УДК 07.08

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-3-17-22

А.М. Багамадова, А.К. Омаев

Влияние термообработки в газах на люминесценцию эпитаксиальных пленок ZnO

*ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН; 367015, Россия,
г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94; m_asyabag@mail.ru*

Как известно, модификация электрофизических свойств получаемых пленок оксида цинка достигается как выбором метода получения, изменением условий синтеза, легированием различными элементами, так и постростовым отжигом в различных средах. Методом газофазного химического синтеза (CVD) в потоке водорода в проточном реакторе пониженного давления (ПРПД) нами были получены эпитаксиальные пленки (ЭП) (1120)ZnO/(1012)Al₂O₃. Исследованы морфология и влияние постростовой термообработки полученных ЭП пленок в азоте и аргоне при 500, 600 и 700 °С на спектр фотолюминесценции в области длин волн 440–600 нм. Результаты термообработки в азоте и аргоне были идентичны, т. е. не зависели от используемого газа. Также не обнаружено влияние термообработки в газах на морфологию эпитаксиальных пленок оксида цинка. Лучшие результаты по интенсивности ФЛ были получены при температуре термообработки 700 °С. Показано, что дополнительная термообработка ЭП ZnO в азоте и аргоне приводит к увеличению интенсивности люминесценции «зеленой» и «красной» области на длине волн 440–600 нм почти в 10 раз.

Полученные результаты могут быть полезны при изготовлении индикаторов фотовозбуждения, электролюминесцентных источников света, другого рода дозиметрической аппаратуры.

Ключевые слова: *эпитаксиальные пленки, оксид цинка, фотолюминесценция, донор, термообработка.*

Оксид цинка является прямозонным полупроводником группы A²B⁶. Ширина запрещенной зоны при 300 К составляет 3,37 эВ. В силу уникальных физических свойств оксид цинка уже находит применение в оптико-электронных устройствах, таких, как солнечные батареи и жидкокристаллические дисплеи, т. к. обладает хорошей проводимостью и прозрачностью в видимой области спектра [1–7]. Однако весь потенциал этого соединения не исчерпан. В зависимости от метода и термодинамических условий получения пленок оксида цинка меняется величина отклонения от стехиометрии и как следствие – оптические и электрические свойства получаемых образцов. Так, к примеру, величина удельного сопротивления в зависимости от метода получения меняется в пределах от 0,04 до 10⁶ Ом·см.

Среди разнообразных методов получения пленок оксида цинка особое место занимает метод химических транспортных реакций. Его возможности и дополнительная постростовая обработка образцов позволяют управлять оптическими и электрическими свойствами пленок оксида цинка. Как показали исследования авторов [7–9] отклонения от стехиометрии в ZnO, проводимость и люминесцентные свойства можно менять, не только изменяя условия синтеза, но и путем термообработки. Представлялось интерес-

ным исследовать спектры люминесценции эпитаксиальных пленок (ЭП) $(11\bar{2}0)\text{ZnO}/(10\bar{1}2)\text{Al}_2\text{O}_3$, выращенных методом химического газового транспорта (метод CVD) в потоке водорода, после дополнительной термообработки в азоте и аргоне в интервале температур 500–700 °C.

Эпитаксиальные пленки оксида цинка $(11\bar{2}0)\text{ZnO}$ на подложках сапфира $(10\bar{1}2)\text{Al}_2\text{O}_3$ были получены методом газофазного химического синтеза (CVD) в проточном реакторе пониженного давления (ПРПД) с использованием реакции восстановления оксида цинка в водороде. В зону испарения загружалась спрессованная и отожженная на воздухе при 600 °C таблетка весом 30 г из порошка оксида цинка марки ОСЧ. На расстоянии 2–3 см от источника устанавливались вертикально подложки сапфира с зазором 3 мм. Газом-носителем служил водород, пропущенный через барботер с водой. Ранее экспериментальным путем была установлена температурная область ориентированного роста пленок оксида цинка [9]. Оптимальными температурами для получения эпитаксиальных пленок оксида цинка в потоке водорода являются следующие: температура источника 700–750 °C, температура подложки 600–650 °C. Типичная толщина пленок оксида цинка 1–1,5 мкм. По окончании процесса осаждения ЭП ZnO проточный реактор охлаждался до комнатной температуры. Далее при выключенном нагреве зоны источника поднимали температуру выращенных образцов оксида цинка в зоне роста до 500, 600, 700 °C. По достижении заданной температуры в реактор напускался азот или аргон, и пленки оксида цинка выдерживались при фиксированной температуре 5 минут, после чего образцы медленно (со скоростью 10 °C в минуту) охлаждались в атмосфере газа до комнатной температуры.

Морфология ЭП оксида цинка до отжига и после отжига в газах изучалась с помощью растрового электронного микроскопа LEO-1450. Для изучения спектра фотолюминесценции (ФЛ) нами использовалась экспериментальная установка для возбуждения и регистрации фотолюминесценции, подобная типичным установкам этого типа [11]. Оптические свойства пленок изучались с использованием монохроматора SPM-2. Тонкопленочные образцы оксида цинка возбуждались излучением азотного лазера ЛГИ-21 с длиной волны $\lambda = 337$ нм. Температурный диапазон измерений ФЛ 77–300 К.

Эпитаксиальные пленки оксида цинка, выращенные методом газотранспортных реакций в потоке водорода, имеют обычно интенсивную ультрафиолетовую фотолюминесценцию в области связанных экситонов на длине волны 370 нм [10]. В то же время интенсивность люминесценции в видимой области спектра для ЭП ZnO значительно ниже, чем интенсивность в поликристаллических образцах, и намного уступает интенсивности излучения в ультрафиолетовой области. Чем совершенней структура образца ЭП пленок ZnO, выращенных в водороде, тем слабее излучение в видимой области с максимумом излучения $\lambda = 515$ нм. Подавление водородом зеленой полосы, скорее всего, связано с тем, что его избыток в процессе выращивания пленок приводит к образованию ассоциатов типа $(\text{H}i^0 - V_0^+)$ или препятствует адсорбции кислорода на поверхности пленок. Ввиду неудовлетворительных люминесцентных характеристик эпитаксиальные пленки оксида цинка не могут применяться для изготовления люминесцентных источников излучения в видимой области спектра. Согласно литературным данным в спектрах ФЛ монокристаллов всегда присутствует видимая область, обусловленная собственными дефектами и неконтролируемыми примесями, входящими в образец в процессе роста. Типичными дефектами для оксида цинка являются вакансии кислорода V_0 и междоузельный цинк Zn_i , образующие дефекты донорного типа. Вакансии V_{zn} и междоузельный кислород имеют акцепторную природу. Как показали наши исследова-

ния [11], типичные максимумы полос излучения при комнатной температуре 300 K для эпитаксиальных пленок оксида цинка (ЭП), полученных методом химических транспортных реакций в реакторе пониженного давления, для синей полосы – $\lambda_{\text{макс.}} = 455$ нм, для зеленой полосы – $\lambda_{\text{макс.}} = 515$ нм, для желто-красной полосы – $\lambda_{\text{макс.}} = 645$ нм. Водород, являющийся газом-носителем и участвующий в окислительно-восстановительной реакции, уменьшает концентрацию центров излучательной рекомбинации, ответственных за зеленую и желто-оранжевую области спектра люминесценции. Типичная интенсивность видимой области спектра для ЭП оксида цинка, полученных в потоке водорода, по сравнению с интенсивностью краевой УФ люминесценции значительно ниже.

Рис. 1. Спектры люминесценции ЭП ZnO при 300 K: 1 – без термообработки, 2 – термообработка при 500 °C, 3 – термообработка при 600 °C, 4 – термообработка при 700 °C

Увеличение интенсивности ФЛ в видимой области после термообработки в газах на порядок (рис. 1), по нашему мнению, происходит из-за увеличения числа собственных точечных дефектов типа вакансий кислорода и междоузельного цинка в кристаллической решетке. Кроме того, термообработка в газе приводит к смещению размытых пиков зеленой полосы в длинноволновую область. Возможно, это объясняется влиянием неконтролируемых примесей, активизировавшихся во время термообработки.

Микрофотографии поверхности ЭП (1120)ZnO/(1012)Al₂O₃ показали, что термообработка в газах не повлияла на морфологию пленок (рис. 2).

Рис. 2. Микроморфология поверхности (1120)ZnO/(1012) Al₂O₃: *а* – до термообработки в газах, *б* – после термообработки в газах

Таким образом, методом CVD в атмосфере влажного водорода нами были получены эпитаксиальные пленки оксида цинка. Для увеличения интенсивности ФЛ видимой части спектра ЭП ZnO были подвергнуты термообработке в азоте или аргоне. Отжиг не повлиял на морфологию пленок, как это видно из рис. 2. Независимо от использованного в процессе газа (аргона или азота) лучшие результаты по увеличению интенсивности люминесценции в видимой области спектра были получены при температуре постростового отжига при 700 °С. Интенсивность фотолюминесценции на длинах волн $\lambda = 440\text{--}600$ нм увеличилась почти в 10 раз. Увеличение интенсивности зеленого свечения в пленках оксида цинка свидетельствует об увеличении числа собственных точечных дефектов кристаллической решетки типа избыточного цинка и вакансий кислорода.

Полученные результаты по увеличению интенсивности в видимой области спектра ФЛ для ЭП пленок оксида цинка на длинах волн $\lambda = 440\text{--}600$ нм могут быть полезны при изготовлении индикаторов фотовозбуждения, электролюминесцентных источников света, другого рода дозиметрической аппаратуры.

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН в рамках выполнения госзадания № АААА-А-17-117021310364.

Литература

1. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. – М.: Наука, 1984. – С. 1–166.
2. Грузинцев А.Н., Волков, Е.Е. Якимов, Якимов Е.Б. Исследование фото- и катодолюминесценции пленок // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – Вып. 8. – С. 70.
3. Боков А.А., Максимов А.И., Мошников В.Ф., Сомов П.А., Теруков Е.И. Наноструктурированные материалы на основе оксида цинка для гетероструктурных солнечных

ных элементов // ФТП. – 2015. – Т. 49, вып. 10. – С. 1402–1406.

4. Mufioz D., Chroneos A., Ruston M.J.D., Bristo W.E. Effect of trivalent dopants on local coordination and electronic structure in crystalline and amorphous ZnO // Thin Solid Films. – 2014. – V. 555. – P. 117–121.

5. Баранов А.Н., Коваленко А.А., Кононенко О.В., Емелин Е.В., Матвеев Д.В. Синтез и свойства наностержней, легированных сурьмой // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49, вып. 22. – С. 118–126.

6. Bagamadova A.M., Omaev A.K. Gas-Phase Synthesis of Zinc Oxide Nanorods // Technical Physics Letters. – 2015. – V. 41. – P. 874–876.

7. Бабаев В.А. Эпитаксиальный рост пленок оксида цинка на подложках (0001) лейкосапфира с модифицированной поверхностью: дис. ... физ. канд.-мат. наук. – Махачкала, 2015. – С. 19–23.

8. Афанасьев В.П., Каишул И.Н., Терукова Е.Е. Постростовое модифицирование свойств тонких пленок оксида цинка // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сб. трудов IX Международной конференции. 7–10 июля 2014. – СПб.: Издательство Политехнического университета, 2014. – С. 346–347.

9. Ataev B.M., Bagamadova A.M., Djabrailov A.M., Mamedov V.V., Rabadanov M.R. Highly conductive and transparent thin ZnO films prepared in situ in low pressure system // Thin Solid Films. – 1995. – V. 260. – P. 19–20.

10. Атаев Б.М., Багамадова А.М., Мамедов В.В., Омаев А.К., Рабаданов М.Р. Проводящие и прозрачные слои оксида цинка // Неорганические материалы. – 2000. – Т. 36, вып. 3. – С. 282–286.

11. Багамадова А.М., Зобов Е.М., Омаев А.К. Влияние газа-носителя на электрические и люминесцентные свойства пленок оксида цинка, полученных методом CVD // ЖТФ. – 2014. – Т. 84, вып. 5. – С. 78–81.

Поступила в редакцию 28 июня 2018 г.

UDC 07.08

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-3-17-22

Influence of thermal treatment of photoluminescence epitaxial films ZnO

A.M. Bagamadova, A.K. Omaev

Institute of Physics named after Kh.I. Amirkhanov, Dagestan Scientific Center of RAS; Russia, 367003, Makhachkala, M. Yaragsky st., 94; m_asyabag@mail.ru

It is known that modification of electrophysical properties of obtained ZnO-films is achieved by a method of producing, a change in synthesis conditions, doping different elements and the post-growth annealing in various environments. Using the chemical vapor deposition (CVD) in hydrogen steam in the low pressure flow-type (LPFR) reactor we obtain epitaxial films (EF)

(1120)ZnO/(1012)Al₂O₃. The obtained films are subjected to the postgrowth heat treatment in nitrogen and argon at 500, 600, 700 °C. The morphology and the influence of the postgrowth heat treatment on photoluminescence (FL) spectrum in the wave range of 440–600 nm are analyzed. The data of the heat treatment in nitrogen and argon are identical, i. e. do not depend on used gas. The morphology of ZnO epitaxial films is also found to be independent from the heat treatment in gases. The best results on the FL intensity are obtained at 700 °C. It is shown that additional heat treatment of ZnO epitaxial films in nitrogen and argon results in increasing ten times the intensity of “green” and “red” regions in the wave length ranging from 440 to 600 nm.

The obtained results can be used in the production of photoexcitation indicators, electroluminescent source, and other dosimetry equipment.

Keywords: *epitaxial films, zinc oxide, photoluminescence, donor, thermal treatment.*

Received 28 June, 2018