

Свойства оксида цинка при низких и средних температурах

Г.В. Лашкарев, В.А. Карпина, В.И. Лазоренко, А.И. Евтушенко,
И.И. Штеплюк, В.Д. Храновский

Институт проблем материаловедения НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина
E-mail: gvl35@ipms.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 24 сентября 2010 г.

Рассмотрены свойства оксида цинка как аналога нитрида галлия в широком диапазоне температур и области его перспективных применений. Отмечены экономические и экологические преимущества, а также радиационная стойкость ZnO по сравнению с нитридами III группы. Предложены способы выращивания пленок и наноструктур с высоким совершенством кристаллической структуры. В частности, реализован магнетронный метод послойного роста пленок, позволяющий достичь их высокого структурного совершенства и значительных толщин, недоступных для некоторых других методов. Показана возможность получения монохроматического УФ излучения при возбуждении пленок коротковолновым излучением и электронами, что дает возможность использовать их в источниках коротковолнового излучения. Продемонстрирована эффективная полевая эмиссия наноструктур и пленок ZnO, открывающая перспективу их применения в устройствах вакуумной микроэлектроники. На основе пленок ZnO, легированных азотом, изготовлен, в частности, фототранзистор, позволяющий увеличить фоточувствительность на два порядка по сравнению с обычными детекторами. Рассмотрены физические основы создания светодиодов разного цвета свечения на основе пленок оксида цинка и его твердых растворов с CdO. Отмечена важность исследований физики и технологии приборов на основе оксида цинка.

Розглянуто властивості оксиду цинку як аналога нітриду галію в широкому діапазоні температур та області його перспективних застосувань. Відзначено економічні та екологічні переваги, а також радіаційна стійкість ZnO у порівнянні з нітридами III групи. Запропоновано способи вирощування плівок і наноструктур з високою досконалістю кристалічної структури. Зокрема реалізовано магнетронний метод пошарового росту плівок, що дозволяє досягти їхньої високої структурної досконалості та значних товщин, які недоступні для деяких інших методів. Показано можливість одержання монохроматичного УФ випромінювання при збудженні плівок короткохвильовим випромінюванням та електронами, що дає можливість використовувати їх у джерелах короткохвильового випромінювання. Продемонстровано ефективну польову емісію наноструктур та плівок ZnO, що відкриває їхню перспективу застосування в обладнаннях вакуумної мікроелектроніки. На основі плівок ZnO, які леговані азотом, виготовлено, зокрема, фототранзистор, що дозволяє збільшити фоточутливість на два порядки в порівнянні зі звичайними детекторами. Розглянуто фізичні основи створення світлодіодів різного кольору світіння на основі плівок оксиду цинку і його твердих розчинів з CdO. Відзначено важливість досліджень фізики та технології приладів на основі оксиду цинку.

PACS: 61.72.U– Допирование и примесная имплантация;

81.07.–b Наноматериалы и структуры: синтез и определение характеристик;

81.15.Gh Химическое осаждение из газовой фазы;

85.60.Dw Фотодиоды; фототранзисторы; фоторезисторы.

Ключевые слова: ZnO, пленки, наноструктуры, полевая эмиссия, фоточувствительность.

Введение

Оксид цинка является наиболее исследуемым широкозонным полупроводником за последнее десятилетие. Количество публикаций по ZnO непрерывно рас-

тет с годами, опережая число и темпы роста публикаций по таким широкозонным материалам, как GaN и SiC (рис. 1). Интерес к ZnO обусловлен его нетривиальными физическими свойствами, такими как высокая прозрачность в видимом диапазоне и высокая про-

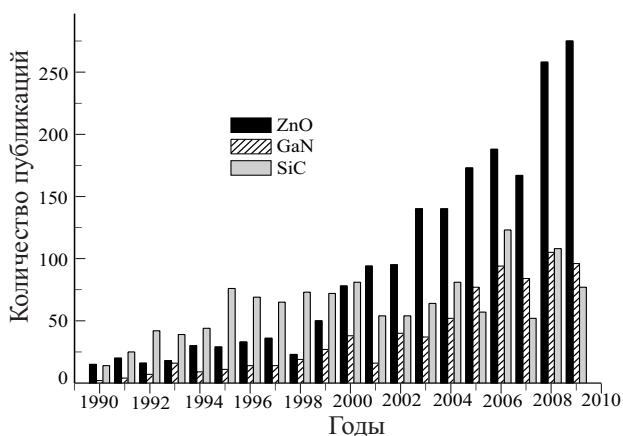


Рис. 1. Количество публикаций по ZnO, GaN и SiC в *Thin Solid Films*.

водимость при легировании Al, Ga или In, большой коэффициент электромеханической связи, высокая механическая прочность и радиационная стойкость, интересные сенсорные свойства. ZnO обладает привлекательными оптическими свойствами, обусловленными прямой запрещенной зоной и большой энергией связи экситона. По своим физическим параметрам оксид цинка очень близок к нитриду галлия, который активно применяется в светодиодах и лазерных диодах синего и ближнего ультрафиолетового (УФ) излучения. Исследования оксида цинка были активно начаты еще в 1930-х гг. и приобрели максимальную популярность в конце 60-х и в начале 80-х гг. В основном изучали параметры и дефекты кристаллической решетки, оптические свойства, фоннный спектр [1], разрабатывали технологии выращивания монокристаллов газофазными методами и гидротермальным методом. Оксид цинка активно изучали как катодолюминофор, пьезоэлектрик и прозрачный проводник. Однако его электрические и оптические свойства сильно зависят от технологии получения, что является следствием отклонения от стехиометрического состава, свойственного всем оксидным полупроводникам. Поэтому оксид цинка потерял перспективу в качестве эффективного люминофора (квантовая эффективность ZnO $\eta = 8\%$), уступив место люминофорам на основе ZnS ($\eta = 20\%$) [2]. Трудности в получении воспроизводимых и стабильных электрических свойств не позволяли оксиду цинка конкурировать с прозрачным и проводящим ITO (indium tin oxide), а трудности обеспечения качественных монокристаллических пленок мешали оксиду цинка занять свою нишу в устройствах на поверхностных акустических волнах. В 80-х годах интерес ученых переместился к исследованиям полупроводников $A^{III}B^V$ для использования в оптоэлектронике. Оксид цинка в то время не рассматривали как перспективный материал для создания светоизлучающих структур, поскольку благодаря собственным дефектам

оксид цинка обладает довольно большой концентрацией электронов, что затрудняло получение даже собственной проводимости, не говоря о *p*-типе ZnO. К концу 80-х гг. значительный технологический прорыв в выращивании эпитаксиальных пленок GaN с малой плотностью дислокаций, а также получение пленок GaN *p*-типа проводимости, позволили создать первые светоизлучающие диоды синего свечения. Технология получения GaN и его твердых растворов InGaN, AlGaN в дальнейшем совершенствовалась в связи с возросшими потребностями в источниках и детекторах коротковолнового излучения. Например, применение синих лазерных диодов вместо красных в DVD устройствах чтения и записи информации приводит к повышению плотности записи информации в 5–6 раз. Такие blue-ray DVD диски уже имеются в продаже. Другой важной областью применения синих светодиодов, совместно с ранее разработанными красными и зелеными светодиодами, являются источники белого свечения, которые могут заменить обычные лампы накаливания на энергосберегающие (поскольку энергия затрачивается на производство светового излучения, а не тепла) и экономичные (срок службы светодиодов значительно больше, чем срок службы спиралей в обычных лампах накаливания или в люминесцентных). Коротковолновое излучение также находит широкое применение и в медицине.

Однако генерацию коротковолнового излучения можно реализовать и в оксиде цинка. ZnO является аналогом GaN (см. табл. 1), а большая энергия связи экситона способствует более эффективному экситонному механизму генерации излучения при комнатной температуре. В обзоре [3] рассмотрены некоторые интересные свойства оксида цинка, включая фотолуминесценцию и «лазерный эффект».

Таблица 1. Физические параметры ZnO и GaN

Параметр	ZnO	GaN
Молекулярный вес, г/моль	81,389	83,729
Плотность, г/см ³	5,642	6,11
Пространственная группа, тип решетки	<i>R63mc</i> вюрцит	<i>R63mc</i> вюрцит
Ширина запрещенной зоны E_g , эВ	3,37	3,39
Энергия связи экситона, мэВ	60	21–28
Подвижность электронов, см ² /В·с	120	900
Диэлектрическая постоянная ϵ	7,40	12,2
Температура плавления, °C	1975–2200	2000–2500
Пьезомодуль d_{33} , пм/В	14–26	2–4
Энергия LO фонона, мэВ	71–73	90–92

Учитывая, что ZnO значительно дешевле GaN, является нетоксичным и биосовместимым материалом с человеческим организмом, а мировые запасы сырья чрезвычайно велики, интерес к нему в последние годы

значительно возрос. Перспективными направлениями применения оксида цинка являются:

- холодные катоды;
- детекторы УФ излучения;
- УФ, синие и зеленые светоизлучающие диоды;
- прозрачные проводники;
- прозрачные тонкопленочные транзисторы;
- акустоэлектрические приборы;
- газовые сенсоры;
- спинтронные устройства;
- зонды для атомной силовой микроскопии.

Однако в настоящее время оксид цинка находит применение в электронной технике только как материал для производства варисторов. Таким образом, сегодня наиболее актуальны вопросы получения *p*-типа проводимости и выращивания качественных эпитаксиальных структур для применения в оптоэлектронике. Поэтому широко исследуются технологические аспекты роста пленок оксида цинка, их фотолюминесценция и фотопроводимость с целью создания источников белого, синего и цветного излучения. Имеется также огромный интерес к выращиванию наноструктур ZnO, исследованию их свойств и применению. Оксид цинка способен образовывать причудливые наноструктуры, отличающиеся удивительным разнообразием форм [4]. Некоторые из них приведены на рис. 2. Наноструктуры

могут быть использованы в качестве чувствительного элемента в химических сенсорах (ZnO чувствителен к кислороду, этанолу, CO и H₂S), что существенно повышает сенсорные свойства таких датчиков по сравнению с традиционными пленочными. Наноструктуры оксида цинка могут быть и эффективными холодными катодами. Мы изучили электронную полевую эмиссию из наноструктур ZnO. Исследованные наноструктуры продемонстрировали высокую эффективность полевой эмиссии, которая характеризуется высоким значением форм-фактора β , что открывает перспективы их применения в качестве холодных катодов в плоских электронно-полевых дисплеях, портативных источниках рентгеновского излучения и генераторах терагерцовых частот.

Значительное внимание длительное время, начиная с 2000 г., уделялось оксиду цинка как перспективному материалу спинтроники с высокой температурой Кюри [5]. Были выполнены широкие исследования ZnO, легированного переходными металлами, начиная с температур жидкого гелия до нескольких сот градусов Цельсия, которые показали наличие ФМ свойств с температурой Кюри в широком диапазоне значений [6]. Однако дальнейшие исследования показали, что ферромагнетизм магниторазведенных полупроводников обязан образованию включений дополнительных ФМ фаз [7]. Появился новый термин «фантом ферромагнетизма», введенный Альбертой Бонанни [8]. Поэтому в настоящее время работы по ФМ магниторазведенных полупроводников замедлились и начаты поиски путей, призванных преодолеть указанные трудности. Такими материалами являются ФМ наноконкомпозиты, в которых ФМ металлические частицы распределены в диэлектрической матрице.

1. Лабораторная технология выращивания пленок и наноструктур

Пленки оксида цинка осаждали на сапфировые подложки методом магнетронного распыления цинковой мишени в среде аргон–кислород.

Наноструктуры ZnO выращивали на монокристаллических кремниевых подложках при карботермическом восстановлении (КТВ) смеси порошков ZnO + C, а также методом АРМОСVD (atmospheric pressure chemical vapor deposition from metalorganic compounds), т.е. при термическом разложении металлоорганического прекурсора, ацетилацетоната цинка, при атмосферном давлении. В процессе АРМОСVD прекурсор испарялся из лодочки при температуре 450 °С и транспортировался в зону осаждения в потоке кислорода. В процессе КТВ порошок ZnO восстанавливался при 900 °С углеродом в открытой кварцевой трубе без дополнительного кислородного потока. В обоих этих процессах образующиеся пары цинка вступали в реакцию с ки-

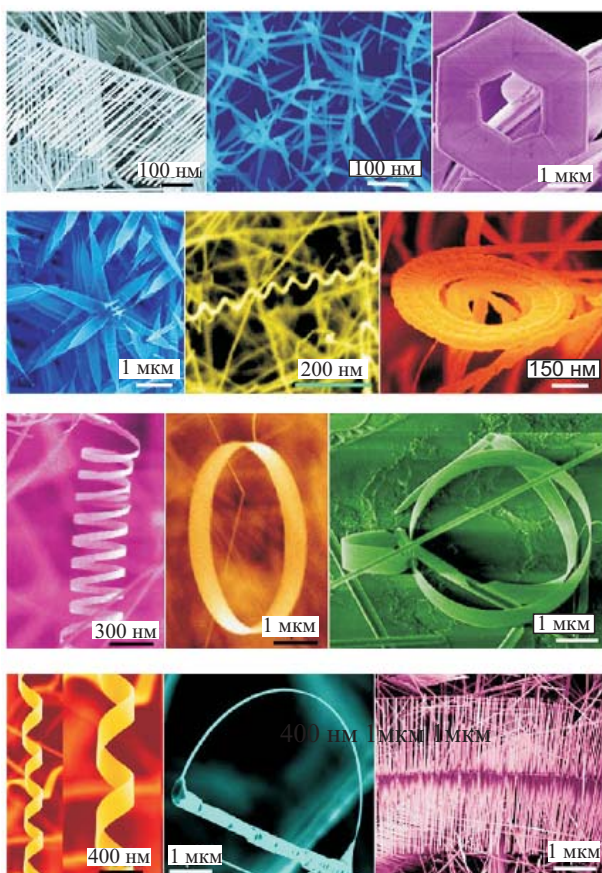


Рис. 2. Коллекция причудливых наноструктур ZnO [4].

слородом преимущественно в областях с меньшей температурой, где размещались подложки (температура подложки была 200 °С при АРМОСVD синтезе и 450 °С при КТВ). Более детально технология получения наноструктур и пленок ZnO этими методами изложена в [9,10].

2. Структура и фотолюминесценция пленок и наноструктур

Рентгеноструктурный анализ показал, что пленки ZnO, полученные магнетронным методом, являются текстурированными с преимущественной ориентацией кристаллитов (002). Размеры зерен, оцененные с помощью формулы Шерера, составляли 20–40 нм.

Известно, что спектр фотолюминесценции (ФЛ) оксида цинка состоит из УФ и зелено-желтой полос. За них ответственны экситонная NBE (near band edge) эмиссия и эмиссия через глубокие центры DLE (deep-level emission). В предположении, что поверхность пленки играет существенную роль в процессах генерации–рекомбинации, была исследована ФЛ пленки ZnO при низкой температуре 4,2 К при возбуждении непрерывным лазером с длиной волны 266 нм. Такое излучение сильно поглощается оксидом цинка. Спектр низкотемпературной ФЛ представлен на рис. 3. Спектр состоит из интенсивной линии при 3,38 эВ, обусловленной рекомбинацией свободных экситонов, и такой же интенсивной линии при 3,317 эВ, обусловленной рекомбинацией связанных экситонов. Небольшой пик при 3,24 эВ является LO фоновой репликой пика при 3,317 эВ, а пик при 3,29 эВ обусловлен структурными дефектами на границе зерен. По-видимому, люминесценция при 3,317 эВ обусловлена рекомбинацией поверхностных экситонов.

С использованием двухстадийного способа осаждения ZnO на подложки из кремния и карбида кремния методом АРМОСVD нами были выращены массивы нанопилларов (ZnO NPs) и наногексагонов (ZnO HEX),

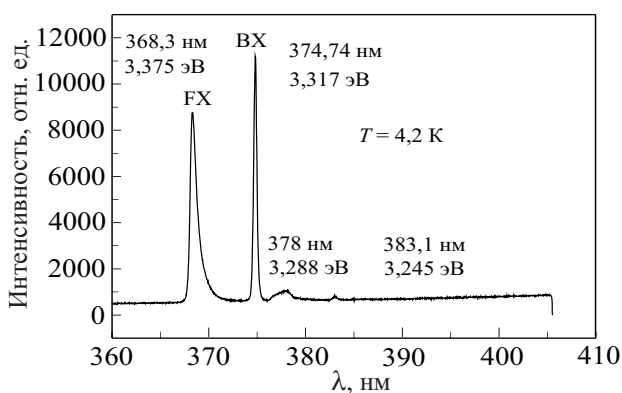


Рис. 3. Низкотемпературный спектр фотолюминесценции пленок ZnO при 4,2 К.

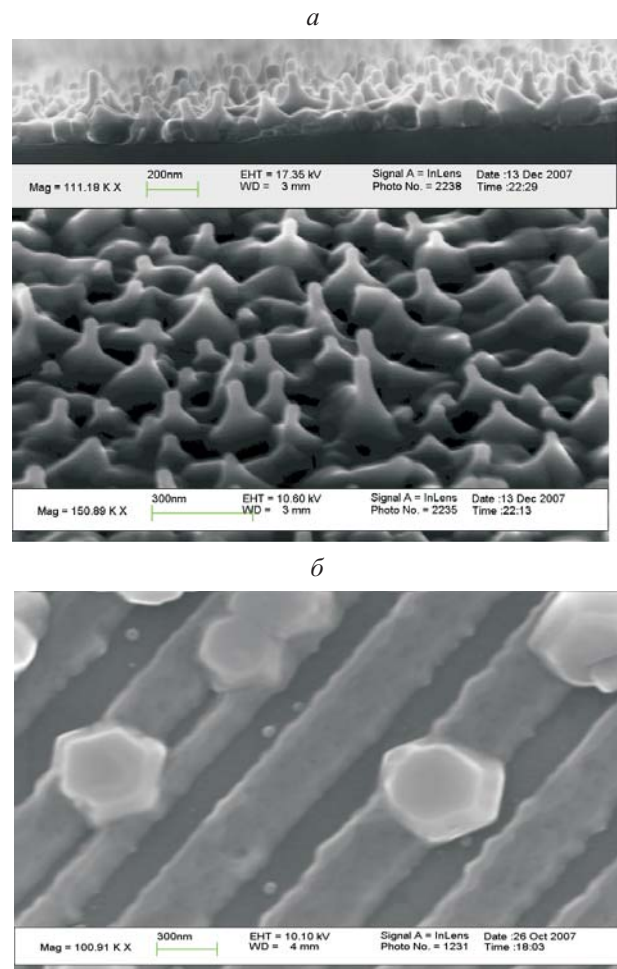


Рис. 4. СЕМ изображение пленок ZnO NPs, осажденных на кремниевые подложки (а), и пленок ZnO HEX, выращенных на монокристаллическом SiC (б).

показанные на рис. 4. Нанопиллары имеют близкие поперечные размеры (~ 35 нм), примерно одинаковую высоту (~ 150 нм), синхронную ориентацию (ось С всех кристаллитов перпендикулярна подложке). Гексагоны ZnO характеризуются более высоким структурным совершенством (см. рис. 5,б) по сравнению с наноструктурированными пленками (рис. 5,а), что проявляется в наличии первого и второго порядка отражения рефлекса (002). Последний факт и совершенная гексагональная огранка кристаллитов указывают на монокристаллическую природу ZnO HEX. Рентгеновский рефлекс (002) обусловлен дифракцией от вытянутого участка кристаллитов, в то время как рефлексы (103) и (112) формируются дифракцией от пьедестала нанопиллара. Особенностью такой структуры являются высокие упорядоченность, однородность и плотность размещения нанобразований на подложке. Гексагоны, полученные при осаждении ZnO на подложку SiC при слабом потоке реагента (ацетилацетонат цинка), имели латеральный размер ~ 280 нм и высоту ~ 200 нм. Полученные структуры обладают признаками эпитаксии

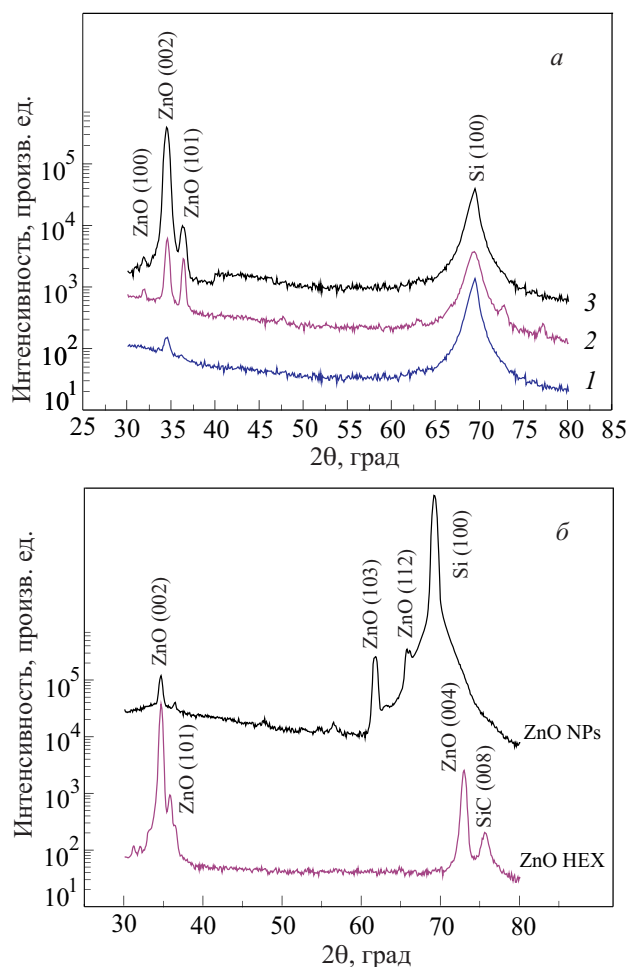


Рис. 5. Рентгеновские дифракционные спектры наноструктурных тонких пленок ZnO, осажденных при разных температурах подложки $T^{\circ}\text{C}$: 350 (1), 450 (2), 500 (3) (а), нанопилларов ZnO NPs и наногексагонов ZnO HEX (б).

ального роста, поскольку ось С выращенных гексагонов ZnO совпала с ориентацией оси С подложки SiC.

Спектры фотолюминесценции наноструктур, осажденных методом АРМОСVD при различных температурах подложек, показаны на рис. 6,б. Все они имеют острый пик краевой NBE люминесценции, вызванной межзонной рекомбинацией с максимумом при 376 нм. С ростом температуры осаждения интенсивность краевой люминесценции монотонно возрастает, что может быть следствием улучшения кристаллического совершенства и снижения концентрации центров безызлучательной рекомбинации. Самые высокие характеристики, зарегистрированные при исследовании люминесценции образцов ZnO NPs и ZnO HEX, на 1–2 порядка выше интенсивности ФЛ наноструктурированных пленок (рис. 6,а). Как видно на рисунке, для этих структур в спектре люминесценции наряду с узкой интенсивной линией краевой ФЛ, наблюдается широкая линия дефектной DLE люминесценции. В случае нанопилларов мы считаем, что основная часть

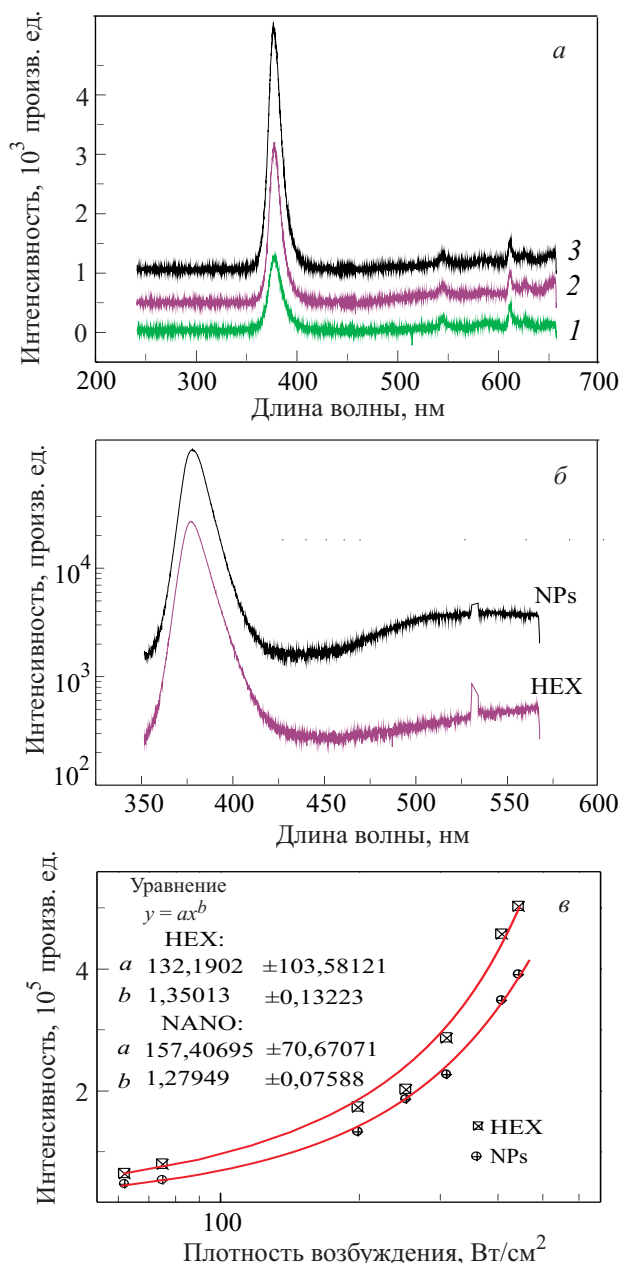


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции наноструктурных пленок ZnO/Si, выращенных методом АРМОСVD при разных температурах подложки $T^{\circ}\text{C}$: 350 (1), 450 (2), 500 (3) (а), спектры ФЛ ZnO NPs и ZnO HEX (б). Зависимость $I_{NBE} = f(P_{\text{exc}})$ для ZnO NPs и ZnO HEX (в).

сигнала DLE поступает от поликристаллического буферного слоя, в то время как NBE эмиссия формируется массивом высокосовершенных нанобразований. Высокая однородность интенсивности свечения по всему полю измерения свидетельствует о равномерной плотности и регулярности сформированных наноструктур. Для ZnO HEX характер ФЛ был подобным, однако интенсивность NBE заметно различалась для разных локальных точек образца в зависимости от плотности выращенных гексагонов.

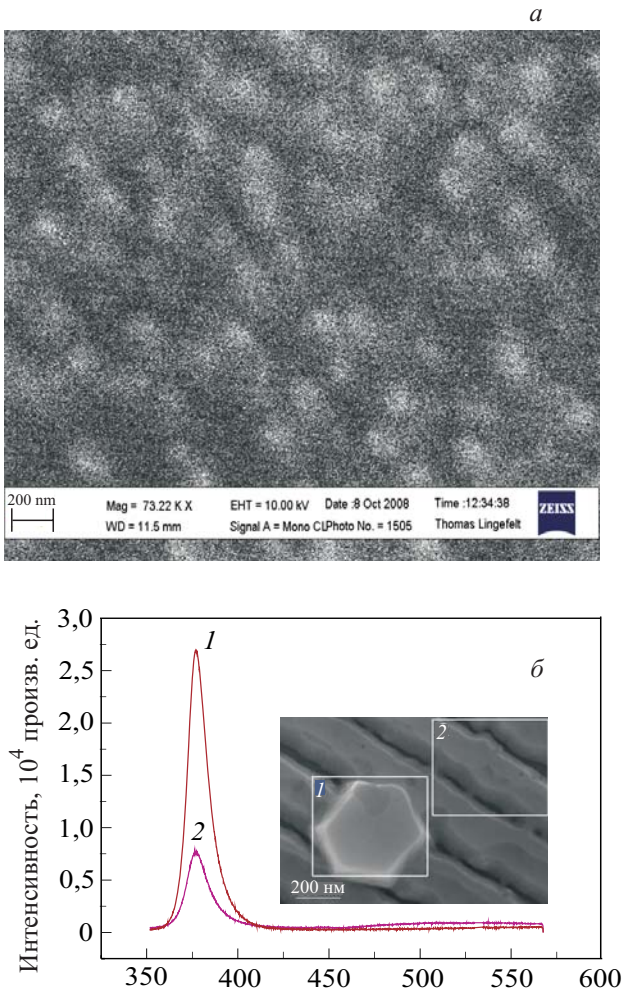


Рис. 7. Католюминесценция нанопилларов (а) и наногексагонов (б).

Католюминесценция описанных нанопилларов и наногексагонов в УФ излучении показана на рис. 7.

Для выявления природы ФЛ ZnO NPs и ZnO HEX была изучена зависимость сигнала интенсивности NBE эмиссии от мощности лазерного возбуждения. Мощность возбуждения изменялась в пределах 2–400 Вт/см², а лазерный луч при этом фокусировался на площади 100 мкм². Результаты показаны на рис. 6, в.

С ростом мощности возбуждения интенсивность фотолуминесценции возрастает нелинейно. Это свидетельствует о том, что на каждый квант лазерного возбуждения продуцируется в среднем больше одного кванта люминесцентного излучения. Таким образом, имеются признаки стимулированного излучения, которое при достаточно высоком уровне накачки может трансформироваться в лазерный эффект.

Аппроксимация экспериментальных данных функцией $I = P^b$ привела к значениям $b = 1,2$ для ZnO NPS и $b = 1,38$ для ZnO HEX. Согласно модели, предложенной Шмидтом и др. [11], наблюдаемая ФЛ обусловлена рекомбинацией свободных и связанных экситонов. По-

лученные результаты исследований ФЛ указывают на перспективность наноструктур на основе ZnO для создания светоизлучающих устройств и лазерных диодов.

3. Электронная полевая эмиссия наноструктур ZnO

Связь между плотностью эмиссионного тока полевой эмиссии и напряженностью приложенного электрического поля в условиях туннелирования электронов через потенциальный барьер на границе раздела материал–вакуум описывается формулой Фаулера–Нордгейма. Локальное повышение напряженности электрического поля на остриях наноэмиттеров за счет нанорельефа поверхности учитывается форм-фактором β . При этом уравнение Фаулера–Нордгейма приобретает следующий вид:

$$J = A \frac{(\beta E)^2}{\phi} \exp\left(-\frac{B\phi^{3/2}}{\beta E}\right), \quad (1)$$

где $A = 1,54 \cdot 10^{-6}$ (А·эВ·В⁻²), $B = 6,82 \cdot 10^3$ (эВ^{-3/2}·В·мкм⁻¹), ϕ — работа выхода (эВ).

На рис. 8 и 9 изображены эмиссионные характеристики наноструктур ZnO, выращенных методом КТВ и

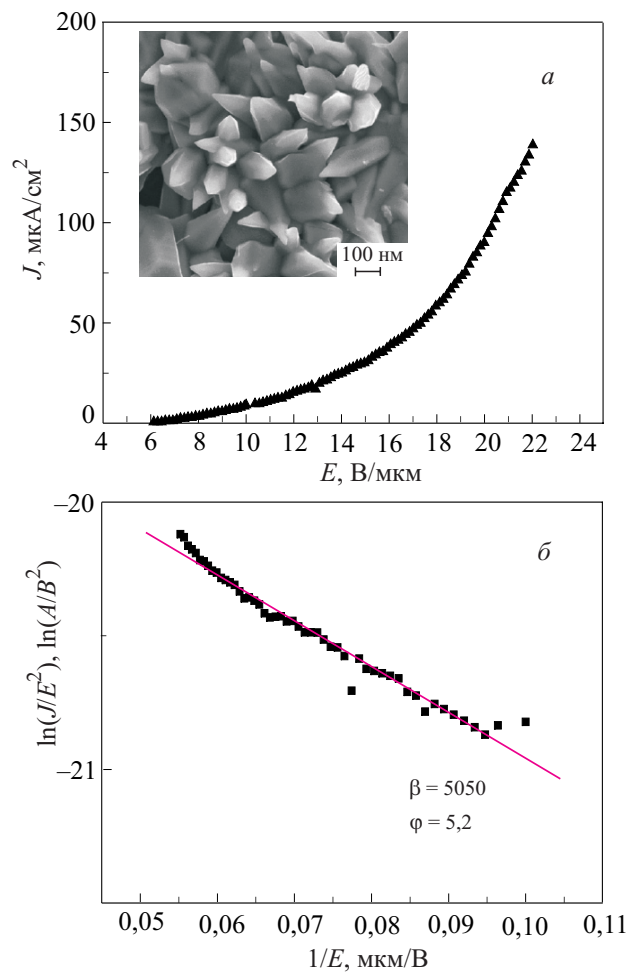


Рис. 8. Вольт-амперная характеристика полевой эмиссии наноструктур ZnO, выращенных методом КТВ в обычных координатах (а), в координатах Фаулера–Нордгейма (б).

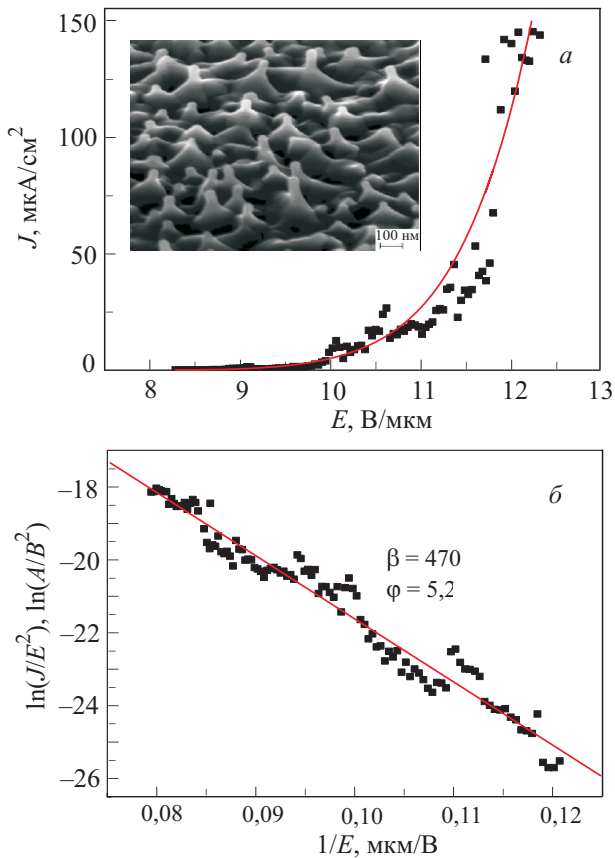


Рис. 9. Вольт-амперная характеристика полевой эмиссии наноструктур ZnO, выращенных методом АРМОСVD в обычных координатах (а), в координатах Фаулера-Нордгейма (б).

методом АРМОСVD. Форм-фактор β может быть рассчитан из наклона кривой в координатах Фаулера-Нордгейма при условии, что работа выхода известна. Последняя для ZnO составляет 5,2 эВ [12]. Следовательно, вычисленное значение β для ZnO наноструктур, выращенных КТВ методом, составляет ~ 5050 , а для наноструктур, выращенных методом ТРА, ~ 470 . Тем не менее, несмотря на большое различие в форм-факторах, выращенные наноструктуры оксида цинка демонстрируют высокие значения эмиссионных токов при умеренных полях. Рабочие значения напряженности поля, при которых эмиссионный ток составляет 100 мкА/см^2 (такой величины эмиссионного тока вполне достаточно для обеспечения приемлемой яркости свечения люминофора), составляют 17 В/мкм для наноструктур ZnO, выращенных методом КТВ, и имеют величину 12 В/мкм для наноструктур, выращенных методом ТРА. Следует отметить, что эффективность полевой эмиссии зависит не только от величины форм-фактора β , но и от эффективной площади эмиссии. В выращенных нами наноструктурах ZnO эффективная площадь эмиссии разная. Поэтому менее упорядоченные наноструктуры, но с большим β -фактором, де-

монстрируют такие же эмиссионные токи, как и более регулярные наноструктуры, но с гораздо меньшим β -фактором. Таким образом, для создания эффективных холодных катодов нужно выращивать наноструктуры как с большим β -фактором, так и с большой эффективной площадью эмиссии.

Возможность увеличения эмиссионного тока при электронной полевой эмиссии из ZnO путем легирования его донорной примесью исследована нами в работе [13]. Сравнив полевую эмиссию из наноструктурированных пленок оксида цинка нелегированного и легированного галлием, мы показали, что работа выхода последних уменьшается до 3,5 эВ. Кремниевые острия, покрытые оксидом цинка, также демонстрируют более эффективную полевую эмиссию вследствие уменьшения работы выхода из структуры ZnO-Si до 3,2 эВ по сравнению с работой выхода кремния 4,15 эВ [9].

Таким образом, наноструктуры оксида цинка демонстрируют эффективную полевую эмиссию и перспективу применения их в устройствах вакуумной микроэлектроники.

4. Магнетронный метод послойного роста фоточувствительных пленок ZnO и их легирование азотом

Одной из перспективных областей применения ZnO является разработка эффективных детекторов ультрафиолетового излучения. Высокая энергия связи экситона дает преимущества перед электронным аналогом оксида цинка — нитридом галлия при разработке светозлучающих приборов на основе ZnO, но является препятствием для создания эффективных приемников УФ излучения. Образование экситонов в ZnO при УФ облучении в некоторых случаях приводит даже к отрицательной фотопроводимости [14]. Процессы адсорбции-фотодесорбции кислорода при воздействии УФ излучения на нелегированный ZnO также вызывают значительную инерционность детекторов [15], которая для фоторезисторов может достигать нескольких суток. Для повышения фоточувствительности и уменьшения инерционности приемников УФ излучения необходимо выполнение следующего требования к пленкам ZnO: совершенство их кристаллической структуры должно обеспечивать высокую подвижность и время жизни носителей тока. Это можно достичь путем уменьшения концентрации дефектов в пленке ZnO на этапе роста или путем последующего термического отжига.

Для повышения структурного совершенства пленок ZnO (уменьшение механических напряжений и концентрации дефектов) мы предложили применить послойное осаждение при магнетронном способе их выращивания. С целью пассивации таких собственных донорных дефектов оксида цинка как вакансии кисло-

рода и подавления процессов образования экситонов при воздействии на полупроводник УФ излучения было использовано легирование азотом [16].

Технология магнетронного напыления имеет широкое применение в промышленности при напылении металлических и полупроводниковых пленок. Как известно, в пленках оксида цинка существуют такие донорные дефекты как вакансии кислорода и атомы цинка в междоузлиях. При традиционном непрерывном способе осаждения, как правило, легко конденсируются пленки толщиной 400–600 нм, но дальнейший рост пленок сильно замедляется и даже прекращается. Таким образом, существует проблема выращивания пленок заданной толщины. Причиной такого замедления, по-видимому, является установление равновесия процесса осаждения, когда количество падающих на растущую поверхность атомов равно количеству испаряющихся. Равновесие может достигаться за счет увеличения температуры растущего поверхностного слоя в результате передачи подложке большой кинетической энергии ускоренными атомами мишени. Согласно данным работ [17,18], истинная температура конденсирующегося слоя, в зависимости от мощности разряда магнетрона, может быть выше измеряемой температуры подложки на 200–300 °С. Такой существенный перегрев поверхности роста приводит к реиспарению адсорбата. С учетом вышеизложенного нами предложен метод послойного осаждения, который состоит в том, что выращивание осуществляется не непрерывно, как при традиционном магнетронном напылении, а поэтапно, с технологическими перерывами между этапами роста. Сам процесс состоит в сменах чередующихся стадий роста слоя ZnO и стадии охлаждения поверхности роста за время технологических перерывов. Последние необходимы для уменьшения температуры поверхности роста, поверхностной диффузии адатомов и их упорядочения в растущей пленке. Как было установлено в работе [19], это время составляет порядка 2–5 минут. Конденсация пленки указанным способом продолжается до тех пор, пока не будет достигнута требуемая толщина. Исследования показали, что уже трехслойное наращивание позволяет получить пленки оксида цинка толщиной 1–1,5 мкм. Введенные технологические перерывы позволяют реализовать гомоэпитаксиальный рост слоя оксида цинка на оксиде цинка и, как было показано нами в работе [20], уменьшить напряжения и концентрацию дефектов в пленках ZnO, осажденных на кремниевые и сапфировые подложки, по сравнению с пленками, осажденными одноэтапным традиционным напылением. Увеличение количества слоев позволило получить структурно совершенные пленки на различных подложках разного типа, что является актуальным при создании различных типов детекторов (фоторезисторов, фотодиодов и фототранзисторов).

На рис. 10 приведены спектры рентгеновской дифракции пленок ZnO, осажденных как на кристаллические подложки (*c*-Al₂O₃ и Si (100)), так и на аморфные (стекло). Видно, что для всех пленок, полученных путем послойного осаждения, характерным является наличие пиков первого (002) и второго (004) порядков отражения. Этот факт свидетельствует о высокой текстуре и структурном совершенстве пленок ZnO, выращенных предложенным методом послойного осаждения в процессе магнетронного распыления [21].

На рис. 11 представлено изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа, поперечного разреза пленки ZnO, выращенной на Si подложке методом послойного осаждения. Как видно на рисунке, пленкам свойственен колончатый тип роста с укрупнением кристаллитов при увеличении толщины пленки. Важно, что введение технологических перерывов при росте пленки не привело к появлению границ между слоями, осажденными на ближайших стадиях роста.

Легирование азотом пленок ZnO применяется с целью создания в нем *p*-типа проводимости (азот является акцепторной примесью с радиусом иона N³⁺, близким к ионному радиусу кислорода O²⁻). С целью создания высокоэффективных детекторов УФ излучения на основе оксида цинка нами было предложено вводить азот в ZnO как для пассивации таких его собственных дефектов, как вакансии кислорода, так и для подавления процессов адсорбции–десорбции последнего под действием УФ облучения [15]. Для повышения качества пленок ZnO легирование азотом осуществляли в процессе роста пленок при магнетронном распылении и использовали упомянутый выше подход послойного осаждения [20]. Пленки ZnO, легированные азотом, выращивали на Si подложках, покрытых буферным антидиффузионным слоем SiN_x, толщиной 150 нм, который препятствует диффузии кислорода из

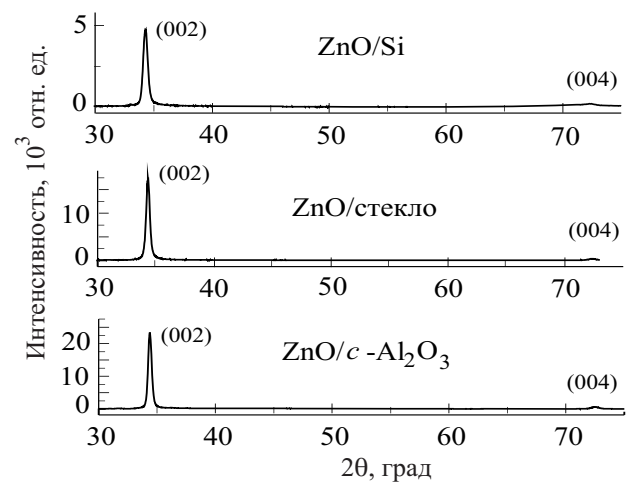


Рис. 10. Спектры рентгеновской дифракции пленок оксида цинка, осажденных на различные подложки.

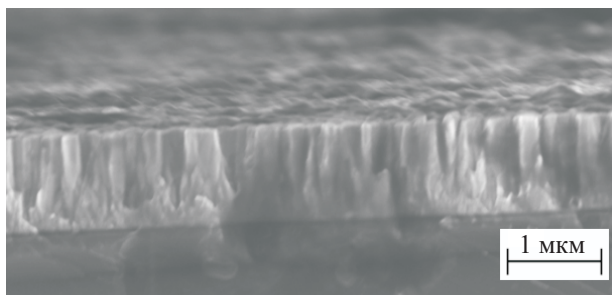


Рис. 11. Поперечное сечение пленки ZnO, осажденной на подложку Si методом послойного напыления.

ZnO в Si, приводящей к образованию вакансий кислорода как донорных центров в ZnO и повышению проводимости последнего [22].

Исследовано влияние давления азота в камере осаждения на структуру и свойства пленок. Пленки ZnO имели ориентацию кристаллитов вдоль оси С, перпендикулярной плоскости подложки (текстура 002) [23]. Содержание азота в них по результатам элементного анализа и их толщина в зависимости от давления азота в камере осаждения приведены на рис. 12. Как видно на рисунке, концентрация азота в пленке ZnO увеличивается почти в два раза: с 0,47 вес.% до 0,87 вес.% при увеличении парциального давления азота в камере осаждения на порядок (с 0,07 Па до 0,7 Па), что вызвано низкой растворимостью азота в оксиде цинка [24]. Увеличение давления азота в камере осаждения, при прочих равных технологических условиях осаждения, приводит к замедлению скорости роста пленок, что вызывает уменьшение толщины пленки.

5. Фоточувствительные структуры на основе ZnO

На основе пленок ZnO, легированных азотом с разной концентрацией, сформированы фотодиодные структуры Ni/ZnO:N/Si/Ag. Полупрозрачный Ni электрод (толщиной 20 нм) служил окном для ввода излу-

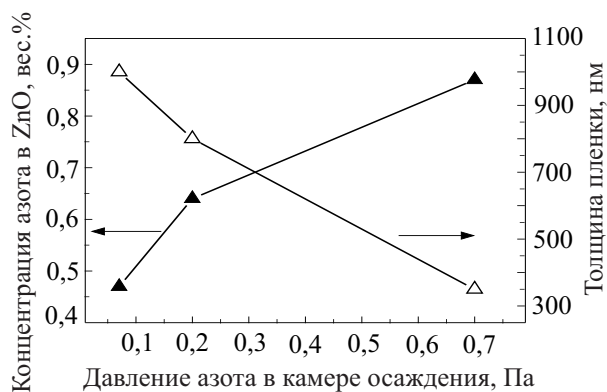


Рис. 12. Зависимость концентрации азота в пленке ZnO и ее толщины от давления азота в камере осаждения.

чения в детекторную структуру. Коэффициент выпрямления для созданных структур составил порядка 100, при смещении $V = \pm 1$ В. Установлено, что фоточувствительность структур Ni/ZnO:N/Si/Ag в ультрафиолетовой области спектра (при $\lambda = 370$ нм) увеличивается с 0,6 до 2,4 мА/Вт с ростом уровня легирования азотом оксида цинка (с 0,47 до 0,87 вес. %) [16]. Мы считаем, что наблюдаемое увеличение фоточувствительности ZnO:N с ростом содержания азота вызвано компенсацией собственных донорных дефектов оксида цинка. Это должно приводить к увеличению времени жизни неосновных носителей и, как следствие, к увеличению фоточувствительности. С другой стороны, благодаря большему ионному радиусу азота по сравнению с ионным радиусом кислорода, внедрение азота в решетку ZnO приводит к локальным напряжениям в пленках ZnO, что затрудняет процесс образования экситонов в ZnO и, следовательно, увеличивает фоточувствительность. Оба механизма положительно влияют на величину фоточувствительности детекторов на основе ZnO.

В работе [25] исследовано влияние концентрации азота (до 1,16 вес.%) в пленках ZnO на фоточувствительность и быстродействие созданных на их основе Al/ZnO:N/Al фоторезисторов и Ni/ZnO:N/Al фотодиодов. Легирование азотом привело к подавлению УФ люминесценции пленок и к увеличению их удельного сопротивления на два порядка по сравнению с нелегированными пленками ZnO. Отношение фототока к темновому току (I_{ph}/I_d) и инерционность работы для фоторезисторов на нелегированных пленках составили 1,05 и порядка суток соответственно. В то же время отношение I_{ph}/I_d для фоторезисторов на основе пленок ZnO:N составило 250 при $\lambda = 390$ нм, а постоянная времени фотоответа около 10 мкс. Таким образом, легирование азотом существенно повышает фоточувствительность и быстродействие детекторов на основе оксида цинка. Поверхностно-барьерные Ni/ZnO:N/Al диоды также продемонстрировали высокую фоточувствительность с максимумом $\sim 0,1$ А/Вт на длине волны 365 нм при смещении -1 В и быстродействии с постоянной времени ~ 100 нс. Значительное быстродействие детекторов на основе ZnO:N достигнуто за счет подавления процессов адсорбции-фотодесорбции кислорода с поверхности пленки ZnO, легированной азотом, и компенсации азотом дефектов кристаллической решетки оксида цинка, предположительно кислородных вакансий.

В работе [26] нами исследована фоточувствительность детектора на основе гетероперехода ZnO:N/p-Si. На рис. 13 представлено изображение созданного детектора. Полупрозрачный (толщиной 10 нм) никелевый контакт Шоттки был сформирован на пленке ZnO:N методом термического вакуумного осаждения и служил одновременно окном для ввода излучения в структуру детектора. При обратном напряжении смещения $U = 5$ В

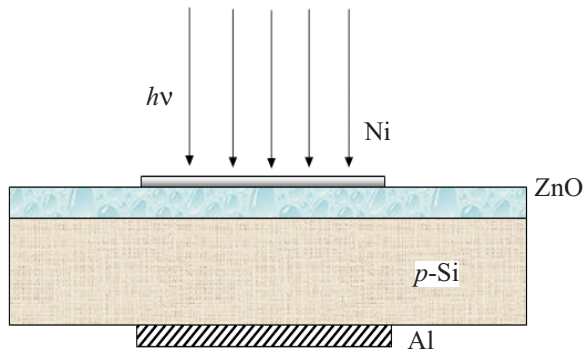


Рис. 13. Схематическое изображение структуры Ni/ZnO:N/p-Si/Al.

("+" на Ni, "-" на p-Si) фоточувствительность фотодетектора при $\lambda = 390$ нм и $\lambda = 850$ нм составила 210 и 110 А/Вт, что соответствует квантовой эффективности 655 и 155. Наблюдаемая высокая фоточувствительность и квантовая эффективность вызваны внутренним усилением фототока в структуре Ni/ZnO:N/p-Si/Al, которая ведет себя как фототранзистор, в котором контакт Шоттки Ni/ZnO:N является эмиттером, а гетеропереход ZnO:N/p-Si — коллектором. В цитированной работе авторам удалось изготовить структуру, которая обладает свойствами фототранзистора с внутренним усилением и получена путем осаждения фоточувствительных пленок ZnO, легированных азотом, которые имеют достаточно высокие значения подвижности и времени жизни, а также путем достижения значительного изгиба зон вблизи контакта Ni/n-ZnO. Относительная простота изготовления таких структур с использованием фоточувствительных, легированных азотом пленок ZnO создает перспективу для промышленного внедрения детекторов УФ излучения на основе оксида цинка.

6. Светоизлучающие устройства

Высокоэффективные источники света в ближайшее время преобразят мир искусственного освещения и заменят лампы накаливания. Светоизлучающий диод (СИД) представляет собой *p-n* переход, контакт металл–полупроводник, МДП или другую диодную структуру, прохождение тока через которую сопровождается некогерентным оптическим излучением.

Возрастающие потребности повышения эффективности работы СИД требуют поиска новых оптоэлектронных материалов, альтернативных нитридам Al, Ga, In. В качестве такого материала рассматривается оксид цинка и его твердые растворы.

Создание светоизлучающих устройств предполагает использование материалов с электронной и дырочной проводимостью. Оксид цинка имеет *n*-тип проводимости. Существует значительное количество публикаций о получении ZnO *p*-типа путем легирования азотом,

литием, железом и другими примесями. Однако до сих пор не удается достигнуть воспроизводимости и стабильности свойств пленок *p*-типа ZnO. Эта задача является чрезвычайно актуальной.

В работе [27] описана МДП структура на основе ZnO с использованием диэлектрического слоя, сформированного имплантацией ионов азота N^+ . ВАХ показала ее хорошие выпрямляющие свойства с низким током утечки 10^{-6} А и пороговым напряжением 3 В. Ультрафиолетовая эмиссия при прямом смещении имела максимум при 388 нм. Также наблюдалась слабая зеленая полоса излучения, связанная с дефектами.

Вольт-амперные характеристики СИДа *p-n* гетероперехода *n-ZnO/p-AlGaN* [28] имели выпрямляющий характер с напряжением включения 3,2 В. Интенсивное УФ излучение с максимумом при 390 нм наблюдалось вследствие экситонных оптических переходов. Экспериментальная спектральная зависимость фототока подтверждает экситонное происхождение оптических переходов при 390 нм.

Есть и другие примеры светоизлучающих структур, сформированных различными методами (PLD, CVD, MBE, MS) [29–31].

Твердые растворы полупроводников существенно расширяют функциональные возможности устройств на их основе. Универсальность оптоэлектронных устройств на основе ZnO возрастает, поскольку существует возможность управлять длиной волны их излучения. Замещение цинка изоэлектронным кадмием позволяет создать полупроводник с меньшей шириной запрещенной зоны. В границах существования твердого раствора наблюдается прямозонная рекомбинация с излучением в сине-зеленой области спектра.

В работе [32] обсуждаются спектры фотолюминесценции тонких пленок $Zn_{1-x}Cd_xO$, осажденных ВЧ магнетронным распылением. Видно, что с увеличением содержания кадмия, максимум УФ эмиссии сдвигается в длинноволновую часть оптического спектра. Это может быть использовано для получения сине-зеленых источников излучения. При $x > 0,4$ максимум фотолюминесценции сглаживается и исчезает, что свидетельствует о выходе из области твердых растворов и неоднородности полупроводника.

Определенный интерес представляют пленки оксида цинка, легированные акцепторными примесями I группы. Так, например, в работе [33] было исследовано влияние серебра на люминесценцию пленок оксида цинка. Показано, что при повышении концентрации Ag наблюдается увеличение интенсивности УФ краевой эмиссии. Возрастание УФ люминесценции, по мнению авторов, вызвано экситонами, возникающими на интерфейсе между нанокластерами Ag_2O и зернами ZnO [33].

Существует также иная точка зрения на причины усиления УФ люминесценции в широкозонных полу-

проводниках, содержащих наночастицы серебра. Их плазмонные колебания с максимумом в области 340 нм могут взаимодействовать с электромагнитным экситонным излучением ZnO в УФ диапазоне и усиливать его интенсивность.

Заключение

В настоящее время оксид цинка является наиболее исследуемым широкозонным полупроводником в мире. Это выражается в многочисленных публикациях в ведущих научных журналах и в большом ежегодном числе конференций и симпозиумов, посвященных этому объекту.

Однако до настоящего времени применение ZnO в полупроводниковой электронике не соответствует его широким потенциальным возможностям, а также экономическим и экологическим преимуществам этого полупроводника. Причиной такого несоответствия является недостаточная изученность физических и физико-химических свойств собственных дефектов кристаллической решетки ZnO, слабое развитие способов управления и стабилизации дефектной подсистемы, а самое главное, отсутствие надежных методов реализации стабильной дырочной проводимости. Все это приводит к необходимости интенсивного изучения физических, технологических и прикладных аспектов материаловедения оксида цинка. Особое значение приобретают исследования при низких температурах, которые дают информацию о дефектах кристаллической решетки и связанных с ними экситонах, и о возможности обеспечить в этих условиях высокую проводимость прозрачных пленок ZnO. Низкий уровень шумов оптоэлектронных приборов на основе ZnO также может быть получен при низких температурах.

Наиболее развитыми электронными применениями ZnO на лабораторном уровне являются детекторы ультрафиолетового излучения, светоизлучающие диоды для синей и зеленой областей спектра, электронные полевые эмиттеры. Прозрачные проводящие пленки оксида цинка, легированные донорными примесями III группы, в ближайшие годы будут широко применяться в солнечных батареях, а также в жидкокристаллических и электронно-полевых дисплеях.

1. Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
2. L. Ozawa, *Cathodoluminescence and Photoluminescence. Theories and Practical Applications*, CRS Press, Florida, USA (2007).
3. V.A. Karpina, V.I. Lazorenko, G.V. Lashkarev, V.D. Dobrowolski, L.I. Kopylova, V.A. Baturin, S.A. Pustovoytov, A.Ju. Karpenko, S.A. Eremin, P.M. Lytvyn, V.P. Ovsyanikov, and E.A. Mazurenko, *Cryst. Res. Technol.* **39**, 980 (2004).
4. Z.L. Wang, *Appl. Phys.* **A88**, 7 (2007).
5. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
6. Г.В. Лашкарев, М.В. Радченко, В.А. Карпина, В.И. Сичковский, *ФНТ* **33**, 228 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 165 (2007)].
7. M. Rovezzi, F.D. Acapito, A. Navarra-Quezada, B. Faina, T. Li, A. Bonanni, F. Filippone, A.A. Bonapasta, and T. Dietl, *Phys. Rev.* **B79**, 195209 (2009).
8. A. Bonanni, *Abstracts of XXXVIII Int. School and Conf. Semicond. Phys. Jaszowiec-2009* (2009), p. 80.
9. A.A. Evtukh, V.G. Litovchenko, M.O. Semenenko, V.A. Karpyna, G.V. Lashkarev, V.I. Lazorenko, V.D. Khranovskyy, L.I. Kopylova, I.Yu. Okun, and Yu.P. Piryatinskyy, *Superlattices and Microstructures* **42**, 451 (2007).
10. V. Khranovskyy, U. Grossner, G. Lashkarev, B.G. Svensson, and R. Yakimova, *Superlattices and Microstructures* **39**, 275 (2006).
11. T. Schmidt, K. Lishka, and W. Zulehner, *Phys. Rev.* **B45**, 8989 (1992).
12. X. Bai, E.G. Wang, P. Gao, and Z.L. Wang, *Nano Lett.* **3**, 1147 (2003).
13. V.A. Karpyna, A.A. Evtukh, M.O. Semenenko, V.I. Lazorenko, G.V. Lashkarev, V.D. Khranovskyy, R. Yakimova, and D.A. Fedorchenko, *Microelectronics J.* **40**, 229 (2009).
14. R.H. Bube, *Photoconductivity Solids*, New York, London (1960).
15. D.H. Zang and D.E. Brodie, *J. Thin Solid Films* **251**, 151 (1994).
16. A.I. Ievtushenko, G.V. Lashkarev, V.I. Lazorenko, V.A. Karpyna, M.G. Dusheyko, V.M. Tkach, L.A. Kosyachenko, V.M. Sklyarchuk, O.F. Sklyarchuk, K.A. Avramenko, V.V. Strelchuk, and Zs.J. Horvath, *J. Phys. Status Solidi* **A207**, 1746 (2010).
17. M.V. Belous and C.M. Wayman, *Appl. Phys.* **38**, 5119 (1969).
18. G. Breitweiser, B.N. Varadarajan, and J. Wafer, *Vac. Sci. Techn.* **7**, 274 (1969).
19. L.R. Shaginyan, J.-G. Han, V.R. Shaginyan, and J. Musil, *Vac. Sci. Techn.* **A24**, 1083 (2006).
20. A. Ievtushenko, V. Karpyna, G. Lashkarev, V. Lazorenko, V. Baturin, A. Karpenko, M. Lunika, and A. Dan'ko, *J. Acta Phys. Polonica* **A114**, 1131 (2008).
21. A.I. Ievtushenko, V.A. Karpyna, V.I. Lazorenko, G.V. Lashkarev, V.D. Khranovskyy, V.A. Baturin, O.Y. Karpenko, M.M. Lunika, K.A. Avramenko, V.V. Strelchuk, and O.M. Kutsay, *Thin Solid Films* **518**, 4529 (2010).
22. G.V. Lashkarev, V.I. Lazorenko, A.I. Ievtushenko, V.D. Khranovskyy, I.V. Blonsree, I.M. Dmitruk, and T.Sh. Osmanov, *Ukr. J. Phys.* **53**, 867 (2008).
23. A. Ievtushenko, V. Khranovskyy, G. Lashkarev, O. Bykov, V. Lazorenko, V. Karpyna, L. Klochkov, V. Baturin, A. Karpenko, and M. Lunika, *J. Met. & New Technol.* **30**, 631 (2008).

24. A.V. Singh, R.M. Mehra, A. Wakahara, and A. Yoshida, *J. App. Phys.* **93**, 396 (2003).
25. A. Ievtushenko, G. Lashkarev, V. Lazorenko, V. Karpyna, V. Sichkovskyi, L. Kosyachenko, V. Sklyarchuk, O. Sklyarchuk, V. Bosy, F. Korzhinski, A. Ulyashin, V. Khranovskyy, and R. Yakimova, *J. Acta Phys. Polonica* **A114**, 1123 (2008).
26. L.A. Kosyachenko, G.V. Lashkarev, V.M. Sklyarchuk, A.I. Ievtushenko, O.F. Sklyarchuk, V.I. Lazorenko, and A. Ulyashin, *J. Phys. Status Solidi* **A207**, 1972 (2010).
27. Ya.I. Alivov, D.C. Look, B.M. Ataev, M.V. Chukichev, V.V. Mamedov, V.I. Zinenko, Yu.A. Agafonov, and A.N. Pustovit, *Solid State Electron.* **48**, 2343 (2004).
28. A. Osinsky, J.W. Dong, M.Z. Kauser, B. Hertog, A.M. Dabiran, P.P. Chow, S.J. Pearton, O. Lopatiuk, and L. Chernyak, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4272 (2004).
29. D.K. Hwang, S.H. Kang, J.H. Lim, E.J. Yang, J.Y. Oh, J.H. Yang, and S.J. Park, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 222101 (2005).
30. Y.Y. Ryu, T.S. Lee, J.A. Lubguban, H.W. White, B.J. Kim, Y.S. Park, and C.J. Youn, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 241108 (2006).
31. P. Chen, X. Ma, and D. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 111112 (2006).
32. Z. Ye, D. Ma, J. He, and J. Huan, *J. Crystal Growth* **78–82**, 256 (2003).
33. Li Duan, Bixia Lin, Weiying Zhang, Sheng Zhong, and Zhuxi Fu, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 232110 (2006).

Properties of zinc oxide at low and moderate temperatures

G.V. Lashkarev, V.A. Karpyna, V.I. Lazorenko, A.I. Ievtushenko, I.I. Shtepliuk, and V.D. Khranovskyy

The properties of zinc oxide as an analogue of gallium nitride are considered in a wide temperature range and the field of its potential applications. The economic and ecologic benefits as well as radiation resistivity of ZnO in comparison with Group III nitrides are indicated. Methods of growth of films and nanostructures of high crystal perfection are proposed. In particular, a magnetron method for layer growth of films is implemented which permits to realize their high structural perfection and considerable thickness inappropriate to some other methods. It is shown that monochromatic UV light may be obtained on excitation of films by short-wave radiation and electrons. This makes it possible to use them in the sources of short-wave radiation. The effectiveness of field emission for ZnO nanostructures and films is demonstrated which opens the prospect for their use in vacuum microelectronics devices. In particular, a phototransistor based on ZnO films doped with nitrogen was fabricated the photosensitivity of which was two orders of magnitude higher than that of conventional detectors. The physical basis of creating blue, green LEDs based on zinc oxide film and its solid solutions with CdO are outlined. The importance of active research in physics, and production procedures of zinc oxide-based devices is underlined.

PACS: 61.72.U– Doping and impurity implantation;
81.07.–b Nanoscale materials and structures: fabrication and characterization;
81.15.Gh Chemical vapor deposition;
85.60.Dw Photodiodes; phototransistors; photoresistors.

Keywords: ZnO, films, nanostructures, field emission, photosensitivity.