

# ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ZnO, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

*Х. Махмуд<sup>a\*</sup>, Самаа БМ<sup>b</sup>*

<sup>a</sup> Факультет физики, Государственный университет в Фейсалабаде, 38000, Фейсалабад, Пакистан

<sup>b</sup> Факультет физики, Исламский университет Бахавалпура, 63100, Бахавалпур, Пакистан

Поступила в редакцию 11 июня 2017 г.

(Перевод с английского)

## INFLUENCE OF ANNEALING TREATMENT ON STRUCTURAL, OPTICAL, ELECTRIC AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF MBE GROWN ZnO

**Kh. Mahmood, Samaa BM**

Описано влияние отжига на структурные, оптические, электрические и термоэлектрические свойства пленок ZnO, выращенных на кремниевой подложке методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Часть выращенных образцов ZnO отжигалась в течение одного часа в программируемой печи в атмосфере кислорода при  $T = 500\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ , а другая часть образцов — в другом окружении (вакуум, кислород, пары цинка, а также последовательно в вакууме и в парах цинка) при  $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ . По данным рентгеновской дифракции во всех отожженных образцах имеется сильный дифракционный пик, относящийся к плоскости (002). Для образца, отожженного в атмосфере кислорода, ширина этого пика уменьшалась и размер кристаллита увеличивался, а при отжиге образцов в парах цинка, в вакууме или при последовательном отжиге в вакууме и парах цинка ширина увеличивалась. Спектры фотолюминесценции показывают, что с ростом температуры отжига в атмосфере кислорода интенсивность краевого излучения увеличивалась, а излучение от дефектов уменьшалось, в то время как при отжиге в другом окружении эта интенсивность уменьшалась. Предположительно, отжиг в атмосфере кислорода компенсирует кислородные вакансии, в то время как отжиг в парах цинка и в вакууме приводит к образованию новых вакансий. Измерения эффектов Холла и Зеебека также согласуются с этими выводами.

DOI: 10.7868/S004445101806007X

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим замечательным свойствам ZnO считается одним из перспективных материалов для создания электронных и оптоэлектронных приборов следующего поколения [1]. Он имеет прямую широкую запрещенную зону величиной 3.37 эВ и энергию связи экситона 60 мэВ при комнатной тем-

пературе [2, 3]. Эти два важных свойства делают ZnO наиболее подходящим материалом для светодиодов, лазерных диодов, детекторов газа и проводящих оксидов для панелей солнечных батарей [4–6]. Кроме того, ZnO содержит разнообразные собственные дефекты донорного типа, такие как кислородные вакансии или междоузельные атомы цинка [7, 8]. Эти собственные дефекты сильно влияют на структурные, оптические, электрические и термоэлектрические свойства ZnO. Таким образом, эти свойства можно регулировать путем изменения плотности собственных дефектов в кристалле ZnO,

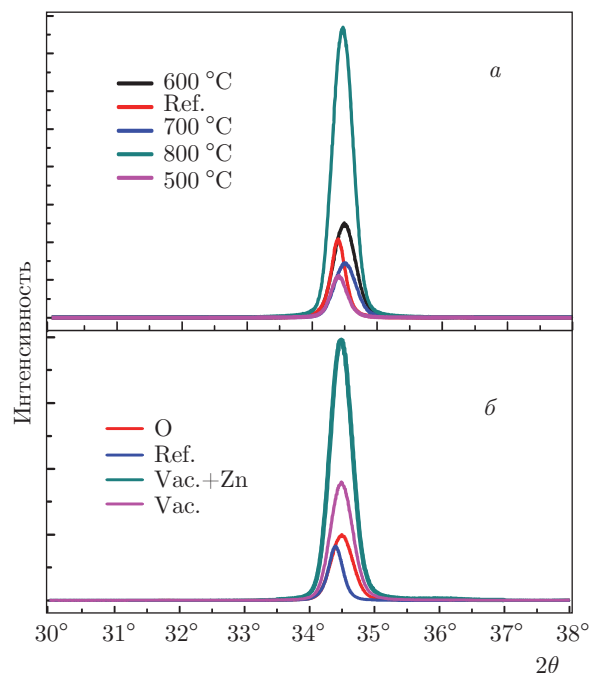
\* E-mail: Khalid\_mahmood856@yahoo.com

для чего использовались различные методики. Например, в работе [9] концентрация собственных дефектов уменьшалась путем отжига ZnO в атмосфере кислорода с различным расходом кислорода от 1.5 до 5 см<sup>3</sup>/мин. В работе [10] плотность междоузельного цинка изменялась путем увеличения концентрации атомов цинка в процессе осаждения пленки ZnO. В образцах, выращенных с атомной концентрацией цинка 51, 52, 53, 54 %, был обнаружен рост концентрации носителей. Также предполагалось, что плотность кислородных вакансий и междоузельного цинка можно регулировать путем отжига ZnO в воздухе при различных температурах [11]. Таким образом, отжиг является эффективным способом улучшения качества пленок, уменьшения числа дефектов, увеличения размера зерен и снятия накопившихся напряжений, поэтому всестороннее изучение отжига тонких пленок ZnO может оказаться полезным для регулирования концентрации дефектов и, соответственно, для управления структурными, оптическими, электрическими и термоэлектрическими свойствами ZnO.

В работе продемонстрировано влияние различных схем отжига на структурные, оптические, электрические и термоэлектрические свойства ZnO. Концентрация собственных дефектов (кислородных вакансий) изменялась путем отжига образцов в течение часа в атмосфере кислорода при различных температурах от 500 до 800 °C и в вакууме при температуре 600 °C. Аналогично, концентрация междоузельного цинка изменялась путем отжига в парах цинка или последовательно в парах цинка и вакууме. Характеризация образцов проводилась методами рентгеновской дифракции, фотолюминесценции, измерения эффектов Холла и Зеебека (термоэдс). Результаты показывают, что структурные, оптические, электрические и термоэлектрические свойства улучшаются при отжиге в атмосфере кислорода и ухудшаются при отжиге в вакууме, в парах цинка или при последовательном отжиге в вакууме и в парах цинка.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Тонкие пленки ZnO были выращены на кремниевой трехдюймовой подложке с плоскостью (001) методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Молекулярный источник цинка находился при температуре 296 °C, а подложка — при температуре 350 °C (подробности описаны в работе [12]). После напыления подложка разрезалась на образцы размером 1 × 1 см<sup>2</sup>. Одна часть образцов отжигалась в течение



**Рис. 1.** (В цвете онлайн) Спектры рентгеновской дифракции на осажденных пленках ZnO после отжига в различных условиях: *a* — отжиг в атмосфере кислорода в течение часа при различных температурах; *b* — отжиг в различных атмосферах при температуре 600 °C в течение часа. Преобладание отражения (002) подтверждает рост пленки вдоль оси *c*. Начальной (reference) линией на графике показан спектр неотожженного образца

одного часа в атмосфере кислорода при температурах 500–800 °C с шагом 100 °C. Другая часть образцов отжигалась в различных атмосферах, таких как пары цинка, вакуум, а также последовательно в вакууме и в парах цинка. Структурный и оптический анализ были проведены, соответственно, на основе рентгеновской дифракции (установка PANalytic™) на длине волны  $K_{\alpha}$ -линии меди 1.54 Å и фотолюминесценции (установка HORIBA™) на длине волны лазера 325 нм. Для измерений эффекта Зеебека и электрических свойств на четырех углах слоя ZnO размером 1 × 1 см<sup>2</sup> и толщиной 1.6 мкм были сделаны омические индиевые контакты диаметром 1 мм. Эффект Холла в поле 0.5 Тл измерялся на установке Escoria 3000 Hall Measurement System™, а для измерения эффекта Зеебека использовался самодельный прибор.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Структурные свойства

На рис. 1 показаны типичные дифрактограммы тонких пленок ZnO, осажденных на кремниевой

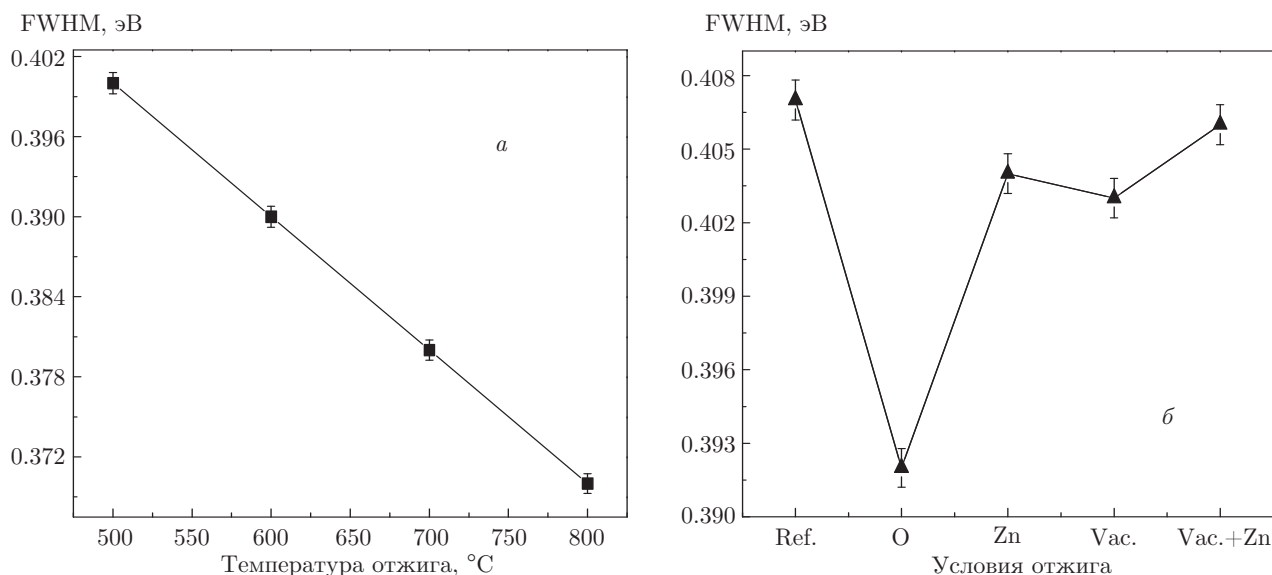


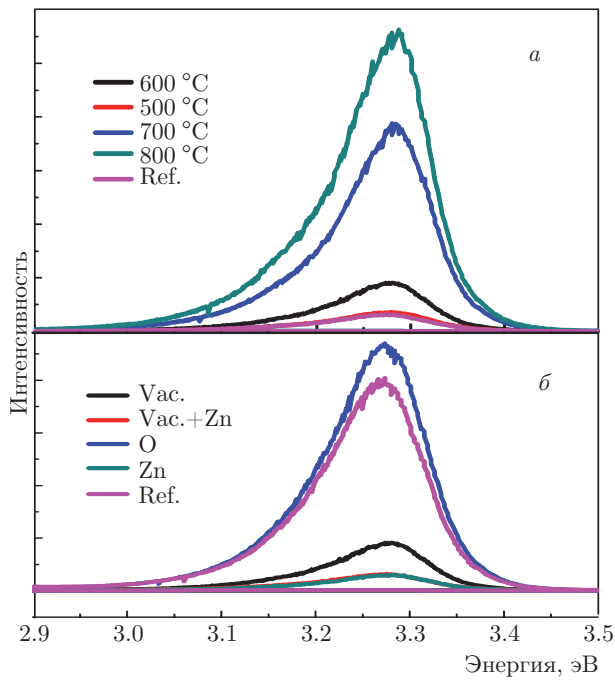
Рис. 2. Зависимость ширины на полувисоте дифракционного пика (002) от условий отжига: *a* — отжиг в атмосфере кислорода в течение часа при различных температурах; *б* — отжиг в различных атмосферах в течение часа при температуре 600 °C

подложке и отожженных в течение часа при разных температурах и в различных атмосферах. Во всех отожженных образцах наблюдались дифракционные пики, соответствующие плоскостям (002) и (004) гексагональной структуры ZnO, ориентированным преимущественно вдоль оси *c* [13] (для наглядности на рисунке показан только пик, относящийся к плоскости (002)). На рис. 2*а,б* приведена полная ширина дифракционного пика на полувисоте для всех образцов, отожженных в течение часа при разных температурах в атмосфере кислорода и в остальных атмосферах. На рис. 2*а* видно, что при отжиге в атмосфере кислорода структура пленки улучшилась с ростом температуры отжига, так как ширина дифракционного пика, относящегося к плоскости (002), уменьшилась от 0.40° до 0.37° при увеличении температуры отжига от 500 до 800 °C. Рисунок 2*б* иллюстрирует влияние атмосферы отжига на ширину дифракционного пика, относящегося к плоскости (002). У образца, отожженного в атмосфере кислорода, ширина пика минимальна, в то время как у образцов, последовательно отожженных в вакууме и в парах цинка, она максимальна. Результат может быть объяснен тем, что отжиг в атмосфере кислорода приводит к уменьшению концентрации кислородных вакансий в образце [14]. Напротив, образец, последовательно отожженный в вакууме и в парах цинка, должен иметь большую плотность внутренних дефектов, таких как кислородные

вакансии и атомы цинка в междоузлиях. Таким образом, наблюдаемое поведение ширины дифракционного пика соответствует ожидаемому.

### 3.2. Оптические свойства

На рис. 3*а* показаны спектры фотолюминесценции для образцов, отожженных в атмосфере кислорода при различных температурах от 500 до 800 °C с шагом 100 °C, а на рис. 3*б* приведены аналогичные данные для образцов, отжигавшихся в различных атмосферах (кислород, вакуум, пары цинка, последовательный отжиг в вакууме и в парах цинка) в течение часа при температуре 600 °C. В обоих случаях наблюдаются два пика при 2.5 и 3.28 эВ (для наглядности показан только второй пик). Эти пики связаны с излучением от примесных уровней и излучением при межзонных переходах соответственно. Известно, что интенсивность и ширина линии излучения при межзонных переходах тесно связаны с качеством образца, а именно, чем уже спектр, тем выше качество образца (меньше дефектов). Как правило, на качество образцов влияет присутствие внутренних дефектов, таких как кислородные вакансии и атомы цинка в междоузлиях решётки. На рис. 4 показано, что ширина спектра краевого излучения уменьшается с увеличением температуры отжига в атмосфере кислорода от 500 до 800 °C. При увеличении температуры отжига большинство собственных



**Рис. 3.** (В цвете онлайн) Типичный спектр фотолуминесценции при комнатной температуре для пленок ZnO после отжига в различных условиях: *a* — отжиг в атмосфере кислорода в течение часа при различных температурах; *б* — отжиг в различных атмосферах в течение часа при температуре 600 °C. Начальной (reference) линией на графике показан спектр неотожженного образца

дефектов типа кислородных вакансий компенсируется за счет притока кислорода.

На рис. 3б показаны типичные спектры фотолуминесценции осажденных пленок ZnO, отожженных в течение одного часа в различных атмосферах при температуре 600 °C. Очевидно, что отожженный в атмосфере кислорода образец демонстрирует наибольшую интенсивность (см. рис. 3б) и наименьшую ширину (ширину на полувысоте, см. рис. 4б) спектра межзонных переходов. Таким образом, подтверждается предположение о том, что кислородные вакансии являются основным источником дефектов в ZnO. С другой стороны, образец, отожженный последовательно в вакууме и в атмосфере паров цинка, демонстрирует наименьшую интенсивность и наибольшую ширину спектра межзонных переходов. Сообщалось, что отжиг в атмосфере паров цинка приводит к росту числа атомов цинка в междоузлиях, а отжиг в вакууме создает донорные кислородные вакансии [15]. Следовательно, при последовательном отжиге в вакууме и в атмосфере паров цинка концентрация носителей должна увеличиться, а при отжиге в атмосфере кислорода концентрация донорных дефектов должна уменьшиться. Для

определения концентрации носителей во всех образцах были проведены исследования эффекта Холла.

### 3.3. Электрические свойства

На рис. 5 показано влияние температуры и атмосферы отжига на концентрацию носителей в осажденных пленках ZnO. Из рис. 5а следует, что при увеличении температуры отжига в атмосфере кислорода от 500 до 800 °C концентрация носителей заряда уменьшилась с  $6.23 \cdot 10^{18}$  до  $6.15 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Как описано в работе [16], концентрация носителей  $N_D$  непосредственно связана с комплексами  $Zn_i-V_O$ , где  $Zn_i$  — ион цинка в междоузлии, а  $V_O$  — кислородная вакансия. С ростом концентрации таких комплексов также увеличивается концентрация носителей. По данным [17] в богатой кислородом атмосфере комплекс  $Zn_i-V_O$  разрушается, что приводит к уменьшению концентрации носителей  $N_D$ . Для проверки этого предположения были проведены измерения эффекта Холла в образцах, подвергнутых отжигу в течение часа в различных атмосферах (кислород, вакуум, пары цинка, а также последовательно в вакууме и парах цинка) при температуре 600 °C. На рис. 5б видно, что концентрация носителей сильно зависит от атмосферы отжига. Концентрация носителей в образце, отожженном в атмосфере кислорода, составляет порядка  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>, что является наименьшим из измеренных значений, тогда как образец, отожженный в вакууме или в атмосфере паров цинка, имел концентрацию носителей порядка  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>, а образец, последовательно отожженный в вакууме и в атмосфере паров цинка, — порядка  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>.

Этот результат снова подтверждает предположение о связи концентрации носителей заряда с донорными дефектами  $Zn_i-V_O$ . Установлено, что кислородные вакансии и междоузельные атомы цинка являются донорными дефектами, которые могут образовывать донорные комплексы в ZnO [18,19]. Следовательно, концентрация носителей заряда растет при отжиге в вакууме и в атмосфере паров цинка [20–22] и уменьшается при отжиге в атмосфере кислорода за счет заполнения кислородных вакансий.

### 3.4. Термоэлектрические свойства

На рис. 6а показана зависимость термоэдс от разности температур для образцов ZnO, отожженных в течение часа при различных температурах в атмосфере кислорода. Рисунок 6б иллюстрирует влияние атмосферы отжига на термоэдс. Показано, что термоэдс растет линейно с увеличением

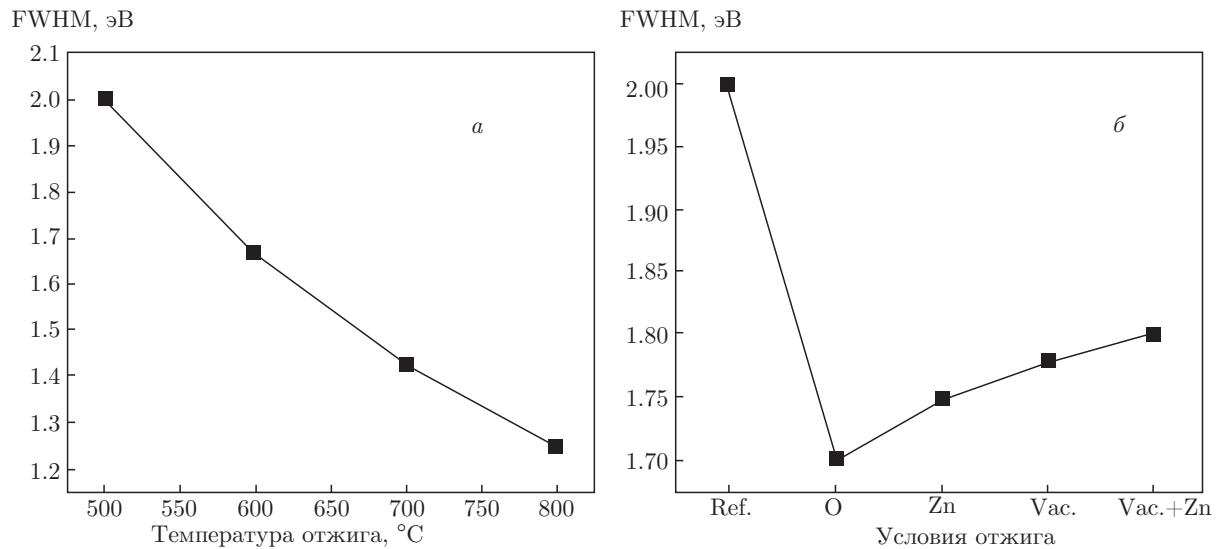


Рис. 4. Влияние условий отжига на ширину спектра межзонных переходов при фотолюминесценции: *a* — отжиг в атмосфере кислорода в течение часа при различных температурах; *б* — отжиг в различных атмосферах в течение часа при температуре 600 °C

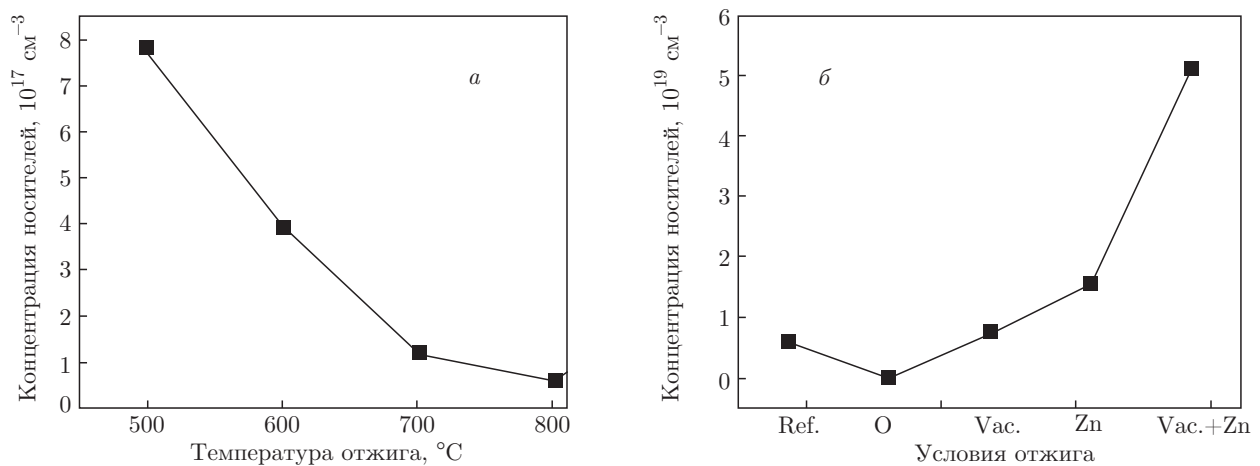


Рис. 5. Влияние условий отжига на концентрацию носителей в тонких пленках ZnO: *a* — отжиг в атмосфере кислорода в течение часа при различных температурах; *б* — отжиг в различных атмосферах в течение часа при температуре 600 °C

разности температур между горячим и холодным концами образца. Все термоэдс оказались отрицательными, что подтверждает электронный тип проводимости образцов. На рис. 7 показаны полученные из наклона графиков на рис. 6*a, б* коэффициенты Зеебека для образцов, отожженных в различных условиях. С увеличением температуры отжига в атмосфере кислорода от 500 до 800 °C модуль коэффициента Зеебека увеличился с 220 до 510 мкВ/К.

#### 4. ВЫВОДЫ

В работе изучено влияние отжига на структурные, оптические, электрические и термоэлектрические свойства пленок ZnO, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Кремниевая подложка с осажденной пленкой разрезалась на образцы размером  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ . Одна часть полученных образцов была подвергнута отжигу в атмосфере кислорода в течение часа при различных температурах от 500 до 800 °C, вторая часть была отожжена в течение часа

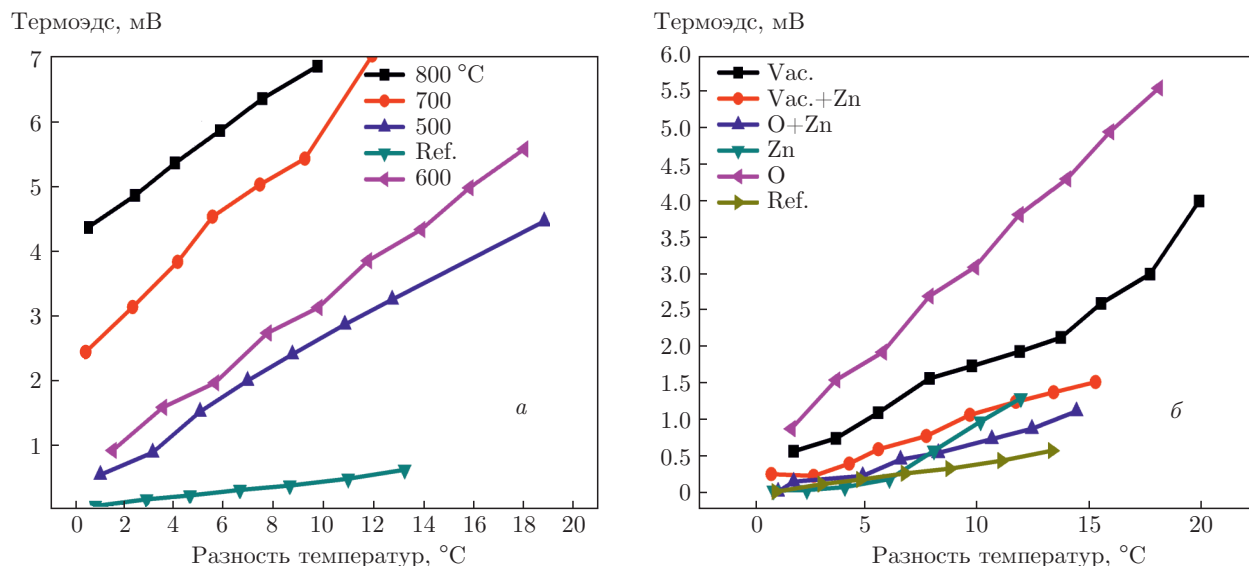


Рис. 6. (В цвете онлайн) Зависимость термоэдс от разности температур для образцов после отжига в различных условиях: *a* — отжиг в атмосфере кислорода в течение часа при различных температурах; *б* — отжиг в различных атмосферах в течение часа при температуре 600 °С. Начальной (reference) линией показано измерение для неотожженного образца

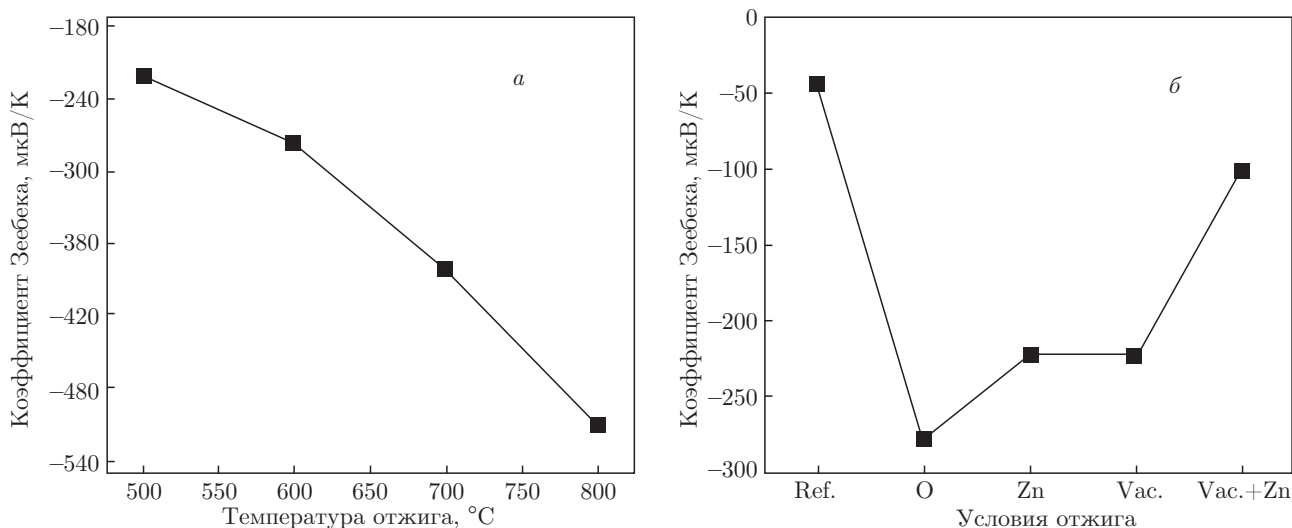


Рис. 7. Зависимость коэффициента Зеебека (коэффициента термоэдс) от условий отжига: *a* — отжиг в атмосфере кислорода в течение часа при различных температурах; *б* — отжиг в различных атмосферах в течение часа при температуре 600 °С

в разных атмосферах при температуре 600 °С. Полученные данные показывают, что структурные, оптические и термоэлектрические свойства существенно улучшаются с увеличением температуры отжига в атмосфере кислорода, поскольку собственные дефекты (кислородные вакансии) заполняются атомами кислорода во время отжига. Это наблюдение дополнительно подтверждается тем, что перечисленные свойства ухудшаются при отжиге в атмосфере

паров цинка, в вакууме или при последовательном отжиге в вакууме и в парах цинка.

### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Mahmood, M. I. Arshad, A. Ali, M. A. Nabi, N. Amin, M. Anwar, and M. Asghar, *J. Ovonic Research* **12**, 225 (2016).



2. K. Mahmood, N. Amin, A. Ali, M. Ajaz un Nabi, M. I. Arshad, and M. Asghar, *Adv. Energy Research* **3**, 117 (2015).
3. C. P. Liu, Z. H. Chen, H. E. Wang, S. K. Jha, W. J. Wang, I. Bello, and J. A. Zapien, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 243102 (2012).
4. H. Bian, S. Ma, A. Sun, X. Xu, G. Yang, S. Yan, J. Gao, Z. Zhang, and H. Zhu, *J. Alloy. Compd.* **658**, 629 (2016).
5. H. Long, S. Z. Li, X. M. Mo, H. N. Wang, H. H. Huang, Z. Chen, Y. P. Liu, and G. J. Fang, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 123504 (2013).
6. S. Parka, S. Kima, G. J. Suna, D. B. Byeona, S. K. Hyuna, W. I. Leeb, and C. Leea, *J. Alloy. Compd.* **658**, 459 (2016).
7. L. Li, L. Fang, X. J. Zhou, L. Zhao, and S. Jiang, *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* **173**, 7 (2009).
8. Limei Lin, Jinyang Liu, Jing Lv, Shuangjuan Shen, Xiaoping Wu, Daochu Wu, Yan Qu, Weifeng Zheng, and Fachun Lai, *J. Alloy. Compd* **695**, 1523 (2017).
9. A. Sing, D. Kumar, P. K. Khanna, and M. Kumar, *Matt. Lett.* **183**, 365 (2016).
10. M. Asghar, K. Mahmood, and M.-A. Hasan, *Key Eng. Mater* **512**, 227 (2012).
11. J. Liu, Y. Zhao, Y. J. Jiang, C. M. Lee, Y. L. Liu, and G. G. Siu, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 231907 (2010).
12. M. Asghar, K. Mahmood, A. Adnan, M. Willander, I. Hussain, and M.-A. Hasan, *ECS Transaction* **35**, 149 (2011).
13. M. Asghar, K. Mahmood, and M.-A. Hasan, *Key Eng. Mater.* **510**, 132 (2012).
14. F. Oba, M. Choi, A. Togo, and I. Tanaka, *Sci. Technol. Adv. Mater* **12**, 034302 (2011).
15. K. Park, J. K. Seong, and S. Nahm, *J. Alloy and Comp*, **455**, 331 (2008).
16. H. Noor, P. Klason, O. Nur, Q. Wahab, M. Asghar, and M. Willander, *J. Appl. Phys.* **105**, 123510 (2009).
17. F. Sun, C. X. Shan, S. P. Wang, B. H. Li, Z. Z. Zhang, D. X. Zhao, and B. Yao, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 3390 (2010).
18. Y. G. Wang, S. P. Lau, H. W. Lee, S. F. Yu, B. K. Tay, Z. H. Zhang, and H. H. Hong, *J. Appl. Phys.* **94**, 354 (2010).
19. Y. Kinemuchi, C. Ito, H. Kaga, T. Aoki, and K. Wataari, *J. Mater. Res.* **22**, 7 (2007).
20. W. Da-Wei, X. Su-Ling, X. Zheng, K. Chao, and G. Wei, *Organic Electronics* **12**, 92 (2011).
21. M. D. McCluskey and S. J. Jokela, *J. Appl. Phys.* **106**, 071101 (2009).
22. A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **76**, 165202 (2007).