

На правах рукописи

**Аль-Обайди Надир Джасим Мохаммед**

**ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И  
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ  
СЛОЕВ ОКСИДА ЦИНКА ОТ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ И  
УРОВНЯ ЛЕГИРОВАНИЯ АТОМАМИ ГАЛЛИЯ**

Специальность 01.04.04 - физическая электроника

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

**Махачкала – 2012**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Рабаданов Муртазали Хулатаевич

Официальные оппоненты: Гаджиев Синдибад Магомедович  
доктор химических наук, профессор кафедры общей физики ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет»

Шалдин Юрий Витальевич  
кандидат физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник лаборатории высокотемпературной кристаллизации  
Института кристаллографии  
им. А.В. Шубникова РАН

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук «Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН»

Защита диссертации состоится «29» декабря 2012 г. в 14<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д.212.053.02 при ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет» по адресу: 367000, г. Махачкала, ул. Дзержинского, 12, актовЫй зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет».

Автореферат разослан «\_\_\_» ноября 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук

Курбанисмаилов В.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы диссертации** заключается в том, что оксид цинка обладает широким спектром оптических свойств, имеющих практическое значение. Ему характерна люминесценция в зеленой и желто-оранжевой областях спектра. Большая энергия связи экситона в оксиде цинка обеспечивает перспективу для создания на его основе источников света видимой и ультрафиолетовой (УФ) областей спектра, а также сцинтилляторов для регистрации рентгеновского и радиоактивного излучений. Высокая электропроводность слоев ZnO, оптическая прозрачность в широком диапазоне спектра делают их также перспективными для использования в качестве прозрачных электродов в оптоэлектронных устройствах.

Для создания стабильных и надежных оптоэлектронных устройств необходимы эпитаксиальные пленки высокого качества с максимальной фотолюминесценцией (ФЛ), минимальным удельным сопротивлением, высоким кристаллическим совершенством. Эпитаксиальные слои ZnO с близкими к указанным свойствами можно получить методом химического транспорта в атмосфере водорода в замкнутом вертикальном реакторе среднего давления  $(1,5 - 2) \times 10^5$  Па. Свойства слоев окиси цинка существенно зависят от условий нанесения, примесного состава и состояния поверхности, поэтому актуальны исследования влияния условий осаждения, последующих термообработок в различных средах на их электрические и оптические свойства, а так же установление природы и состава собственных и примесных дефектов.

**Целью диссертационной работы** являлось установление оптимальных технологических условий осаждения эпитаксиальных пленок ZnO методом химического транспорта в замкнутом реакторе в атмосфере водорода, а так же изучение влияния термообработки в разных средах и уровня легирования атомами галлия на электрические и люминесцентные свойства.

### **Задачи, решаемые в данной работе:**

1. Изучение зависимости структурного совершенства и электрических параметров слоев ZnO, получаемых химическим транспортом в атмосфере водорода при давлении  $(1,5 - 2) \times 10^5$  Па, от технологических параметров роста. Установление температурной области ориентированного роста пленок, характера зависимости температурных пределов ориентированного роста от давления рабочего газа в системе и температуры источника.

2. Определение оптимальных технологических условий осаждения, обеспечивающих достаточное структурное совершенство слоев и максимальную дрейфовую подвижность носителей заряда.

3. Исследование температурных зависимостей концентрации и подвижности электронов в слоях оксида цинка для оценки энергии ионизации доноров, установления предполагаемого механизма рассеяния носителей заряда в пленках и природы рассеивающих центров.

4. Исследование зависимости интенсивности полос люминесценции нелегированных слоев ZnO от давления водорода в системе и температур зон тигля и подложки, сравнение их с соответствующими зависимостями электрических параметров.

5. Изучение влияния послеростовой термообработки в атмосфере водорода на люминесцентные свойства слоев ZnO.

6. Изучение влияния концентрации примесных атомов галлия, вводимых в дозированном количестве в исходный материал, на структурное совершенство, электрические и люминесцентные свойства слоев ZnO:Ga/(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для оптимизации их параметров.

7. Исследование влияния различных способов возбуждения на спектры люминесценции слоев ZnO:Ga/(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Научная новизна.** Впервые исследовано влияние температуры выдержки в водороде слоев ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных методом химического переноса в замкнутом реакторе, на интенсивность зеленой люминесценции. Экспериментально обнаружено, что растворение водорода в оксиде цинка при температурах выше 600 К необратимо, а термообработкой слоев ZnO в водороде можно существенно изменять их электрические и люминесцентные свойства.

Впервые систематически исследована зависимость электрических и люминесцентных свойств слоев ZnO, осажденных методом ХТР на плоскости (0001) сапфира (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), от уровня легирования атомами галлия. Установлено, что легирование галлием способствует активации краевой полосы катодолюминесценции и тушению видимого свечения, что связывается с изменением концентрации собственных и примесных дефектов в оксиде цинка. Проведено сравнение спектров люминесценции при различных способах возбуждения: пучком электронов; излучением ксеноновой лампы и азотного лазера.

**Научная и практическая значимость работы.** Результаты работы будут способствовать установлению природы центров, ответственных за видимую и УФ-люминесценции в ZnO, и механизмов электронно-дырочных переходов в этом материале. Практическая значимость работы заключается в реализации оптимальных режимов метода химического переноса для получения эпитаксиальных пленок ZnO *n*-типа проводимости с воспроизводимыми электрофизическими и оптическими характеристиками с целью поиска возможности создания на их основе светоизлучающих устройств видимого и ближнего УФ-диапазонов спектра и расширения материалов элементной базы коротковолновой оптоэлектроники.

**Методы исследования, использованные в работе.**

- Для осаждения эпитаксиальных пленок ZnO на ориентирующих подложках сапфира Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовался метод химических транспортных реакций в замкнутой системе.

- Ориентация подложек определялась рентгеновским или оптическим способами. Структурное совершенство слоев ZnO и подложек Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

контролировалось электронографическим методом (с помощью горизонтального электронографа), а оптическая однородность (гладкость) поверхности – металлографическим методом с помощью МИИ-4 и МИМ-8М.

- Электрические параметры пленок определялись путем измерения электропроводности и эффекта Холла. ЭДС измерялась компенсационным методом с помощью потенциометра Р363-2.

- Спектры люминесценции снимались с помощью оптоэлектронного спектрофотометрического комплекса на основе дифракционной решетки и CCD детектора.

- Морфология поверхности слоев исследовалась в сканирующем электронном микроскопе Aspex.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Степень влияния послеростовой термообработки в водороде на свойства слоев  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных методом ХТР, определяется температурным диапазоном ( $T_0$ ), в частности:

а) при  $T_0 < 600$  К наблюдается рост электропроводности, обусловленный адсорбцией водорода на поверхность  $\text{ZnO}$ , и образованием донорных комплексов ( $O-H$ );

б) при  $600 < T_0 < 820$  К интенсивность полосы люминесценции с  $\lambda_m \approx 510$  нм уменьшается, что связано с диффузией водорода в объем  $\text{ZnO}$  и образованием центров безызлучательной рекомбинации ( $H-V_o$ );

в) при  $820 < T_0 < 980$  К наблюдается рост интенсивности полосы люминесценции с  $\lambda_m \approx 510$  нм, обусловленной выделением (диффузией) кислорода из объема  $\text{ZnO}$  и увеличением концентрации центров излучательной рекомбинации  $V_o^+$ .

2. Легирование слоев  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных методом ХТР, атомами галлия (до 1 ат. % Ga) приводит к уменьшению удельного сопротивления  $\text{ZnO}$  на два порядка, что обусловлено образованием дополнительных донорных центров  $\text{Ga}_{\text{Zn}}^{3+}$ .

Термообработка слоев  $\text{ZnO}:\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в водороде ( $p = 1.5 \times 10^5$  Па,  $T = 550^\circ$  С,  $t = 10$  мин.) приводит к дальнейшему уменьшению удельного сопротивления на один порядок.

3. Легирование слоев  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  атомами галлия способствует активации ультрафиолетовой люминесценции и гашению интенсивности видимого ( $\lambda_m \approx 510$  нм) излучения, что обусловлено увеличением концентрации экситонов, связанных на мелких нейтральных донорах.

**Достоверность** экспериментальных данных обеспечивалась использованием апробированных и обоснованных физических методик и экспериментальных установок; аттестацией установок по эталонным образцам и всесторонним анализом погрешностей измерений воспроизводимостью результатов, а также согласием полученных данных с признанными положениями по исследуемым вопросам и результатами других исследователей. Обработка данных проводилась с помощью

стандартных математических пакетов прикладных программ.

**Апробация результатов работы.** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: II Всероссийская научно-практическая конференция «Наноматериалы, нанотехнологии, новая энергетика» (Томск, 2009); XVI Международная научно-практическая конференция «Наноматериалы, нанотехнологии, новая энергетика». (Томск, 2010); Международная заочная научно-практическая конференция «Физико-математические науки и информационные технологии: проблемы и тенденции развития» (Новосибирск, 2012); VII Всероссийская конференция «Физическая электроника» (Махачкала, 2012).

**Публикации.** Основное содержание диссертационной работы отражено в 11 научных работах, в том числе 4 статьи, опубликованные в изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК.

Автор выражает благодарность профессорам Рабаданову Р.А., Рабаданову М.Х. – научным руководителям настоящей работы; доцентам Алиеву И.Ш. и Исмаилову А.М. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов; доценту Гираеву К.М. за помощь в исследованиях структуры образцов.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения. Материал работы изложен на 150 страницах, содержит 48 рисунка, 9 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 220 наименований.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, обсуждается новизна и практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту и методы исследования, использованные в работе.

**Первая глава** диссертации посвящена общим характеристикам оксида цинка и литературному обзору работ по исследованию электрических и люминесцентных свойств этого соединения. Рассмотрены особенности вюрцитной структуры кристалла ZnO, типы междоузлий. Показано, что слои ионов  $Zn^{+2}$  и  $O^{-2}$  образуют полярные поверхности, которые можно рассматривать как последовательность конденсаторов с поверхностным зарядом  $\sigma$ , в результате чего внутренние межслойные электрические поля должны приводить к энергетически нестабильной ситуации в кристалле. Подчеркивается, что такая структурная особенность является причиной стремления ZnO к нестехиометрическому составу, а именно к отклонению от стехиометрии в сторону избытка цинка в кристаллической решетке, что обуславливает наличие собственных дефектов типа междоузельных атомов цинка ( $Zn_i$ ) или вакансий кислорода ( $V_O$ ), которые проявляют свойства доноров и определяют электропроводность и другие свойства ZnO.

Сегодня для получения эпитаксиальных пленок ZnO используются почти все известные в технологии методы, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. К наиболее технологичным для производства и часто используемым методам осаждения следует отнести методы магнетронного распыления и кристаллизации из газовой фазы. Однако некоторые ограничения магнетронного распыления, такие как недостаточное структурное совершенство слоев, неравномерное по площади легирование, неустойчивость электрических свойств к последующей технологической обработке, сдерживают его широкое применение. Данных недостатков лишен метод химического транспорта из газовой фазы, который позволяет получать с относительно большой скоростью ( $\sim 5$  мкм/мин) эпитаксиальные пленки оксида цинка высокого структурного совершенства с хорошо воспроизводимыми свойствами.

Рассмотрены методы легирования пленок ZnO элементами III и V групп с целью получения пленок, соответственно, *n*- типа и *p*- типа. В естественном состоянии оксид цинка имеет электронную проводимость из-за большого количества природных точечных дефектов. В качестве основных донорных примесей замещения используются элементы III группы (Al, Ga, In, Sn), поскольку они более стабильны и могут быть введены до высоких концентраций. Большие трудности в получении пленок ZnO *p*-типа связаны с большой концентрацией донорных дефектов, низкой растворимостью легирующих примесей и с эффектом самокомпенсации. Эта проблема все еще остается актуальной, актуальными остаются и вопросы стабильности и воспроизводимости свойств таких пленок.

Приведен обзор работ, посвященных исследованию люминесцентных свойств оксида цинка. Отмечается, что для ZnO, в отличие от других полупроводниковых материалов, характерно большое значение энергии связи экситона  $E_{экс.}$ , что позволяет получать интенсивное экситонное свечение при комнатной температуре и выше, т.е. подчеркивается перспективность применения этого материала в оптоэлектронике.

Обсуждается состав спектра люминесценции нелегированного ZnO, который независимо от условий выращивания, как правило, состоит из узкой краевой ультрафиолетовой полосы с максимумом в области 365 – 390 нм, и широкой примесно-дефектной полосы в зеленой области с максимумом, обычно, при 480 – 550 нм. Интенсивность и полуширина краевой полосы определяются степенью совершенства кристаллической структуры ZnO. Полоса может включать излучение как экситонного, так и неэкситонного характера. Как правило, эта полоса у ZnO достаточно интенсивна даже при 300 К и выше, вследствие большой энергии связи экситона ( $\sim 60 \times 10^{-3}$  эВ).

Несмотря на большое количество опубликованных работ по изучению люминесцентных свойств ZnO, окончательно не решен вопрос и о природе центров, ответственных за зеленую полосу с  $\lambda_m = 500 - 540$  нм. Эта полоса связывается то с неконтролируемой примесью меди, то с однократно заряженными вакансиями кислорода, являющимися аналогом F-центров в

щелочно-галогидных кристаллах, то с вакансиями цинка.

Таким образом, анализ работ и данных относительно природы зеленой и ультрафиолетовой полос люминесценции в ZnO показывает их достаточную противоречивость, поэтому еще предстоит окончательно выяснить механизмы их появлений.

**Во второй главе** описана установка для выращивания эпитаксиальных пленок оксида цинка методом химических транспортных реакций в замкнутом реакторе. Приведены методики подготовки подложек различной природы к нанесению слоев ZnO и определения совершенства их структуры и ориентации, измерения электрических и люминесцентных параметров. Показаны преимущества метода химического переноса, к главным из которых можно отнести возможность осуществления процесса при низких температурах, что приводит к малым концентрациям дефектов (дислокаций, вакансий) и минимальному загрязнению конденсата тигельной примесью. Используемый в данной работе метод ХТР основан на химическом переносе оксида цинка в атмосфере водорода и позволяет управлять процессом роста слоев путем изменения в системе давление рабочего газа, температуры зоны источника и подложки, разбавления водорода инертным газом или парами воды. К достоинствам этого метода также относятся достаточно высокие скорости роста и хорошая воспроизводимость результатов.

В качестве подложек использовались монокристаллические пластины  $Al_2O_3$  разной ориентации, но преимущественно, базисной (0001). Степень совершенства структуры оценивалась по электронограммам и изучением морфологии поверхности пленок с помощью металлографического микроскопа МИМ-8м. Для измерения толщины слоев использовался интерференционный микроскоп МИИ-4. Оценка основных электрических параметров пленок проводилась измерением электропроводности и эффекта Холла.

Спектры катодолюминесценция (КЛ) слоев, возбуждаемые электронным пучком электронографа, снимались с помощью оптоэлектронного спектрофотометрического комплекса AvaSpec. ФЛ возбуждалась ксеноновой лампой ДКСШ мощностью 150 Вт, совмещенной с монохроматором МДР-206. Для регистрации и анализа ответных фотосигналов служили монохроматор-спектрограф MS-3505 и ФЭУ-модуль, совмещенные с помощью предусилителя и двухканального АЦП с персональным компьютером.

**В третьей главе** представлены результаты и обсуждение экспериментальных исследований зависимости электрических и люминесцентных свойств ориентированных слоев ZnO от технологических условий осаждения и термообработок.

Установлены температурные пределы эпитаксиального роста слоев ZnO на ориентирующих плоскостях  $Al_2O_3$  и оптимальные технологические параметры осаждения наиболее совершенных по электрическим и оптическим свойствам слоев. Значения критической температуры подложки



$T_{Пмин.}$  и  $T_{Пмакс.}$ , соответственно ниже и выше которых происходит образование поликристаллических пленок, зависят от величины давления водорода в системе, величины относительного пересыщения, которое определяет скорость поступления материала на подложку, а также от ориентации и теплопроводности подложки.

Результаты исследования температурных зависимостей электрических параметров слоев ZnO свидетельствуют, что концентрация носителей заряда в слоях достигает насыщения при температурах выше 500 К, тогда как для монокристаллических образцов, легированных цинком и водородом, насыщение наблюдается уже при 300 К. Это связывается с наличием в пленках ZnO атомов нейтрального цинка, обладающих тенденцией к накоплению в местах нарушения регулярности решетки при 300 К и растворению в объеме материала при более высоких температурах.

Температурная зависимость подвижности электронов  $\mu(T)$  описывается степенной зависимостью  $\mu \sim T^\alpha$ , где  $\alpha = 0,2 - 0,8$  при  $T < 150$  К и  $(0,5 - 2,3)$  при  $T > 150$  К, т.е. отличается от теоретического ( $\alpha = 3/2$ ), как и для большинства полупроводников. Такая зависимость  $\mu(T)$  не объясняется действием какого либо одного механизма рассеяния при данной температуре и для ее объяснения необходимо предположить параллельное действие нескольких механизмов, связанных с дефектами разной природы, каждый из которых преобладает в том или ином температурном интервале. Обсуждаются возможные механизмы рассеяния электронов, связанные с собственными и примесными дефектами в оксиде цинка.

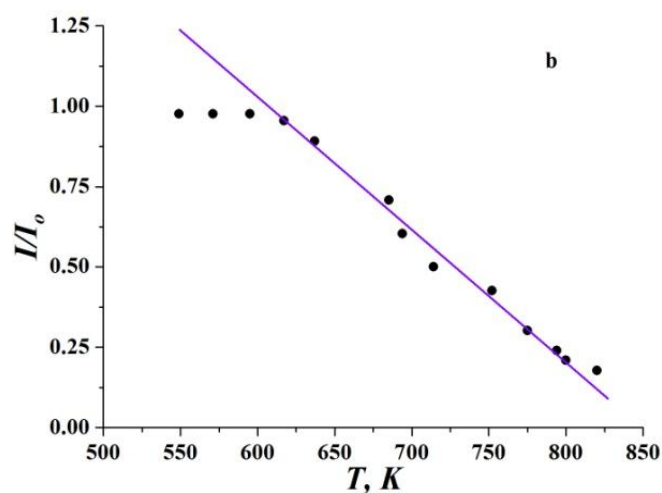
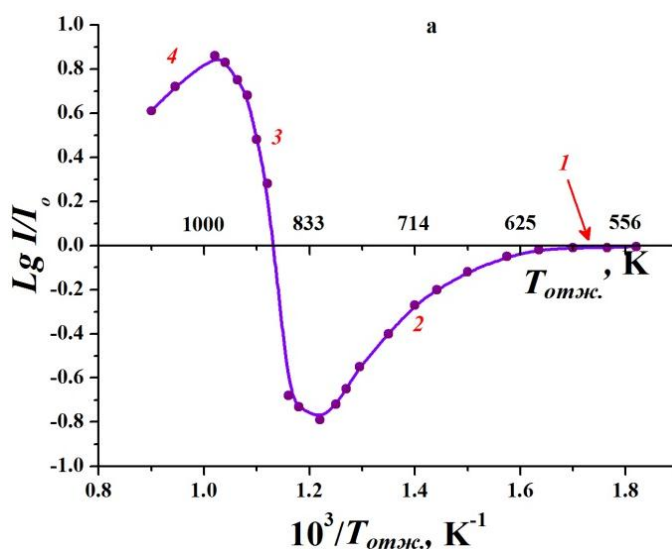
Исследование зависимости электрических и оптических свойств слоев ZnO от технологических параметров осаждения показало, что наиболее совершенные по кристаллической структуре слои получаются при давлении водорода в реакторе  $p_{H_2} = 1,7 \times 10^5$  Па, температуре источника (тигля)  $T_T = 990$  К и температуре в зоне подложки  $T_{П} = 880$  К. О совершенстве слоев, полученных в данных условиях свидетельствуют наблюдаемые максимумы подвижности электронов и интенсивности зеленой люминесценции, а также электронографические исследования образцов.

Изучено влияние температуры послеростовой термообработки слоев ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в водороде на интенсивность зеленой люминесценции. Характер влияния выдержки в водороде на свойства образцов (при одинаковой ее продолжительности) различно в разных температурных интервалах (рис. 1).

Как видно из рисунка, по характеру влияния температуры отжига график зависимости делится на четыре участка: 1- область постоянной интенсивности, 2 и 4 - области спада и 3- область резкого возрастания.

Спад интенсивности люминесценции с ростом температуры воздействия H<sub>2</sub> на втором участке (2) ( $T = 550 - 820$  К) приближенно описывается линейной зависимостью  $I/I_0 \approx 3 - 4 \times 10^{-3} T$  (рис.1,б), на участке (3) ( $T = 820 - 960$  К) наблюдается довольно резкий, почти экспоненциальный рост (с энергией активации  $\Delta E \approx 3,27$  эВ, определённой по наклону участка).

Рис.1. Зависимость относительной интенсивности ФЛ слоев ZnO от температуры термообработки в водороде ( $P_{H_2}=1,8 \times 10^5$  Па,  $\tau = 2$  мин,  $I_o$ - интенсивность ФЛ в исходных образцах): а) в координатах  $\lg I/I_o = f(10^3/T)$ ; б) первый (1) и второй (2) участки зависимости ( $550 \text{ K} < T < 820 \text{ K}$ ) в линейном масштабе. Температура измерений 300 К.



Предполагается, что в интервале низких температур (300–600 К) механизм взаимодействия водорода с ZnO сводится к адсорбции его на поверхности в виде донорных комплексов ( $O-H$ ), приводящих к увеличению проводимости, так как диффузия ионов водорода в объем ZnO ограничена большой энергией активации диффузии ( $\sim 1$  эВ). Это свойство пленочных структур ZnO можно использовать для создания детектора водорода и других электроактивных газов.

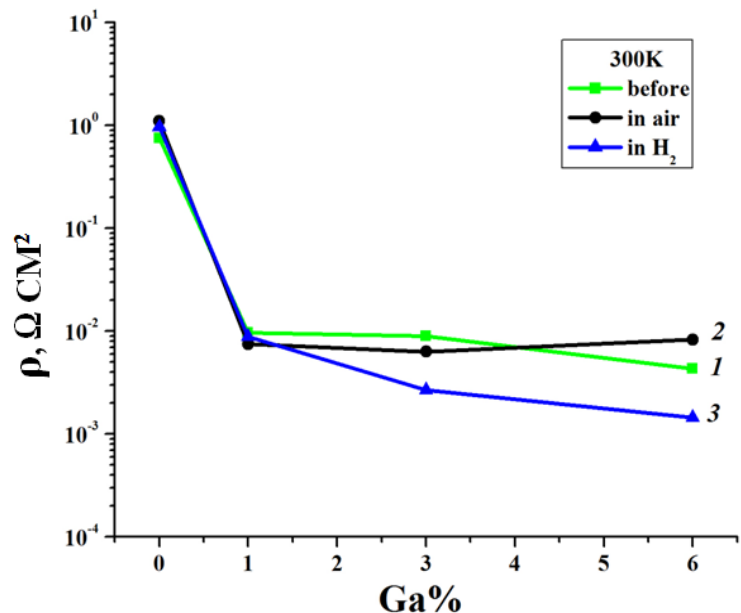
Уменьшение интенсивности люминесценции наблюдается при температурах выше 600 К, когда начинается заметная диффузия водорода в объем материала и образование безызлучательных комплексов с кислородом решетки и его вакансиями. Резкое увеличение интенсивности видимого излучения образцов, термообработанных в интервале 820–980 К, обусловлено выделением кислорода из решетки и ростом концентрации излучательных центров  $V_o^+$  в объеме, а его спад при более высоких температурах ( $T > 980 \text{ K}$ ) – с преобладанием процесса выделения цинка и его накоплением в решетке.

Таким образом, отжигом в водороде можно существенно изменять электрические и оптические свойства слоев ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и использовать их для изготовления детектора водорода, источников видимого излучения или эффективных сцинтилляторов для преобразования ионизирующего излучения в видимый свет.

**В четвертой главе** впервые систематически исследовано влияние уровня легирования атомами галлия на электрические и люминесцентные свойства слоев ZnO, осаждаемых методом ХТР в замкнутой системе при

$p_{H_2} = 1,7 \times 10^5$  Па. на плоскости (0001)  $Al_2O_3$ . Измерения удельного сопротивления  $\rho$  слоев при 300 К (рис. 2) показали, что резкое уменьшение сопротивления от  $\rho \sim 1 \text{ Ом} \times \text{см}$  (нелегированный образец) до  $\rho \sim 10^{-2} \text{ Ом} \times \text{см}$  наблюдается в образцах при умеренном легировании их (до 1 ат. % Ga).

Рис.2. Зависимость удельного сопротивления слоев ZnO:Ga от концентрации Ga до отжига (1), после отжига в воздухе (2) и в вакууме (3).



Дальнейший рост уровня легирования галлием не приводит к существенному изменению удельного сопротивления (кривая 1). Отжиг на воздухе при атмосферном давлении и температуре 750 °С

продолжительностью 50 мин мало изменяет величину удельного сопротивления нелегированных и легированных слоев ZnO (кривая 2), что указывает на уникальную устойчивость электрофизических свойств их к термообработке в окислительной среде, неизбежной в технологии микроэлектроники. Такая устойчивость свойств к последующей технологической обработке не характерна для пленок ZnO, полученных другими методами (например, магнетронным распылением). Последующая термообработка в водороде при давлении 1,5 атм. (550 °С, 10 мин.) приводит к уменьшению удельного сопротивления слоев, легированных до концентрации 3-6 ат. %, ещё на порядок величины (кривая 3).

Исследованы спектры катодо- и фотолюминесценции нелегированных и легированных атомами галлия до различной концентрации эпитаксиальных слоев ZnO/(0001) $Al_2O_3$ , полученных в оптимальных технологических условиях. Нелегированные слои характеризуются интенсивным максимумом в видимой (зелено-голубой) области спектра (рис.3), который связывается с собственными дефектами в кристаллической решетке ZnO – вакансиями кислорода  $Vo^{+/++}$ , и слабой люминесценцией в ультрафиолетовой области.

УФ полоса слабой интенсивности с двумя максимумами 375 нм и 384 нм, которая обнаруживается в спектрах КЛ нелегированных образцов при температуре 80 К, приписывается первому и второму фононному повторениям свободного A1-LO-экситона.

Рис. 3. Спектры КЛ слоев оксида цинка при 300К: кривая 1 - нелегированного образца (интенсивность уменьшена 10 раз) и легированных галлием до концентраций; 2 – 1 ат. %; 3 – 3 ат. %; 4 – 6 ат. %. Ток электронного пучка 1 мкА, ускоряющее напряжение  $75 \times 10^3$  эВ, значения интенсивностей даны в абсолютных единицах ( $\mu\text{Вт}/\text{см}^2$ )/нм.

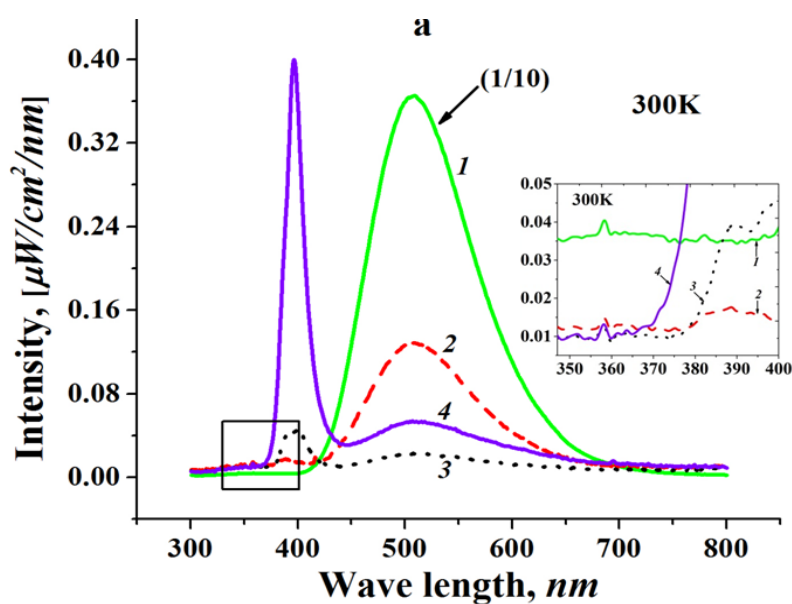
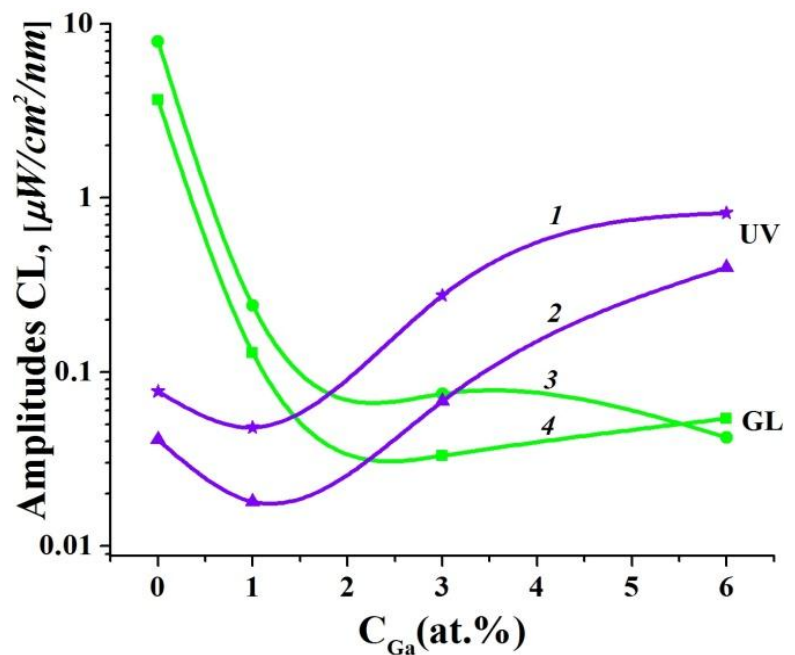


Таблица 1. Спектральный состав КЛ слоев  $\text{ZnO}:\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от концентрации Ga и соответствующие интенсивности в максимуме

	<b>Ga, %</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>6</b>
<b>300 К</b>	$\lambda_m$ , nm	508.65	508.059	506.887	506.887
	$GL_m$ , [( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )/nm]	3.65	0.129	0.033	0.054
<b>80К</b>	$\lambda_m$ , nm	503.37	507.473	515.087	518.6
	$GL_m$ , [( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )/nm]	7.94	0.241	0.075	0.0421
<b>300 К</b>	$\lambda_m$ , nm	358.11; 344.44	388.98	400.84	396.69
	$UV_m$ , [( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )/nm]	0.04081; 0.04188	0.018	0.068	0.4
<b>80 К</b>	$\lambda_m$ , nm	374.752; 384.245	374.750	377.126	377.7
	$UV_m$ , [( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )/nm]	0.07718; 0.06188	0.048	0.275	0.82

Из зависимостей амплитудных значений сигнала КЛ от концентрации атомов галлия (рис.4 и табл. 1) видно, что с ростом уровня легирования слоев от 0 до 2 ат. % интенсивность зеленой полосы в максимуме уменьшается при 300 К более 70 раз, а при азотных температурах - более 180 раз (кривые 3,4).

Рис.4. Зависимости амплитуды интенсивности УФ (1,2) и зеленой (3,4) полос КЛ слоев ZnO:Ga/(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от концентрации галлия C<sub>Ga</sub> в пленке при 80 К (1,3) и 300 К (2,4).



Можно полагать, что причиной спада интенсивности видимой полосы КЛ является преобладание концентрации атомов галлия (которые могут как замещать атомы

цинка, так и располагаться в междоузлиях) над собственными дефектами — вакансиями кислорода. Увеличение равновесной концентрации электронов в зоне проводимости вследствие легирования, видимо, приводит к переходу некоторой части заряженных вакансий кислорода  $V_o^{+4+}$  в нейтральное состояние  $V_o^x$ , а, следовательно, к уменьшению выхода ЗЛ. При концентрации  $C_{Ga} = 1$  ат. % появляется заметная УФ полоса и при комнатной температуре ( кривая 2 на рис.3;  $\lambda_m = 388,98$  нм), которая отсутствовала в нелегированных образцах и которая может быть обусловлена аннигиляцией экситонов, связанных с донорами - атомами галлия ( $D^0X$ ). Такое допущение позволяет объяснить более десятикратное увеличение амплитуды коротковолновой полосы, наблюдаемое в наших образцах (при 300 и 80 К) с ростом уровня легирования в интервале (1–6) ат. % (рис. 4, кривые 1,2 и табл.1), увеличением концентрации доноров.

Таким образом, в образцах, легированных галлием до 6 ат.%, наблюдается узкая полоса краевой люминесценции при комнатной температуре и почти полностью подавлена видимая полоса, что свидетельствует о резком уменьшении концентрации вакансий кислорода в объеме. Легирование галлием приводит к переключению интенсивности катодолуминесценции с зелено-голубой области на ультрафиолетовую.

Для исследования влияния типа источника возбуждения на люминесценцию слоев использовались два способа фотовозбуждения:

1- ксеноновой лампой ДКСШ мощностью 150 Вт, совмещенной с монохроматором МДР-206, служащим для выделения длины волны возбуждающего излучения ( $\lambda = 295$  нм) и 2- импульсным азотным лазером ЛГИ 503 с длиной волны излучения 337,1 нм.

Спектры люминесцентного излучения нелегированных слоев ZnO/(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных нами в оптимальных технологических условиях, при разных способах их возбуждения при комнатной температуре



приведены на рис. 5, а спектры легированных до 6 ат. % Ga слоев – на рис.6.

Смещение максимума видимой полосы ФЛ нелегированного слоя (493 нм; 2,51эВ) при 300 К в синюю область на  $70 \times 10^{-3}$  эВ по отношению к максимуму КЛ (508 нм; 2,44 эВ) (рис.5), связывается с разными условиями для формирования центров свечения на поверхности (ФЛ) и в объеме (КЛ) слоя. Существенные изменения интенсивности свечения нелегированного слоя при охлаждении от 300 до 80 К в случае возбуждения фотонами (ФЛ) (зеленого – в 15 раз; УФ- излучения – в 155 раз) по сравнению с изменениями при возбуждении электронами (КЛ) (около двух раз), объясняются тем, что концентрация дефектов, образующих глубокие уровни и ответственных за температурное тушение люминесценции, на поверхности слоя больше, чем в объеме.

Рис.5. Спектральное распределение интенсивности излучения нелегированного слоя ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при различных способах возбуждения: 1- электронным пучком (КЛ); 2 - линией 295 нм ксеноновой лампы (ФЛ); 3 - импульсами азотного лазера ( $\lambda=337,1$  нм) (ФЛ). На вставках – УФ-область спектра, выделенная прямоугольником (в увеличенном виде).

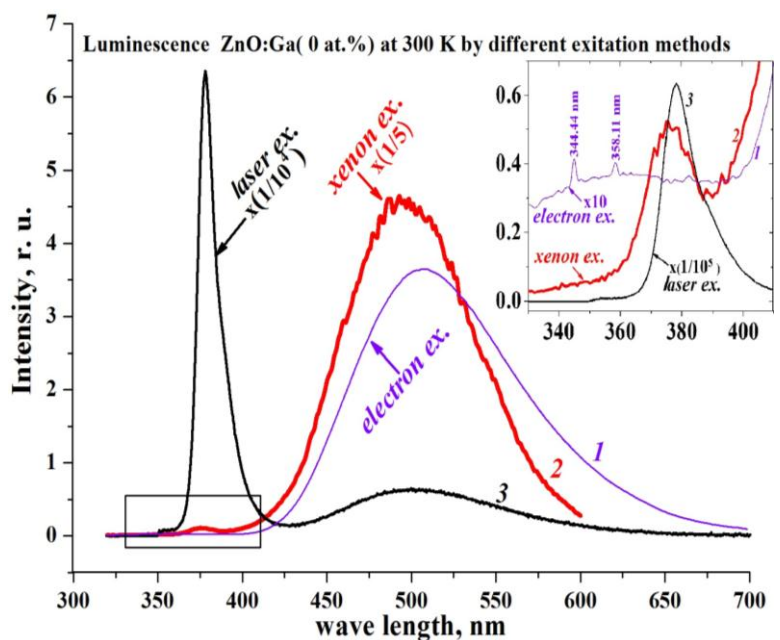
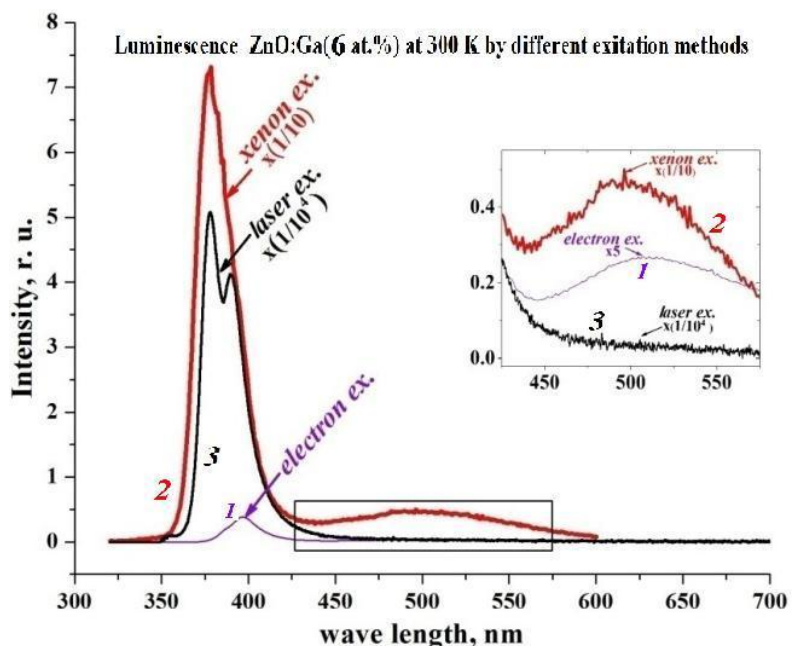


Рис. 6. Спектральное распределение интенсивности излучения легированного ( до 6 ат. % Ga ) слоя ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при различных способах возбуждения: электронным пучком(КЛ), линией 295 нм ксеноновой лампы (ФЛ) и импульсами азотного лазера( $\lambda = 337,1$  нм) (ФЛ). На вставке – видимая область спектра, выделенная прямоугольником, в увеличенном виде.  $T = 300$  К.

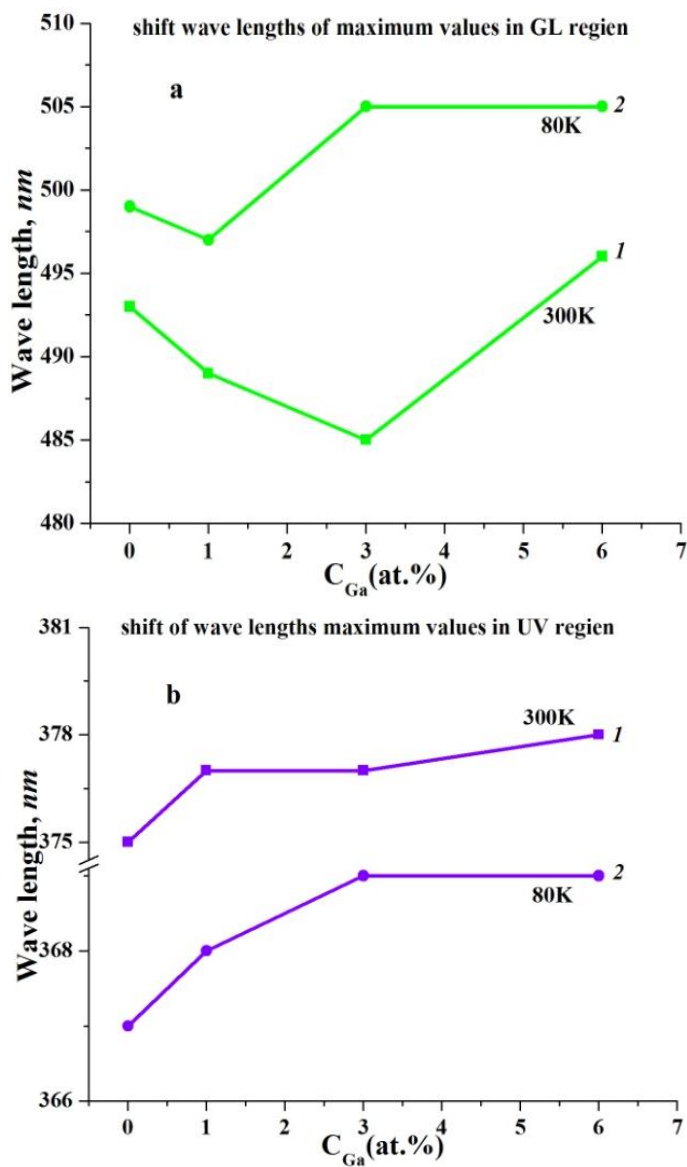


Относительно слабую интенсивность УФ-полосы при низком уровне легирования донорами Ga можно объяснить наличием канала безызлучательной рекомбинации через уровни глубоких ловушек, которыми могут служить собственные дефекты ZnO. В отличие от случаев легирования ZnO другими атомами III группы, рост концентрации атомов Ga не сопровождается одновременным ростом концентрации глубоких центров безызлучательной рекомбинации, о чем свидетельствует рост интенсивности УФ-полосы с легированием.

Рис. 7. Зависимости положения максимума интенсивности зеленой (а) и ультрафиолетовой (б) полос фотолюминесценции слоев ZnO:Ga/(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от концентрации галлия C<sub>Ga</sub> в пленке при 300 К (1) и 80 К (2).

Из зависимости положения пика зеленой ФЛ наших слоев от концентрации атомов Ga (рис. 7, а) видно, что при малых концентрациях (до 3%) пик смещается от 493 до 485 нм в коротковолновую сторону (фиолетовое смещение на величину  $\sim 40 \times 10^{-3}$  эВ), затем, при больших концентрациях наблюдается смещение в красную область (кривая 1). При 80К фиолетовое смещение наблюдается при еще меньших концентрациях (до 1%), затем пик смещается в красную область (кривая 2).

Можно предположить, что изменения положения максимума зеленой полосы, обусловлены изменением локального окружения центров свечения (вакансий кислорода  $V_O^{+}$ ) в связи с введением ионов галлия в решетку ZnO. Красное смещение УФ - полосы с ростом уровня легирования атомами Ga (рис.7, б) указывает на размытие уровня мелкой примеси в энергетическую полосу (или зону) и связанное с этим уменьшение энергетического расстояния до валентной зоны. За уширение УФ - полосы с легированием может отвечать механизм флуктуаций потенциала кристаллической решетки.



Спектр ФЛ при возбуждении нелегированного слоя ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> азотным лазером при 300 К (кривая 3 на рис. 5) отличается от спектров при возбуждении электронным пучком и излучением ксеноновой лампы противоположным распределением интенсивности люминесценции между максимумами. Он состоит из интенсивной УФ полосы с максимумом при  $\lambda_m = 378,4$  нм ( $E_m = 3,277$  эВ), полушириной  $\Delta\lambda_{0.5} = 14,72$  нм ( $\Delta E_m = 0,126$  эВ) и слабой (значение интенсивности в максимуме меньше в  $\sim 10$  раз) широкой ( $\Delta\lambda_{0.5} = 99$  нм ( $\Delta E_m = 0,486$  эВ) видимой полосы с максимумом около  $\lambda_m = 499,6$  нм ( $E_m = 2,48$  эВ), т.е. эффективность возбуждения люминесценции в УФ области выше, чем в видимой. Такое перераспределение интенсивности излучения между полосами можно объяснить увеличением внутреннего квантового выхода  $\eta_{in}$  для краевой (собственной) люминесценции из-за высокого уровня возбуждения в случае азотного лазера. При этом время жизни неравновесных носителей заряда относительно глубоких центров возрастает (уменьшается вероятность рекомбинации через глубокие уровни) из-за насыщения примесных рекомбинационных каналов.

Рисунок 6 демонстрирует, что легирование галлием до 6 ат.% приводит к уменьшению интенсивности зеленой полосы при всех трех видах возбуждения, использованных нами и переключению свечения на УФ область.

**В заключении** приводятся основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы:

1. Изучено влияние условий осаждения слоев ZnO, полученных методом ХТР в замкнутом реакторе при давлениях рабочего газа (водорода)  $(1,5-2) \times 10^5$  Па на кристаллическую структуру, электрические и люминесцентные свойства. Установлены температурные пределы эпитаксиального роста на ориентирующих плоскостях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оптимальные технологические параметры осаждения наиболее совершенных по электрическим и оптическим свойствам слоев.

2. Путем исследования температурных зависимостей концентрации и подвижности электронов в слоях ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> установлено, что концентрация носителей заряда в них достигает насыщения при температурах выше 500 К. Для объяснения температурной зависимости подвижности электронов ( $\mu \sim T^\alpha$ , где  $\alpha = 0,2 - 0,8$  при  $T < 150$  К и  $0,5 - 2,3$  при  $T > 150$  К) предполагается параллельное действие нескольких механизмов рассеяния электронов, связанных с дефектами разной физико-химической природы. Два линейных участка – низкотемпературный (при  $T = 80 - 150$  К) с энергией активации  $\Delta E = 0,012 - 0,08$  эВ и высокотемпературный (при  $T = 200 - 500$  К) с энергией активации  $\Delta E = 0,14 - 0,50$  эВ соответствуют энергии ионизации соответственно мелких ( $Zn_i^+$ ,  $V_o^+$ ) и более глубоких ( $Zn_i^{++}$ ) доноров.

3. Впервые исследовано влияние температуры термообработки слоев ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в водороде, полученных методом ХТР при  $p_{H_2} = 1,7 \times 10^5$  Па на интенсивность зеленой люминесценции. Показано, что термообработкой в



водороде можно существенно изменять электрические и люминесцентные свойства слоев ZnO.

4. Впервые систематически исследована зависимость электрических и люминесцентных свойств слоев ZnO, осажденных методом ХТР в замкнутой системе при  $p_{H_2} = 1,7 \times 10^5$  Па на плоскости (0001) сапфира ( $Al_2O_3$ ), от уровня легирования атомами галлия. Обнаружено, что резкое уменьшение удельного сопротивления от значения  $\rho \sim 1$  Ом·см (нелегированный образец) до  $\rho \sim 10^{-2}$  Ом·см при 300 К, наблюдается в слоях при умеренном легировании их (до 1 ат. % Ga) и обусловлено ростом концентрации мелких доноров. Термообработка в водороде при давлении  $1,5 \times 10^5$  Па (550 °С, 10 мин.) приводит к уменьшению удельного сопротивления слоев, легированных до концентрации 3–6 ат.% на порядок величины.

5. КЛ нелегированных эпитаксиальных пленок ZnO/(0001) $Al_2O_3$ , полученных в оптимальных технологических условиях, характеризуется интенсивным пиком в видимой (зелено-голубой) области спектра ( $\lambda_m = 508$  нм), обусловленным вакансиями кислорода в кристаллической решетке ZnO и пренебрежимо слабой люминесценцией в ультрафиолетовой области. УФ полоса слабой интенсивности с двумя максимумами – 375 нм и 384 нм, которая обнаруживается в нелегированных образцах при 80 К, приписывается первому и второму фононным повторениям свободного A1-LO-экситона. Увеличение интенсивности УФ полосы с легированием можно объяснить ростом концентрации экситонов, связанных с донорными атомами галлия ( $D^0X$ ).

6. Обнаружено, что в образцах, легированных галлием до 6 ат.%, наблюдается узкая ( $\Delta\lambda = 21$  нм ( $\Delta E = 177 \times 10^{-3}$  эВ) полоса краевой (фиолетовой) ( $\lambda_m = 397$  нм ( $E_m = 3,13$  эВ) КЛ при комнатной температуре и почти полностью подавлена видимая полоса, что свидетельствует о резком уменьшении концентрации вакансий кислорода в объеме. Легирование галлием приводит к перемещению максимума интенсивности КЛ из зелено-голубой области в фиолетовую. При этом интенсивность зеленой полосы в максимуме уменьшается при 300 К более, чем в 70 раз, а при азотных температурах – более, чем в 180 раз. При охлаждении легированного образца до 80 К краевой максимум смещается в УФ-область ( $\lambda_m = 378$  нм,  $E_m = 3,28$  эВ) и сужается до  $\Delta\lambda = 18$  нм ( $\Delta E = 150 \times 10^{-3}$  эВ).

7. Спектр ФЛ (возбуждение монохроматическим ( $\lambda = 295$  нм) излучением ксеноновой лампы) нелегированного слоя ZnO/ $Al_2O_3$  характеризуется относительно интенсивной и широкой полосой свечения в зелено-голубой области ( $\lambda_m = 493$  нм) и слабой люминесценцией в ультрафиолетовой области ( $\lambda_m = 375$  нм) при комнатной температуре. Максимум видимой полосы ФЛ (493 нм, 2,51 эВ) при 300 К смещен в синюю область по отношению к максимуму КЛ (508 нм, 2,44 эВ) на  $70 \times 10^{-3}$  эВ, что можно связать с разными условиями для формирования центров свечения на поверхности (ФЛ) и в объеме (КЛ) слоя. Изменения интенсивности свечения нелегированного слоя при охлаждении от 300 до 80 К в случае возбуждения

фотонами (ФЛ) значительно больше (зеленой – в 15 раз, УФ – в 155 раз) по сравнению с изменениями их при возбуждении электронами (КЛ) (около двух раз), что можно объяснить тем, что концентрация дефектов, образующих глубокие уровни и ответственных за температурное тушение люминесценции, на поверхности слоя больше, чем в объеме.

8 Спектра ФЛ при возбуждении нелегированного слоя ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> излучением лазера отличается от спектров при возбуждении другими источниками противоположным распределением интенсивности между видимой и УФ- полосами, которое можно объяснить насыщением рекомбинационных каналов через глубокие центры из-за высокого уровня возбуждения и увеличением внутреннего квантового выхода  $\eta_{in}$  для краевой люминесценции.

9. С ростом концентрации атомов галлия в слоях ZnO:Ga/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, осажденных методом ХТР в замкнутой системе, происходят следующие изменения в спектрах люминесценции:

- интенсивность зеленой полосы люминесценции уменьшается, а ультрафиолетовой – растет;

- происходит смещение максимумов видимой и УФ- полос в длинноволновую сторону и рост их полуширины.

Таким образом, в ходе выполнения данной диссертационной работы показано, что изменением технологических условий осаждения слоев ZnO, условий их последующих термообработок и уровня легирования атомами Ga, можно управлять их электрическими и люминесцентными свойствами. На основе пленочных структур ZnO/диэлектрик можно создавать детекторы водорода и других электроактивных газов, источники света в зелено-голубой и ультрафиолетовой областях спектра.

## **Основные публикации автора по теме диссертации**

### ***Статьи в научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ.***

1. **Аль-Обайди, Н.Дж.** Катодолюминесценция эпитаксиальных пленок ZnO, полученных методом химического транспорта / **Н.Дж. Аль-Обайди, Р.А. Рабаданов, И.Ш. Алиев, А.М. Исмаилов, К.М. Гираев** // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2012. – № 6. – С.54–57.

2. **Аль-Обайди, Н.Дж.** Люминесценция эпитаксиальных слоев ZnO:Ga / **Н.Дж. Аль-Обайди** // Известия ДГПУ. Естественные и точные науки. – 2012. – №2(19). – С.5–9.

3. Рабаданов, М.Х. Влияние водорода на электрические и люминесцентные свойства слоев оксида цинка / М.Х. Рабаданов, **Н.Дж. Аль-Обайди, И.Ш. Алиев, А.М. Исмаилов** // Естеств. и техн. Науки.-М.: изд."Спутник+". – 2012. – №2(58). – С.52–55.

4. **Аль-Обайди, Н.Дж.** Влияние условий синтеза на электрические и люминесцентные свойства слоев оксида цинка / **Н.Дж. Аль-Обайди, Р.А. Рабаданов, И.Ш. Алиев, А.М. Исмаилов** // Вестник ДГУ, Естественные науки. – 2012. – Вып.1. – С.22–27.

*Публикации в других изданиях*

5. **Аль-Обайди, Н.Дж.** Зависимость совершенства структуры оксида цинка от условий его синтеза / **Н.Дж. Аль-Обайди, Р.А. Рабаданов** // II Всероссийская научно-практическая конференция «Наноматериалы, нанотехнологии, новая энергетика». – Томск: Томский политехнический университет. – 2009. – С.225–227.

6. **Аль-Обайди, Н.Дж.** Зависимости интенсивности катодолюминесценции оксида цинка от ускоряющего напряжения / **Н.Дж. Аль-Обайди, С.А. Алтухели** // Труды молодых ученых. – Махачкала: Дагестанский государственный университет, 2010. – С.33–35.

7. Алтухели С.А. Зависимость проводимости пленок оксида цинка от условий получения методом ионного распыления / С.А. Алтухели, **Н.Дж. Аль-Обайди** // Труды молодых ученых. – Махачкала: Дагестанский государственный университет, 2010. – С.35–38.

8. **Аль-Обайди, Н.Дж.** Зависимость интенсивности катодолюминесценции монокристаллического оксида цинка от энергии и плотности электронного пучка / **Н.Дж. Аль-Обайди, И.М. Шапиев** // Сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции «Наноматериалы, нанотехнологии, новая энергетика». – Томск. – 2010. – С.301–302.

9. **Аль-Обайди, Н. Дж.** Влияние условий осаждения на структуру и электрические свойства пленок оксида цинка / **Н.Дж. Аль-Обайди, Р.А. Рабаданов, И.Ш. Алиев, А.М. Исмаилов** // Материалы международной заочной научно-практической конференции «Физико-математические науки и информационные технологии: проблемы и тенденции развития». – Новосибирск. – 2012. – С.137–142.

10. **Аль-Обайди, Н.Дж.** Активация собственной полосы фотолюминесценции в оксиде цинка / **Н.Дж. Аль-Обайди, М.Х. Рабаданов, И.Ш. Алиев, А.М. Исмаилов** // В сб.: Материалы VII Всероссийской конференции «Физическая электроника». – Махачкала: Дагестанский государственный университет, 2012. – С.43–46.

11. **Аль-Обайди, Н. Дж.** Электрические и катодолюминесцентные свойства эпитаксиальных слоев ZnO, легированных галлием / **Н.Дж. Аль-Обайди, М.Х. Рабаданов, И.Ш. Алиев, А.М. Исмаилов** // В сб.: Материалы VII Всероссийской конференции «Физическая электроника». – Махачкала: Дагестанский государственный университет, 2012. – С.35–39.

Подписано в печать 27.11.12. Бумага офсетная.  
Печать офсетная. Формат 60\*84 1/16. Усл. печ.л-1,25.  
Заказ № 116. Тираж 100 экз.

---

Отпечатано в Типографии "Радуга-1"  
г. Махачкала, ул. Коркмасова 11 "а"