

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК ZnO, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ.

В.В. Рочева, Е.А. Черобыло, О.А Новодворский, Л.С. Горбатенко,
В.Я. Панченко, О.Д. Храмова.

Учреждение Российской академии наук Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, г. Шатура, Россия
E-mail: vrocheva@mail.ru

The influence of the thermal annealing on surface morphology of the N-doped ZnO thin film created by pulse laser deposition method have been investigated. The thermal annealing was performed during 30 minutes at temperatures from 300 °C up to 1000 °C with interval 50 °C at the atmospheric pressure in the oxygen atmosphere, nitrogen atmosphere and on air. The surface morphology analysis of the thin film was performed by the atomic-force microscopy method. The roughness increase from 2 nm up to 8 nm in the range of the annealing temperatures from 300 °C up to 900 °C and the roughness sharp increase after the annealing at temperature more than 900 °C were observed.

Для создания оптоэлектронных устройств на базе оксида цинка необходимо получение стабильных пленок ZnO n- и p- типа. В естественном состоянии ZnO находится как полупроводник n- типа благодаря большому числу собственных дефектов, таких как вакансии кислорода (V_O), междуузлия цинка (Zn_i) и дефекты замещения кислорода цинком (Zn_o). Легирование ZnO для получения пленок p- типа может быть реализовано замещением кислородных мест в решетке элементами V группы (N, P, As и Sb) [1]. Среди этих акцепторов наиболее подходящим легирующим элементом является азот из-за близости ионных радиусов азота и кислорода. Одним из путей достижения хорошей растворимости N в ZnO является совместное легирование, в котором применяют акцепторы и неактивные доноры одновременно [1]. Возможно также использование ионной имплантации одного вида частиц, выше термодинамически равновесного предела растворимости, который для азота составляет $8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при 800 °C. Однако, метод легирования имплантацией приводит к разрушению кристаллической решетки в приповерхностной области [2]. Последующий отжиг при 400 °C приводит к началу кристаллического восстановления. Однако, наблюдались остаточные разрушения, которые устраняются только после длительного отжига при 800 °C. Полное восстановление решетки соответствует переходу к активации при 850 °C новых донорно-акцепторных пар [2].

Состояние поверхности пленки p - типа может влиять на концентрацию поверхностно-активных состояний на границе раздела p- и n- пленок, которые приводят к безизлучательной рекомбинации электронно-дырочных пар в p-n переходе.

В данной работе было проведено исследование влияния термического отжига на морфологию поверхности тонких пленок ZnO, легированных азотом.

Пленки оксида цинка изготавливались методом лазерно-плазменного напыления в вакуумной камере, при давлении буферных газов 10^{-4} до 10^{-2} Торр.

Для абляции мишеней использовался KrF лазер с длиной волны 248 нм, излучение которого фокусировалось на поверхность вращающейся мишени. Осаждение проводилось на эпи-полированные подложки сапфира (0001) размером 10*10 мм, которые нагревались до температуры 400 °С. Толщина полученных пленок ZnO составляла 100 нм. Для осуществления легирования азотом использовался метод совместного легирования азотом и галлием при различных условиях введения азота в пленку в процессе напыления.

Полученные пленки отжигались в печи при различных режимах отжига. Менялось время, температура и атмосфера отжига. Отжиг проводился в атмосфере кислорода, азота и на воздухе при 1атм в кварцевой трубке печи при увеличении температуры от 300 °С до 1000 °С, с увеличением температуры отжига на 50 °С на каждом шаге. Время отжига также изменялось с шагом от 5 до 30 мин. Образцы вынимались из печки при температуре отжига и охлаждались на воздухе. Анализ морфологии поверхности пленок проводился с помощью атомно-силового микроскопа DME DualScope 2401 при одинаковых заданных условиях сканирования.

На рис. 1 показаны топография поверхности и профиль шероховатости поверхности тонкой пленки ZnO, легированной азотом, до термического отжига (скан 8,11*8,11 мкм²).

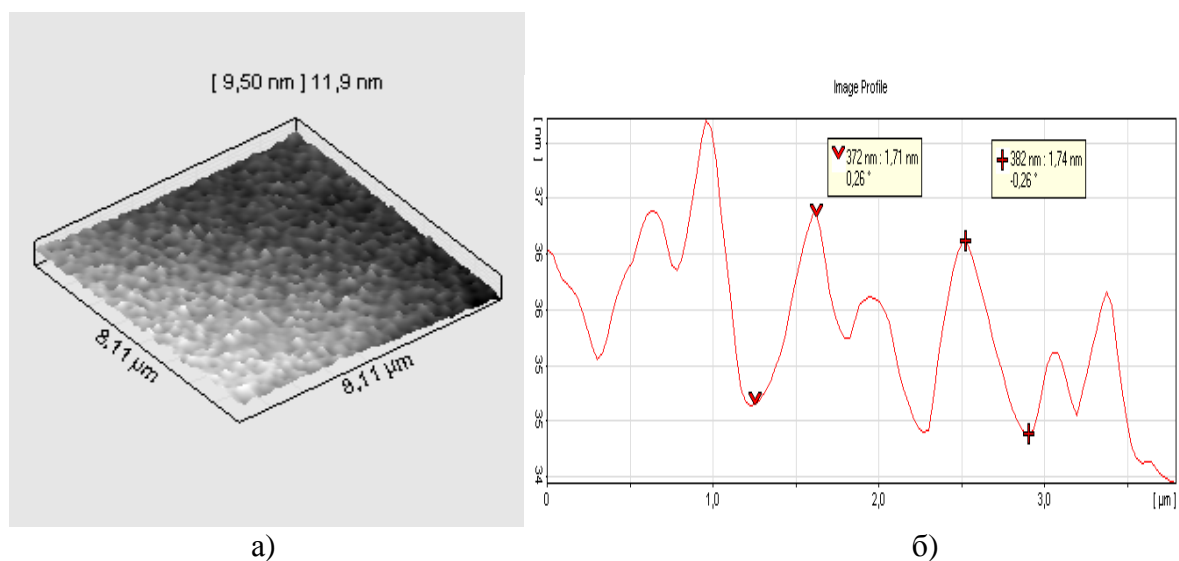


Рис. 1: а - топография поверхности тонкой пленки ZnO, легированной азотом, до отжига, б - профиль шероховатости поверхности тонкой пленки ZnO, легированной азотом, до отжига.

Видно, что до отжига поверхность пленки не имеет ярко выраженных структурных макронеоднородностей, шероховатость поверхности практически одинакова по всей пленке, средняя высота шероховатости составляет около 2 нм, а характерные латеральные размеры около 300 нм.

Отжиг исходных образцов вплоть до 500 °С в атмосфере кислорода, азота и на воздухе не привел к каким-либо заметным изменениям морфологии поверхности пленок. Для этих образцов картина морфологии поверхности практически не отличалась от той, что приведена на рис. 1. Однако дальнейшее

увеличение температуры отжига сопровождалось увеличением шероховатости поверхности. При увеличении температуры отжига выше $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается активация акцепторных центров азота.

Изменения морфологии пленок показаны на рис. 2а, 3а и 4а, где приведены топографии поверхностей пленок ZnO, легированных азотом, отожженных соответственно в атмосфере кислорода, азота и на воздухе при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

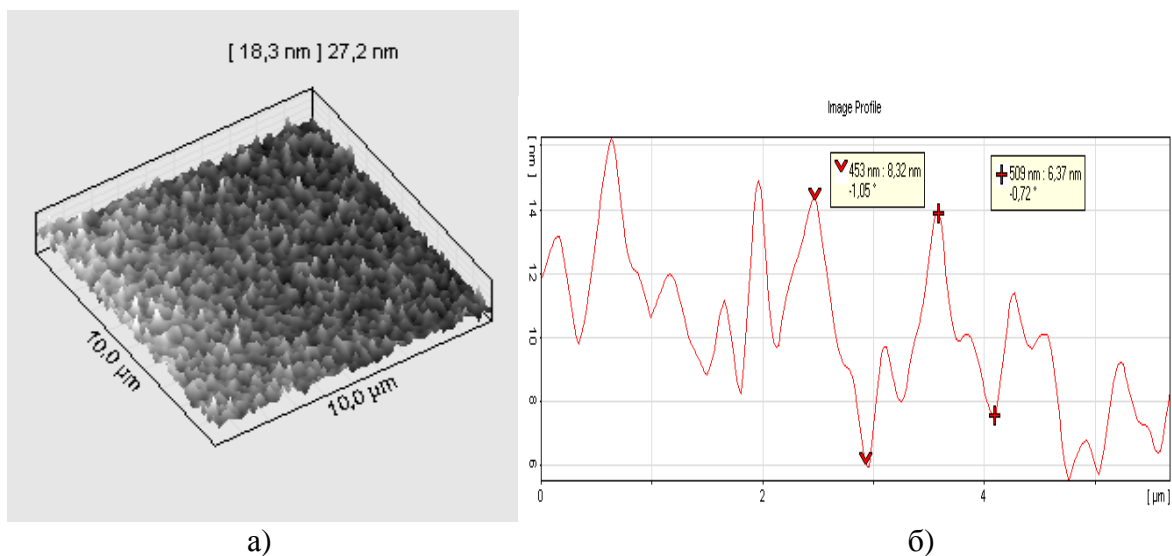
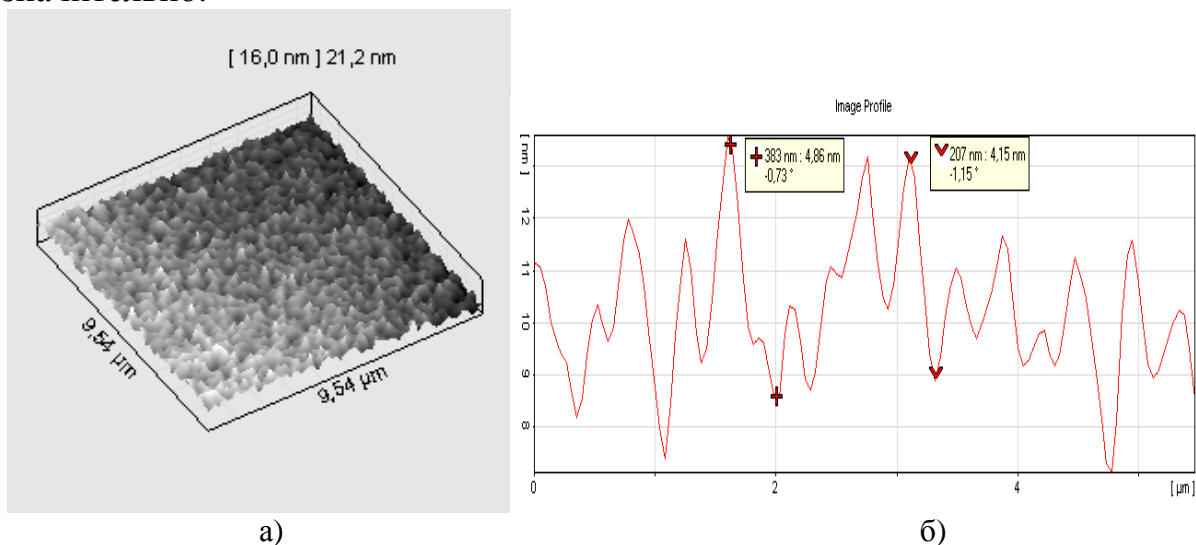


Рис. 2: а - топография поверхности тонкой пленки ZnO, легированной азотом, после отжига в атмосфере кислорода при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, б - профиль шероховатости поверхности тонкой пленки ZnO, легированной азотом после отжига в атмосфере кислорода при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Из рис. 2а и 2б видно, что с отжигом при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере кислорода форма и геометрические размеры шероховатости поверхности пленки значительно изменяются, шероховатость принимает более острую конусовидную форму со средней высотой до 8 nm , но латеральные размеры шероховатости изменяются незначительно.



а) б)

Рис. 3: а - топография поверхности тонкой пленки ZnO, легированной азотом, после отжига в атмосфере азота при 800 °С, б - профиль шероховатости поверхности тонкой пленки ZnO, легированной азотом, после отжига в атмосфере азота при 800 °С.

Из рис. 3а и 3б видно, что, как и в случае отжига в атмосфере кислорода, при отжиге в атмосфере азота при 800 °С средняя высота шероховатости поверхности пленки также увеличивается, но не так сильно и составляет около 5 нм, латеральные размеры шероховатости также изменяются незначительно.

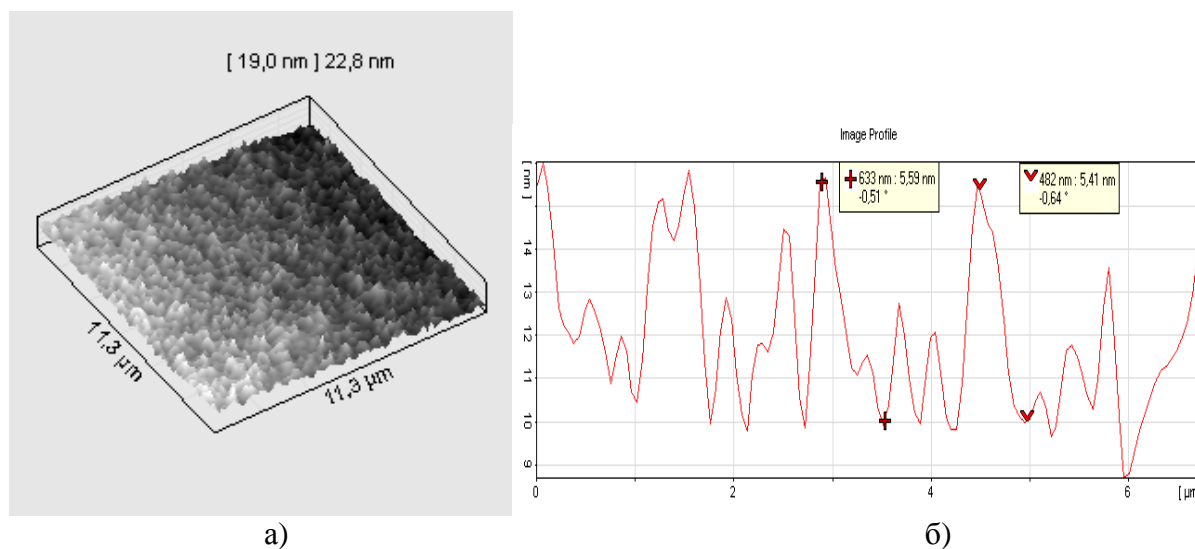


Рис. 4: а - топография поверхности тонкой пленки ZnO, легированной азотом, после отжига на воздухе при 800 °С, б - профиль шероховатости поверхности тонкой пленки ZnO, легированной азотом, после отжига на воздухе при 800 °С.

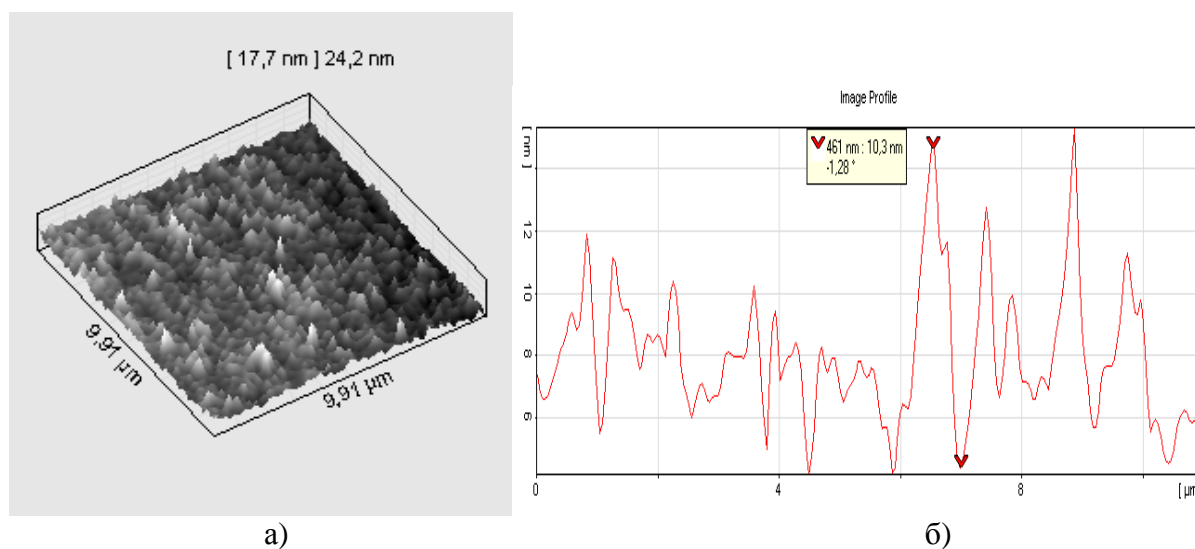


Рис. 5: а - топография поверхности тонкой пленки ZnO, легированной азотом, после отжига в атмосфере кислорода при 1000 °С, б - профиль шероховатости поверхности тонкой пленки ZnO, легированной азотом после отжига в атмосфере кислорода при 1000 °С.

Как можно видеть из рис. 4а и 4б, изменение морфологии пленки ZnO, легированной азотом, при отжиге на воздухе при 800 °С значительно не отличается от случая отжига в атмосфере азота, средняя высота шероховатости поверхности пленки увеличивается до 6 нм, латеральные размеры также не изменяются.

Дальнейший отжиг образцов при температуре выше 900 °С дает резкое увеличение средней высоты шероховатости поверхности пленки до 10 нм и выше. Это показано на рис. 5 для случая отжига пленки ZnO, легированной азотом, в атмосфере кислорода при 1000 °С.

Представленные результаты показали, что для пленок ZnO, легированных азотом, полученных методом лазерно-плазменного напыления, термический отжиг выше 500 °С ведет к значительному изменению формы и геометрических размеров шероховатости поверхности пленки, средняя высота шероховатости увеличивается до 8 нм в случае отжига при 800 °С в атмосфере кислорода, до 5 нм в случае отжига при 800 °С в атмосфере азота и до 6 нм в случае отжига при 800 °С на воздухе. Дальнейший отжиг до 1000 °С приводит к резкому увеличению средней высоты шероховатости поверхности пленки до 10 нм и выше.

1. H.Kim, A.Cepler, M.S.Osofsky, R.C.Y.Auyeung, and A.Pique. Fabrication of Zr-N codoped p-type ZnO thin films by pulsed laser deposition, Appl. Phys. Lett, 90, 203508 (2007).
2. B.T.Adekore, J.M.Pierce, and R.F.Davis, D.W.Barlage and J.F.Muth. Nitrogen acceptors in bulk ZnO (0001) substrates and homoepitaxial ZnO films, J. of Appl. Phys., 102, 024908 (2007).