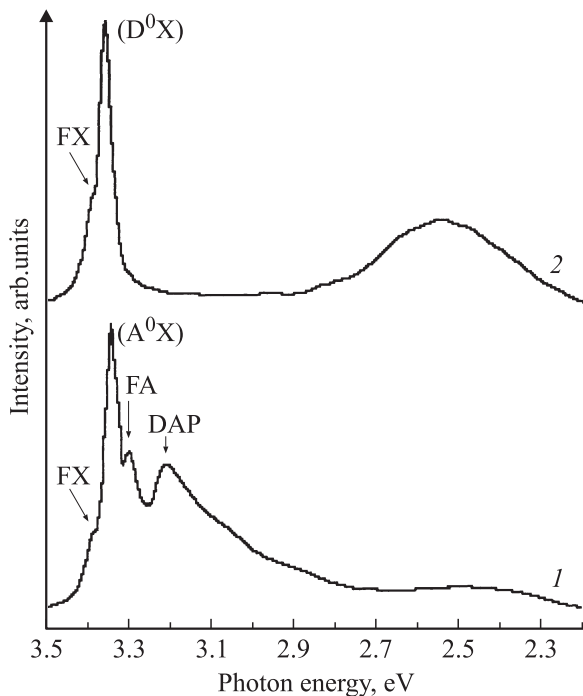
Рис. 4. Оже-спектры поверхности пленок ZnO:P, выращенных при различных температурах подложки, °C: 1 — 450, 2 — 650, 3 — 750.

Среднеквадратичная шероховатость поверхности составляет 25 нм для области сканирования  $5 \times 5$  мкм. Анализ среднего размера зерна указывает на нанокристаллический характер выращенных пленок. Необходимо отметить, что с увеличением температуры отжига степень шероховатости увеличивается, что, вероятно, вызвано десорбцией компонентов пленки с поверхности.

На рис. 4 представлены оже-спектры поверхностных слоев ZnO, выращенных при различной температуре.



**Рис. 5.** Концентрационный профиль распределения основных элементов в структуре ZnO/ZnP<sub>2</sub>, полученной при температуре 650°C.



**Рис. 6.** Спектры фотолуминесценции пленок ZnO:P, выращенных при температуре подложки, °C: 1 — 650; 2 — 700.

Поверхность пленки ZnO предварительно очищалась ионами аргона для удаления адсорбционного слоя. Кинетическая энергия  $O_{KVV} = 510$  эВ,  $Zn_{LMM} = 988.6$  эВ, что соответствует соединению ZnO [17]. Кинетическая энергия  $P_{KLL}$  анализировалась на наличие соединений Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>). Наблюдаемое значение энергии  $P_{KLL} = 1856.5$  эВ, что близко к значению 1856.3 эВ для фосфора в несвязанном состоянии, в то время как для ZnP<sub>2</sub> — 1857.3, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> — 1858.2 и P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> —

1848.2 эВ [18]. Вероятнее всего, фосфор, замещая кислород, образует в ближайшем окружении связи типа Zn—P—O. Как видно из рисунка, интенсивность оже-сигнала фосфора уменьшается с увеличением температуры роста, что можно связать с испарением фосфора при высоких температурах. При температурах роста более 680°C оже-пик фосфора не наблюдается.

На рис. 5 представлены профили распределения Zn, O, P в гетероструктуре ZnO/ZnP<sub>2</sub> по глубине структуры. Состав пленки характеризуется примерно равным соотношением цинка и кислорода. Концентрации основных элементов: Zn — 49.4, O — 50.4 и P — 0.2%. Наблюдается резкая граница раздела между эпитаксиальной пленкой и подложкой. При толщине пленки ZnO ~ 0.6 мкм ширина переходной области составляет ~ 170 Å. Приповерхностный слой подложки ZnP<sub>2</sub> обеднен атомами цинка, что подтверждает квазиэпитаксиальный механизм роста слоев ZnO [19].

На рис. 6 представлены низкотемпературные спектры ФЛ пленок ZnO:P. Спектры ФЛ пленок ZnO:P, выращенных в температурном интервале 450–650°C, содержат полосы 3.37, 3.356, 3.306, 3.213 и 2.51 эВ, а при температурах более 650°C — полосы 3.37, 3.366 и 2.53 эВ.

Полоса 3.37 эВ связана с излучением свободного A (FX)-экситона [20]. Пик с максимумом при ~ 3.35 эВ, характерный для пленок ZnO:P, связывается с (A<sup>0</sup>, X) излучением. Hwang и др. наблюдали в спектрах ФЛ пленок p-ZnO:P полосу 3.355 эВ [21], Tamro и др. — полосу 3.357 эВ [11], Vaithianathan и др. — полосу 3.358 эВ [9], Cao и др. — полосу 3.356 эВ [22], связанную, по мнению авторов, с примесью фосфора как акцептора. Отсутствие в спектрах ФЛ пленок ZnO, выращенных при температурах более 650°C, полосы 3.356 эВ можно связать с испарением фосфора из растущего слоя ZnO, что хорошо коррелируется с результатами оже-анализа. Очевидно, что полоса 3.356 эВ обусловлена примесью фосфора как акцептора — P<sub>O</sub>, диффундирующего в процессе роста из подложки в растущий слой ZnO.

Пик 3.306 эВ можно связать с переходом свободный электрон-акцептор ( $e-A^0$ ), а пик 3.232 эВ — с рекомбинацией на донорно-акцепторных парах (ДАП) [22]. Энергетический уровень акцептора определим из положения пика ( $e-A^0$ ), используя уравнение

$$E_{(e-A^0)} = E_g - E_A + 1/2k_B T, \quad (1)$$

где  $E_g$ ,  $E_A$  — ширина запрещенной зоны и энергия ионизации акцептора соответственно,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Ширину запрещенной зоны ZnO при 77 К определим из температурной зависимости согласно уравнению [20]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2/(\beta + T), \quad (2)$$

где  $E_g(0)$  — ширина запрещенной зоны при 0 К (3.437 эВ),  $\alpha = 8.2 \cdot 10^{-4}$  эВ · К<sup>-1</sup>,  $\beta = 700$  К. Рассчитанное из уравнения (1) значение  $E_A$  составляет 128 мэВ, что сравнимо с полученными ранее результатами 127 [21] и 122 мэВ [22].

Для соединений II–VI выполняется правило Хейнса [23], согласно которому

$$\beta = E_b^A/E_A = 0.1, \quad (3)$$

где  $E_b^A$  — энергия связи экситона, локализованного на нейтральном акцепторе. Энергия связи экситона, определенная из уравнения  $E_{(A^0, X)} = E_{FX} - E_b^A$ , составляет 14.7 мэВ. Используя значения  $E_b^A = 14.7$  мэВ и  $E_A = 128$  мэВ, получаем  $\beta = 0.11$ , что хорошо коррелирует с теоретическим значением и сравнимо с результатами, полученными для ZnO:As ( $\beta = 0.07$ – $0.11$ ) [24], ZnO:N ( $\beta = 0.094$ ) [25].

Из энергетического положения ДАП-полосы определим глубину акцепторного уровня согласно уравнению

$$E_{\text{ДАП}} = E_g - E_A - E_D + e^2/4\pi\epsilon r, \quad (4)$$

где  $E_D$  — энергия ионизации донора ( $\sim 60$  мэВ),  $E_{\text{ДАП}}$  — энергетический пик ДАП-излучения и  $e^2/4\pi\epsilon r$  — член, учитывающий кулоновское взаимодействие между донором и акцептором ( $\sim 10$  мэВ [26]). Расчетное значение энергии ионизации акцептора составляет  $\sim 177$  мэВ. Полученный результат позволяет сделать вывод о различной природе наблюдаемых акцепторных уровней. Теоретические расчеты, выполненные из первых принципов, указывают на то, что при росте ZnO в условиях избытка кислорода вакансии цинка имеют низкую энергию образования и являются доминирующими акцепторными центрами с энергией ионизации 180 мэВ [27]. В [28] нами показано, что при отжиге ZnO в атомарном кислороде возможно получение дырочной собственно дефектной проводимости, контролируемой акцепторами, —  $V_{\text{Zn}}$ . С другой стороны, Limpitjumnong и др. впервые теоретически доказали, что в ZnO:As доминирующими акцепторами являются комплексы  $(\text{As}_{\text{Zn}} - 2V_{\text{Zn}})^-$ , имеющие низкую энергию образования (1.59 эВ) и энергетический уровень 150 мэВ выше потолка валентной зоны [29]. Недавние теоретические расчеты, выполненные Lee и др. для случая ZnO:P, показали, что в отличие от системы ZnO:As комплексы  $(P_{\text{Zn}} - 2V_{\text{Zn}})^-$  образуют глубокие уровни с энергией 0.55 эВ выше потолка валентной зоны [30]. Отличие в полученных результатах, возможно, вызвано теоретической ошибкой вычисления ширины запрещенной зоны, дающего значение 1.75 эВ в отличие от экспериментально наблюдаемой величины  $\sim 3.44$  эВ [30]. Можно предположить, что, как и для комплексов  $(\text{As}_{\text{Zn}} - 2V_{\text{Zn}})^-$ , комплексы  $(P_{\text{Zn}} - 2V_{\text{Zn}})^-$  также образуют мелкие акцепторные уровни. Поскольку энергетические уровни  $V_{\text{Zn}}^-$  и  $(P_{\text{Zn}} - 2V_{\text{Zn}})^-$ , возможно, могут иметь близкие значения, идентификация природы ДАП-полосы 3.213 эВ требует дальнейших исследований.

На основании изменения спектров ФЛ пленок ZnO, выращенных при различной температуре, можно говорить об изменении превалирующих собственных и примесных точечных дефектов. Полоса 3.366 эВ, наблюдаемая в спектрах ФЛ пленок, выращенных при температурах более 650°C, связана с рекомбинацией экситонов,

локализованных на нейтральных донорах ( $D^0$ , X), и является типичной для  $n$ -ZnO [2]. Зеленое свечение, локализованное в области 2.4–2.5 эВ в чистом оксиде цинка, связано с вакансией кислорода в виде  $F^+$ -центра, выступающей как донор [3]. Необходимо отметить, что интенсивность зеленой полосы, наблюдаемой в спектрах ФЛ образцов, выращенных при 450–650°C, незначительна, что можно связать с малой концентрацией донорных дефектов, компенсирующих акцепторы  $P_O$ . Возрастание интенсивности зеленой полосы  $\sim 2.5$  эВ при температурах роста 700–800°C, очевидно, связано с увеличением концентрации вакансий кислорода. Аналогичное появление зеленой полосы  $\sim 2.4$  эВ наблюдали авторы [31] в спектрах ФЛ пленок ZnO:N, подвергнутых отжигу в радикалах кислорода в интервале температур 600–700°C. По мнению авторов, появление данной полосы вызвано возрастанием концентрации собственных дефектов донорного типа,  $V_O$ , компенсирующих акцепторы.

## 4. Заключение

Получены качественные пленки ZnO:P отжигом подложек ZnP<sub>2</sub> в атмосфере атомарного (радикалов) кислорода. В спектрах ФЛ пленок ZnO:P наблюдаются пики 3.356 эВ — экситона, связанного на нейтральном акцепторе, и 3.306 эВ — это переход свободный электрон–акцептор. Глубина залегания акцептора  $P_O$  составляет 128 мэВ. Акцепторный уровень 177 мэВ, связанный с ДАП-излучением, возможно, обусловлен  $V_{\text{Zn}}^-$  либо  $(P_{\text{Zn}} - 2V_{\text{Zn}})^-$ .

## Список литературы

- [1] S. Nakamura, G. Fasol. *The Blue Laser Diode* (Berlin, Springer, 1997).
- [2] D.C. Look, G.C. Farlow, P. Reunchan, S. Limpitjumnong, S.B. Zhang, K. Nordlund. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 225 502 (2004).
- [3] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J.A. Voigt. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 403 (1996).
- [4] D. Pfisterer, D.M. Hofmann, J. Sann, B.K. Meyer, R. Tena-Zabera, V. Munoz-Sanjose, Th. Frank, G. Pensl. *Physica B*, **376–377**, 767 (2006).
- [5] R.M. Park, M.B. Troffer, C.M. Rouleau, J.M. DePuydt, M.A. Haase. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2127 (1990).
- [6] H.W. Liang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, Y.C. Liu, J.F. Yan, C.X. Shan, B.H. Li, Z.Z. Zhang, J.Y. Zhang, X.W. Fan. *Phys. Status Solidi A*, **202**, 1060 (2005).
- [7] J.W. Sun, Y.M. Lu, Y.C. Liu, D.Z. Shen, Z.Z. Zhang, B.H. Li, J.Y. Zhang, B. Yao, D.X. Zhao, X.W. Fan. *Sol. St. Commun.*, **140**, 345 (2006).
- [8] И.В. Погозин. *ФТП*, **41** (8), 924 (2007).
- [9] V. Vaithianathan, Y.H. Lee, B.-T. Lee, S. Hishita, S.S. Kim. *J. Cryst. Growth*, **287**, 85 (2006).
- [10] M.B. Kotlyarevsky, I.V. Rogozin, A.V. Marakhovsky. *Functional Mater.*, **12** (4), 616 (2005).
- [11] H. Tampo, H. Shibata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara, K. Iwata, K. Tamura, H. Takasu, S. Niki. *J. Cryst. Growth*, **278**, 268 (2005).

- [12] T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L166 (1999).
- [13] T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida. *Physica B*, **302–303**, 155 (2001).
- [14] D. Wang, Y.C. Liu, R. Mu, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, X.W. Fan. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 4635 (2004).
- [15] E. Kamińska, A. Piotrowska, J. Kossut, R. Butkutė, W. Dobrowolski, R. Lukasiewicz, A. Barcz, R. Jakieda, E. Dynowska, E. Przeździecka, M. Aleszkiewicz, P. Wojnar, E. Kowalczyk. *Phys. Status Solidi C*, **2**, 1119 (2005).
- [16] Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, Y. Taga. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 172 103 (2006).
- [17] C.D. Wagner, D.A. Zatko, R.H. Raymond. *Anal. Chem.*, **52**, 1445 (1980).
- [18] R. Franke, Th. Chasse, P. Streubel, A. Meisel. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **56**, 381 (1991).
- [19] A.N. Georgobiani, M.B. Kotlyarevsky, I.V. Rogozin. *Inorg. Mater.*, **41**, Suppl. 1, S1 (2004).
- [20] L. Wang, N.C. Giles. *J. Appl. Phys.*, **94**, 973 (2003).
- [21] D.-K. Hwang, H.-S. Kim, J.-H. Lim, J.-Y. Oh, K.-K. Kim, D.C. Look, Y.S. Park. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 151 917 (2005).
- [22] B.Q. Cao, M. Lorenz, A. Rahm, H. von Wenckstern, C. Czekalla, J. Lenzner, G. Bennodorf, M. Grundmann. *Nanotechnology*, **18**, 455 707 (2007).
- [23] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. *Окись цинка. Получение и оптические свойства* (М., Наука, 1984) гл. 4, с. 87.
- [24] Y.R. Ryu, T.S. Lee, H.W. White. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 87 (2003).
- [25] J. Lu, Q. Liang, Y. Zhang, Z. Ye, S. Fujita. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 3177 (2007).
- [26] S. Yamauchi, Y. Goto, T. Hariu. *J. Cryst. Growth*, **260**, 1 (2004).
- [27] J. Li, S.-H. Wei, S.-S. Li, J.-B. Xia. *Phys. Rev. B*, **74**, 081 201 (2006).
- [28] А.Н. Георгобини, М.Б. Котляревский, В.В. Кидалов, Л.С. Лепнев, И.В. Рогозин. *Неорг. матер.*, **37** (11), 1287 (2001).
- [29] S. Limpijumnong, S.B. Zhang, S.-H. Wei, C.H. Park. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 155 504 (2004).
- [30] W.-J. Lee, J. Kang, K.J. Chang. *Phys. Rev. B*, **73**, 024 117 (2006).
- [31] А.Н. Георгобини, А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, М.О. Воробьев. *ФТП*, **36**, 284 (2002).

Редактор Л.В. Беляков

## Structural and luminescent properties of ZnO:P films obtained by annealing substrates ZnP<sub>2</sub> in atomic oxygen

I.V. Rogozin

Berdyansk State Pedagogical University,  
71118 Berdyansk, Ukraine

**Abstract** Epitaxial ZnO:P films are obtained by annealing substrates ZnP<sub>2</sub> in atomic (radical) oxygen. The properties were examined by X-ray diffraction, atomic force microscopy, AES-spectroscopy and photoluminescence. The X-ray diffraction patterns of the samples showed diffraction peaks (002), which indicated that the films are *c*-axis oriented. AES-spectroscopy test that P was doped in the ZnO films. In the spectrum of low-temperature photoluminescence of ZnO:P films there can be seen a peak of 3.31 eV probably of a neutral acceptor-bound exciton and a conduction band to the acceptor caused by a P<sub>O</sub> related level at 3.306 eV. The acceptor level connected to phosphorus is located at 128 meV above valence band maximum. Discussed the nature band of 3.312 eV connected with a donor to the acceptor pair recombination.