

Микроструктура и деформации молекулярно-пучковых эпитаксиальных слоев ZnO на сапфире

© В.В. Ратников[¶], Р.Н. Кютт, С.В. Иванов, М.П. Щеглов, А. Ваар*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Технический университет Брауншвейга,
Брауншвейг, Германия

(Получена 1 июня 2009 г. Принята к печати 8 июня 2009 г.)

Деформация и кристаллическое совершенство эпитаксиальных слоев ZnO на сапфире, полученных методом молекулярно-пучковой эпитаксии, изучались с помощью высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Деформационное состояние определялось по измерениям макроизгиба образцов. Структурное совершенство слоев анализировалось на основе измерения дифракции в геометриях Брега и Лауэ с использованием θ - и $(\theta-2\theta)$ -мод сканирования. Найдено, что полученные слои ($Zn/O > 1$) испытывают биаксиальные растягивающие напряжения, в то время как для $Zn/O < 1$ напряжения отсутствуют. Из уширения дифракционных пиков рассчитывается плотность дислокаций различного типа и геометрии залегания.

1. Введение

Благодаря высокой электронной проводимости и оптической прозрачности ZnO является перспективным материалом для применения в различных устройствах оптоэлектроники, работающих в фиолетовой и ультрафиолетовой областях спектра. В последние годы интерес к оксидам и твердым растворам на их основе значительно вырос благодаря экспериментальным наблюдениям стимулированного экситонного излучения вплоть до комнатной температуры [1]. Получение *p*-типа эпитаксиальных слоев (ЭС) ZnO с приемлемыми электрическими и структурными характеристиками остается к настоящему времени актуальной задачей. *p*-Легирование может быть малоуспешным при высокой фоновой концентрации электронов ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Последнюю повышают точечные и протяженные дефекты. Поэтому получение низкодефектных ЭС ZnO является необходимым условием для получения слоев *p*-типа. Однако большие несоответствия параметров решетки (+18%) и коэффициентов температурного расширения (+34%) между ZnO и сапфиром, наиболее часто используемым в качестве подложки для роста, приводят к сильным остаточным напряжениям и высокой плотности дислокаций в получаемых слоях. Чтобы минимизировать эти неблагоприятные обстоятельства, необходим выбор подходящих условий роста, таких как температура роста, правильно подобранный буфер и соотношение потоков Zn/O в ростовой камере. Недавно было показано, что использование тонкого двойного буферного слоя (ДБС) ZnO/MgO существенно уменьшает плотность винтовых и краевых дислокаций в ZnO [2].

Цель настоящей работы — изучить методами высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии влияние

условий роста (отношения потоков Zn/O, температуры роста) и сложного ZnO/MgO буферного слоя на структурные свойства и напряжения в легированных и легированных азотом ЭС ZnO.

2. Эксперимент

Исследовались три ЭС ZnO, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией кислорода (plasma source, ps-MPE) на подложках 0001 сапфира. На сложном буферном слое, состоявшем из высокотемпературного 1 нм слоя MgO и 3-ступенчатого низкотемпературного слоя ZnO общей толщиной 55 нм ($400 \text{ \AA}/300^\circ\text{C} + 50 \text{ \AA}/350^\circ\text{C} + 100 \text{ \AA}/400^\circ\text{C}$), выращивался образец 1 толщиной 4 мкм при температуре роста $T_{\text{gr}} = 450\text{--}480^\circ\text{C}$ и соотношении $Zn/O = 1.4$. Два других образца (2 и 3) толщиной 0.4 мкм легировались азотом для получения *p*-типа слоев ZnO:N и выращивались на том же, что и образец 1, буфере при соотношении потоков $Zn/O = 1.3$ ($T_{\text{gr}} = 400^\circ\text{C}$) и $Zn/O = 0.11$ ($T_{\text{gr}} = 350^\circ\text{C}$) соответственно. Детали роста изложены в [3].

Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия использовалась для изучения кристаллического совершенства слоев. Измерения дифрагированной интенсивности проводились на двух- и трехкристальных рентгеновских дифрактометрах (ДКД и ТКД) с использованием симметричных 0002 и 0004 и асимметричных $11\bar{2}4$ отражений в геометрии Брега и симметричного отражения $10\bar{1}0$ в геометрии Лауэ. Дифракционные пики регистрировались с использованием $(\theta-2\theta)$ - (вдоль дифракционного вектора H) и θ - (по нормали к H) мод сканирования. Измерялись также распределения интенсивности вблизи узлов обратной решетки („mapping“). При анализе уширения пиков применялся подход, позволявший определить такие параметры дефектной структуры слоев, как тип, плотность и геометрия залегания

[¶] E-mail: ratnikov@mail.ioffe.ru

Таблица 1. Радиус изгиба R , остаточные напряжения σ_a , деформации $\varepsilon_{c,a}$, измеренные (exp) и релаксированные (rel) параметры решетки c и a для слоев ZnO

Образец	R/σ_a , м/ГПа	ε_c , 10^{-3}	ε_a , 10^{-3}	c_{exp} , Å	a_{exp} , Å	c_{rel} , Å	a_{rel} , Å	$(c/a)_{\text{rel}}$
1	-51.5/ +0.074	-0.318	+0.326	5.2031	3.2516	5.2048	3.2505	1.6012
2	-32/ +1.03	-4.43	+4.54	5.2005	3.2534	5.2236	3.2387	1.6129
3	$\infty/0$	0	0	5.2052 (5.2038)	3.2495	5.2052 (5.2038)	3.2495	1.6018 (1.6014)

дислокаций, размер областей когерентного рассеяния (микрокристаллитов) параллельно и вдоль нормали к поверхности [4].

Уровень остаточных напряжений в слоях определялся из измерений на ДКД кривизны слоев путем регистрации смещения пика 0006 от сапфира под ЭС аналогично [5]. Измерения параметра решетки (ПР) приводились трехкристалльным методом [6] с использованием симметричных рефлексов 0002 в геометрии Брэгга (определялось значение c) и 10 $\bar{1}0$ в геометрии Лауэ (определялось значение a).

3. Результаты и обсуждение

Измерение радиуса изгиба образцов R , проведенное в 2 взаимно перпендикулярных направлениях, показало, что для образцов 1 и 2 изгиб был однородным (сферическим). Образец 3 с $\text{Zn}/\text{O} < 1$ был плоским, остаточные напряжения в нем отсутствуют. Так как толщина эпитаксиальных слоев была много меньше толщины подложки $t_{\text{ZnO}} \ll t_{\text{sapph}}$, деформацией подложки сапфира можно пренебречь и рассчитать из измеренных R латеральные (вдоль поверхности образца) напряжения σ_a в слоях по формуле Стоуни [7]. В расчетах учитывалась исходная кривизна поверхности подложек для роста ($R \approx -100$ м).

Рост ЭС ZnO 1 и 2 в условиях $\text{Zn}/\text{O} > 1$ дает вогнутые образцы. Отрицательные значения R говорят о том, что в слоях образцов 1 и 2 присутствуют биаксиальные растягивающие напряжения. Их уровень в тонком образце 2 на порядок выше, чем в толстом нелегированном образце 1 (табл. 1). Эти напряжения приводят к деформации решетки ZnO вдоль оси c , которая рассчитывается по

$$\varepsilon_c = (c_{\text{exp}} - c_{\text{rel}})/c_{\text{rel}} = \{2C_{13}/[2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})]\}\sigma_a, \quad (1)$$

где C_{11} , C_{12} , C_{13} и C_{33} — упругие константы для ZnO, их значения были взяты из [8]. Из величины ε_c деформация ε_a вдоль поверхности образца рассчитывается по

$$\varepsilon_a = (a_{\text{exp}} - a_{\text{rel}})/a_{\text{rel}} = -(C_{33}/2C_{13})\varepsilon_c. \quad (2)$$

Результаты измерений параметров решетки c_{exp} и a_{exp} приведены в табл. 1. Используя их значения совместно с рассчитанными из R деформациями решетки $\varepsilon_{c,a}$, мы получили релаксированные параметры решетки слоев c_{rel} и a_{rel} , также приводимые в табл. 1. Значения релаксированных параметров решетки, как и их отношения $(c/a)_{\text{rel}}$ для образцов 1 и 3, находятся в интервале экспериментальных значений для ZnO, полученных разными авторами и приводимых в [1]. В то же время решетка образца 2 тетрагонально искажена ($c/a = 1.6129$).

Деформационное состояние слоев при температуре роста $\varepsilon(T_{\text{gr}})$ можно рассчитать из остаточных напряжений σ_a и термоупругих напряжений $\varepsilon(T)$, возникающих при охлаждении образцов до комнатной температуры из-за разницы коэффициентов температурного расширения (КТР) ZnO и сапфира. К настоящему времени существует существенный разброс значений КТР как для ZnO, так и для сапфира (см. [1]). Для расчета термоупругих напряжений мы использовали для ZnO значения КТР $\alpha_{\text{ZnO}} = 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [9], для сапфира $\alpha_{\text{sapph}} = 4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [10]. Термоупругие напряжения рассчитывались по формуле

$$\varepsilon_a(T) = (\alpha_{\text{ZnO}} - \alpha_{\text{sapph}})\Delta T, \quad (3)$$

где ΔT — разница температуры роста и комнатной температуры. Результаты приводятся в табл. 2. Высокая степень релаксации напряжений несоответствия для образцов 1 и 3 контрастирует с присутствием сильной деформации растяжения при температуре роста в образце 2. Проведенное *in situ* методом дифракции быстрых электронов излучение поведения напряжений при росте слоев, близких по структуре к нашим, показало [10], что для толщин 0.5 мкм и более имеет место полная релаксация напряжений несоответствия при температуре роста.

Таблица 2. Термоупругая деформация ε , деформация при температуре роста $\varepsilon(T_{\text{gr}})$ и степень релаксации напряжений образцов ZnO на сапфире

Образец	ΔT	$\varepsilon, 10^{-3}$	$\varepsilon(T_{\text{gr}}), 10^{-3}$	Relax, %
1	460	+0.92	-0.59	94.1
2	380	+0.76	+3.78	
3	330	+0.66	-0.66	93.4

Последующее охлаждение образцов до комнатной температуры приводит к появлению в слоях растягивающих напряжений, частичное снятие которых происходит за счет изгиба. Источник сильных растягивающих напряжений в образце 2 уже при температуре роста в настоящее время неясен.

Измерение дифракционных свойств ЭС ZnO методами высокоразрешающей многокристалльной рентгеновской дифрактометрии как в геометрии отражения, так и прохождения показало, что слои, выросшие при $Zn/O > 1$, имеют лучшее кристаллическое качество в сравнении с образцом 3 ($Zn/O < 1$) (см. рис. 1 и табл. 3 и 4). Узкие дифракционные пики в симметричной геометрии Брэгга указывают на то, что в слоях 1 и 2 мало вертикальных дислокаций с винтовой компонентой (винтовых и смешанных дислокаций) [11]. В то же время сравнение полуширин, измеренных для $(\theta-2\theta)$ -моды в симметричных геометриях Брэгга и Лауэ, говорят о том, что плотность прорастающих краевых дислокаций ρ_e , которые влияют лишь на уширение Лауэ кривой, достаточно высока.

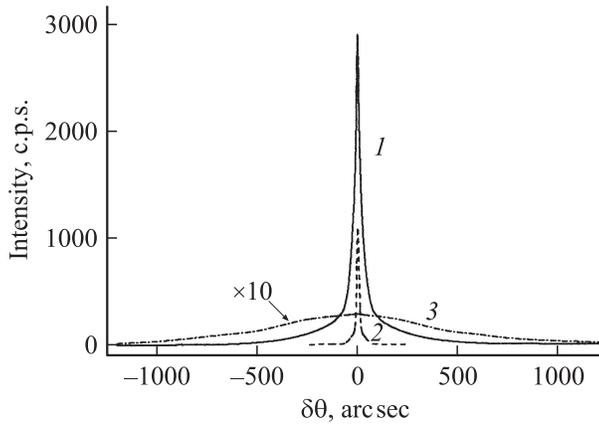


Рис. 1. θ -ТКД кривые дифракции для ЭС ZnO на сапфире (образцы 1–3).

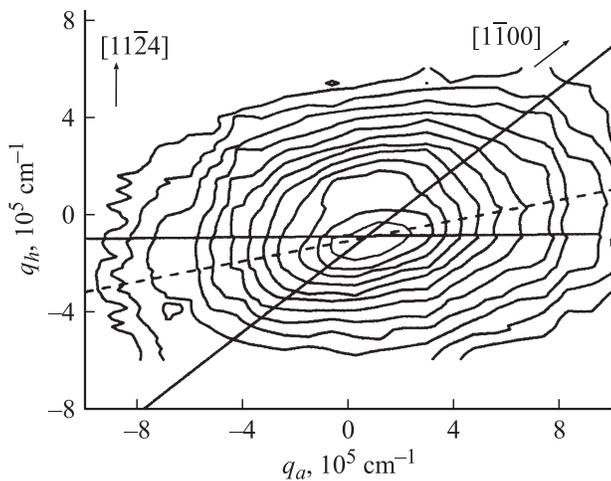


Рис. 2. Контуры равной интенсивности для образца 2, $hkl = 11\bar{2}4$.

Таблица 3. Полуширины дифракционных кривых для эпитаксиальных слоев ZnO (в угл. с)

Образец	Брэгг ТКД 0002/0004		Лауэ ТКД 10 $\bar{1}0$		Брэгг ДКД 1124
	θ	$(\theta-2\theta)$	θ	$(\theta-2\theta)$	
1	27/28	21/35	80	35	62
2	25/30	27/46	85	66	52
3	924/872	91/183	700	175	813

Таблица 4. Плотность вертикальных винтовых ρ_s , вертикальных краевых ρ_e , краевых в межзеренных границах ρ_b и горизонтальных дислокаций ρ_h несоответствия и размер областей когерентного рассеяния вдоль осей $c(\tau_c)$ и $a(\tau_a)$

Образец	$\rho_s, 10^8 \text{ см}^{-2}$	$\rho_e, 10^9 \text{ см}^{-2}$	$\rho_b, 10^9 \text{ см}^{-2}$	$\rho_h, 10^8 \text{ см}^{-2}$	$\tau_c, \text{ мкм}$	$\tau_a, \text{ мкм}$
1	$< 10^6$	0.8	0	0.09	3.0	3.0
2	$< 10^6$	1.0	0	0.1	0.6	> 1.0
3	16.0	11.0	13.0	9.0	0.35	0.15

Анализ уширений дифракционных кривых, проведенный аналогично предложенному в [4], дал для образца 2, выращенного в условиях $Zn/O > 1$, плотности вертикальных винтовых дислокаций $\rho_s < 10^6 \text{ см}^{-2}$ и вертикальных краевых дислокаций $\rho_e \approx 10^9 \text{ см}^{-2}$ (см. табл. 4). В эпитаксиальном слое отсутствует мелкоблочная структура: размеры областей когерентного рассеяния вдоль поверхности τ_a и по нормали к ней τ_c — порядка толщины слоев.

Для слоя 3 ($Zn/O < 1$), выращенного при более низкой температуре, плотность тех же типов дислокаций существенно выше: $1.6 \cdot 10^9$ и $1.1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ соответственно. Контуры равной интенсивности (эллипсы) для этого образца (рис. 2) вытянуты в направлении, лежащим между направлением, параллельным поверхности (как должно быть в случае вертикальных прорастающих дислокаций), и направлением, перпендикулярным вектору обратной решетки (характерным для горизонтально залегающих дислокационных сеток). Это указывает на то, что дислокационная структура образца носит хаотический характер с большой долей горизонтальных фрагментов дислокаций. Этот образец характеризуется также довольно малой величиной областей когерентного рассеяния (микрозерен) τ_a и τ_c . Высокая плотность дислокаций и мелкоблочный характер кристаллической структуры образца представляют собой возможный эффективный путь релаксации напряжений в условиях $3d$ роста ZnO при избытке кислорода.

На рис. 3, a, b приведены графики Вильямсона–Холла для образца 1 с толстой пленкой, построенные на основе измеренных полуширин серии дифракционных пиков, измеренных на Mo $K_{\alpha 1}$ -излучении в брэгговской

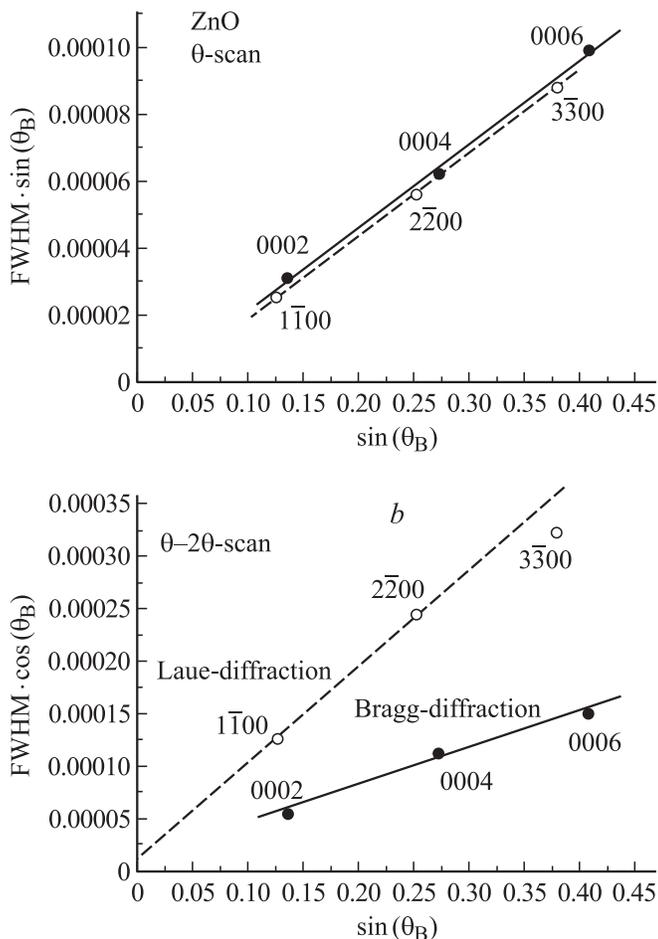


Рис. 3. Графики Вильямсона–Холла, построенные для уширения дифракционных пиков серии брэгговских типа 0001 (сплошные линии) и лауэвских типа $h\bar{h}00$ (штриховые линии) рефлексов от толстой пленки ZnO (образец 1). *a* — построение для пиков θ -сканирования, *b* — для пиков $\theta-2\theta$ -сканирования.

(рефлексы 0001) и Лауэ (рефлексы $h\bar{h}00$)-геометрии. Они наглядно подтверждают сделанные выше выводы о дефектной структуре этого слоя. Зависимости для пиков θ -сканирования (рис. 3, *a*) показывают одинаковое поведение для брэгговских и лауэвских рефлексов, что указывает на низкую плотность винтовых прорастающих дислокаций. Для $\theta-2\theta$ -моды (рис. 3, *b*) заметно больший наклон зависимости для Лауэ-рефлексов по сравнению с брэгговскими говорит о присутствии краевых прорастающих дислокаций в этом образце. Из этого же рисунка видно, что точка для Лауэ-отражения $30\bar{3}0$ лежит ниже прямой, проведенной через точки $10\bar{1}0$ и $20\bar{2}0$. Это указывает на присутствие дефектов упаковки (как известно, они вызывают дополнительное уширение рефлексов $hkil$, для которых $h-k \neq 3n$, где n — целое число). Нужно отметить, что дефекты упаковки в отличие от A^{III} -нитридов являются довольно часто наблюдаемым дефектом в ЭС ZnO [13].

4. Заключение

Таким образом, найдено, что слои ZnO, выращенные методом *ps*-МПЭ при $Zn/O > 1$ как без, так и при легировании их азотом, находятся под действием биаксиальных растягивающих напряжений, существенно более высоких (~ 1 ГПа) для тонкого образца. Снижение температуры роста до 350°C и инверсия величины потоков до $Zn/O = 0.11$ дали слои без остаточных напряжений. Однако их кристаллическое качество существенно ниже, чем у образцов, полученных при $Zn/O > 1$. Для тонкого образца 2 получена максимально узкая полуширина θ -ТКД кривой (~ 25 угл.с) и плотность вертикальных винтовых дислокаций в образце $\rho_s < 10^6 \text{ см}^{-2}$. Преобладающая для образца 3 при низкотемпературном росте $3d$ мода роста ведет к мелкозернистой структуре слоя, способствующей эффективной релаксации термоупругих напряжений и напряжений из-за несоответствия ПР слоя и подложки. Интересно, что после процедуры отжига лишь образец 3 демонстрирует *p*-тип проводимости, измеряемый методом Холла [12].

Список литературы

- [1] Ü. Öuzgür, Ya.I. Avilov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. *J. Appl. Phys.*, **98**, 041 301 (2005).
- [2] Y.F. Chen, S.K. Hong, H.J. Ko, V. Kirshner, H. Wensich, T. Yao, R. Inaba, Y. Segawa. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3352 (2001).
- [3] A. Bakin, F.El-Shaer, A.C. Mofor, M. Kreye, A. Waag, F. Bertram, J. Christen, M. Heuken, J. Stoimenos. *J. Cryst. Growth*, **287**, 7 (2006).
- [4] V.V. Ratnikov, R.N. Kyutt, T.V. Shubina, T. Pashkova, B. Monemar. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, A30 (2001).
- [5] G.A. Rozgonii, T.J. Ciesielka. *Rev. Sci. Instrum.*, **44**, 1053 (1973).
- [6] P.Y. Fewster, A. Andrew. *J. Appl. Cryst.*, **20**, 451 (1995).
- [7] G.G. Stoney. *Proc. Royal Soc. (London)*, **A**, **82**, 172 (1909).
- [8] T.B. Bateman. *J. Appl. Phys.*, **35**, 3309 (1962).
- [9] J. Albertsson, S.C. Abrahams, A. Kvik. *Acta Crystallogr. B*, **45**, 34 (1989).
- [10] S.H. Park, T. Hanada, D.C. Oh, T. Minegishi, H. Goto, G. Fujimoto, J.S. Park, I.H. Im, J.H. Chang, M.W. Cho, T. Yao, K. Inaba. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 231 904 (2007).
- [11] V. Sricant, J.S. Speck, D.R. Clarke. *J. Appl. Phys.*, **82**, 4286 (1997).
- [12] S.V. Ivanov, A.El-Shaer, O.G. Lyubinskaya, N.M. Schmidt, S.B. Listoshin, R.N. Kyutt, V.V. Ratnikov, A.I. Terentyev, M.Al-Suleiman, A. Bakin, T.A. Komissarova, L.I. Ryabova, D.R. Khokhlov, A. Wang. *J. Korean Phys. Soc.*, **53**, pt 2, Sp. Iss. SI-5, 3016 (2008).

Редактор Л.В. Беляков

Microstructure and deformations of plasma source molecular-beam epitaxial ZnO layers on sapphire

V.V. Ratnikov, R.N. Kyutt, S.V. Ivanov,
M.P. Scheglov, A. Baar*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* Technical University
Braunschweig, Germany

Abstract Epitaxial layers ZnO grown by molecular-beam epitaxy of sapphire have been studied using high resolution X-ray diffractometry. Deformation state of the layers was determined from measurement of the sample curvature. Crystalline perfection of the layers was studied on basis of analysis of the diffraction peak broadening measured in Bragg- and Laue-geometry using θ - and $\theta-2\theta$ -scanning modes. It was found that the layers grown in Zn-rich regime are under tensile stress while for layer grown in the O-rich regime the stresses are absent. From the peak broadening analysis a density of different dislocation ensembles was calculated.