



INSTYTUT FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII NAUK

EWA PRZEŹDZIECKA

**Własności optyczne i elektryczne ZnO typu *p*  
otrzymanego metodą utleniania ZnTe**

ROZPRAWA DOKTORSKA  
wykonana  
w Instytucie Fizyki PAN  
Promotor: prof. dr hab. **Jacek Kossut**

Warszawa 2007



## Podziękowania

Na ręce wszystkich osób, które przyczyniły się do powstania tej pracy, składam serdeczne podziękowania.

Szczególnie dziękuję mojemu promotorowi, **Panu Prof. dr hab. Jackowi Kossutowi** za określenie tematyki pracy, poświęcony czas oraz cenne wskazówki naukowe i życzliwe podejście.

Serdecznie dziękuję **Pani Dr Elianie Kamińskiej** za zaangażowanie, cenne uwagi oraz wyjątkową i owocną współpracę.

Pragnę podziękować wszystkim pracownikom i doktorantom z zespołu SL3, za możliwość wykonywania pracy w miłej i życzliwej atmosferze, oraz za wszelką pomoc.

Dziękuję wszystkim osobom z Zakładu Struktur Półprzewodnikowych dla Fotoniki ITE za bardzo dobrą współpracę naukową.

Serdeczne podziękowanie kieruje również do Pani Dr Elżbiety Dynowskiej za wykonanie badań strukturalnych oraz do Pana Dr Rafała Jakięły za wykonanie badań SIMS.

Panu Doc. Dr hab. Danielowi Dobrowolskiemu dziękuję za możliwość wykonania badań elektrycznych oraz życzliwość. Pani Dr Renacie Butkute oraz Pani Iwonie Pasternak dziękuję za wszelką pomoc.

Wyrazy wdzięczności pragnę skierować do Pań Mgr inż. Elżbiety Łusakowskiej oraz Dr Marty Aleszkiewicz za wykonanie badań morfologii powierzchni próbek.

Dziękuję Panu Dr Maciejowi Sawickiemu oraz Panu Mgr Michałowi Kiećcie za wykonanie badań magnetycznych.

Pani Dr Iwonie Kowalik oraz Panu Mgr Piotrowi Wojnarowi serdecznie dziękuję za wszelkie rozmowy i życzliwą pomoc.

Dziękuję mężowi Adamowi i córce Agnieszce za miłość i wsparcie, oraz moim Rodzicom i wszystkim najbliższym za nieustającą pomoc oraz wyrozumiałość.



# Spis treści

<b>PRZEDMIOT I CEL ROZPRAWY.....</b>	<b>1</b>
<b>1 OTRZYMYWANIE TLENKU CYNKU METODĄ TERMICZNEGO UTLENIANIA MATERIAŁÓW WYJŚCIOWYCH.....</b>	<b>5</b>
1.1 WSTĘP .....	5
1.1 WZROST MATERIAŁÓW WYJŚCIOWYCH.....	5
1.1.1 Technologia MBE .....	5
1.1.2 Opis urządzenia do epitaksji z wiązek molekularnych EPI 620 .....	6
1.1.3 Opis urządzenia do rozpylania katodowego Z-400 firmy Leybold.....	7
1.2 MATERIAŁY WYJŚCIOWE.....	8
1.3 UTLENIANIE TERMICZNE WARSTW ZAWIERAJĄCYCH CYNK LUB JEGO ZWIĄZKI.....	11
1.3.1 Opis pieca SHS-100 .....	11
1.4 DOMIESZKOWANIE ZNO .....	12
1.4.1 Domieszkowanie na typ <i>n</i> .....	14
1.4.2 Strategie stosowane przy domieszkowaniu na typ <i>p</i> .....	14
1.5 LITERATURA DO ROZDZIAŁU 1 .....	18
<b>2 NAJISTOTNIEJSZE UKŁADY POMIAROWE WYKORZYSTYWANE W PRACY .....</b>	<b>23</b>
2.1 LUMINESCENCJA W WARUNKACH POBUDZANIA CIĄGŁEGO .....	23
2.2 POMIAR ZJAWISKA HALLA .....	24
2.3 LITERATURA DO ROZDZIAŁU 2 .....	26
<b>3 STRUKTURA KRYSTALICZNA .....</b>	<b>27</b>
3.1 WSTĘP .....	27
3.2 STRUKTURALNE WŁASNOŚCI WARSTW ZNO POWSTAŁYCH W WYNIKU UTLENIANIA ZnTe. ....	29
3.3 STRUKTURALNE WŁASNOŚCI WARSTW ZNO POWSTAŁYCH W WYNIKU UTLENIANIA METALICZNEGO CYNKU .....	35
3.4 STRUKTURALNE WŁASNOŚCI WARSTW ZNO POWSTAŁYCH W WYNIKU UTLENIANIA AZOTKU CYNKU .....	36
3.5 STRUKTURALNE WŁASNOŚCI WARSTW ZNO POWSTAŁYCH W WYNIKU UTLENIANIA WARSTW Zn-Sb .....	37
3.6 PODSUMOWANIE .....	38
3.7 LITERATURA DO ROZDZIAŁU 3 .....	39
<b>4 BADANIA SKŁADU CHEMICZNEGO ORAZ BADANIA MIKROSKOPOWE WARSTW ZNO .....</b>	<b>41</b>
4.1 BADANIA SIMS.....	41
4.1.1 Badania obecności i rozkładu domieszek akceptorowych w utlenianych warstwach.....	43
4.1.2 Wodór jako nieintencjonalna domieszka.....	46
4.2 SKANINGOWA MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA UTLENIONYCH WARSTW.....	47
4.3 BADANIA POWIERZCHNI.....	48
4.4 INTERPRETACJA I DISKUSJA WYNIKÓW .....	52
4.5 LITERATURA DO ROZDZIAŁU 4 .....	53

<b>5</b>	<b>ELEKTRYCZNE WŁASNOŚCI WARSTW ZNO .....</b>	<b>55</b>
5.1	WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNE PRÓBEK ZNO DOMIESZKOWANYCH AZOTEM .....	55
5.2	WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNE PRÓBEK ZNO DOMIESZKOWANYCH ARSENIEM .....	57
5.3	WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNE PRÓBEK ZNO DOMIESZKOWANYCH ANTYMONEM.....	58
5.4	STABILNOŚĆ DOMIESZKOWANIA.....	59
5.5	WPLYW WYBORU DOMIESZKI AKCEPTOROWEJ NA KONCENTRACJĘ DZIUR W ZNO ...	60
5.6	PODSUMOWANIE .....	62
5.7	LITERATURA DO ROZDZIAŁU 5 .....	62
<b>6</b>	<b>OPTYCZNE WŁASNOŚCI WARSTW ZNO .....</b>	<b>63</b>
6.1	STRUKTURA ELEKTRONOWA ZNO .....	63
6.2	POMIARY TRANSMISYJNE.....	66
6.3	CHARAKTERYZACJA FOTOLUMINESCENCYJNA WARSTW DOMIESZKOWANYCH AZOTEM.....	67
6.3.1	Fotoluminescencja w warunkach pobudzania ciągłego próbek powstałych w wyniku utleniania warstw ZnTe:N .....	67
6.3.2	Fotoluminescencja w warunkach pobudzania ciągłego próbek powstałych w wyniku utleniania Zn <sub>3</sub> N <sub>2</sub> .....	72
6.3.3	Zależność temperaturowa fotoluminescencji próbek ZnO domieszkowanych azotem .....	74
6.3.4	Wyznaczenie energii aktywacji akceptora azotowego .....	76
6.4	CHARAKTERYZACJA FOTOLUMINESCENCYJNA WARSTW ZNO DOMIESZKOWANYCH ARSENIEM.....	78
6.4.1	Oszacowanie energii wiązania akceptora arsenowego .....	80
6.5	CHARAKTERYZACJA FOTOLUMINESCENCYJNA WARSTW ZNO DOMIESZKOWANYCH JEDNOCZEŚNIE AZOTEM I ARSENIEM.....	81
6.5.1	Zależność temperaturowa fotoluminescencji próbek ZnO domieszkowanych azotem i arsenem .....	82
6.6	CHARAKTERYZACJA FOTOLUMINESCENCYJNA WARSTW ZNO DOMIESZKOWANYCH ANTYMONEM .....	84
6.6.1	Wyznaczenie energii aktywacji akceptora antymonowego .....	87
6.7	PORÓWNANIE WIDM PL DLA PRÓBEK ZAWIERAJĄCYCH RÓŻNE DOMIESZKI TYPU P ..	88
6.8	PODSUMOWANIE .....	90
6.9	LITERATURA DO ROZDZIAŁU 6 .....	91
<b>7</b>	<b>WARSTWY PÓLMAGNETYCZNEGO ZN<sub>1-x</sub>MN<sub>x</sub>O .....</b>	<b>95</b>
7.1	WSTĘP .....	95
7.2	OGÓLNY STAN WIEDZY-TEORIA I EKSPERYMENT .....	96
7.2.1	Przewidywania teoretyczne .....	96
7.2.2	Wyniki eksperymentalne w literaturze .....	97
7.3	WYTWARZANIE I METODY EKSPERYMENTALNE .....	98
7.4	BADANIA STRUKTURALNE ORAZ BADANIA SKŁADU CHEMICZNEGO.....	99
7.4.1	Dyfrakcja rentgenowska próbek Zn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O .....	100
7.4.2	Podsumowanie .....	104
7.5	LITERATURA DO ROZDZIAŁU 7 .....	105
<b>8</b>	<b>WŁASNOŚCI FIZYCZNE OTRZYMANYCH WARSTW ZN<sub>1-x</sub>MN<sub>x</sub>O .....</b>	<b>107</b>
8.1	POMIARY EFEKTU HALLA .....	107
8.2	INTERPRETACJA I DYSKUSJA WYNIKÓW POMIARÓW HALLA.....	108
8.3	POMIARY MAGNETYCZNE WARSTW ZN <sub>1-x</sub> MN <sub>x</sub> O .....	109

8.3.1	Ogólna charakterystyka .....	109
8.3.2	Badania przy użyciu magnetometru SQUID .....	110
8.3.3	Podsumowanie pomiarów magnetycznych.....	111
8.4	CHARAKTERYZACJA FOTOLUMINESCENCYJNA WARSTW $Zn_{1-x}Mn_xO$ .....	112
8.4.1	Interpretacja i dyskusja wyników fotoluminescencji .....	113
8.4.2	Podsumowanie wyników fotoluminescencji .....	115
8.5	MAGNETOLUMINESCENCJA WARSTW $Zn_{1-x}Mn_xO$ .....	116
8.5.1	Oddziaływanie wymienne sp-d .....	116
8.5.2	Interpretacja i dyskusja wyników magnetoluminescencji .....	120
8.5.3	Podsumowanie wyników magnetoluminescencji .....	122
8.6	LITERATURA DO ROZDZIAŁU 8 .....	122
<b>PODSUMOWANIE.....</b>		<b>127</b>
<b>9</b>	<b>DODATEK A .....</b>	<b>129</b>
9.1	WYTWARZANIE HOMOZŁĄCZY $ZnO$ .....	129
9.2	CHARAKTERYZACJA HOMOZŁĄCZY $ZnO$ .....	129
9.3	LITERATURA DO DODATKU A.....	133





## Przedmiot i cel rozprawy

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było wytworzenie tlenku cynku oraz tlenku cynku z manganem, obu materiałów o dziurowym typie przewodnictwa oraz możliwie wszechstronna charakteryzacja powstałych warstw. W szczególności zbadanie wpływu różnych akceptorów na własności optyczne i elektryczne materiału.

Ogromne zainteresowanie, jakim cieszą się w ostatnich latach półprzewodniki szerokoprzerwowe wiąże się z możliwością zastosowania ich w tzw. półprzezroczystej elektronice. Pewne optoelektroniczne zastosowania ZnO ( $E_g \sim 3.3$  eV w  $T=300$  K) pokrywają się z obszarem zastosowań innych materiałów o szerokiej przerwie energetycznej takich np. jak GaN czy SiC, które wykorzystywane są do produkcji przyrządów optycznych w zakresie fal widzialnych oraz ultrafioletowych. Jednakże ZnO posiada pewną przewagę nad np. szeroko wykorzystywanym azotkiem galu; wysokiej jakości kryształy ZnO posiadają dużą energię wiązania ekscytonu (60 meV). Dodatkowo, prosta technologia wytwarzania kryształów ZnO, daje w rezultacie nadzieję na niższy koszt wytwarzania przyrządów opartych na bazie tlenku cynku.

Obecne badania ZnO są w oczywisty sposób kontynuacją dorobku naukowego przeszłych dekad. Pierwsze prace na temat charakteryzacji tego materiału możemy znaleźć już w latach 40-tych XX wieku. Parametry sieci niedomieszkowanego, wurcytowego ZnO oraz jego własności optyczne są już znane od wielu lat. Jednakże przed potencjalnym zastosowaniem ZnO w elektronice, konieczne było rozwiązanie bardzo istotnego problemu, jakim było domieszkowanie na typ *p*. Ostatnie badania przyniosły ogromny rozwój, szczególnie w dziedzinie efektywnego domieszkowania tego materiału na ten typ przewodnictwa.

W niniejszej rozprawie kryształy ZnO zostały wytwarzane dzięki zastosowaniu techniki termicznego utleniania warstw bogatych w cynk. Pierwszym etapem pracy było wytworzenie materiałów wyjściowych zawierających Zn. Dzięki zastosowaniu wyskopróżniowej metody epitaksji z wiązek molekularnych oraz metody rozpylania katodowego uzyskano wyjściowe materiały takie jak ZnTe,  $Zn_{1-x}Mn_xTe$ , Zn,  $Zn_3N_2$ . Następnie, istotnym było określenie parametrów termicznego utleniania dla poszczególnych warstw wyjściowych. Pozwoliło to na opracowanie efektywnej metody wytwarzania ZnO z wielu materiałów źródłowych oraz na różnorodnych podłożach.

Kolejnym niezwykle ważnym i trudnym zadaniem było uzyskanie materiału o dziurowym typie przewodnictwa. Ponieważ ZnO w naturze jest typu *n*, ze względu na występowanie w nim rodzimych defektów typu donorowego oraz ze względu na nieintencjonalne zanieczyszczenie wodorem, uzyskanie dziurowego typu przewodnictwa stanowi nadal wyzwanie dla wielu laboratoriów.

Rozprawa powyższa składa się zasadniczo z dwu części. Pierwsza z nich dotyczy badań ZnO domieszkowanego azotem, arsenem i antymonem na typ *p*. Praca składa się z ośmiu rozdziałów i podsumowania. W rozdziale pierwszym czytelnik znajdzie informacje dotyczące wytwarzania badanych warstw oraz informacje dotyczące problemów domieszkowania. W rozdziale 2 przedstawiono typowe techniki eksperymentalne zastosowane do badań uzyskanych próbek. Kolejne rozdziały zawierają wyniki eksperymentalne uzyskane na badanych warstwach. I tak w rozdziale

3 przedstawione zostały wyniki badań strukturalnych warstw ZnO powstałych w wyniku termicznego utleniania poszczególnych materiałów wyjściowych.

Rozdział 4 zawiera wyniki dotyczące badań składu chemicznego oraz badań mikroskopowych warstw ZnO. Obiektem szczególnego zainteresowania jest tutaj badanie zawartości oraz rozkładu domieszek wprowadzanych do ZnO w celu uzyskania w nim dziurowego typu przewodnictwa. Rozdział ten zwiera również wyniki dotyczące obecności nieintencjonalnych zanieczyszczeń w szczególności zanieczyszczenia wodorem.

W rozdziale 5 przedstawione zostały wyniki badań elektrycznych warstw ZnO domieszkowanych azotem, arsenem i antymonem. Pokazane zostało w szczególności, iż zarówno azot, arsen jak i antymon pozwalają na uzyskanie materiału typu *p*. Unikalnym wynikiem niniejszej rozprawy jest uzyskanie materiału o wysokiej koncentracji dziur rzędu  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  w przypadku domieszkowania arsenem oraz pokazanie wpływu użytej domieszki, rodzaju podłoża oraz zawartości zanieczyszczeń na koncentrację dziur.

W rozdziale 6 zawarte zostały wyniki badań optycznych ze szczególnym uwzględnieniem fotoluminescencji warstw *p*-ZnO domieszkowanych różnymi akceptorami. Wprowadzenie do matrycy ZnO domieszek pociąga za sobą obecność charakterystycznych dla danej domieszki poziomów energii wpływających na jego własności optyczne. W rozdziale powyższym scharakteryzowane i porównane zostały bogate widma fotoluminescencyjne warstw z azotem, arsenem i antymonem. Pozwoliło to na pokazanie wpływu domieszki akceptorowej na świecenie warstw.

Druga część powyższej rozprawy motywowana była przewidywaniami teoretycznymi sugerującymi, iż ZnO z manganem domieszkowane na typ *p*, może wykazywać właściwości ferromagnetyczne w temperaturze pokojowej. Ta część rozprawy zwiera wyniki badań optycznych, strukturalnych, elektrycznych i magnetycznych warstw półmagnetycznego ZnMnO. I tak, w rozdziale 7 zawarto wyniki badań strukturalnych oraz badań SIMS. Rozdział 8 zawiera wynik badań elektrycznych i magnetycznych, przedstawiono w nim także wyniki badań fotoluminescencji z polem i bez pola magnetycznego.

Wyniki przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej zostały między innymi opublikowane w następujących pracach:

E. Przeździecka, E. Kamińska, K. P. Korona, E. Dynowska, W. Dobrowolski, R. Jakiela, Ł. Kłopotowski, and J. Kossut. „*Photoluminescence study and structural characterization of p-type ZnO doped by N and/or As acceptors*” *Semicond. Science and Technology* **22**, 10 (2007).

E. Przeździecka, E. Kamińska, M. Kiecana, M. Sawicki, Ł. Kłopotowski, W. Pacuski, and J. Kossut, „*Magneto-optical properties of the diluted magnetic semiconductor p-type ZnMnO*”, *Solid State Commun.* **139**, 541 (2006).

E. Przeździecka, E. Kamińska, E. Dynowska, W. Dobrowolski, R. Jakiela, Ł. Kłopotowski, M. Sawicki, M. Kiecana, and J. Kossut, „*P-type ZnO and ZnMnO by oxidation of Zn(Mn)Te films*”, phys. stat. sol. (c) **3**, 988 (2006).

E. Kamińska, A. Piotrowska, J. Kossut, A. Barcz, R. Butkute, W. Dobrowolski, E. Dynowska, R. Jakiela, E. Przeździecka, R. Lukasiewicz, M. Aleszkiewicz, P. Wojnar and E. Kowalczyk „*Transparent p-type ZnO films obtained by oxidation of sputter-deposited Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>*” Solid State Communications **135**, 11 (2005).

E. Dynowska, E. Przeździecka “*The crystallographic structure of thin Mn-rich ZnMnTe layers grown by molecular beam epitaxy*” Journal of Alloys and Compounds **401**, 265 (2005).

E. Przeździecka, E. Kamińska, E. Dynowska, R. Butkute, W. Dobrowolski, H. Kepa, R. Jakiela, M. Aleszkiewicz, E. Łusakowska, E. Janik and J. Kossut, „*Preparation and characterization of hexagonal MnTe and ZnO layers*”, phys. stat. sol. (c) **2**, 1218 (2005).

E. Kamińska, A. Piotrowska, J. Kossut, R. Butkute, W. Dobrowolski, R. Łukasiewicz, A. Barcz, R. Jakiela, E. Dynowska, E. Przeździecka, M. Aleszkiewicz, P. Wojnar and E. Kowalczyk „*p-type conducting ZnO: fabrication and characterisation*”, phys. stat. sol. (c) **2**, 1119 (2005).

N. Gonzalez - Szwacki, E. Przeździecka, E. Dynowska, and P. Bogusławski, and J. Kossut, „*Structural properties of MnTe, ZnTe, and ZnMnTe*”, Acta Phys. Pol. A **106**, 233 (2004).

E. Przeździecka, E. Dynowska, W. Paszkowicz, W. Dobrowolski, H. Kępa, C.F. Majkrzak, T.M. Giebultowicz, E. Janik, J. Kossut, „*MnTe and ZnTe grown on sapphire by molecular beam epitaxy*”, przyjęte do Thin Solid Film (2007).

E. Przeździecka, E. Kamińska, I. Pasternak, A. Piotrowska, J. Kossut, „*Photoluminescence study of p-type ZnO:Sb prepared by thermal oxidation Zn-Sb material.*”, przyjęte do Phys. Rev. B (2007).



# 1 Otrzymywanie tlenku cynku metodą termicznego utleniania materiałów wyjściowych

*W rozdziale pierwszym opisano metodę wytwarzania kryształów ZnO poprzez zastosowanie techniki utleniania termicznego warstw bogatych w cynk. Na wstępie scharakteryzowano próbki wyjściowe a następnie przedstawiono warunki ich utleniania. W dalszej części szeroko opisano zagadnienie domieszkowania materiału, ze szczególnym uwzględnieniem domieszkowania na typ p. Wszystkie opisane w pracy próbki powstały dzięki bardzo dobrej współpracy z dr Elianą Kamińską z Instytutu Technologii Elektronowej, gdzie przeprowadzone zostały między innymi wszystkie procesy utleniania.*

## 1.1 Wstęp

Wszystkie próbki ZnO badane w niniejszej rozprawie zostały wytworzone poprzez utlenienie termiczne materiałów wyjściowych na bazie cynku. Materiały te powstały dzięki wykorzystaniu techniki wzrostu z wiązek molekularnych lub rozpylania katodowego. W powyższej metodzie wyjściowe próbki zawierające cynk takie, jak np. tellurek cynku (ZnTe), azotek cynku ( $Zn_3N_2$ ) czy metaliczny cynk (Zn) zostają poddane, w odpowiednio dobranej temperaturze, działaniu atmosfery utleniającej. W wyniku takiego procesu powstają kryształy ZnO. Powyższa metoda wytwarzania tlenku cynku sprawdziła się w przypadku utleniania ZnS [1], ZnSe [2] i  $Zn_3N_2$  [3, 4]. Z literatury wiadomo, że ZnS posiada strukturę wurcytu (podobnie jak ZnO). Pozostawało przed rozpoczęciem pracy kwestią otwartą, czy metoda utleniania będzie również działała w przypadku np. ZnTe, które normalnie krystalizuje w strukturze blendy cynkowej.

## 1.1 Wzrost materiałów wyjściowych

W pracy wykorzystano materiały wyjściowe zawierające cynk wykonane przy zastosowaniu technologii MBE takie jak: ZnTe,  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  oraz Zn. Natomiast  $Zn_3N_2$  i  $Zn_4Sb_3$  wykonano w Instytucie Technologii Elektronowej metodą rozpylania katodowego. Poniżej zostanie opisana technologia wytwarzania próbek metodą MBE oraz rozpylania katodowego. Czytelnik znajdzie tu także krótką charakterystykę poszczególnych materiałów wyjściowych.

### 1.1.1 Technologia MBE

Historia wzrostu metodą epitaksji z wiązek molekularnych – w skrócie MBE (z. ang. **M**olecular **B**eam **E**pitaxy) jest stosunkowo długa i sięga korzeniami końca lat pięćdziesiątych. Wtedy, to K.G. Günther opracował „metodę trzech temperatur” i zastosował ją z powodzeniem do wzrostu warstw InAs i InSb [5]. Na przełomie lat technika ta przeszła intensywny rozwój. Ważna dla niej okazała się obserwacja w latach 80-tych oscylacji niektórych struktur w obrazie *dyfrakcji odbiciowej*

wysokoenergetycznych elektronów – RHEED<sup>1</sup>. Zjawisko to jest bardzo pomocne w precyzyjnym wyznaczaniu prędkości wzrostu, a w konsekwencji umożliwia wzrost warstw o ściśle określonej grubości z dokładnością sięgającą pojedynczej warstwy.

W technologii MBE wzrost struktur odbywa się w komorze wzrostu w warunkach ultrawysokiej próżni rzędu  $10^{-7} \div 10^{-9}$  Pa, niezbędnej do odpowiedniego ukształtowania strumieni molekuł (wiązek molekularnych) nanoszonych na podłoże materiałów oraz, co istotniejsze, dla uzyskania odpowiedniej czystości chemicznej hodowanych struktur. Z punktu widzenia niniejszej pracy doktorskiej okaże się to niezwykle istotnym elementem wzrostu materiałów wyjściowych. Natężenia wiązek, a pośrednio prędkość wzrostu oraz skład chemiczny warstwy, określane są przez prężności par, silnie zależnych od temperatury, materiałów znajdujących się w specjalnych zasobnikach – komórkach efuzyjnych. Dzięki przesłonom umieszczonym w pobliżu otworów wylotowych komórek efuzyjnych możliwe jest kontrolowanie czasu emisji poszczególnych strumieni molekuł, a tym samym grubości i składów warstw i struktur. Kształt i ułożenie komórek oraz rozkład temperatury w ich wnętrzu ma za zadanie kształtowanie strumieni cząstek i nadanie mu odpowiedniego kierunku.

Wzrost warstw w technologii MBE odbywa się w warunkach dalekich od równowagi termodynamicznej. Zdeterminowany on jest głównie przez procesy fizyczne zachodzące przy powierzchni podłoża takie jak: adsorpcja i dysocjacja padających molekuł, migracja powierzchniowa, osadzanie w sieci podłoża oraz desorpcja termiczna nieosadzonych atomów. Metoda MBE pozwala na wzrost materiałów, których wzrost jest niemożliwy przy zastosowaniu technik równowagowych. Dobrym przykładem jest tutaj tellurek manganu, który normalnie krystalizuje w heksagonalnej strukturze NiAs, natomiast metoda MBE pozwala na jego wzrost w kubicznej strukturze sfalerytu [6], oraz heksagonalnej strukturze wurcytu [7]. Stąd też początkowe nadzieje wykorzystania ZnTe o strukturze wurcytu, bardziej odpowiedniego, wydaje się, do otrzymania ZnO drogą termicznego utleniania.

Dokładne omówienie technologii MBE wykracza poza ramy niniejszej pracy. Jest ono natomiast przedmiotem wielu opracowań [8, 9].

### **1.1.2 Opis urządzenia do epitaksji z wiązek molekularnych EPI 620**

Urządzenie EPI 620, wykorzystane w niniejszej pracy do otrzymania części materiałów wyjściowych pracuje od 1992 roku w Instytucie Fizyki PAN wytwarzając rocznie około 400 próbek. Urządzenie to składa się z dwóch komór: załadowniczej i komory wzrostu. Obie komory połączone są zaworem ultrawysokiej próżni. Urządzenie wyposażone jest w zestaw pomp turbomolekularną i membranową do uzyskiwania próżni wstępnej rzędu  $10^{-3}$  Pa, dwie pompy kriogeniczne firmy Leybold oraz pompę turbomolekularną do uzyskiwania w komorze ultrawysokiej próżni rzędu  $10^{-8}$  Pa. Dodatkowo podczas załadunku jak i innych prac obie komory napełniane są czystym i osuszonym azotem w celu zabezpieczenia przed dostaniem się do maszyny zanieczyszczeń (pary wodnej, pyłków itp.).

Urządzenie EPI 620 wyposażone jest w sześć komórek efuzyjnych zawierających cynk (Zn), kadm (Cd), mangan (Mn), magnez (Mg), tellur (Te) oraz

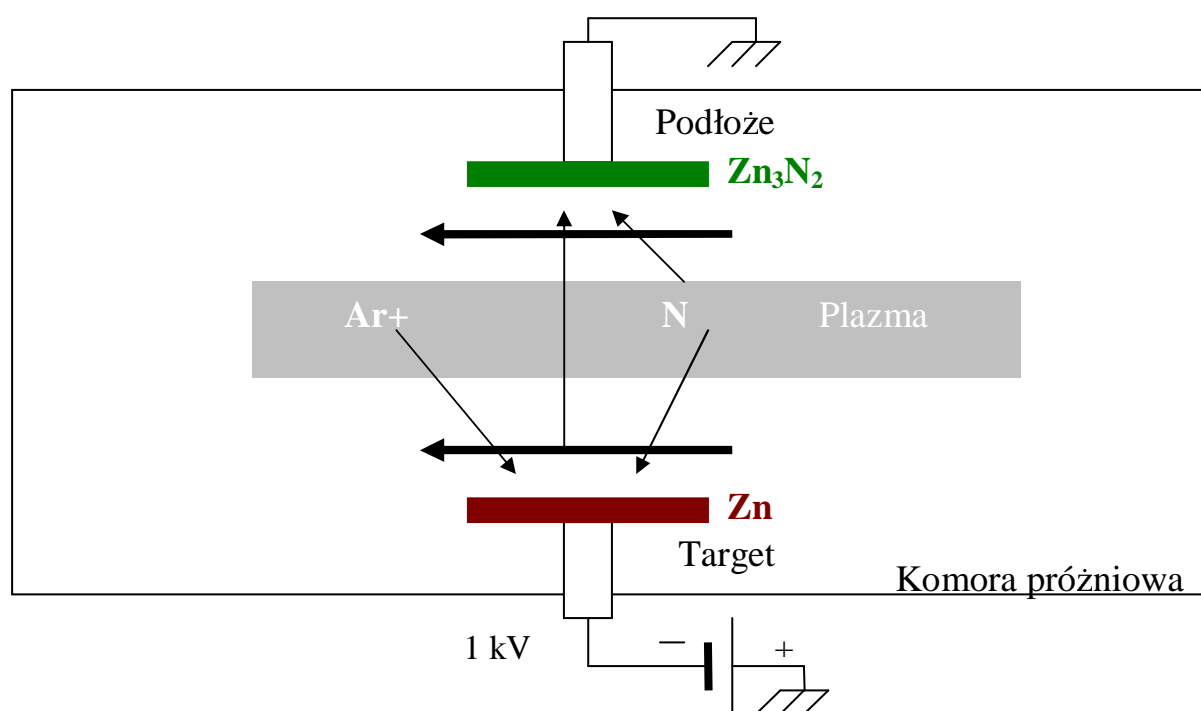
---

<sup>1</sup>RHEED- z ang. Reflection High-Energy Electron Diffraction

jodek cynku ( $ZnJ_2$ ). Dodatkowo urządzenie wyposażone jest w specjalną komórkę azotową wysokiej częstotliwości radiowej (RF). Komórka ta wzbudza gaz molekuł  $N_2$  oraz częściowo zamienia go na plazmę. Pozwala to na efektywniejsze domieszkowanie azotem hodowanych struktur.

Wzrost warstw i struktur w niniejszym urządzeniu MBE odbywa się w szerokim zakresie temperatur ( $75-1000\text{ }^\circ\text{C}$ ). Możliwość zastosowania różnorodnych podłoży takich jak arsenek galu (GaAs), tellurek cynku (ZnTe), szafir ( $Al_2O_3$ ), azotek galu (GaN) czy też tlenek cynku (ZnO) pozwala na odpowiedni dobór podłoża w zależności od hodowanych materiałów. W szczególności odpowiedni dobór podłoża pozwala na wymuszenie wzrostu materiałów w metastabilnej dla nich strukturze krystalicznej [7].

### 1.1.3 Opis urządzenia do rozpylania katodowego Z-400 firmy Leybold.



**Rys 1.1** Schemat urządzenia do rozpylania katodowego Z-400. Przykładowo pokazano proces wytwarzania azotku cynku na drodze rozpylania reaktywnego Zn w plazmie Ar-N.

Urządzenie Z-400 firmy Leybold wykorzystane w niniejszej pracy do wzrostu materiałów wyjściowych znajduje się w Instytucie Technologii Elektronowej (ITE). Składa się ono z komory do napylania i układu pompowego (turbomolekularnej oraz pompy rotacyjnej) pozwalającego uzyskiwać próżnię  $10^{-5}$  Pa (Rys 1.1). Jako gaz rozpylający w urządzeniu wykorzystuje się standardowo argon (Ar). Ponadto istnieje możliwość wytwarzania związków metodą rozpylania reaktywnego w plazmie wzbogaconej w  $N_2$  (Ar-N) lub  $O_2$  (Ar-O). Dzięki możliwości zastosowania targetów z różnorodnych materiałów np.: Ag, Al, Cu, Cr, Mn, Zn, ZnO,  $Zn_3As_2$ ,  $Zn_4Sb_3$  pozwala

ono na napylenie zarówno warstw metalicznych jak i półprzewodników. W szczególności urządzenie to pozwala otrzymywać interesujące nas materiały zawierające cynk np.:  $Zn_3N_2$  czy  $Zn_4Sb_3$ .

## 1.2 Materiały wyjściowe

W niniejszej rozprawie doktorskiej w celu uzyskania warstw tlenku cynku, użyto następujące materiały wyjściowe: tellurek cynku, metaliczny cynk, azotek cynku oraz antymonek cynku. Poniżej przedstawiona zostanie krótka charakterystyka warstw wyjściowych.

- Tellurek cynku (ZnTe)

Tellurek cynku podobnie jak tlenek cynku należy do rodziny związków  $A^{II}B^{VI}$ . Związki te budzą zainteresowanie ze względu na ewentualne zastosowanie ich w optoelektronice jako detektory lub emitery pokrywające obszar widmowy od bliskiej podczerwieni do nadfioletu. Nierównowagowa technika wzrostu, jaką jest epitaksja z wiązek molekularnych pozwala, poprzez użycie odpowiedniego podłoża (bufora), na uzyskanie zarówno kubicznego [6] jak i cienkiej warstwy heksagonalnego ZnTe [10]. Przewidywania teoretyczne pokazują, że dla kryształów ZnTe struktura blendy cynkowej jest stabilna w przeciwieństwie do metastabilnej struktury wurcytu [11]. W początkowym etapie pracy wydawało się, że ma to znaczenie, ponieważ materiał docelowy ZnO krystalizuje naturalnie w strukturze wurcytu.

Wszystkie próbki ZnTe, użyte jako materiał wyjściowy, zostały wyhodowane z wykorzystaniem techniki MBE. Wzrost warstw odbywał się w zakresie temperatur 450-550 °C (na termometrze) na różnorodnych podłożach. Jako podłoża do wzrostu tellurku cynku wykorzystano arsenek galu, tellurek cynku, szafir, azotek galu oraz hybrydowe podłoża heksagonalnego tellurku manganu na szafirze. Wykonane zostały następujące serie próbek.

- a) Warstwy ZnTe domieszkowane azotem na niedomieszkowanym buforze ZnTe grubości 2.5-5  $\mu\text{m}$ , hodowanym na półizolujących podłożach GaAs. Domieszkowanie azotem odbywało się poprzez użycie gazowego źródła podającego wzbudzone poprzez promieniowanie mikrofalowe, cząsteczki  $N_2$ . Wzrost odbywał się przy ciśnieniu roboczym  $1 \times 10^{-3}$  Pa. Moc generatora komórki azotowej użyta w czasie domieszkowania standardowo wynosiła 450 W. Analiza obrazu RHEED wskazywała na dwuwymiarowy charakter powierzchni ZnTe podczas wzrostu. Dokładny opis wzrostu ZnTe wykracza poza ramy niniejszej rozprawy, został on zawarty we wcześniejszych opracowaniach [12, 13].
- b) Próbki ZnTe, niedomieszkowane o strukturze kubicznej na półizolujących podłożach GaAs.
- c) Domieszkowane azotem o grubości około 1  $\mu\text{m}$  kubiczne warstwy ZnTe na podłożach szafiru, azotku galu oraz objętościowych podłożach tellurku cynku.



d) Warstwy ZnTe na hexagonalnym (o strukturze NiAs) buforze tellurku manganu (MnTe) na podłożu szafirowym. Zostało pokazane, że wyżej wymienione próbki tellurku cynku na buforze MnTe zawierały w sobie cienką (około 1000 Å) warstwę wurcytowego ZnTe oraz następnie warstwę kubicznego ZnTe. Próba wzrostu wurcytowego ZnTe wydawała się w początkowym etapie niniejszej pracy szczególnie ciekawa ze względu na przypuszczalnie łatwiejszą konwersję wurcytowego ZnTe w wurcytowy ZnO. Ponieważ próby wzrostu wurcytowego ZnTe bezpośrednio na podłożach  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , GaN, GaAs nie powiodły się zastosowano bufor z warstwy heksagonalnego MnTe. Pomysł wykorzystania hybrydowego podłoża MnTe/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zaowocował wytworzeniem cienkiej warstwy ZnTe w metastabilnej strukturze wurcytu. Obraz RHEED wskazywał, iż początkowo warstwa ZnTe rosła na buforze MnTe gładko (dwuwymiarowo), a następnie wzrost stał się bardziej chropowaty (trójwymiarowy).

- Roztwór stały  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Tellurek cynku z manganem, należy do ważnej klasy półprzewodników, tzw. półprzewodników półmagnetycznych. Materiał ten sam w sobie jest bardzo ciekawy, ale z punktu widzenia tej pracy istotne było utlenienie tego półmagnetycznego materiału w celu uzyskania  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ . Trójskładnikowy związek  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  został wykonany metodą MBE na półizolujących podłożach GaAs. Najpierw na kubicznym podłożu GaAs wykonano niedomieszkowaną buforową warstwę ZnTe, o grubości około 3  $\mu\text{m}$ , a następnie naniesiono wierzchnią warstwę  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , grubości około 0.5  $\mu\text{m}$ , dodatkowo domieszkowaną azotem. Koncentracja manganu w kryształach regulowana była z temperaturą efuzyjnej komórki zawierającej czysty mangan. Im wyższa temperatura materiału w komórce tym większa koncentracja magnetycznego pierwiastka w kryształach. Technika MBE pozwala na wzrost mieszanego materiału  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  w całym zakresie składów, jednakże dla celów powyższej pracy wykonane zostały próbki, w których zawartość manganu intencjonalnie wynosiła od 0.02 % do około 10 %.

- Metaliczny cynk (Zn)

Metaliczny cynk wydaje się być najprostszym możliwym materiałem, który można utlenić uzyskując kryształy ZnO. Jest to niebieskawo szary metal przejściowy z grupy II B układu okresowego pierwiastków. Metaliczny cynk został naniesiony w urządzeniu MBE na podłoża szafirowe w niskiej temperaturze około 100 °C. Dodatkowo do materiału dodano podczas wzrostu azot. Obraz dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów podczas osadzania warstwy, wskazywał na jej amorficzny charakter.

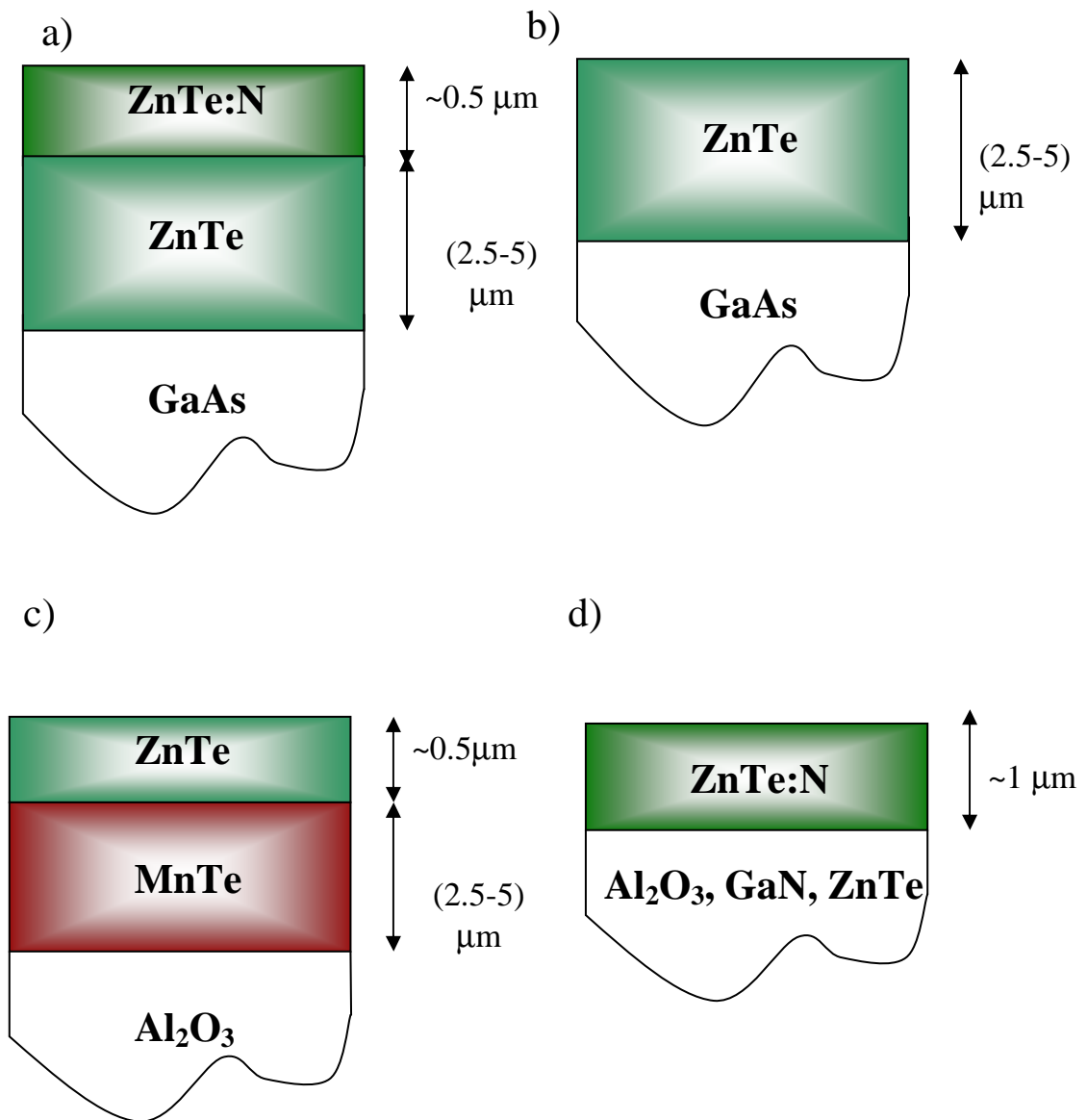
- Azotek cynku ( $\text{Zn}_3\text{N}_2$ )

Azotek cynku, zawiera w sobie zarówno cynk jak i azot, co daje ogromne szanse, że na skutek utleniania otrzymamy tlenek cynku będzie silnie domieszkowany

azotem. Materiał ten został wykonany w procesie rozpylania katodowego cynku w plazmie gazów argonu i azotu.

- Związek cynku z antymonem

Materiał Zn-Sb został wykonany w procesie rozpylania katodowego targetów  $Zn_4Sb_3$  oraz Zn. W wyniku tego powstały próbki Zn/ $Zn_4Sb_3$ /Zn.



Rys. 1.2 Schemat typowych serii próbek wyjściowych ZnTe wykonanych metodą MBE.

Poszczególne serie próbek zostały zebrane w tabeli 1.1.

L. P	Materiał wyjściowy	Metoda otrzymywania materiału wyjściowego	Warunki utleniania
1	ZnTe/GaAs	MBE	600°C 3-20 min O <sub>2</sub>
2	ZnTe:N/ZnTe/GaAs	MBE	600°C 3-20 min O <sub>2</sub>
3	ZnTe/MnTe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MBE	600°C 3-20 min O <sub>2</sub>
4	ZnTe:N/ZnTe	MBE	600°C 3-20 min O <sub>2</sub>
5	ZnTe:N/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MBE	600°C 3-20 min O <sub>2</sub>
6	ZnTe:N/GaN lub ZnO	MBE	600°C 3-20 min O <sub>2</sub>
7	Zn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Te/ZnTe/GaAs	MBE	600°C 3-20 min O <sub>2</sub>
8	Zn+N/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MBE	350°C 3-20 min O <sub>2</sub>
9	Zn <sub>3</sub> N <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rozpylanie katodowe	600°C 3-20 min O <sub>2</sub>
10	Zn/Zn <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> /Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rozpylanie katodowe	600°C 3-20 min O <sub>2</sub> + 800°C 2-10 min O <sub>2</sub> lub N <sub>2</sub>

**Tabela 1.1** Zestawienie serii próbek wyjściowych użytych do wytworzenia ZnO metodą utleniania termicznego.

### 1.3 Utlenianie termiczne warstw zawierających cynk lub jego związki

Wszystkie opisane w niniejszej pracy próbki bazowe zostały utlenione w Instytucie Technologii Elektronowej w Zakładzie Technologii Struktur Półprzewodnikowych dla Fotoniki. Użyto w tym celu pieca do szybkiego wygrzewania (RTP) SHS-100 firmy Mathson. Utlenianie, inaczej oksydacja, jest to proces łączenia się pierwiastków i związków chemicznych z tlenem. Termin ten używany jest także w szerszym znaczeniu np. w chemii do nazywania reakcji chemicznych, w których dochodzi do wiązania tlenu, utraty wodoru lub elektronu. W niniejszej rozprawie będziemy używać słowa utlenianie w znaczeniu - łączenia się z tlenem.

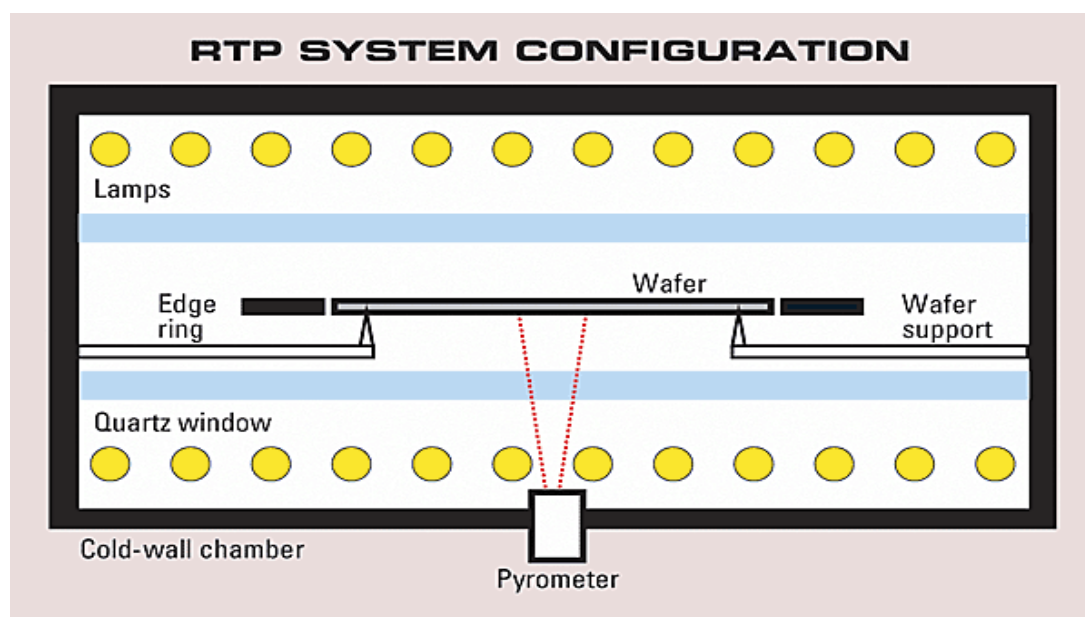
#### 1.3.1 Opis pieca SHS-100

Elementem grzejnym pieca SHS-100 jest zestaw 24 lamp halogenowych umieszczonych nad i pod komorą procesową reaktora pozwalającym na obróbkę termiczną w temperaturach (200-1200 °C) (Rys 1.3). Wygrzewane próbki umieszczone są w komorze na kwarcowym podajniku z umieszczoną na nim podłożową płytką krzemową. Do tej płytki przymocowana jest termopara Pt-PtRd kontrolująca temperaturę prowadzonego procesu. Równocześnie temperatura kontrolowania jest pirometrem. Komora reaktora jest chłodzona z zewnątrz przepływającym czystym

powietrzem. Sprężone powietrze po przejściu przez specjalny filtr odśrodkowy wolne jest od par oleju i cząsteczek pyłu mniejszych niż  $0.01\ \mu\text{m}$ .

Do komory reaktora w czasie procesu wpuszczany jest gaz nośny: tlen, azot lub argon o czystości  $\geq 99.9999\%$  z butli gazowych. Przepływy gazu przez komorę reaktora regulowany jest przepływomierzem masowy. Proces wygrzewania jest kontrolowany przez specjalistyczny program komputerowy.

Piec pozwala na wygrzewanie z dokładnością  $\pm 1\ ^\circ\text{C}$  oraz na bardzo szybkie chłodzenie i grzanie próbek ( $150\ ^\circ\text{C/s}$ ). Powyższy system został użyty do wytwarzania tlenku cynku poprzez termiczne utlenianie opisanych wcześniej materiałów wyjściowych zawierających cynk.



Rys. 1.3 Schemat pieca (RTP) SHS-100.

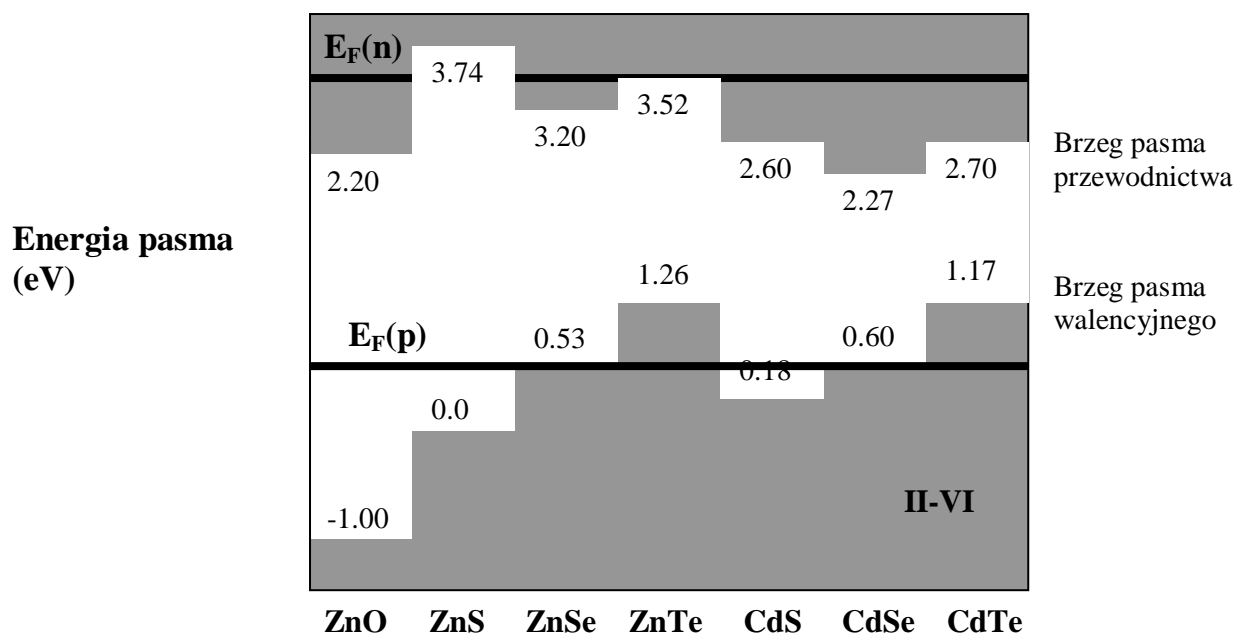
## 1.4 Domieszkowanie ZnO

Jedną z najważniejszych właściwości półprzewodników jest możliwość domieszkowania ich na typ  $n$  lub/i  $p$ . Dokonuje się tego najczęściej poprzez wprowadzanie do sieci krystalicznej półprzewodnika atomów obcego pierwiastka o walencyjności różnej od walencyjności atomów macierzystego materiału. Obce atomy mogą wbudować się w węzły sieci krystalicznej – mówimy wtedy o domieszce podstawieniowej, bądź w międzywęzła – mówimy wówczas o domieszce międzywęzłowej. Wraz z domieszkami w przerwie energetycznej półprzewodnika pojawiają się dodatkowe poziomy energetyczne. Jeśli są one położone blisko dna pasma przewodnictwa (donory) lub blisko wierzchołka pasma walencyjnego (akceptory) i odpowiadające im funkcje falowe rozciągają się na wiele komórek elementarnych mamy wtedy do czynienia z tzw. płytką domieszką. Stanowi ona centrum wodoropodobne, które może być jonizowane termicznie, optycznie lub w inny sposób.

Miarą użyteczności danego pierwiastka jako domieszki jest tzw. efektywność domieszkowania będąca stosunkiem koncentracji nośników pochodzących z danej domieszki do całkowitej koncentracji atomów domieszki w kryształach. Przyczynami ograniczającymi tę efektywność może być fakt, że poziom donora bądź akceptora leży na tyle głęboko w przerwie wzbronionej, że termiczne wzbudzenie nośnika do pasma jest mało prawdopodobne, jak również atomy danego pierwiastka domieszki mogą się słabo rozpuszczać w materiale półprzewodnika bądź też w materiale mogą występować macierzyste defekty działające jak efektywne pułapki dla danego rodzaju nośnika i dające efekt kompensacji. Istotne jest także miejsce, w które wbuduje się dana domieszka, atomy tego samego pierwiastka mogą pełnić w kryształach dwojaką rolę w zależności od miejsca, w które się wbudowały, jak to jest w przypadku Mn w GaMnAs [14, 15].

Dla pełnego wykorzystania potencjału ZnO w przyrządach optoelektronicznych konieczna jest możliwość wytworzenia wysokiej jakości materiału zarówno typu *n* jak i typu *p*. Trudności z uzyskaniem obu typów przewodnictwa w szerokoprzerwowych półprzewodnikach takich np. jak GaN czy też innych materiałów z grupy II-VI takich jak ZnS, ZnSe a także ZnTe nie są niczym nowym. Półprzewodniki: ZnO, GaN, ZnS i ZnSe domieszkują się łatwiej na typ *n* w przeciwieństwie do ZnTe gdzie uzyskanie przewodnictwa typu dziurowego jest łatwiejsze niż uzyskanie przewodnictwa typu elektronowego [16]. W przypadku domieszkowania na typ *p*, na skutek zwiększania ilości akceptorów poziom Fermiego przesuwają się w dół w stronę wierzchołka pasma walencyjnego, jeśli napotyka poziomy energetyczny rodzimych defektów np. luki cynkowe to taka domieszka zmienia swój stan ładunkowy (oddaje elektrony) zmniejszając ilość dziur. Kiedy dalej wzrasta ilość wprowadzanych dziur, poziom Fermiego obniża się, teoretycznie dochodzi do sytuacji spontanicznego tworzenia się defektów typu donorowego kompensujących domieszkowanie na typ *p*. W przypadku ZnO poziom energetyczny spontanicznego tworzenia defektów kompensujących dziury (tzw. energia pinningu) znajduje się wewnątrz przerwy energetycznej (patrz Rys.1.4), natomiast dla łatwo domieszkującego się na typ *p* ZnTe znajduje się on w paśmie walencyjnym [17, 18].

Ilość rodzimych defektów zależy także od warunków wzrostu materiału. Jeśli ZnO powstaje w warunkach nadmiaru tlenu łatwiej powstają defekty typu międzywęzłowy tlen, oraz luki cynkowe. W przypadku wzrostu w nadmiarze cynku łatwiej powstają luki tlenowe oraz defekty w postaci międzywęzłowego cynku.



**Rys 1.4** Energia „piningu” dla materiału typu  $p$  oraz  $n$  w grupie materiałów II-VI. Rysunek wykonano na podstawie pracy [18].  $E_F(p)$  - minimalny poziom Fermiego po przekroczeniu, którego, defekty kompensujące typ  $p$  powstają samoistnie;  $E_F(n)$  - maksymalny poziom Fermiego, po przekroczeniu którego, defekty kompensujące typ  $n$  powstają samoistnie. Energie piningu  $E_F(p)$  oraz  $E_F(n)$  pokazane są w stosunku do krawędzi pasma walencyjnego ZnS (na podstawie pracy [17]).

#### 1.4.1 Domieszkowanie na typ $n$

Niedomieszkowany ZnO w strukturze wurcytu wykazuje zazwyczaj przewodnictwo elektryczne typu  $n$ . Związane jest to z faktem występowania w tlenku cynku rodzimych defektów typu donorowego. Defektami takimi są luki tlenowe ( $V_O$ ) oraz międzywęzłowy cynk ( $Zn_i$ ) [19]. Pokazano także, że elektronowy typ przewodnictwa może być związany z zanieczyszczeniem wodorem, który w ZnO jest płytkim donorem z energią jonizacji około 30-50 meV [20–23].

Domieszkowanie ZnO na typ  $n$  jest prostsze niż na typ  $p$ . W celu intencjonalnego uzyskania przewodnictwa typu elektronowego używa się pierwiastków grupy III układu okresowego Al (glinu), Ga (galu) i In (indu), które to atomy wbudowują się w miejsce cynku [24, 25].

#### 1.4.2 Strategie stosowane przy domieszkowaniu na typ $p$

Niezwykle trudny problem efektywnego domieszkowania tlenku cynku na typ  $p$  wiąże się nie tylko ze sprawą wyboru odpowiedniej domieszki, ale przede wszystkim ze zrozumieniem, w jaki sposób poszczególne atomy wbudowują się w sieć krystaliczną matrycy ZnO, czy są źródłem elektronów czy dziur.

W tabeli 1.2 zestawiono potencjalne domieszki akceptorowe ich długości wiązań pomiędzy najbliższymi sąsiadami oraz energie jonizacji akceptorów przy założeniu prostego modelu podstawieniowego.

Grupa	Pierwiastek	Długość wiązania pomiędzy najbliższymi sąsiadami (Å)	$E_j$ (eV)
<b>Zn-O</b>		<b>1.93</b>	
<b>I</b>	<b>Li<sub>Zn</sub></b>	<b>2.03</b>	<b>0.09</b>
	<b>Na<sub>Zn</sub></b>	<b>2.10</b>	<b>0.17</b>
	<b>K<sub>Zn</sub></b>	<b>2.42</b>	<b>0.32</b>
<b>IB</b>	<b>Cu<sub>Zn</sub></b>	<b>1.69</b>	<b>0.70</b>
	<b>Ag<sub>Zn</sub></b>	<b>~2.1</b>	<b>0.40</b>
	<b>Au<sub>Zn</sub></b>	<b>~2.0</b>	<b>0.50</b>
<b>V</b>	<b>N<sub>O</sub></b>	<b>1.88</b>	<b>0.31</b>
	<b>P<sub>O</sub></b>	<b>2.18</b>	<b>0.93</b>
	<b>As<sub>O</sub></b>	<b>2.23</b>	<b>1.15</b>
	<b>Sb<sub>O</sub></b>	<b>&gt;2.23</b>	<b>1.16</b>

**Tabela 1.2** Długość wiązania pomiędzy najbliższymi sąsiadami oraz energia jonizacji ( $E_j$ ) defektu przy założeniu prostego modelu podstawieniowego [26–28].

Dobrymi akceptorami wydają się być pierwiastki grupy I takie jak lit (Li), sód (Na), potas (K), oraz grupy Ib: miedź (Cu), srebro (Ag), złoto (Au). W prostym modelu podstawieniowym pierwiastki grupy pierwszej powinny wbudować się w miejsce cynku a energia jonizacji takich akceptorów powinna być niewielka. Jednakże, pierwiastki grupy pierwszej mają tendencję do zajmowania pozycji międzywęzłowych jako donory - mamy wtedy do czynienia z **samokompensacją** [29]. Z pośród pierwiastków grupy I najbardziej obiecującą domieszką wydaje się być lit. Pokazano, iż przy odpowiednim sposobie wytwarzania próbek można uzyskać dziurowy typ przewodnictwa dzięki domieszkowaniu litem. W przypadku domieszkowania litem zasugerowano, że dodatkowe wygrzewanie w azocie powoduje powstawanie kompleksów akceptorowych postaci  $Li_{Zn}-N$  [30]. Pierwiastki Na i K z powodu wysokiej wartości długości wiązania Na-O, K-O, względem długości wiązania Zn-O (1.93 Å) powodują wystąpienie w kryształach ZnO naprężeń, co pociąga za sobą **generację rodzimych defektów kompensujących dziury**. Srebro należące do grupy

pierwiastków *1b*, może zajmować miejsce cynku funkcjonując jako akceptor [31, 32] bądź pozycję międzywęzłową funkcjonując jako donor [28]. Wykorzystując ten pierwiastek grupy pierwszej udało się uzyskać materiał typu *p* [32].

Pierwiastki grupy V takie jak azot (N) [33], fosfor (P) [34], arsen (As) [35, 36] i antymon (Sb) [37] powinny wbudować się w miejsce tlenu. Gdyby zajęły miejsce cynku funkcjonowałyby w ZnO jako donory. W przypadku domieszkowania pierwiastkami grupy V najlepszym kandydatem do uzyskania typu *p* wydaje się być azot. Posiada on najniższą energię jonizacji akceptora  $N_O$  oraz długość wiązania cynk-azot, bliską długości wiązania cynk-tlen.

Azot jest efektywną domieszką akceptorową w rodzinie materiałów II-VI np. w: ZnTe, CdSe i ZnSe [38]. Jednocześnie, zostało pokazane, że w trudno domieszkującym się na typ *p* selenku cynku azot jest płytkim akceptorem, pozwalającym na uzyskanie koncentracji dziur rzędu  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Wiele grup badawczych próbuje realizować dziurowy typ przewodnictwa w ZnO domieszkując kryształy azotem. Jednakże silny kompensujący mechanizm dla akceptorów  $N_O$  związany z obecnością rodzimych defektów oraz z powstawaniem molekuł  $(N_2)_O$  w miejscu tlenu [39] może poważnie utrudniać domieszkowanie ZnO azotem. Sposobem na ograniczenie powstawania molekuł  $N_2$  jest **zwiększenie potencjału chemicznego domieszki** poprzez wykorzystywanie azotu w innej postaci niż  $N_2$ . Opierając się na obliczeniach z pierwszych zasad Yan [40] sugeruje, że gaz NO jest bardziej wydajnym źródłem azotu niż gaz  $N_2O$  czy  $N_2$ . Model jego zakłada, że energia wbudowania się azotu w miejsce tlenu w przypadku NO jest mniejsza niż w przypadku  $N_2O$  i w obecności nadmiaru cynku molekuły NO spontanicznie wytworzą defekty  $N_O$  w tlenku cynku. Powyższą teorię potwierdza szereg eksperymentów, np. ZnO o dziurowym typie przewodnictwa uzyskano metodą chemicznego osadzania z par związków metaloorganicznych (MOCVD<sup>1</sup>) używając dietylocynku (DEZn) jako źródła cynku oraz gazu NO jako źródła tlenu i azotu. Natomiast, gdy wykorzystując to samo źródło cynku, ale jako źródło azotu gazu  $N_2$  nie uzyskano dziurowego typu przewodnictwa. Podobnie, domieszkowanie mieszaniną gazów  $N_2/O_2$  dla próbek wykonanych metodą MBE nie dało pozytywnego rezultatu [40]. Wytworzenie plazmy azotowej, bardziej efektywnego źródła tej domieszki, możliwe jest np. w metodzie MBE poprzez wykorzystanie specjalnej komórki RF, dzięki której można wzbudzać i częściowo zamieniać molekuły  $N_2$  na pojedyncze atomy N. Powstała w komórce efuzyjnej plazma azotowa jest wydajnym źródłem azotu i daje w rezultacie możliwość wzrostu materiału typu *p* [41].

Ye i inni [42] natomiast uzyskali dziurowy typ przewodnictwa w tlenku cynku dzięki wykorzystaniu amoniaku jako prekursora azotowego. Możliwe jest także uzyskiwanie domieszkowanego azotem ZnO poprzez utlenianie warstw azotku cynku  $Zn_3N_2$  [3].

Badania elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR), próbek ZnO domieszkowanych azotem, wykazały obecność dwóch stanów akceptorowych związanych z tym pierwiastkiem („atomowy” i „molekularny”). Oba stany akceptora obserwowane były w widmie EPR jako układ trzech lub pięciu linii rezonansowych. Zasugerowano ponadto, że pojedynczo zjonizowany, molekularny, azotowy akceptor

---

<sup>1</sup> MOCVD-ang. Metalorganic Chemical Vapor Deposition



( $N_2^-$ ) zamienia się pod wpływem działania lasera ( $\lambda=325, 442$  nm) na neutralny, molekularny akceptor azotowy ( $N_2^0$ ). Dodatkowo pomiary, w których wygrzewano ZnO:N w różnych temperaturach a następnie chłodzono i ponownie mierzono sygnał EPR [43] sugerują, że stan akceptora ( $N_2^-$ ) jest stanem głębszym niż ( $N^0$ ).

Zarówno akceptor azotowy „atomowy” jak i „molekularny” łączą się w łatwy sposób z wodorem ( $H^0$ ) tworząc nieaktywne elektrycznie kompleksy. Kompleksy te rozpadają się podczas procesu wygrzewania próbek w wysokiej temperaturze ( $<600^\circ C$  i  $>800^\circ C$ ). Tego typu kompleksy N-H zostały wcześniej zaobserwowane także w innych półprzewodnikach z grupy II-VI, np. w warstwach ZnSe oraz CdTe domieszkowanych azotem. Badania XPS<sup>1</sup> oraz badania furierowskiej spektroskopii podczerwieni (FTIR<sup>2</sup>) uwidocznily w próbkach ZnO:N wytworzonych metodą MOCVD obecność defektów [44, 45] w postaci kompleksów azotu z wodorem ( $N_O-H$ ), oraz azotu z węglem ( $NC)_O$ . Występowanie tego typu defektów w próbkach ZnO jest jedną z przyczyn trudności uzyskania wysokiej koncentracji dziur w przypadku domieszkowania próbek azotem.

Uzyskanie pożądanego typu przewodnictwa realizowane jest także przez **współdomieszkowanie (co-doping)**, czyli jednoczesne domieszkowanie akceptorami i donorami. Uzyskanie dziurowego typu przewodnictwa poprzez zastosowanie współdomieszkowania zostało zaproponowane przez Yamamoto i Katayama-Yoshidę [46, 47]. Jednoczesne wprowadzanie do materiału akceptorów i donorów w proporcji 2:1 może pomagać w uzyskaniu dziurowego typu przewodnictwa poprzez obniżanie energii jonizacji domieszki. I tak udało się uzyskiwać dziurowy typ przewodnictwa w przypadku próbek ZnO domieszkowanych jednocześnie akceptorem i donorem np. azotem i indem [48, 49] czy też azotem i galem [50–52] lub azotem i glinem [53, 54].

Zmniejszenie energii jonizacji akceptora uzyskano także dzięki zastosowaniu **domieszkowania klasterowego** [55] np. klasterów postaci  $Ga-N_4$ .

ZnO o dziurowym typie przewodnictwa wytworzono również w wyniku **jednoczesnego domieszkowania ZnO dwoma akceptorami (dual acceptor doping)**. Sytuacja taka miała miejsce np. podczas jednoczesnego domieszkowania azotem i litem [56], bądź azotem i fosforem [57].

Z punktu widzenia prostego modelu podstawieniowego pierwiastki grupy V takie jak P, As i Sb nie wydają się być dobrymi akceptorami. Atomy antymonu, arsenu i fosforu mają duże wartości wiązania z najbliższymi sąsiadami oraz wysoką energię jonizacji akceptorów. W praktyce okazało się, że możliwe jest wykonanie *p*-ZnO przy użyciu danych domieszek. Aby to wyjaśnić Limpijumnong [58] opierając się na obliczeniach z pierwszych zasad zaproponował nowy mechanizm domieszkowania ZnO. Zgodnie z jego modelem tak duże atomy jak antymon czy arsen wbudowują się w miejsce cynku (donory) i dodatkowo wytworzą dwie luki cynkowe (akceptory). Powstałe dzięki temu duże kompleksy  $Sb_{Zn}-2V_{Zn}$  oraz  $As_{Zn}-2V_{Zn}$  mają charakter płytkich akceptorów w ZnO. Dodatkowo energia jonizacji tak powstałego akceptora jest dużo niższa niż akceptora postaci  $Sb_O$  ( $As_O$ ) [26]. Domieszkowanie ZnO arsenem, fosforem i antymonem jest, zatem przykładem efektywnego współdomieszkowania.

---

<sup>1</sup> XPS-ang. X-ray photoelectron spectroscopy

<sup>2</sup> FTIR-ang. Fourier transform infrared spectroscopy

Uzyskanie dziurowego typu przewodnictwa przez użycie antymonu zostało zrealizowane przez Aoki [59], który uzyskiwał tlenek cynku utleniając ZnSe:Sb i otrzymał wysoką koncentrację dziur a także w metodzie MBE [60].

Dobrym źródłem dziur okazał się także As wprowadzany do ZnO dzięki dyfuzji z podłoża GaAs [61]. Metoda ta została skutecznie wykorzystana także do domieszkowania nanodrutów z tlenku cynku [62]. Jako źródło As można także wykorzystać arsenek cynku  $Zn_3As_2$  [35]. ZnO:As o dziurowym typie przewodnictwa uzyskano także dzięki zastosowaniu techniki napyłania z wiązek hybrydowych (HBD<sup>1</sup>) [63].

W przypadku domieszkowania fosforem wykorzystywano związek  $P_2O_5$  [34, 64], a także  $Zn_3P_2$  [65]. Podobnie jak w przypadku arsenu i antymonu, fosfor w ZnO prawdopodobnie tworzy kompleksy postaci  $P_{Zn}-2V_{Zn}$  [66].

Efekt **kompensacji** przez zanieczyszczenie wodorem oraz rodzime defekty typu donorowego jest znaczący w ZnO w przypadku domieszkowania go na typ *p* [67]. Liczba rodzimych defektów takich jak międzywęzłowy cynk  $Zn_i$  oraz luki tlenowe  $V_O$ , będących źródłem elektronów, rośnie w przypadku wytwarzania ZnO w warunkach bogatych w cynk. Dlatego też w celu uzyskania materiału o dziurowym typie przewodnictwa zasadne jest wytwarzanie ZnO w warunkach bogatych w tlen oraz wprowadzanie domieszek wbudowujących się w miejsce cynku. Pokazano także zmniejszenie efektu kompensacji podczas dodatkowego domieszkowania chromem Cr wydaje się, iż chrom wychwytuje (geteruje) wodór, co pomaga w uzyskaniu dziurowego typu przewodnictwa [68].

Jedną z możliwości poprawy efektywności domieszkowania jest **zwiększenie rozpuszczalności domieszki**, które można uzyskiwać poprzez zastosowanie współdomieszkowania bądź poprzez użycie innej postaci domieszki np. gazu NO a nie  $N_2$  [69]. Zwiększenie rozpuszczalności domieszki można uzyskiwać także, przez zastosowanie nierównowagowych metod wzrostu np. MBE [70] bądź zastosowanie domieszkowania modulacyjnego [71] lub planarnego [72, 73].

Podsumowując, drogą do uzyskania w ZnO dziurowego typu przewodnictwa jest wybranie odpowiedniej domieszki oraz unikanie samokompensacji lub kompensacji przez rodzime defekty i zanieczyszczenia, zwiększanie chemicznego potencjału domieszki, obniżenie energii jonizacji domieszki oraz zwiększenie jej rozpuszczalności.

## 1.5 Literatura do rozdziału 1

- [1] A. Miyake, H. Kominami, H. Tatsuoka, H. Kuwabara, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1186 (2000).
- [2] A.N. Georgobiani, M.B. Kotlyarevsky, I.V. Rogozin. *Nuclear Physics B, Proceedings Supplements* **78**, 484 (1999).
- [3] B.S. Li, Y.C. Liu, Z. Zhi, D.Z. Shen, Y.M. Lu, Y.Y. Zhang, X.W. Fan, R.X. Mu, D.O. Henderson. *J. Mater. Res.* **18**, 8 (2003).

---

<sup>1</sup> HBD- ang. Hybrid beam deposition

- [4] Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, Y. Taga. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 172103 (2006).
- [5] J. Heave, B. Joyce, P. Dobson, N. Norton. *Appl. Phys. A* **31**, 1 (1983).
- [6] E. Janik, E. Dynowska, M.J. Bak, M. Leszczynski, W. Szuszkiewicz, T. Wojtowicz, G. Karczewski, A.K. Zakrzewski, J. Kossut. *Thin Solid Films* **267**, 74 (1995).
- [7] E. Dynowska, E. Przedziecka. *J. Alloys Compd.* **401**, 265 (2005).
- [8] M.A. Herman and H. Sitter. "*Molecular beam epitaxy, fundamentals and current status*". Berlin (1989).
- [9] R.F.C. Farrow. "*Molecular Beam Epitaxy, Applications to key materials*". New Jersey (1995).
- [10] E. Przedziecka, E. Dynowska, W. Paszkowicz, W. Dobrowolski, H. Kępa, C.F. Majkrzak, T.M. Giebultowicz, E. Janik, J. Kossut. *Thin Solid Films* (2007).
- [11] N.G. Szwacki, E. Przedziecka, E. Dynowska, P. Boguslawski, J. Kossut. *Acta Phys. Pol. A* **106**, 233 (2004).
- [12] Yu.G. Sidorov, S.A. Dvoretzky, M.V. Yakushev, N.N. Mikhailov, V.S. Varavin, V.I. Liberman. *Thin Solid Films* **306**, 253 (1997).
- [13] V.H. Etgens, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, J. Massies, N. Jedrecy, A. Waldhauer, S. Tatarenko, P.H. Jouneau. *Phys. Rev. B* **47**, 10607 (1993).
- [14] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 363 (1996).
- [15] H. Ohno. *Science* **281**, 951 (1998).
- [16] J. Han, T.S. Stavrinides, M. Kobayashi, R.L. Gunshor, M.M. Hagerott, A.V. Nurmikko. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 840 (1993).
- [17] S.H. Wei, A. Zunger. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2011 (1998).
- [18] A. Zunger. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 57 (2003).
- [19] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **63**, 075205 (2001).
- [20] C.G. Van de Walle. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1012 (2000).
- [21] S.F.J. Cox, E.A. Davis, S.P. Cottrell, P.J.C. King, J.S. Lord, J.M. Gil, H.V. Alberto, R.C. Vilpo, J. Piroto Duarte, N. yres de Campos, A. Weidinger, R.L. Lichti, S.J.C. Irvine. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2601 (2001).
- [22] N.H. Nickel, K. Fleischer. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 197402 (2003).
- [23] K. Ip, M.E. Overberg, Y.W. Heo, D.P. Norton, S.J. Pearton, S.O. Kucheyev, C. Jagadish, J.S. Williams, R.G. Wilson, J.M. Zavada. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3996 (2002).
- [24] B.M. Ataev, A.M. Bagamadova, A.M. Djabrailov, V.V. Mamedov, R.A. Rabadanov. *Thin Solid Films* **260**, (1995).
- [25] K.Y. Cheong, N. Muti, S.R. Ramanan. *Thin Solid Films* **410**, 142 (2002).
- [26] C.H. Park, S.B. Zhang, S.H. Wei. *Phys. Rev. B* **66**, 073202 (2002).
- [27] E.C. Lee, K.J. Chang. *Phys. Rev. B* **70**, 115210 (2004).
- [28] Y. Yan, M.M. Al-Jassim, S.H. Wei. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 181912 (2006).
- [29] M.G. Wardle, J.P. Goss, P.R. Briddon. *Phys. Rev. B* **71**, 155205 (2005).
- [30] X.H. Wang, B. Yao, Z.Z. Zhang, B.H. Li, Z.P. Wei, D.Z. Shen, Y.M. Lu, X.W. Fan. *Semicond. Sci. Technol.* **21**, 494 (2006).
- [31] J. Fan, R. Freer. *J. Appl. Phys.* **77**, 4795 (1995).

- [32] H.S. Kang, B.D. Ahn, J.H. Kim, G.H. Kim, S.H. Lim, H.W. Chang, S.Y. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 202108 (2006).
- [33] K. Iwata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki. *J. Cryst. Growth* **209**, 526 (2000).
- [34] K.K. Kim, H.S. Kim, D.K. Hwang, J.H. Lim, S.J. Park. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 63 (2003).
- [35] V. Vaithianathan, B.T. Lee, S.S. Kim. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 062101 (2005).
- [36] S.K. Sang, V. Vaithianathan, H.L. Yong, B.T. Lee, S. Hishita. *J. Cryst. Growth* **287**, 85 (2006).
- [37] F.X. Xiu, Z. Yang, L.J. Mandalapu, D.T. Zhao, J.L. Liu. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 252102 (2005).
- [38] L. Svob, C. Thiandoume, A. Lusson, M. Bouanani, Y. Marfaing, O. Gorochov. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1695 (2000).
- [39] E.C. Lee, Y.S. Kim, Y.G. Jin, K.J. Chang. *Phys. Rev. B* **64**, 085120 (2001).
- [40] Y. Yan, S.B. Zhang, S.T. Pantelides. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5723 (2001).
- [41] L.G. Xin, H. Tabata, T. Kawai. *Optical Materials* **19**, 229 (2002).
- [42] Z.Z. Ye, J.G. Lu, H.H. Chen, Y.Z. Zhang, L. Wang, B.H. Zhao, J.Y. Huang. *J. Cryst. Growth* **253**, (2003).
- [43] N.Y. Garces, L. Wang, N.C. Giles, L.E. Halliburton, G. Cantwell, D.B. Eason. *J. Appl. Phys.* **94**, 519 (2003).
- [44] L. Xiaonan, S.E. Asher, S. Limpijumnong, B.M. Keyes, C.L. Perkins, T.M. Barnes, H.R. Moutinho, J.M. Luther, S.B. Zhang, Wei S HS, T.J. Coutts. *J. Cryst. Growth* **287**, 94 (2006).
- [45] S. Limpijumnong, L. Xiaonan, S.H. Wei, S.B. Zhang. *Phys. B* **376-377**, 686 (2006).
- [46] T. Yamamoto, Y.H. Katayama. *J. Cryst. Growth* **214-215**, 552 (2000).
- [47] T. Yamamoto. *Thin Solid Films* **420-421**, 100 (2002).
- [48] L.L. Chen, Z.Z. Ye, J.G. Lu, P.K. Chu. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 252113 (2006).
- [49] J.M. Bian, X.M. Li, X.D. Gao, W.D. Yu, L.D. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 541 (2004).
- [50] M. Kumar, T.H. Kim, S.S. Kim, B.T. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 112103 (2006).
- [51] M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L1205 (1999).
- [52] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Ueda, T. Kawai. *Phys. B* **302-303**, 140 (2001).
- [53] J.G. Lu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, Y.J. Zeng, B.H. Zhao, L.P. Zhu. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3134 (2004).
- [54] J.G. Lu, Z.Z. Ye, L.P. Zhu, F. Zhuge, B.H. Zhao, J.Y. Huang, L. Wang, J. Yuan. *J. Cryst. Growth* **283**, 413 (2005).
- [55] L.G. Wang, A. Zunger. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 256401 (2003).
- [56] J.G. Lu, Y.Z. Zhang, Z.Z. Ye, L.P. Zhu, L. Wang, B.H. Zhao, Q.L. Liang. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 222114 (2006).
- [57] T.H. Vlasenflin, M. Tanaka. *Solid State Commun.* **142**, 292 (2007).
- [58] S. Limpijumnong, S.B. Zhang, Su Huai Wei, C.H. Park. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 155504 (2004).
- [59] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka. *Physica Status Solidi B* **229**, 911 (2002).

- [60] F.X. Xiu, Z. Yang, L.J. Mandalapu, D.T. Zhao, J.L. Liu, W.P. Beyermann. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 152101 (2005).
- [61] E. Przezdziecka, E. Kamiska, K.P. Korona, E. Dynowska, W. Dobrowolski, R. Jakiela, L. Klopotoski, J. Kossut. *Semicond. Sci. Technol.* **22**, 10 (2007).
- [62] W. Lee, H.G. Sohn, J.M. Myoung. *Materials Science Forum* **449-452**, 1245 (2004).
- [63] Y.R. Ryu, T.S. Lee, H.W. White. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 87 (2003).
- [64] Y.W. Heo, S.J. Park, K. Ip, S.J. Pearton, D.P. Norton. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1128 (2003).
- [65] T. Aoki, Y. Hatanaka, D.C. Look. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3257 (2000).
- [66] W.J. Lee, J. Kang, K.J. Chang. *Phys. Rev. B* **73**, 024117 (2006).
- [67] F. Oba, S.R. Nishitani, S. Isotani, H. Adachi, I. Tanaka. *J. Appl. Phys.* **90**, 824 (2001).
- [68] E. Kaminska, A. Piotrowska, J. Kossut, R. Butkute, W. Dobrowolski, K. Golaszewska, A. Barcz, R. Jakiela, E. Dynowska, E. Przezdziecka, and D. Wawer. "P-type in ZnO:N by codoping with Cr". Edited by C.R. Abernathy, E.P. Gusev, D. Schlom, and S. Stemmer. 335 (2004).
- [69] W.Z. Xu, Z.Z. Ye, Y.J. Zeng, L.P. Zhu, B.H. Zhao, L. Jiang, J.G. Lu, H.P. He, S.B. Zhang. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 173506 (2006).
- [70] D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason, G. Cantwell. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1830 (2002).
- [71] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki. *Nat. Mater.* **4**, 42 (2005).
- [72] Z. Zhu, G. Horsburgh, P.J. Thompson, G.D. Brownlie, S.Y. Wang, K.A. Prior, B.C. Cavenett. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3927 (1995).
- [73] J.L. de Miguel, S.M. Shibli, M.C. Tamargo, B.J. Skromme. *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2065 (1988).

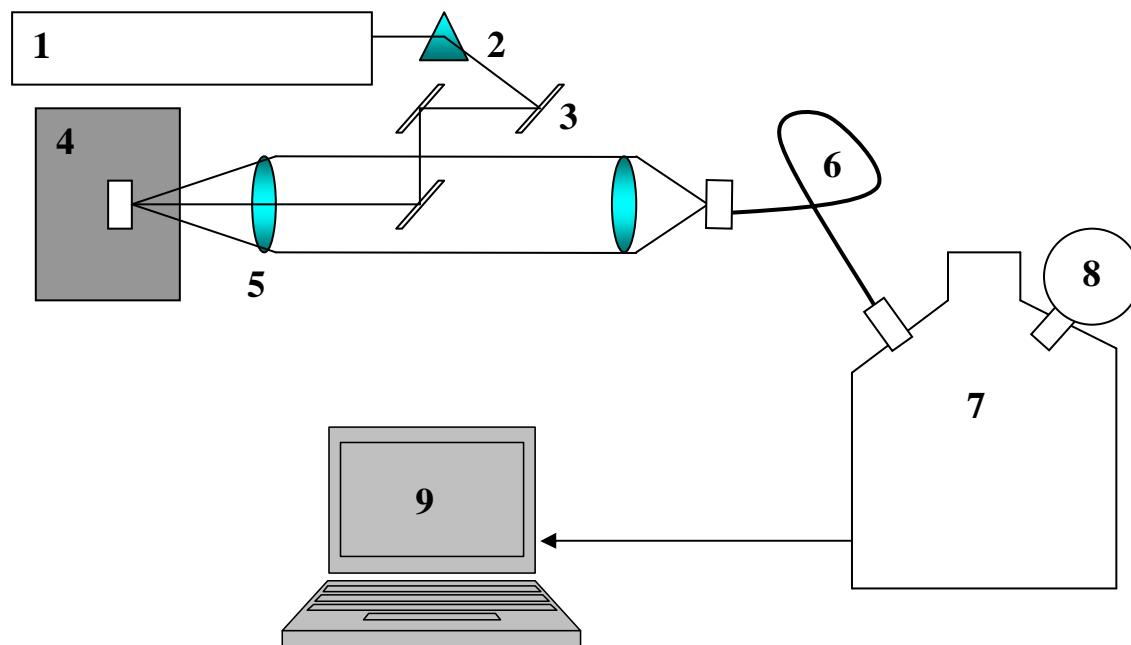


## 2 Najistotniejsze układy pomiarowe wykorzystywane w pracy

W tej części pracy opisane zostaną najważniejsze układy eksperymentalne wykorzystane w powyższej rozprawie do charakteryzacji próbek tlenku cynku. Ponieważ niniejsza praca skupia się w szczególności na własnościach optycznych i elektrycznych próbek ZnO, w powyższym rozdziale zostanie opisany układ do badań fotoluminescencji oraz układ pomiarowy wykorzystany do badań transportowych.

### 2.1 Luminescencja w warunkach pobudzenia ciągłego

Większość pomiarów optycznych opisanych w niniejszej pracy polegała na pomiarze fotoluminescencji (ang.: photoluminescence (PL)) próbek ZnO w zakresie temperatur od 10 K do 300 K. Do ich przeprowadzenia użyto układu pomiarowego standardowo używanego do tego typu pomiarów (Rys. 2.1).



**Rys. 2.1** Układ pomiarowy służący do pomiaru fotoluminescencji. 1-laser pobudzający, 2-pryzmat, 3-zwierciadła, 4-kriostat helowy, 5-soczewka, 6-światłowód, 7-monochromator, 8-kamera CCD, 9-komputerowy system archiwizacji danych.

Do pobudzenia próbek używany był ultrafioletowy laser (1) helowo-kadmowy (He-Cd) o długości fali świetlnej  $\lambda=325$  nm, bądź laser argonowy o wybranej długości fali świetlnej z zakresu ultrafioletu  $\lambda=351$  nm.

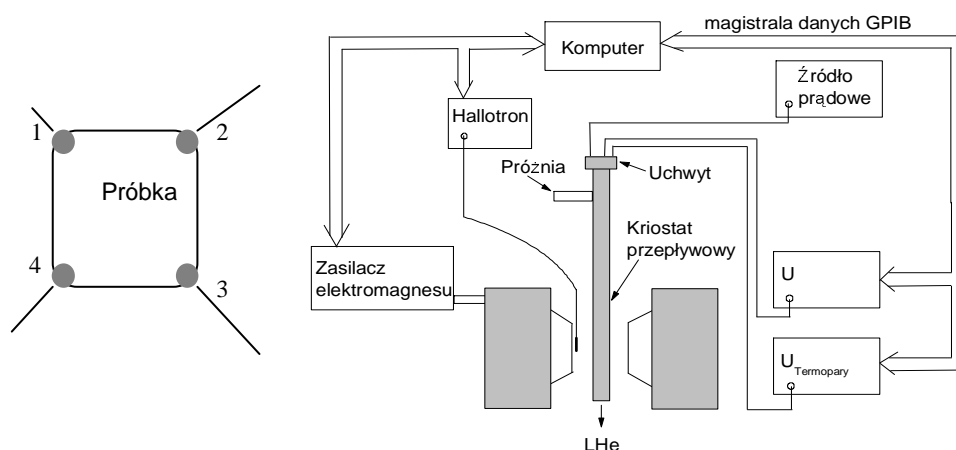
Bezpośrednio za laserem ustawiono pryzmat (2) w celu wydzielenia właściwej linii lasera, oraz w celu skierowania wiązki na układ zwierciadeł (3). Odpowiednie ustawienie toru wiązki lasera pozwalało wprowadzić światło do wnętrza kriostatu helowego (4) i zogniskować je przy użyciu soczewek kwarcowych (5) na badanej

próbce. Próbkę umieszczono w pionowym kriostacie przepływowym pozwalającym na uzyskiwanie temperatur w zakresie 10 K do 300 K. Sygnał z próbki przez układ kwarcowych soczewek zbierany był na wejściu do światłowodu (6) a następnie doprowadzony do monochromatora (7). W roli detektora używany był chłodzony ciekłym azotem element CCD (8) pozwalający na szybki pomiar widm w szerokim zakresie spektralnym. Akwizycja danych prowadzona była za pomocą komputera typu PC (9).

## 2.2 Pomiar zjawiska Halla

Przepływ prądu w półprzewodniku wymaga istnienia w nim swobodnych nośników ładunku (elektronów lub/i dziur), które mogą się przemieszczać pod wpływem przyłożonego zewnętrznego napięcia. Aby wyznaczyć niezależnie koncentrację nośników ładunku i charakteryzującą je ruchliwość trzeba wykonać pomiar napięcia Halla i przewodnictwa. Umożliwiają one wyznaczenie koncentracji, ruchliwości i co istotne także znaku nośników ładunku w danym materiale [1].

W przypadku naszych próbek ZnO standardowo korzystaliśmy z pomiaru efektu Halla w konfiguracji van der Pauwa [2], zaproponowanej po raz pierwszy w 1958 roku. Metoda ta poprzez wykorzystanie efektu Halla pozwala na pomiar średniej oporności próbki ( $R_S$ ) o znanej grubości, wyznaczenie typu domieszkowania, średniej gęstości nośników większościowych oraz ruchliwości. W powyższej metodzie możemy używać próbek o wymiarach podobnej długości, co szerokości np. próbek o kształcie kwadratowym, na których umieszczamy cztery kontakty omowe, jak najmniejszych rozmiarów. W celu zmierzenia średniej oporności próbki należy przyłożyć napięcie ( $V$ ) wzdłuż jednego kierunku próbki, np. pomiędzy kontaktami 1,2 mierząc jednocześnie natężenie ( $I$ ) pomiędzy kontaktami 3, 4 (patrz schemat próbki Rys 2.2).



**Rys. 2.2** Schemat układu pomiarowego służącego do pomiarów efektu Halla, przedstawiono w powyższym przypadku próbkę w konfiguracji van der Pauwa. Próbka posiada cztery kontakty omowe numerowane (1-4), numeracja kontaktów jest istotna z punktu widzenia rozważanych w tekście wzorów pozwalających na wyznaczenia napięcia Halla oraz oporności próbki.



Korzystając z prawa Ohma możemy zapisać:

$$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}}, \quad (2.1)$$

a następnie korzystając z formuły:

$$e^{-\pi R_{12,34}/R_S} + e^{-\pi R_{23,41}/R_S} = 1, \quad (2.2)$$

możemy wyznaczyć oporność warstwy  $R_S$ , pod warunkiem iż stosunek oporności

$$\frac{R_{12,34}}{R_{23,41}} < 2. \quad (2.3)$$

Przepuszczając prąd pomiędzy odpowiednimi kontaktami np.  $I_{24}$  mierzymy napięcie pomiędzy kontaktami  $V_{13}$ . Powyższy pomiar umożliwia nam wyznaczenia napięcia Halla  $V_H$ , opisanego następującym wzorem.

$$V_H = \frac{V_{13}^{B^+} + V_{24}^{B^+} + V_{31}^{B^+} + V_{42}^{B^+} + V_{13}^{B^-} + V_{24}^{B^-} + V_{31}^{B^-} + V_{42}^{B^-}}{8}. \quad (2.4)$$

Gdzie  $B^+$ ,  $B^-$  oznaczają przeciwne kierunki przyłożonego prostopadle do warstwy zewnętrznego pola magnetycznego. Z pomiaru napięcia Halla wyznaczamy koncentrację  $n$  oraz typ nośników większościowych w naszych próbkach:

$$n = \frac{IB}{de|V_H|}. \quad (2.5)$$

Gdzie  $d$  oznacza grubość warstwy ZnO.

Dodatkowo korzystając z faktu, iż oporność próbki  $R_S$  można wyrazić następującym wzorem:

$$R_S = \frac{1}{e \cdot n \cdot \mu}, \quad (2.6)$$

wyznaczamy ruchliwość  $\mu$  nośników w badanym materiale. W przypadku, gdy znamy grubość badanej próbki, z oporności próbki ( $R_S$ ) możemy wyznaczyć oporność właściwą

$$\rho = R_S d. \quad (2.7)$$

W celu wyznaczenia interesujących nas własności elektrycznych badanych próbek używany był układ pomiarowy przedstawiony na Rys. 2.2. Badana próbka, umieszczona była na uchwycie, pomiędzy biegunami elektromagnesu. Pomiar pola

magnetycznego odbywał się przy pomocy hallotronu, standardowo używane było pole do około 1.5 T. Pomiędzy odpowiednimi dwoma kontaktami na próbce przepuszczany był prąd, jednocześnie pomiędzy pozostałymi dwoma kontaktami, zgodnie z opisaną wcześniej metodą van der Pauwa, mierzony był spadek napięcia. Analiza danych przeprowadzona była poprzez użycie specjalistycznego programu komputerowego. W rezultacie otrzymywaliśmy koncentracje ruchliwość oraz typ nośników prądu w badanych próbkach. Standardowo pomiar wykonywany był w temperaturze pokojowej, bez oświetlenia próbki.

### **2.3 Literatura do rozdziału 2**

- [1] A. Oleś. *"Metody doświadczalne fizyki ciała stałego"*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, (1998).
- [2] L.J.van der Pauw. *Philips Technical Review* (1958).

### 3 Struktura krystaliczna

W rozdziale tym przedstawione zostaną wyniki badań strukturalnych cienkich warstw tlenku cynku, otrzymanych metodą utleniania termicznego warstw różnych materiałów bazowych zawierających Zn. W szczególności pokazany zostanie wpływ rodzaju i struktury krystalicznej materiału bazowego, jak też rodzaju użytego do jego wzrostu podłoża, na własności krystaliczne uzyskiwanego ZnO. Badania strukturalne zostały wykonane w Instytucie Fizyki PAN w Środowiskowym Laboratorium Badań Rentgenowskich i Elektronomikroskopowych we współpracy z dr Elżbietą Dynowską.

#### 3.1 Wstęp

Ciało stałe, w którym atomy, jony lub cząsteczki są uporządkowane w motyw periodycznie powtarzający się w trzech wymiarach nazywamy *ciałem krystalicznym* lub *kryształem*. Rezultatem takiego uporządkowania jest *sieć krystaliczna*, którą można opisać przy pomocy trzech wektorów translacyjnych  $a$ ,  $b$  i  $c$ .

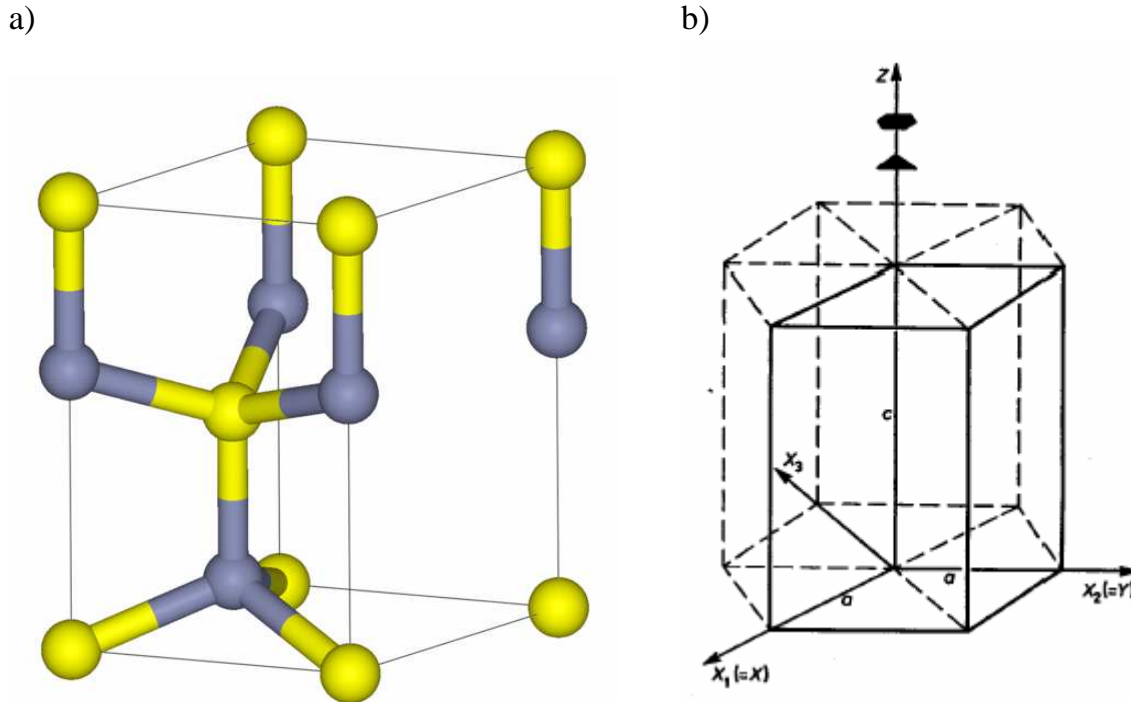
Na bazie tych wektorów można skonstruować równoległoscian elementarny zwany *komórką elementarną*, której kształt opisuje sześć parametrów sieciowych, którymi są: długości wektorów translacyjnych  $a$ ,  $b$ ,  $c$  oraz kąty między nimi  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ . Nadając różne, szczególne wartości długościom wektorów translacyjnych oraz kątom otrzymamy siedem różnych kształtów komórek elementarnych odpowiadających siedmiu *układom krystalograficznym*. Każdy występujący w przyrodzie kryształ można zakwalifikować do jednego z tych układów krystalograficznych. W przyrodzie istnieje także zjawisko zwane polimorfizmem polegające na tym, iż takie same atomy mogą układać się trójwymiarowo w różne układy krystalograficzne. Możliwe jest także jednowymiarowa wersja tego zjawiska występująca dla układów gęstego upakowania zwana politypizmem. Mamy wtedy sekwencyjne występowanie różnych układów krystalograficznych w jednej próbce materiału prostopadle do płaszczyzny gęstego upakowania.

Do każdego układu krystalograficznego może należeć bardzo wiele różnych ciał krystalicznych, które będą różniły się rozmiarem komórki elementarnej właściwej dla danego układu oraz sposobem ułożenia atomów (jonów lub cząsteczek) w tej komórce. Z drugiej strony wiadomo, że szereg materiałów w pewnych okolicznościach może krystalizować na kilka różnych sposobów.

W szczególności, wiele związków półprzewodnikowych z grupy II-VI krystalizuje zarówno w strukturze regularnej typu blendy cynkowej jak i w heksagonalnej strukturze typu wurcytu. Tlenek cynku w warunkach naturalnych ma sieć krystaliczną typu wurcytu, ale może on także krystalizować w strukturze typu blendy cynkowej w przypadku wymuszonego wzrostu na podłożu o strukturze regularnej [1] oraz w strukturze typu soli kuchennej (NaCl) pod relatywnie wysokim ciśnieniem około 10 GPa [2].

Struktura typu wurcytu występuje w układzie heksagonalnym, w którym parametry komórki elementarnej spełniają warunek:  $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$  (patrz rysunek 3.1). Jest ona właściwa dla związków chemicznych AB i składa się z

dwóch jednoatomowych podsieci heksagonalnych o najgęstszym upakowaniu (hcp<sup>1</sup>). Każda podsieć posiada dwa atomy w komórce elementarnej i każdy atom jednego rodzaju (np. atom tlenu) jest otoczony przez cztery atomy innego rodzaju (np. atomy cynku). Cechą charakterystyczną idealnej struktury heksagonalnej o najgęstszym upakowaniu kul jest wartość stosunku stałych sieci  $c/a = 1.633$ . Jednakże w przypadku kryształów rzeczywistych występują odstępstwa od tej wartości. Np. parametry sieci wurcytowego tlenku cynku wynoszą odpowiednio:  $a = (3.2498 \pm 0.0001) \text{ \AA}$ ,  $c = (5.2066 \pm 0.0001) \text{ \AA}$  [3], a więc  $c/a = 1.602$ .



**Rys. 3.1**

- a) Schemat komórki elementarnej wurcytowego ZnO, żółte kule reprezentują atomy cynku Zn, niebieskie kule - atomy tlenu O. Komórka elementarna zawiera dwa atomy cynku w pozycjach  $0\ 0\ 0$ ,  $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2}$  oraz dwa atomy tlenu w pozycjach  $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ u$ , oraz  $00(\frac{1}{2} + u)$ , gdzie  $u$  wynosi  $\frac{1}{8}c$ .
- b) Złożenie trzech komórek elementarnych wurcytowego ZnO, widoczna heksagonalna symetria układu, na rysunku zaznaczono parametr sieci  $a$  i  $c$ .

Charakteryzacja strukturalna próbek będących przedmiotem niniejszej pracy była wykonywana metodami dyfrakcji rentgenowskiej (XRD<sup>2</sup>) na dyfraktometrze bez monochromatora z wykorzystaniem promieniowania charakterystycznego Fe o długościach fal:  $\lambda_{K\alpha 1} = 1.936042 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{K\alpha 2} = 1.93998 \text{ \AA}$  oraz  $\lambda_{K\beta} = 1.75661 \text{ \AA}$ . W

<sup>1</sup> hcp-ang. hexagonal close packing

<sup>2</sup> XRD-ang. X-ray diffraction

celu wyeliminowania (osłabienia) linii dyfrakcyjnych od promieniowania  $K_{\beta}$  stosowano filtr manganowy.

### 3.2 Strukturalne własności warstw ZnO powstałych w wyniku utleniania ZnTe

Struktura krystaliczna materiału ma istotny wpływ na jego własności fizyczne. Na strukturę krystaliczną badanych w niniejszej pracy warstw tlenku cynku, silnie wpływa ich sposób wytwarzania, a w szczególności rodzaj użytego materiału bazowego. W celu zrozumienia własności strukturalnych badanych warstw ZnO, konieczne jest przyjrzenie się strukturze materiałów bazowych oraz warstw uzyskanych w wyniku ich utlenienia.

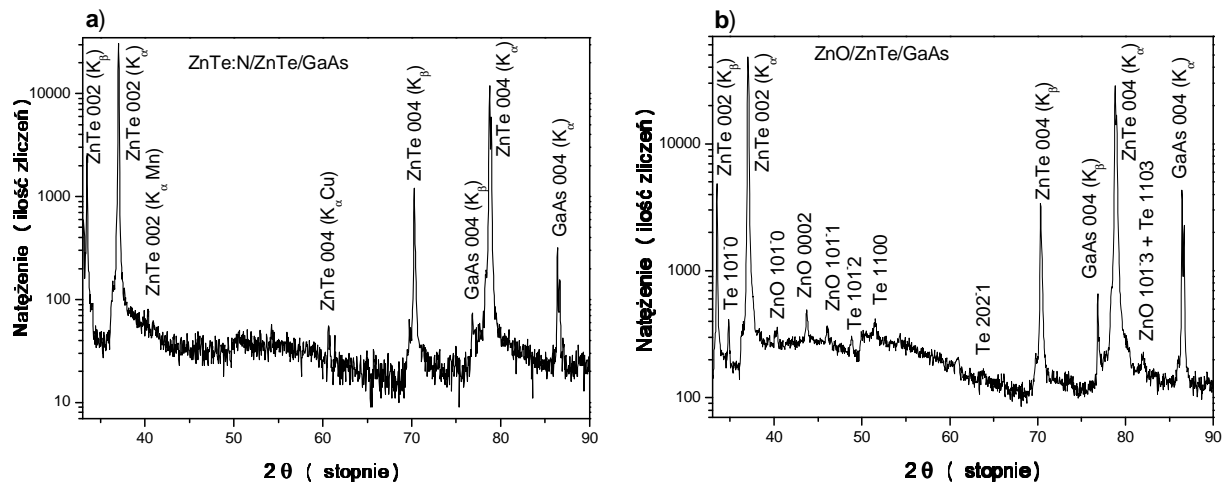
Jak już wspomniano, tellurek cynku (ZnTe) w warunkach normalnych krystalizuje w regularnej strukturze typu blendy cynkowej. Jednakże możliwe jest uzyskanie tego materiału w metastabilnej fazie o strukturze wurcytu [4].

W przypadku warstw ZnTe hodowanych metodą MBE na podłożach GaAs (001), bądź na podłożach ZnTe (001) uzyskujemy, przy odpowiednim doborze parametrów wzrostu (takich jak: stosunek strumieni cynku do telluru, temperatura i szybkość wzrostu), warstwę epitaksjalną o strukturze blendy cynkowej, zorientowaną w kierunku [001]. Na dyfraktogramie pokazanym na Rys. 3.2a widzimy, poza refleksami od podłoża GaAs, jedynie refleksy 002 i 004 pochodzące od płaszczyzn krystalograficznych (001) właściwych dla regularnej struktury ZnTe o parametrze sieci  $a = (6.1026 \pm 0.0001) \text{ \AA}$  [5–7]. Świadczy to o monokrystalicznym charakterze wyhodowanej warstwy ZnTe.

Utlenianie warstwy ZnTe o strukturze regularnej jest procesem niezwykle trudnym. Związane jest to z koniecznością pozbycia się telluru, wbudowania tlenu, jak i ze zmianą struktury krystalicznej materiału (ze struktury blendy cynkowej ZnTe na heksagonalną strukturę wurcytu właściwą dla ZnO). Ogólnie rzecz biorąc mamy tutaj do czynienia z rozpadem struktury krystalicznej ZnTe i krystalizacją w postaci ZnO.

Utlenianie monokrystalicznego ZnTe na podłożu GaAs lub na podłożu ZnTe daje w rezultacie polikrystaliczną warstwę ZnO, co wynika z analizy dyfraktogramu przedstawionego na Rys. 3.2b. O tym, iż otrzymany tlenek cynku jest materiałem polikrystalicznym świadczy obecność refleksów pochodzących od różnych płaszczyzn krystalograficznych (10 $\bar{1}$ 0), (0001), (10 $\bar{1}$ 1). Dodatkowo w obrazie dyfrakcyjnym obserwujemy piki związane z obecnością w naszych próbkach krystalicznego telluru o strukturze heksagonalnej [8]. Jego obecność sugeruje, iż w procesie utleniania wyjściowego ZnTe część telluru ucieka a część zostaje złapana tworząc krystaliczne wytrącenia. Utlenianie warstw ZnTe na GaAs lub na podłożu ZnTe, jest procesem samoograniczającym tzn. po wytworzeniu pewnej warstwy ZnO o grubości około 1.5  $\mu\text{m}$  na powierzchni proces zostaje zablokowany. Ponieważ warstwa wyjściowa ZnTe:N (grubości około 0.5  $\mu\text{m}$ ) hodowana była standardowo na grubym niedomieszkowanym buforze ZnTe (grubości około 4  $\mu\text{m}$ ) na skutek działania atmosfery utleniającej oraz wysokiej temperatury utleniła się cała warstwa ZnTe:N. Na dyfraktogramie widzimy, zatem także piki pochodzące od nieutlenionej warstwy bufora ZnTe. Więcej na temat roli grubego bufora ZnTe w procesie utleniania

czytelnik może znaleźć w niniejszej rozprawie w rozdziale 4.1.1. Należy podkreślić, że na podstawie pomiarów rentgenowskich nie stwierdzamy w naszych próbkach innych faz krystalicznych np. mieszanych kryształów ZnTeO czy też innego rodzaju tlenków np. TeO<sub>3</sub>.



**Rys. 3.2** Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane w modzie  $\omega$ - $2\theta$  (sprzężenie na podłożu GaAs):

- a) bazowa próbka ZnTe:N (0.5 $\mu$ m) na podłożu GaAs z niedomieszkowanym buforem ZnTe (3.5 $\mu$ m) - widoczne refleksy 002 i 004 od regularnej fazy ZnTe oraz 004 od podłoża GaAs;
- b) próbka ZnO otrzymana w wyniku utleniania bazowej próbki ZnTe przez 20 minut w temperaturze 600°C w tlenie. Widoczne refleksy 10 $\bar{1}0$ , 0002, 10 $\bar{1}1$ , 10 $\bar{1}3$  właściwe dla wurcytowej fazy ZnO, oraz refleksy 10 $\bar{1}1$ , 10 $\bar{1}2$ , 20 $\bar{2}1$  właściwe dla telluru o strukturze heksagonalnej.

Kolejnym krokiem było poszukiwanie podłoża o strukturze heksagonalnej, na którym udałoby się wyhodować bazowe ZnTe w strukturze wurcytu. Przypuszczaliśmy, że utlenianie takiego ZnTe mogłoby dać lepsze efekty w uzyskaniu wurcytowego ZnO.

W pierwszej kolejności wypróbowaliśmy szafir (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o orientacji (0001). Szafir wprawdzie ma strukturę romboedryczną, ale na romboedrycznej płaszczyźnie (111) układ atomów ma symetrię heksagonalną i dlatego struktura romboedryczna często jest opisywana w osiach heksagonalnych – w przypadku szafiru heksagonalne parametry sieci wynoszą  $a = 4.758 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.991 \text{ \AA}$  [9]. Wzrost monokrystaliczny ZnTe na heksagonalnym podłożu jest możliwy albo w strukturze sfalerytu (blendy cynkowej) w kierunku [111], albo w strukturze wurcytu w heksagonalnym kierunku [0001] pod warunkiem względnie małego niedopasowania sieciowego.

Niedopasowanie sieciowe<sup>1</sup> dla heterostruktury ZnTe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wynosi  $f \cong 9\%$  i, jak się okazało, jest dostatecznie małe dla monokrystalicznego wzrostu ZnTe. Niestety, jest to wzrost w strukturze sfalerytu w kierunku [111].

W kolejnej próbie zastosowaliśmy hybrydowe podłoże GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mając nadzieję, że wurcytowa struktura azotku galu wymusi taką samą strukturę na ZnTe. Okazało się jednak, że na takim podłożu ZnTe rośnie w postaci polikrystalicznej warstwy o strukturze blendy cynkowej (Rys. 3.3a). Wszystko wskazuje na to, że główną przyczyną takiego modu wzrostu jest niedopasowanie sieciowe pomiędzy ZnTe (zarówno w fazie regularnej, jak i wurcytowej), a GaN, które jest rzędu 35 %.

Z drugiej strony podłoże GaN jest bardzo dobrze dopasowane do ZnO, gdyż oba związki mają taki sam typ struktury i małe niedopasowanie sieciowe  $f \cong 1.9\%$ . Dlatego też wysokotemperaturowe (~600 °C) utlenianie polikrystalicznego ZnTe na podłożu GaN powinno prowadzić do krystalizacji epitaksjalnej (monokrystalicznej) warstwy ZnO o orientacji krystalograficznej takiej samej, jak GaN. Jeśli tak, to na dyfraktogramie utlenionego ZnTe (Rys. 3.3b) powinien się pojawić refleks 0002 od ZnO. Nie widać tego refleksu z powodu małej różnicy stałych sieci  $c$  azotku galu i tlenku cynku ( $c_{\text{GaN}} = 5.185 \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{ZnO}} = 5.207 \text{ \AA}$ ). Przy takich wartościach stałych sieci położenia katowe refleksów 0002 od warstwy i podłoża są tak blisko siebie ( $2\theta_{\text{GaN}} = 43.850^\circ$ ,  $2\theta_{\text{ZnO}} = 43.655^\circ$ ), że niewątpliwie słabszy refleks od ZnO jest ukryty pod refleksem od stosunkowo grubej warstwy GaN. Jedyne, widoczne refleksy świadczące o obecności ZnO, to dwa bardzo słabe piki w pozycjach  $2\theta \approx 46^\circ$  i  $2\theta \approx 73^\circ$ . Odpowiadają one wprawdzie refleksom  $10\bar{1}1$  i  $11\bar{2}0$  od ZnO, ale ich bardzo małe natężenie wskazuje na bardzo małą frakcję polikrystaliczną. Analiza dyfraktogramu utlenionej próbki pokazuje, że cała warstwa ZnTe grubości 1  $\mu\text{m}$ , została utleniona (brak refleksów od ZnTe), a widoczna na tle rentgenowskiego widma ciągłego wyraźna krawędź absorpcji cynku (Rys. 3.3b - strzałka przy kącie  $2\theta = 28.68^\circ$ ) świadczy o jego znacznej zawartości w warstwie. Obie te obserwacje wskazują na to, że powstała w wyniku utleniania warstwa powinna mieć znaczną grubość. Istnienie grubej warstwy ZnO (~1  $\mu\text{m}$ ) na podłożu z azotku galu potwierdzają również pomiary metodą SIMS<sup>2</sup> (patrz rozdział 4.1.1) oraz wysokiej jakości widmo PL pochodzące od wyżej wymienionej warstwy (patrz rozdział 6.2.1).

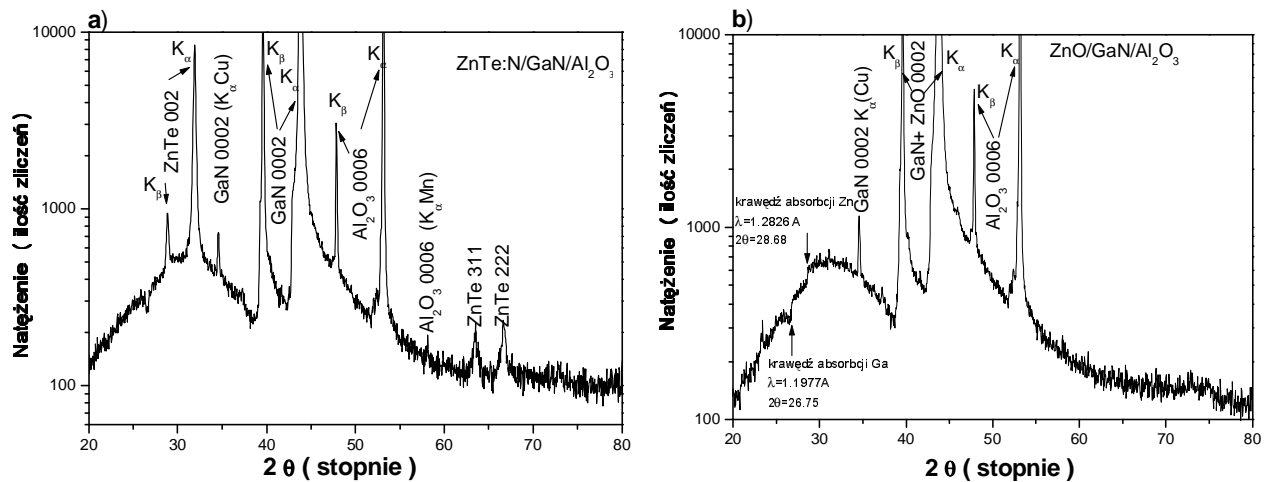
Biorąc pod uwagę wszystkie wymienione wyżej przesłanki możemy stwierdzić, że efektem utleniania polikrystalicznego ZnTe na podłożu GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest warstwa ZnO o preferowanej orientacji (0001).

W przypadku utleniania bazowego ZnTe, najczęściej utleniany był materiał domieszkowany azotem. Ponieważ jednak zawartość azotu w ZnTe była na poziomie domieszkowym nie obserwowaliśmy w obrazie dyfrakcji rentgenowskiej zmian stałej sieci, które mogłyby ewentualnie wynikać z wyżej wspomnianego faktu.

<sup>1</sup> **niedopasowanie sieciowe** oznaczamy najczęściej symbolem  $f$ , i definiujemy jako

$$f = \frac{a_{\text{warstwa}} - a_{\text{substrat}}}{a_{\text{substrat}}} * 100$$

<sup>2</sup> **SIMS-ang.** secondary ion mass spectroscopy



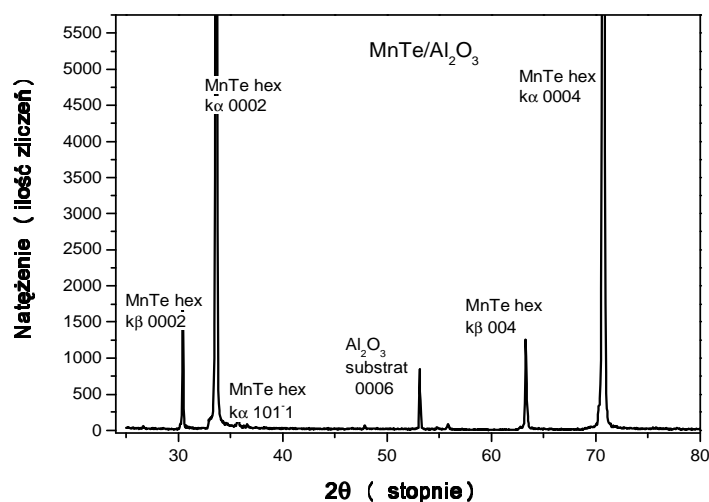
**Rys. 3.3** Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane w modzie  $\omega$ - $2\theta$  (sprężenie na podłoże GaN):

- bazowa próbka ZnTe na podłożu GaN -widoczne refleksy sfalerytowego ZnTe - 002, 311, 222; oraz refleksy od podłoża GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- próbka ZnO otrzymana w wyniku utleniania bazowej próbki ZnTe przez 15 minut w tlenie w temperaturze 620 °C. Widoczne krawędzie absorpcji cynku i galu.

Kolejnym podłożem heksagonalnym użytym do wzrostu bazowego ZnTe było hybrydowe podłoże MnTe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). MnTe w stabilnej, występującej w naturalnych warunkach fazie, ma strukturę heksagonalną typu arsenku niku. Komórka elementarna MnTe w tej strukturze zawiera dwa atomy Mn w pozycjach 000 i  $00\frac{1}{2}$  i dwa atomy Te w pozycjach  $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{4}$  i  $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{3}{4}$ . Parametry sieci objętościowego MnTe wynoszą, w zależności od źródła literaturowego, np.:  $a = 4.143 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.708 \text{ \AA}$  [10] lub  $a = 4.147(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.711(3) \text{ \AA}$  [11]. Znana jest również metastabilna faza MnTe o strukturze regularnej typu sfalerytu, którą można uzyskać w warunkach nierównowagowych w postaci warstwy epitaksjalnej o znacznej grubości dochodzącej do 8  $\mu\text{m}$  – parametr sieci tej fazy  $a = 6.3377(2) \text{ \AA}$  [12]. MnTe w strukturze sfalerytu rośnie epitaksjalnie na podłożach sfalerytowych takich, jak GaAs, ZnTe, CdTe itp., natomiast hodowane na szafirze (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), mimo dosyć dużego niedopasowania sieciowego  $f \cong 13\%$ , rośnie również epitaksjalnie, ale we właściwej dla materiału objętościowej strukturze heksagonalnej typu NiAs (Rys 3.4).



Parametry komórki elementarnej warstwy MnTe na podłożu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  są nieco inne, niż kryształu objętościowego i wynoszą:  $a = 4.166(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.694(1) \text{ \AA}$ . Jest to efekt rozciągającego naprężenia powstałego w trakcie chłodzenia heterostruktury od temperatury wzrostu do temperatury pokojowej, czego powodem jest różnica współczynników rozszerzalności cieplnej MnTe ( $\alpha_{\text{MnTe}} \cong 21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) i szafiru ( $\alpha_{\text{szafir}} \cong 6.22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [13].



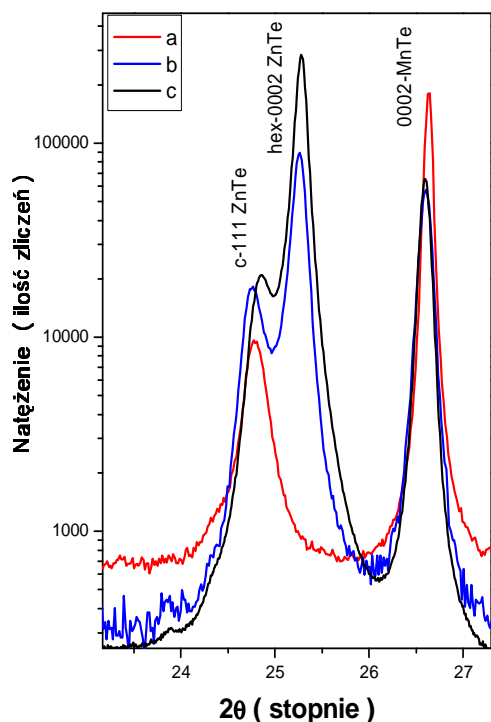
**Rys. 3.4** Dyfraktogram rentgenowski epitaksjalnej warstwy MnTe na podłożu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Widoczny silne refleksy 0002, 0004 oraz bardzo słaby 1010.

Możliwość otrzymywania jakościowo dobrych warstw epitaksjalnych heksagonalnego MnTe jest interesująca ze względu na potencjalne zastosowania. Jak wiadomo, półprzewodnik ten jest wysokotemperaturowym antyferromagnetykiem o temperaturze Néela w okolicy temperatury pokojowej [14] – w przypadku warstwy otrzymanej przez nas wynosi ona  $T_N = 300 \pm 0.5 \text{ K}$  [15]. W celu oszacowania wartości temperatury Néela na naszych próbkach wykonano badania dyfrakcji neutronów. Badania te zostały wykonane w National Institute of Standards and Technology w Stanach Zjednoczonych Ameryki dzięki współpracy z dr Henrykiem Kępą. Epitaksjalna warstwa tego materiału mogłaby znaleźć zastosowanie w spintronice np.: jako warstwa kotwicząca w półprzewodnikowym zaworze spinowym<sup>1</sup>.

Dla potrzeb niniejszej pracy warstwa MnTe na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  była pomyślana, jako warstwa buforowa dla wzrostu ZnTe. Ponieważ niedopasowanie sieciowe ZnTe do heksagonalnego MnTe wynosi  $f \cong 3.5 \%$ , mieliśmy nadzieję, że uda nam się na takim podłożu wyhodować bazowe ZnTe w strukturze wurcytu. Okazało się jednak, że charakter wzrostu ZnTe jest w tym przypadku dość złożony. Wszystko wskazuje na to, że ZnTe rośnie w strukturze wurcytu tylko do pewnej grubości (maksymalnie do 800  $\text{ \AA}$ ) po czym zaczyna rosnać w strukturze sfalerytu, przy czym kierunek wzrostu w fazie wurcytowej jest [0001], a w fazie sfalerytowej [111], co widać na Rys. 3.5. Na rysunku pokazano dyfraktogramy pochodzące od próbek ZnTe o różnej grubości. Widać, iż dla próbki najcieńszej o grubości około 500  $\text{ \AA}$ , widoczny jest tylko jeden pik pochodzący od wurcytowego ZnTe. Wraz ze wzrostem grubości warstwy ZnTe,

<sup>1</sup>Zawór spinowy - cienkowarstwowy układ warstw antyferromagnetyka, oraz warstw ferromagnetycznych rozdzielonych warstwami niemagnetycznymi, wykazujący gigantyczny magnetoopór.

widzimy pojawienie się i wzrost intensywności pików pochodzącego od kubicznej warstwy ZnTe [15].

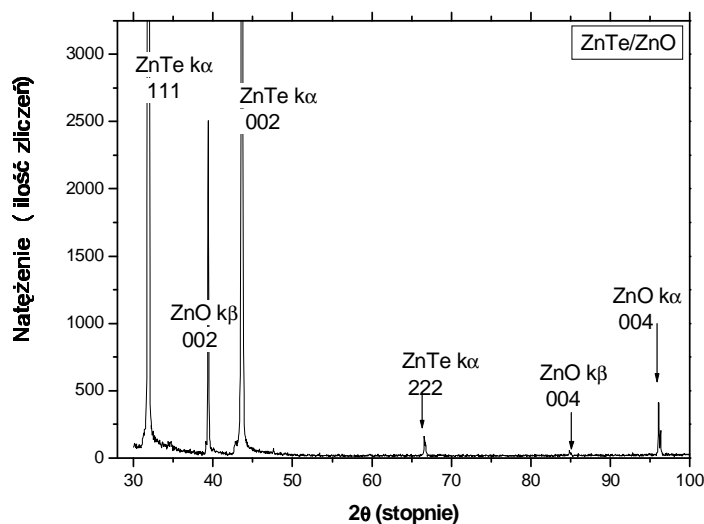


**Rys 3.5** Dyfraktogramy rentgenowskie warstw ZnTe na podłożu MnTe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Grubość warstwy ZnTe wynosiła w przypadku warstwy a-500 Å, b-0.58 μm, c-2.5 μm. Grubość została oszacowana na podstawie badań oscylacji RHEED podczas wzrostu. Widoczne refleksy od sfalerytowej fazy ZnTe (c-ZnTe) która rośnie w kierunku [111] oraz od wurcytowej fazy (hex-ZnTe) rosnącej w kierunku [0001]. Dodatkowo pokazano refleks pochodzący od buforowej warstwy MnTe. Pokazano jedynie mały fragment dyfraktogramu w celu uwidocznienia dwóch pików dyfrakcyjnych od różnych faz tellurku cynku.

Należy podkreślić, że struktury wurcytu i sfalerytu są do siebie dość podobne, ponieważ obie są strukturami o najgęstszym upakowaniu (wurcyt – hcp, sfaleryt – fcc). Atomy w płaszczyźnie (111) struktury fcc mają symetrię heksagonalną podobnie, jak atomy w płaszczyźnie (0001) struktury hcp. Jediną różnicą między tymi strukturami jest różny sposób ułożenia atomów nad sobą: w strukturze hcp atomy drugiej warstwy są ułożone nad „dziurami” warstwy pierwszej, zaś atomy warstwy trzeciej nad atomami warstwy pierwszej. Można to zapisać w postaci sekwencji ABABAB... W strukturze fcc natomiast atomy warstwy trzeciej znajdują się nad „dziurami” warstwy drugiej i dopiero atomy warstwy czwartej znajdują się nad atomami warstwy pierwszej, czyli ABCABC.... Ta różnica w sposobie ułożenia warstw atomowych prowadzi do obniżenia symetrii w przypadku struktury hcp w stosunku do fcc, czyli zróżnicowania układów krystalograficznych. Identyfikacja obu struktur jest stosunkowo prosta, jeśli badamy materiał polikrystaliczny – na dyfraktogramie od struktury wurcytu nie tylko obserwujemy rozszczepienie pewnych refleksów właściwych dla struktury sfalerytu, ale również pojawiają się refleksy nowe. Gorzej jest, gdy badamy monokrystaliczne struktury warstwowe o orientacji, dla której refleksy od obu faz są bardzo blisko siebie. Aby dokonać właściwej identyfikacji należy wykonać pomiary odpowiednich refleksów asymetrycznych. W naszym przypadku sytuacja jest klarowniejsza, ponieważ na dyfraktogramie przedstawionym na Rys. 3.5 widzimy dwa refleksy w bardzo bliskiej odległości katowej, które odpowiadają odpowiednio refleksowi 0002 od fazy wurcytowej ZnTe odpowiadający odległości międzypłaszczyznowej  $d = 3.550 \text{ \AA}$  oraz refleksowi 111 od fazy sfalerytowej ZnTe odpowiadający odległości międzypłaszczyznowej  $d = 3.523 \text{ \AA}$ .

Jak widać, zastosowanie heksagonalnego MnTe jako podłoża dla bazowego ZnTe prowadzi do uzyskania jedynie bardzo cienkiej wurcytowej warstwy ZnTe, dodatkowo na grubym podłożu MnTe. W tej sytuacji uznano, iż z otrzymywanych tym sposobem warstw bazowych nie uda się uzyskać dostatecznie grubych, czystych warstw ZnO. Metoda utleniania warstwy heksagonalnej tellurku cynku jest ciekawa, ale nie była ona w tej pracy kontynuowana ze względu na to, że skoncentrowano się na innych materiałach wyjściowych, których utlenianie wydawało się o wiele bardziej obiecujące.

Podjęte zostały również próby wzrostu ZnTe na podłożach ZnO. Prace te motywowane były tym, że wytworzenie warstwy ZnO o dziurowym typie przewodnictwa, poprzez utlenienie ZnTe domieszkowanego azotem na podłożu ZnO o elektronowym typie przewodnictwa, dawałoby potencjalnie możliwość uzyskania diody *p-n*. Na rysunku 3. 6 widzimy dyfraktogram warstwy wyjściowego ZnTe osadzonej na podłożu ZnO, dzięki zastosowaniu techniki MBE. Powstała warstwa miała polikrystaliczny charakter, w widmie widoczne są refleksy 002, 222 pochodzące od regularnego ZnTe. Powyższa warstwa została utleniona, ale, jako że była osadzona na podłożu ZnO, widmo rentgenowskie nie dało odpowiedzi czy powstała dodatkowa warstwa na powierzchni. Stwierdzono natomiast brak obecności pików pochodzących od ZnTe, a jedynie obecność pików od warstwy ZnO. Ponieważ utlenianie na podłożu ZnO nie dało zadowalających rezultatów, w szczególności nie uzyskano typu *p*, prace na tym podłożu zaniechano na rzecz bardziej obiecujących podłoży.



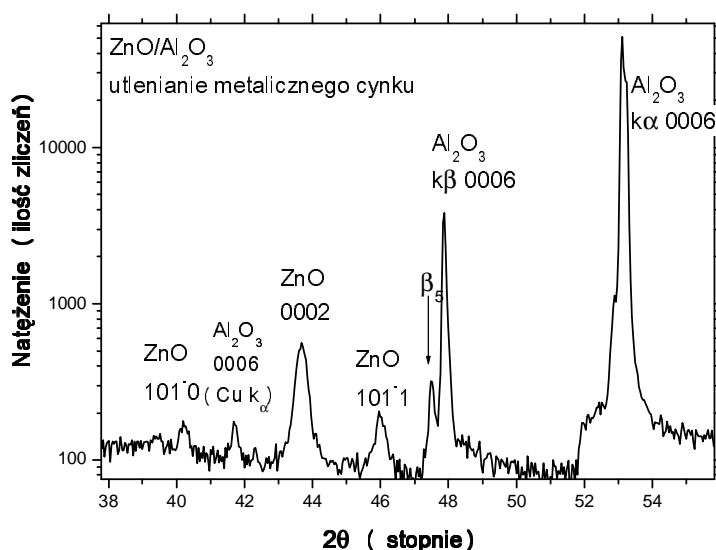
**Rys 3.6** Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane w modzie  $\omega$ - $2\theta$ .

Bazowa próbka ZnTe na podłożu ZnO - widoczne refleksy sfalerytowego ZnTe - 002, 222, oraz refleksy od podłoża ZnO

### 3.3 Strukturalne własności warstw ZnO powstałych w wyniku utleniania metalicznego cynku

W przypadku utleniania warstw metalicznego cynku na podłożu  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ , w obrazie dyfrakcji rentgenowskiej zaobserwowano piki pochodzące od polikrystalicznej warstwy ZnO. Obserwując natężenie poszczególnych pików, pochodzących od warstwy ZnO, możemy jednakże stwierdzić, że pomimo polikrystalicznego charakteru

wzrostu, istniała uprzywilejowana orientacja w kierunku [0001]. Możemy zauważyć, iż uprzywilejowany kierunek wzrostu zgodny był z orientacją użytego podłoża  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Metaliczny cynk krystalizuje w strukturze heksagonalnej a jego parametry sieci wynoszą  $a = 2.6591 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.9353 \text{ \AA}$ . Utlenia się on szybciej i łatwiej niż inne prezentowane w niniejszej pracy materiały wyjściowe jak na przykład  $\text{ZnTe}$ . Dodatkowo uzyskane próbki  $\text{ZnO}$  są wolne od wytrąceń innych faz. Problemem może okazać się tutaj uzyskanie krystalicznego cynku, który trzeba osadzać w niskiej temperaturze oraz wprowadzenie do niego domieszek.



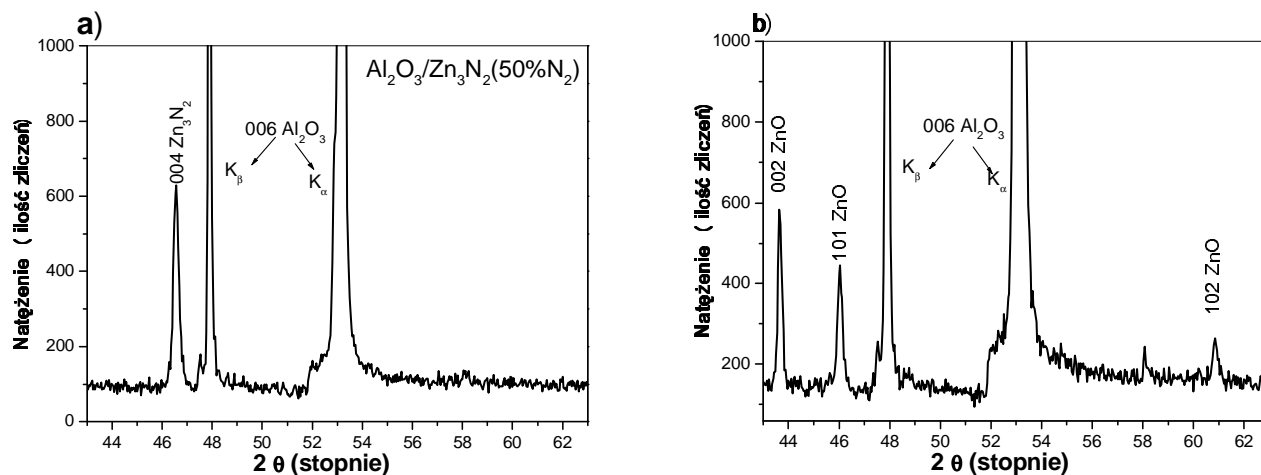
**Rys. 3.7** Dyfraktogram rentgenowski od warstw  $\text{ZnO}$ , na podłożu szafirowym, powstałych w wyniku utleniania metalicznego cynku. Widoczne refleksy od wurcytowej fazy  $\text{ZnO}$   $10\bar{1}0$ ,  $0002$ ,  $10\bar{1}1$ . Dodatkowo pokazano refleks pochodzący od podłoża  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 3.4 Strukturalne własności warstw $\text{ZnO}$ powstałych w wyniku utleniania azotku cynku

W przypadku wytwarzania azotku cynku ( $\text{Zn}_3\text{N}_2$ ) przy użyciu metody rozpylania katodowego, niezwykle ważnym okazał się odpowiedni dobór parametrów wzrostu np.: ciśnienia azotu  $\text{N}_2$ . Możliwe jest, za pomocą powyższej metody, wytworzenie zarówno monokrystalicznej, polikrystalicznej jak i amorficznej warstwy wyjściowej. Azotek cynku krystalizuje w kubicznej strukturze typu antybiixbyte, jego parametr sieci wynosi  $a=9.78\pm 0.01 \text{ \AA}$  [16–19]. Dzięki zastosowaniu metody rozpylania katodowego, możliwe jest wytwarzanie powyższego materiału na różnych podłożach, takich jak szafir, azotek galu, kwarc itp. Wszystkie próbki  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  wykonane zostały w Instytucie Technologii Elektronowej. Szczegółowa charakteryzacja struktury krystalograficznej, tego materiału wyjściowego, ze względu na parametry wzrostu wykracza poza ramy niniejszej rozprawy doktorskiej. Została ona przedstawiona we wcześniejszych opracowaniach [20].

Z punktu widzenia powyższej pracy istotnym jest fakt, iż w skutek utleniania azotku cynku możliwe jest uzyskanie warstw  $\text{ZnO}$ . Dodatkowo fakt utleniania materiału zawierającego w swej budowie azot pozwalał mieć nadzieje na łatwość wprowadzenia akceptora azotowego do powstających warstw tlenku cynku, o czym będzie jeszcze mowa w dalszej części pracy. W obrazie dyfrakcji rentgenowskiej (Rys

3.8) nie widzimy w uzyskanym materiale ZnO, wytrażeń metalicznego cynku a próbki nasze są wolne od obecności telluru. Dodatkowo z natężenia pików w widmie dyfrakcji możemy wywnioskować, iż uzyskany materiał posiada pewną preferowaną orientację w kierunku osi  $c$  podłoża.

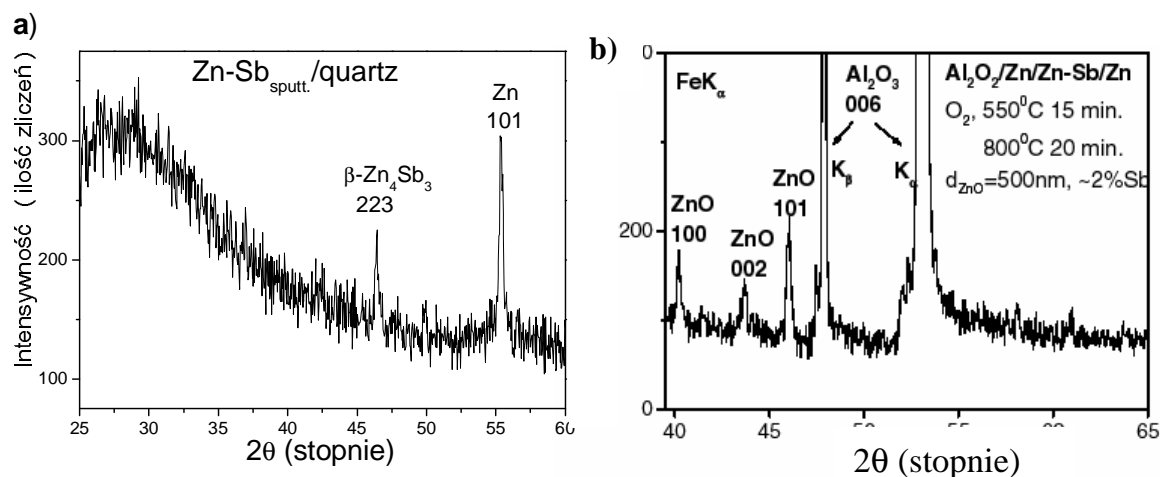


**Rys. 3.8** Dyfraktogramy rentgenowskie:

- a) bazowa próbka  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  na podłożu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -widoczne refleksy od monokrystalicznej, kubicznej fazy  $\text{Zn}_3\text{N}_2$ . Monokrystaliczna warstwa powstaje przy odpowiednim doborze składu gazu nośnego 50%  $\text{N}_2$ + 10% Ar
- b) próbka ZnO otrzymana w wyniku utleniania bazowej próbki  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  przez 15 minut w przepływie tlenu w temperaturze  $600^\circ\text{C}$ .

### 3.5 Strukturalne własności warstw ZnO powstałych w wyniku utleniania warstw Zn-Sb

Warstwy wyjściowe powstały dzięki wykorzystaniu techniki rozpylania katodowego. W procesie tym wykorzystano targety antymonku cynku ( $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ ) oraz cynku (Zn). W wyniku naprzemiennego rozpylania tych dwu targetów, powstała próbka warstwowa Zn/ $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ /Zn. W obrazie dyfrakcji rentgenowskiej (Rys 3.9 a) widzimy wyraźnie refleksy pochodzące zarówno od metalicznego cynku, jaki i od  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ . Następnie próbka poddana została działaniu atmosfery utleniającej ( $550^\circ\text{C}$ , 15 min) w wyniku czego cała warstwa wyjściowa (grubości około  $0.6 \mu\text{m}$ ) została utleniona i powstał tlenek cynku (Rys 3.9 b). Na podstawie analizy dyfraktogramu, stwierdzono, iż uzyskany materiał był polikrystaliczny.



**Rys. 3.9** Dyfraktogramy rentgenowskie:

a) bazowa próbka Zn-Sb widoczne refleksy od fazy Zn oraz Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>.

b) próbka ZnO otrzymana w wyniku utleniania bazowej próbki Zn-Sb przez 15 minut w przepływie tlenu w temperaturze 550°C + 20 min 800 °C.

### 3.6 Podsumowanie

W powyższym rozdziale pokazano własności strukturalne badanych próbek ZnO. Niezwykle ważnym jest fakt, iż proces utleniania termicznego opisanych warstw ZnTe, Zn, Zn-Sb czy Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> prowadzi, przy odpowiednim doborze parametrów utleniania, do uzyskiwania krystalicznego ZnO. Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej świadczą także o znaczącym wpływie wyboru materiału bazowego na późniejsze własności krystalograficzne otrzymanego materiału. W rozdziale pokazany został także wpływ struktury krystalicznej wyjściowych warstw jak i rodzaj użytego podłoża. W szczególności pokazano, iż utlenianie termiczne związków bogatych w cynk prowadzi do uzyskania zarówno polikrystalicznych jak i monokrystalicznych warstw ZnO, i jest efektywną metodą jego wytwarzania. Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej utlenianych warstw zostały zebrane w tabeli 3.1.

Materiał wyjściowy			Warunki utleniania	Materiał powstały		
ZnTe/GaAs	kub.	001	600°C O <sub>2</sub>	ZnO/GaAs	hex.	poli.
ZnTe/GaN	kub.	poli.	600°C O <sub>2</sub>	ZnO/GaN	hex.	0001
Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hex.	poli.	350°C O <sub>2</sub>	ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hex.	poli. pref. orientacja 0001

Materiał wyjściowy			Warunki utleniania	Materiał powstały		
Zn <sub>3</sub> N <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	kub.	001	600°C O <sub>2</sub>	ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hex.	poli. pref. orientacja 0001
ZnTe/ZnO	kub.	poli.	600°C O <sub>2</sub>	ZnO/ZnO	hex.	poli.
Zn-Sb	-----	poli.	550°C O <sub>2</sub> + 800°C	ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hex.	poli.
ZnTe/MnTe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hex. + kub.	001	-----	-----	-----	-----

**Tabela 3.1** Zebrane wyniki dyfrakcji rentgenowskiej badanych w pracy warstw ZnO. Skróty kub .- kubiczna struktura właściwa danemu materiałowi, hex.- struktura heksagonalna właściwa danemu materiałowi, poli. - próbka polikrystaliczna.

Z punktu widzenia jakości krystalograficznej najlepsze wyniki uzyskujemy utleniając polikrystaliczne ZnTe na podłożu GaN lub polikrystaliczne Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> na podłożu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub GaN. W tym przypadku uzyskujemy monokryształy ZnO lub materiał o preferowanej orientacji. Dodatkowo uzyskiwanie ZnO na dobrze dopasowanym podłożu GaN, powoduje, iż powstały materiał nie jest narażony na naprężenia wynikające na przykład z niedopasowania stałych sieci. Jednakże, tematem niniejszej pracy nie było samo wytworzenie ZnO, ale uzyskanie materiału o dziurowym typie przewodnictwa. Z tego też względu, jak zostanie pokazane dalej, GaN nie sprawdził się jako dobry materiał podłożowy. Generalnie na podstawie niniejszych badań możemy stwierdzić, iż łatwiej i efektywniej utlenia się materiały polikrystaliczne niż monokrystaliczne. Uzyskane z utleniania polikrystalicznych materiałów wyjściowych ZnO posiada lepsze własności krystalograficzne niż te otrzymane z utleniania warstw monokrystalicznych.

### 3.7 Literatura do rozdziału 3

- [1] D.C. Look, G. Renlund, R. Burgner, J.R. Sizelove. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5269 (2004).
- [2] T. Kongure, Y. Bando. *J. Electron Microsc* **47**, 7903 (1993).
- [3] *JCPDS 36-1451*.
- [4] H. Karzel, W. Potzel, M. Kofferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G.M. Kalvius, D.W. Mitchell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M.P. Pasternak. *Phys. Rev. B* **53**, 11425 (1996).
- [5] N.G. Szwacki, E. Przewdziecka, E. Dynowska, P. Boguslawski, J. Kossut. *Acta Phys. Pol. A* **106**, 233 (2004).
- [6] I. Spinulescu-Carnaru. *phys. sta. sol.* **23**, 157 (1967).
- [7] H.P. Singh, B. Dayal. *Acta Crystallogr.* **A26**, 363 (1970).
- [8] *JCPDS 36-1452*.

- [9] *JCPDS 10-0173*.
- [10] F. Gronvold, K.N. Jorgen, M.F. Dos Santos, J. Tichy. *J. Chem. Thermodyn.* **4**, 795 (1972).
- [11] W. Szuszkiewicz, E. Dynowska, B. Witkowska, B. Hennion. *Phys. Rev. B* **73**, 104403 (2006).
- [12] E. Janik, E. Dynowska, M.J. Bak, M. Leszczynski, W. Szuszkiewicz, T. Wojtowicz, G. Karczewski, A.K. Zakrzewski, J. Kossut. *Thin Solid Films* **267**, 74 (1995).
- [13] E. Dynowska, E. Przedziecka. *J. Alloys Compd.* **401**, 265 (2005).
- [14] S.M. Durbin, J. Han, O.M. Sungki, M. Kobayashi, D.R. Menke, R.L. Gunshor, Q. Fu, N. Pelekanos, A.V. Nurmikko, D. Li, J. Gonsalves, N. Otsuka. *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2087 (1989).
- [15] E. Przedziecka, E. Dynowska, W. Paszkowicz, W. Dobrowolski, H. Kępa, C.F. Majkrzak, T.M. Giebultowicz, E. Janik, J. Kossut. *Thin Solid Films* (2007).
- [16] N. Kunitomi, Y. Hamanuchi, S. Mazai. *J. de Phys.* **25**, 568 (1964).
- [17] K. Ozawa, S. Anzai, Y. Hamaguchi. *Phys. Lett.* **20**, 132 (1966).
- [18] K. Kuriyama, Y. Takahashi, F. Sunohara. *Phys. Rev. B* **48**, 2781 (1993).
- [19] R. Wyckoff. "*Crystal Structures.*" Intescience, New York. (1964).
- [20] E. Kaminska, A. Piotrowska, J. Kossut, A. Barcz, R. Butkute, W. Dobrowolski, E. Dynowska, R. Jakiela, E. Przedziecka, R. Lukasiewicz, M. Aleszkiewicz, P. Wojnar, E. Kowalczyk. *Solid State Commun.* **135**, 11 (2005).



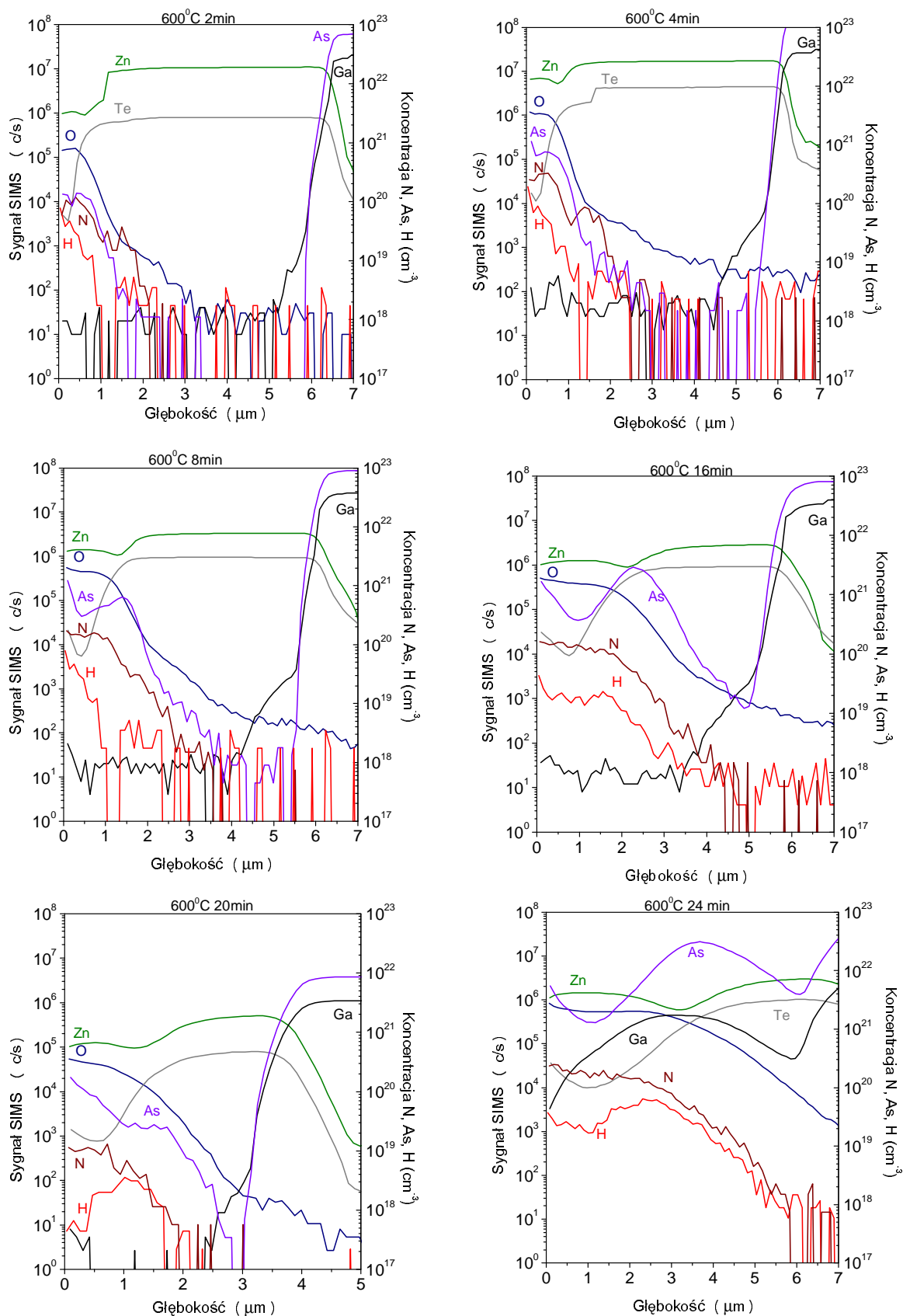
## **4 Badania składu chemicznego oraz badania mikroskopowe warstw ZnO**

*Z punktu widzenia potencjalnych zastosowań warstw powstałych w wyniku termicznego utleniania materiałów bazowych istotne jest przyjrzenie się ich mikrostrukturze. W szczególności ciekawe jest przyjrzenie się, jakie intencjonalne i nieintencjonalne domieszki znalazły się w naszych próbkach w procesie ich powstawania. Jak wygląda powierzchnia badanego materiału, oraz jego wewnętrzna budowa np. międzypowierzchnie. Informacje te w istotny sposób pomogą nam zinterpretować inne własności fizyczne badanych próbek. W tej części pracy czytelnik znajdzie wyniki badań SIMS oraz wyniki badań mikroskopowych przy wykorzystaniu techniki AFM oraz SEM. Badania SIMS oraz badania AFM zostały wykonane w IF PAN dzięki współpracy z dr Rafałem Jakiełą oraz dr Martą Aleszkiewicz i mgr inż. Elżbietą Łusakowską. Natomiast pomiary przy wykorzystaniu mikroskopu SEM wykonane zostały w ITE.*

### **4.1 Badania SIMS**

Technika masowej spektroskopii jonów wtórnych jest najbardziej czułą ze wszystkich powszechnie znanych analitycznych badań składu chemicznego. W technice SIMS powierzchnia badanej próbki wystawiona jest na działanie wysokoenergetycznych jonów. Bombardujące próbkę jony wybijają z materiału liczne atomy, jony i molekuly, które następnie wykrywane są poprzez analizator mas. Technika ta powoduje lokalne zniszczenie materiału, tak, że w funkcji czasu analizujemy coraz głębsze warstwy badanej próbki. Pozwala nam to na wykreślenie profili głębokościowych pierwiastków wchodzących w skład analizowanej warstwy. Technika ta pozwala na wykrywanie atomów na poziomie domieszkowym, oraz poprzez zastosowanie cechowania, na dość precyzyjne określenie zawartości konkretnej domieszki w badanym kryształ.

W celu przyjrzenie się kolejnym etapom utleniania termicznego próbek na bazie cynku wykonano serię próbek, które poddane były działaniu atmosfery utleniającej przez różny okres czasu (od 1 do 25 minut). Przyjrzenie się profilom głębokościowym pierwiastków w utlenianych próbkach ZnTe:N, na podłożu GaAs, w kolejnych etapach zaawansowania procesu, pozwoliło na wyjaśnienie pewnych aspektów procesu utleniania w wyniku, którego otrzymujemy kryształy ZnO (Rys. 4.1). W funkcji czasu utleniania próbek ZnTe widzimy pojawianie się przy powierzchni coraz to grubszej warstwy zawierającej dużo atomów tlenu i cynku, oraz zanikanie warstwy bogatej w telur i cynk. Powiązanie powyższej informacji z wynikami dyfrakcji rentgenowskiej opisanej w rozdziale trzecim pokazuje, iż wraz z czasem utleniania powstaje coraz grubsza warstwa tlenku cynku. Grubość powstałej warstwy ZnO może wynosić nawet do 2  $\mu\text{m}$ . Możemy zauważyć jednakże, że zbyt długi czas działania wysokiej temperatury na próbkę wyjściową spowodować może dekompozycje powstałego materiału, w szczególności następować może rozdyfundowanie użytego w procesie podłoża (Rys 4.1, patrz czas utleniania 24 minuty).



**Rys. 4.1** Profile głębokościowe SIMS próbki ZnTe:N/ZnTe/GaAs poddanej działaniu atmosfery utleniającej w temperaturze 600 °C, przez okres czasu od 2 do 24 minut. Widoczne pojawianie coraz grubszej warstwy przypowierzchniowej bogatej w cynk i tlen. Widoczna jest także dalekozasięgowa dyfuzja arsenu z podłoża GaAs do warstwy ZnO.

Dodatkowo, proces utleniania staje się z czasem coraz mniej efektywny, gdyż powstająca na powierzchni warstwa tlenku, zabezpiecza głębsze warstwy materiału bazowego przed utlenianiem oraz utrudnia dyfuzję atomów tlenu do warstw głębszych.

Ilościowa analiza SIMS możliwa jest jedynie przy użyciu wzorców (dopasowanych matrycą i koncentracją). Tu stosowano wzorce wykonane na drodze implantacji jonów odpowiednich pierwiastków do ZnO.

Wnikliwe badania SIMS, przedstawione powyżej, pozwoliły na odpowiedni dobór czasu oksydacji. Dodatkowy eksperyment, w którym bazowe, siostrzane próbki<sup>1</sup> ZnTe poddano działaniu atmosfery utleniającej w kilku temperaturach (400, 500 i 600 °C) pozwolił także na wybór odpowiedniej temperatury utleniania. Eksperyment powyższy wykazał, iż w przypadku ZnTe na GaAs temperatury 400 °C i 500 °C wydają się zbyt niskie ze względu na bardzo nieefektywne utlenianie, natomiast temperatury wyższe niż 600 °C powodują dekompozycję podłoża.

#### **4.1.1 Badania obecności i rozkładu domieszek akceptorowych w utlenianych warstwach**

Badaniu składu chemicznego utlenianych warstw na podłożu arsenku galu uwidoczniły, iż w procesie termicznego utleniania następuje częściowa degeneracja podłoża w wyniku działania wysokiej temperatury. Przy wykorzystaniu techniki SIMS wykazano, iż w wyniku działania atmosfery utleniającej oraz wysokiej temperatury następuje dyfuzja atomów podłoża do innych warstw. Szczegółowa analiza przebiegu profili głębokościowych pierwiastków (w szczególności arsenu i galu) pokazała, iż zarówno gal, jaki i arsen mogą dyfundować z podłoża do innych warstw, przy czym zachowanie obu tych pierwiastków jest różne.

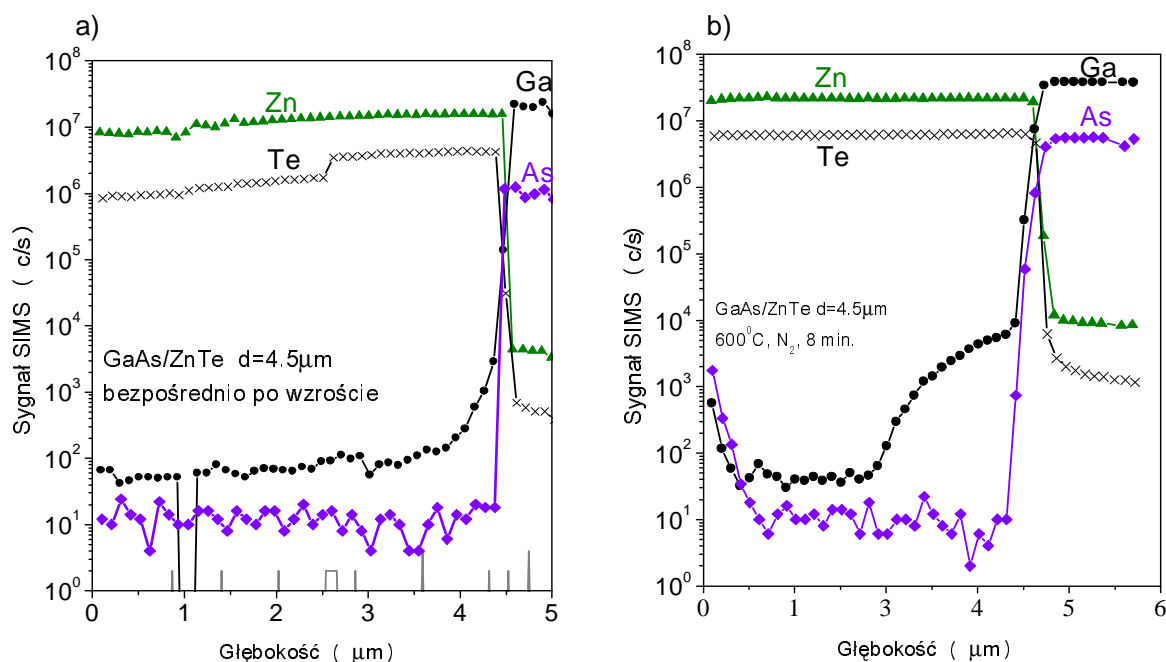
W przypadku utleniania próbek ZnTe na GaAs analiza profili głębokościowych wykazała dyfuzję atomów arsenu do warstwy ZnO przy jednoczesnym braku dalekozasięgowej dyfuzji atomów galu. Dodatkowo zauważono, iż arsen kumuluje się w warstwie tlenku, nie pozostając jednocześnie w nieutlenionej warstwie buforowego ZnTe. Wydaje się, iż powinowactwo chemiczne<sup>2</sup> atomów arsenu do atomów tlenu powoduje, iż pierwiastek ten chętnie dyfunduje do warstwy bogatej w tlen. W przypadku wygrzewania w nieutleniającej atmosferze azotu czy argonu nie zaobserwowano dalekozasięgowej dyfuzji atomów arsenu z podłoża (Rys. 4.2). Wydaje się, zatem iż dyfuzja atomów arsenu do warstwy ZnO ma związek zarówno z

---

<sup>1</sup> **Próbki siostrzane**-w tym przypadku kolejne kawałki tej samej próbki wyjściowej.

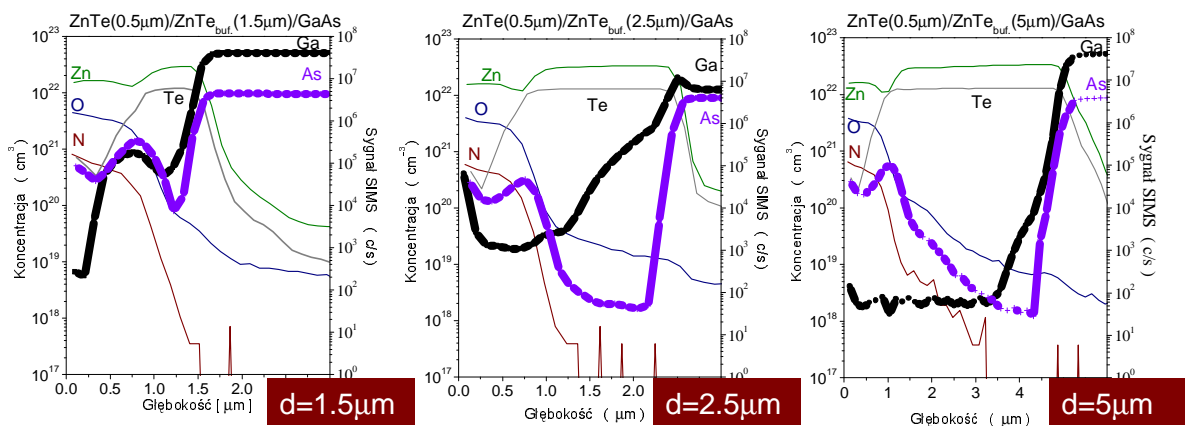
<sup>2</sup> **Powinowactwo chemiczne** jest pojęciem, które odnosi się zwykle do określonego pierwiastka lub związku chemicznego w stosunku do innego pierwiastka lub związków. Mówiąc np. że powinowactwo chemiczne tlenu do wodoru jest bardzo wysokie, a tlenu do azotu znacznie mniejsze, mamy na myśli to, że w większości przypadków tlen będzie chętniej reagował z wodorem niż azotem. Na różnice w powinowactwie chemicznym mierzonym w tych samych warunkach termodynamicznych wpływ ma tylko struktura chemiczna analizowanych składników potencjalnej reakcji chemicznej. Powinowactwo jest jednak silnie zależne od warunków termodynamicznych i może się radykalnie zmienić ze zmianą ciśnienia, temperatury, objętości i stężenia.

procesem grzania jak i z faktem działania atmosfery utleniającej. W konsekwencji otrzymujemy tlenek cynku zawierający domieszkę arsenu o koncentracji od  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (przy powierzchni próbki) do  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (w obszarze interfejsu ZnTe/ZnO).



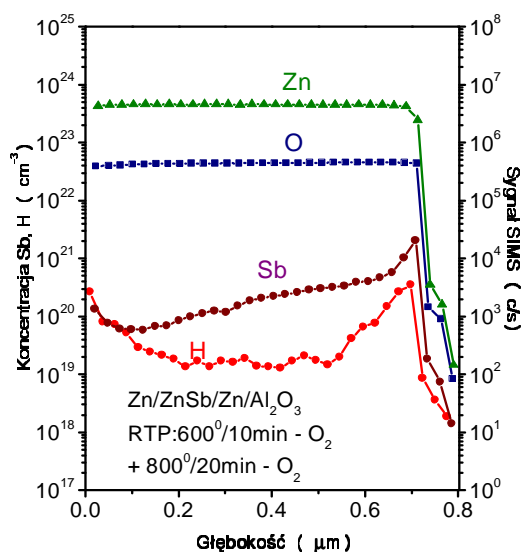
**Rys. 4.2** Profile głębokościowe SIMS próbki ZnTe:N/ZnTe/GaAs a) bezpośrednio po wzroście oraz b) poddanej działaniu atmosfery  $N_2$  w temperaturze  $600^\circ\text{C}$ , przez okres czasu 8 minut. Widoczna dyfuzja atomów Ga do warstwy ZnTe, przy jednoczesnym braku dalekozasięgowej dyfuzji atomów As.

Zadajmy sobie pytanie czy w każdym przypadku, arsen w sposób prosty domieszkuje warstwę ZnO, jeśli powyższa warstw jest wytwarzana na podłożu GaAs? Otóż okazuje się, iż efektywne domieszkowanie akceptorem arsenowym następuje tylko przy odpowiednio grubej warstwie buforowej ZnTe (powyżej około  $3.5 \mu\text{m}$ ). Powyższa warstw buforowa zabezpiecza przed dalekozasięgową dyfuzją galu z podłoża (Rys 4.3). Gal, jest pierwiastkiem grupy III i stanowi w przypadku ZnO domieszkę typu donorowego. Istotne jest, zatem aby nastąpiła dalekozasięgowa dyfuzja atomów arsenu przy braku dalekozasięgowej dyfuzji atomów galu. Należy zadać sobie pytanie, co zatem dzieje się z atomami galu. Jest prawdopodobne, iż atomy te złapane są na międzypowierzchni GaAs i ZnTe, tworząc ciekłą warstwę związku potrójnego. Istnienie takiej warstwy mogło by dawać wkład do ogólnego przewodnictwa próbki. W celu upewnienia się, jaki jest wkład danej warstwy do własności elektrycznych przeprowadzono następujący eksperyment. Wytworzono próbkę ZnO na skutek termicznego utleniania warstwy ZnTe na podłożu GaAs i wykonano na powyższej próbce pomiary efektu Halla oraz SIMS, następnie strawiono wierzchnią warstwę ZnO zachowując całą warstwę buforową. W powyższej procedurze posiłkowano się metodą SIMS w celu dokładnego stwierdzenia ile dokładnie materiału usunięto. Następnie ponownie przeprowadzono pomiary elektryczne i wykazano, że warstwa buforowa i podłoże nie dają wkładu typu dziurowego do przewodnictwa próbki. Więcej wyników na temat elektrycznych właściwości próbek przedstawiono w rozdziale 5.



**Rys. 4.3** Profile głębokościowe SIMS próbek ZnTe:N na różnej grubości niedomieszkowanym buforze ZnTe na podłożu GaAs (*d*-grubość niedomieszkowanego bufora ZnTe). Wszystkie próbki utleniało przez okres 4 min w tlenie, w temperaturze 600°C.

Profile głębokościowe SIMS uwiarydociły także, iż utlenianie materiału wyjściowego zawierającego azot (lub inny pierwiastek np. antymon) pozwala na uzyskanie ZnO również domieszkowanego azotem (lub odpowiednio innym pierwiastkiem), patrz Rys. 4.4 oraz Rys. 4.5. Ta niezwykle cenna informacja pokazuje, iż użycie materiału bazowego zawierającego pierwiastki mogące dawać wkład do przewodnictwa dziurowego w ZnO, pozwala na uzyskanie w wyniku utleniania zdomieszkowanego tlenku cynku. I tak w przypadku utleniania tellurku cynku z azotem, powstaje tlenek cynku również domieszkowany azotem. Koncentracja azotu w warstwie ZnO, wyznaczona na podstawie pomiarów SIMS, wynosi  $\sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . W przypadku utleniania próbki wyjściowej Zn-Sb, koncentracja antymonu w uzyskanej warstwie ZnO wynosi  $\sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

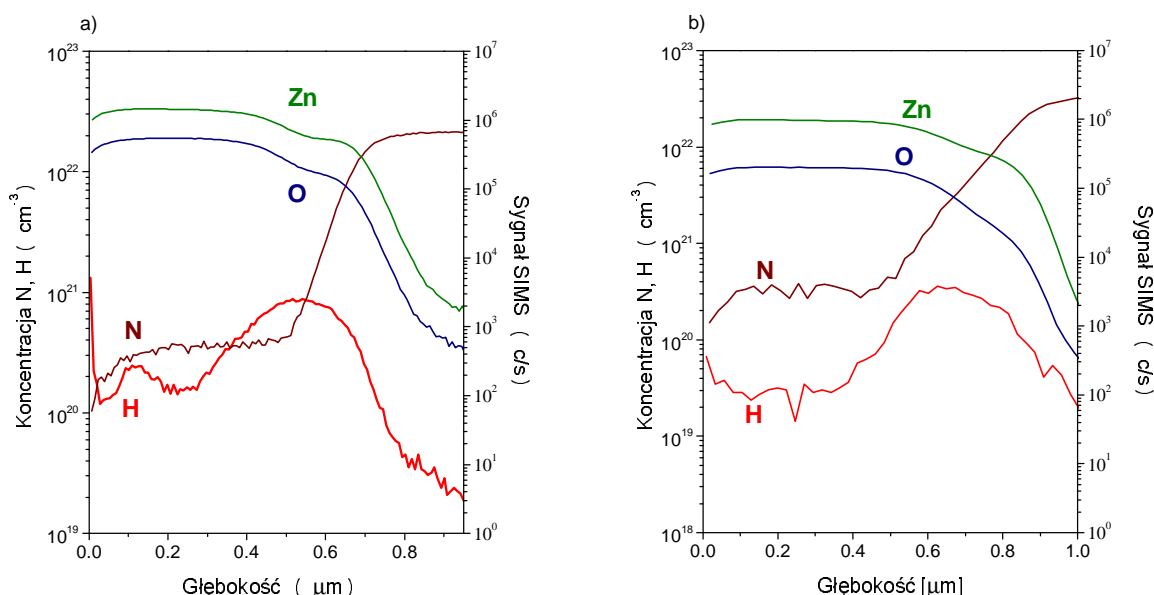


**Rys. 4.4** Profil głębokościowy SIMS próbki ZnO:Sb, uzyskanej w wyniku utleniania warstwy Zn-Sb (600°C 10 min O<sub>2</sub> + 800°C 20 min O<sub>2</sub>).

### 4.1.2 Wodór jako nieintencjonalna domieszka

Spektroskopia masowa jonów wtórnych w połączeniu z innymi technikami, o których będzie mowa w dalszej części niniejszej rozprawy, pozwoliła na zbadanie wpływu nieintencjonalnych domieszek na własności elektryczne wytwarzanych warstw. W świetle dotychczasowej wiedzy na temat domieszkowania ZnO szczególną uwagę przywiązano do obecności wodoru w badanych próbkach. Obecnie wiadomo, że wodór może występować w ZnO w charakterze domieszki donorowej [1, 2]. Ostatnie badania dotyczące kodomieszkowania [3, 4] zmuszają jednak do zastanowienia się nad możliwością podwójnej roli wodoru w procesie domieszkowania na typ *p*. W takim przypadku wydaje się być niezwykle istotna wzajemna koncentracja donorów (np. wodoru) i akceptorów (np. azotu, antymonu, fosforu bądź arsenu).

Niezwykle trudno pozbyć się jest w procesie wytwarzania materiałów wyjściowych zanieczyszczeń atomami wodoru, dodatkowo od kilku lat znany jest problem niszczenia dziuowego typu przewodnictwa w próbkach ZnO mających kontakt z powietrzem, zawierającym w swym składzie parę wodną. Mając na uwadze powyższy fakt, wykorzystując technikę SIMS, zbadano zawartość wodoru w opisanych próbkach ZnO.



**Rys. 4.5** Profile głębokościowe, SIMS próbki  $Zn_3N_2$  na podłożu GaN poddane działaniu temperatury  $600^\circ C$  przez okres czasu 15 min a) w przypadku standardowej metody czyszczenia komory wzrostu wyjściowej próbki b) przy specjalnych zabiegach oczyszczania stanowiska wzrostu.

W przypadku warstw ZnO powstałych w wyniku utleniania materiałów bazowych wykonanych techniką MBE w ultrawysokiej próżni (rzędu  $10^{-7}$  Pa) koncentracja wodoru w ZnO była mniejsza niż koncentracja intencjonalnych domieszek azotu i arsenu.

W przypadku warstw ZnO powstałych w wyniku oksydacji materiałów powstałych w procesie rozpylania katodowego koncentracja wodoru wynosiła  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  i była porównywalną z koncentracją azotu. Pozwoliło to na uzyskanie w powyższym materiale niskiej koncentracji dziur rzędu  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , przy zastosowaniu

standardowej metody oczyszczania komory. Specjalne zabiegi oczyszczania komory pozwoliły na uzyskanie materiału wyjściowego o niższej zawartości wodoru (Rys. 4.5), co z kolei poprawiło własności elektryczne warstw tak, iż udało się uzyskać koncentrację dziur rzędu  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [5, 6].

W celu efektywnego domieszkowania ZnO na typ *p* wydaje się być zasadne używanie metod wzrostu wolnych od wodoru [1, 7] jak na przykład wysokopróżniowa metoda MBE.

Powyższe badania pozwoliły zauważyć, iż wysoka zawartość wodoru w próbkach uniemożliwia, lub w poważny sposób utrudnia, domieszkowanie ZnO na typ *p*. Powyższa konkluzja wiąże się z faktem funkcjonowania wodoru w charakterze domieszki typu donorowego. Dodatkowo wiadomo także, iż azot może wiązać się z wodorem tworząc kompleksy N<sub>O</sub>-H [8]. Tego typu kompleksy powodują zmniejszanie efektywności domieszkowania azotem na typ *p*.

Opisane w niniejszej pracy próbki badano również pod kątem obecności innych nieintencjonalnych domieszek takich jak węgiel, krzem, ind, gal itp. Zauważono, iż w przypadku wykonywania próbek na krzemie, możliwe jest w procesie wygrzewania termicznego dyfundowanie Si z podłoża do ZnO. Podobnie w przypadku powstawania próbek na podłożach azotku galu zaobserwowano dyfuzję galu do warstwy ZnO. Badania SIMS nie wykazały istnienia innych istotnie ważnych nieintencjonalnych domieszek w badanych warstwach np. C, Cu czy Li, które mogłyby mieć wpływ na ich własności fizyczne.

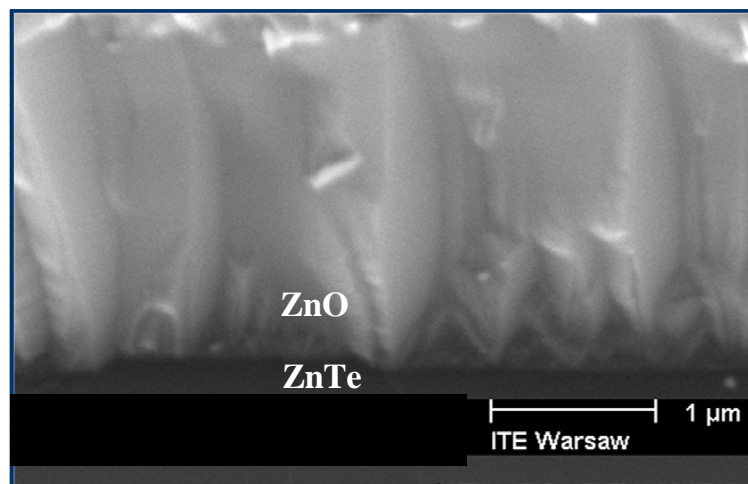
## **4.2 Skaningowa mikroskopia elektronowa utlenionych warstw**

W celu dokładniejszej charakteryzacji utlenianych próbek, przeprowadzono także badania przy wykorzystaniu elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM<sup>1</sup>). W celu zbadania między powierzchni ZnO/ZnTe w utlenianych próbkach wykonano zdjęcie próbek na przełomie (Rys. 4.6). Powyższy eksperyment uwidoczniał, iż polikryształy ZnO, występują w postaci słupków o grubości około 0.5-1  $\mu\text{m}$ , i mają tendencję do bycia grubszymi przy powierzchni próbki. Między powierzchnia ZnO/ZnTe wydaje się być natomiast dobrze zdefiniowana.

---

<sup>1</sup> SEM – ang. Scanning Electron Microscope





**Rys. 4.6** Zdjęcie przetłomu próbki ZnO powstałej w wyniku utleniania ZnTe:N na buforze ZnTe, widoczna międzypowierzchnia ZnO/ZnTe oraz polikryształy warstwy ZnO. Zdjęcie wykonano przy użyciu mikroskopu SEM.

### 4.3 Badania powierzchni

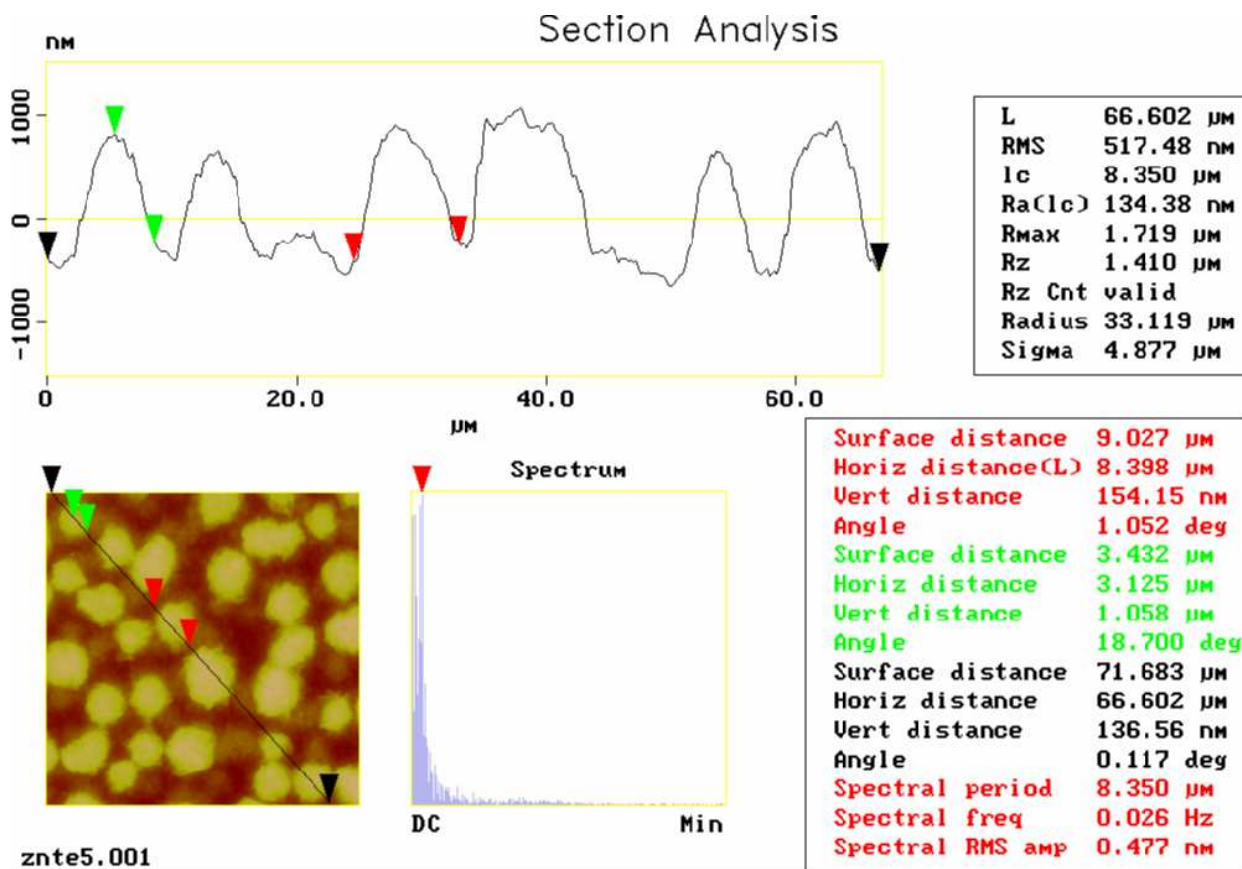
Badania powierzchni opisanych w powyższej pracy próbek ZnO wykonane zostały przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM<sup>1</sup>). Za pomocą mikroskopu sił atomowych możemy uzyskać topograficzne mapy powierzchni z rozdzielczością rzędu atomów, opisujące zarówno ukształtowanie powierzchni, jak też jej własności takie jak tarcie, rozkład ładunku elektrostatycznego, czy struktura domen magnetycznych. AFM umożliwia także obrazowanie ścian domenowych w ferroelektrykach. Przeprowadzenie pomiaru zwykle nie wymaga skomplikowanych procedur dla przygotowania badanej próbki, w porównaniu z innymi metodami mikroskopowymi i może być dokonane zarówno w powietrzu, jak i w cieczy, czy w próżni.

Wykorzystując mikroskopię sił atomowych wykonano mapy powierzchni utlenionych próbek. Powyższy eksperyment wykazał, iż na stan powierzchni uzyskanego materiału, wpływ ma rodzaj zastosowanego podłoża oraz materiału wyjściowego.

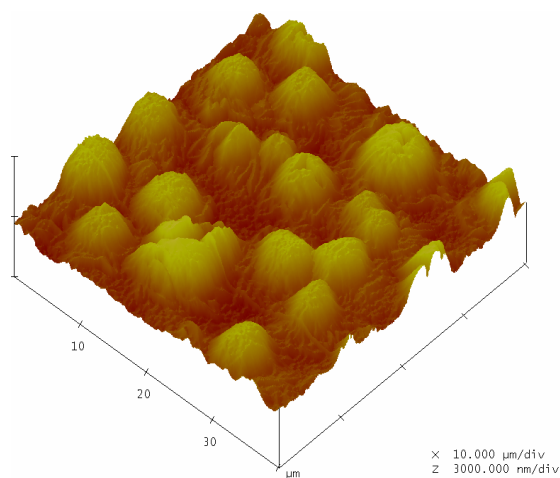
W przypadku utleniania ZnTe widzimy, iż uzyskana powierzchnia jest silnie rozbudowana [9] z charakterystycznymi górkami (Rys. 4.7). Powyższe struktury kojarzą się nam z widocznymi w obrazie SEM kryształami w postaci kolumn. Można podejrzewać, że na powierzchni widzimy zakończenia poszczególnych polikryształów. Średnie odchylenie standardowe charakteryzujące chropowatość powierzchni (RMS), z obszaru 40 μm<sup>2</sup>, wynosi w tym przypadku około 500 nm. Średnica ziaren pokrywających powierzchnię waha się w granicach 5-20 μm a ich wysokość wynosi około 3 μm.

<sup>1</sup> AFM ang. Atomic Force Microscope





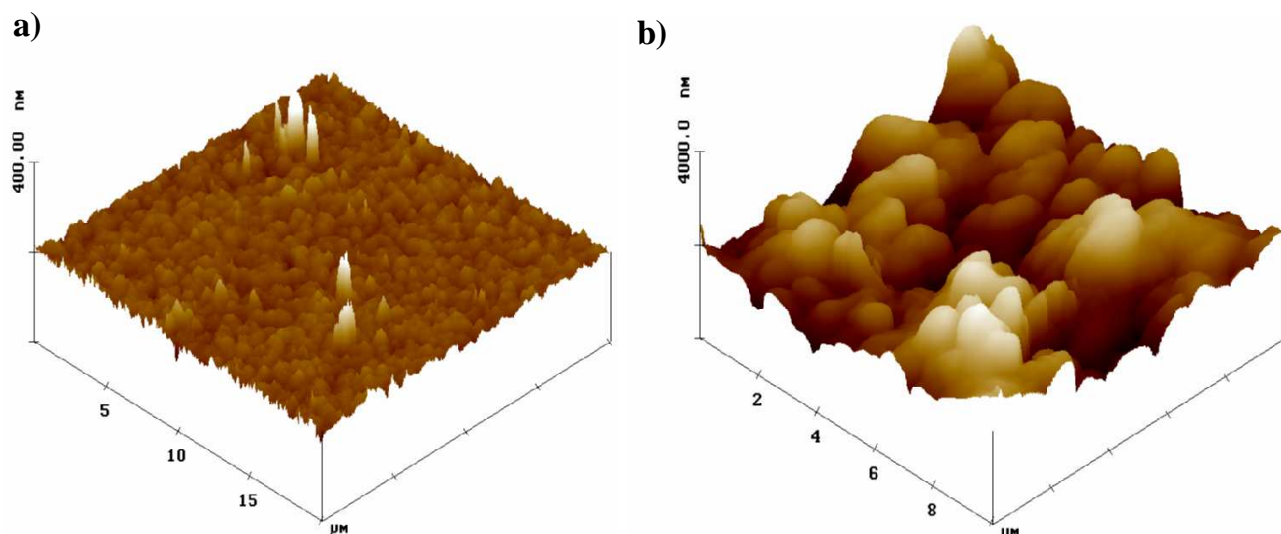
**Rys 4.7** Topograficzna mapa powierzchni otrzymana metodą AFM próbki ZnO powstałej w wyniku utleniania ZnTe na podłożu GaAs. Średnie odchylenie standardowe charakteryzujące chropowatość powierzchni (RMS)~ 500 nm. Na górnym rysunku widoczny przekrój, uwidaczniający wielkość ziaren na powierzchni.



Na Rys. 4.8 widzimy mapę powierzchni próbki wyjściowego ZnTe:N na podłożu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz mapę powierzchni tej samej próbki utlenionej w 600<sup>o</sup>C przez okres 15 minut. Przed utlenieniem próbka jest gładka (RMS 5nm) po utlenieniu staje się ona chropowata (RMS 520 nm). Podobna sytuacja zachodzi też w przypadku utleniania ZnTe:N na podłożach GaN oraz ZnO (Rys. 4.9).

W przypadku utleniania metalicznego cynku na podłożu szafirowym obserwowana powierzchnia jest zdecydowanie bardziej gładka. Dla porównania średnie odchylenie standardowe charakteryzujące chropowatość powierzchni wynosi około 15 nm z obszaru 10 μm<sup>2</sup> (Rys. 4.10).

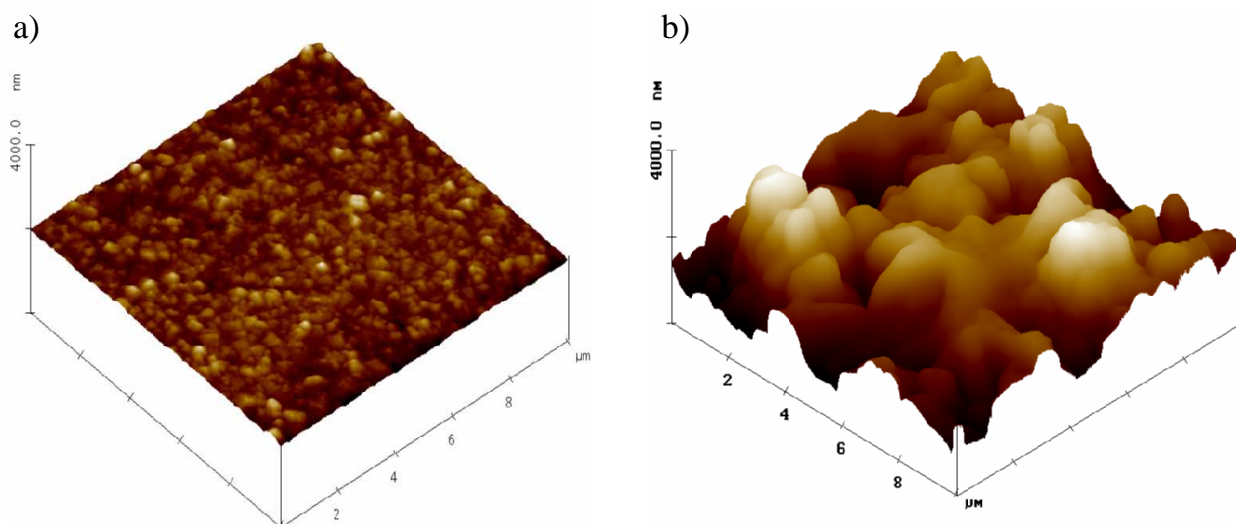
W przypadku utleniania warstw polikrystalicznego bądź amorficznego  $Zn_3N_2$  uzyskujemy próbki o parametrze chropowatości rzędu 60 nm (Rys. 4.11) [10].



**Rys 4.8** Topograficzne mapy powierzchni otrzymane metodą AFM próbek:

a) wyjściowego  $ZnTe:N/Al_2O_3$ . Średnie odchylenie standardowe charakteryzujące chropowatość powierzchni (RMS) wynosi 5 nm z obszaru  $20 \mu m^2$ ,

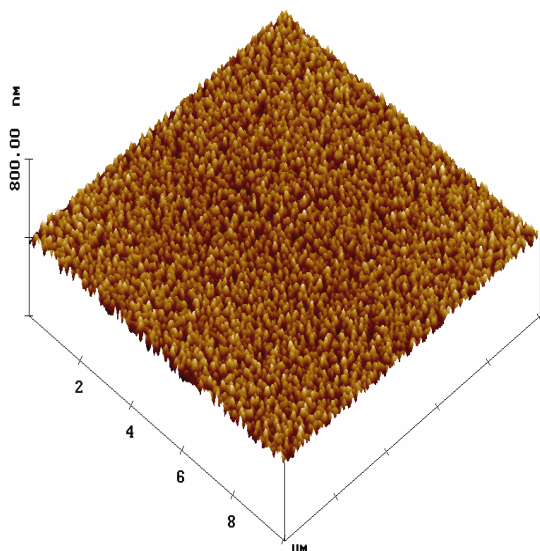
b) ta sama próbka utleniona  $600^{\circ}C$  15 min, RMS 520nm z obszaru  $10 \mu m^2$ .



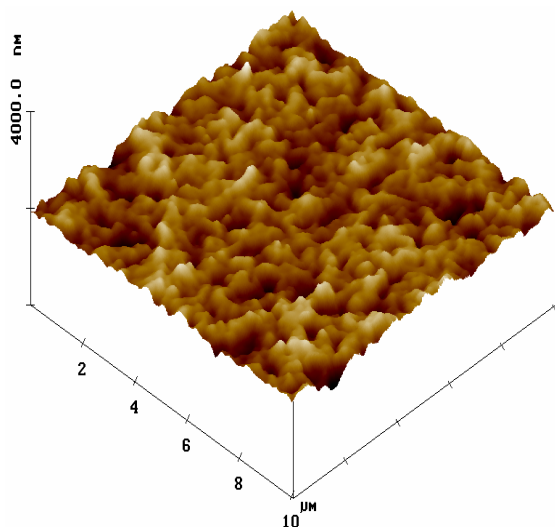
**Rys 4.9** Topograficzne mapy powierzchni otrzymane metodą AFM próbek:

a) wyjściowego  $ZnTe:N/ZnO$ . Średnie odchylenie standardowe charakteryzujące chropowatość powierzchni (RMS) wynosi 32 nm z obszaru  $10 \mu m^2$ ,

b) oraz b) próbki ZnO powstałej w wyniku utleniania ZnTe:N na podłożu ZnO, RMS 632 nm z obszaru  $10 \mu\text{m}^2$  (podobne mapy uzyskano też na podłożach GaN).



**Rys. 4.10** Topograficzna mapa powierzchni otrzymana metodą AFM próbki ZnO powstałej w wyniku utleniania Zn na podłożu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . RMS 12,5 nm z obszaru  $10 \mu\text{m}^2$ .



**Rys. 4.11** Topograficzna mapa powierzchni otrzymana metodą AFM próbki ZnO powstałej w wyniku utleniania amorficznego  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  na podłożu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . RMS 61,4 nm z obszaru  $10 \mu\text{m}^2$ .

Badania powierzchni są niezwykle istotne z punktu widzenia ewentualnego zastosowania materiału w półprzewodnikowych przyrządach takich jak diody, tranzystory czy lasery gdzie wymagane jest nanoszenie kolejnych warstw na powierzchni materiału. Szczególnie istotne jest, aby powstały materiał był wolny od dziur. Dlatego też badania, AFM przyczyniły się do opracowania procedur

wytwarzania jak najlepszej jakości warstw ZnO. Wyniki mikroskopowych badań powierzchni zebrane zostały w tabeli 4.1.

Materiał startowy	Morfologia warstwy ZnO (rms)
ZnTe/GaAs	500 nm
ZnTe:N/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	520 nm
ZnTe:N/ZnO	632 nm
Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.5 nm
Zn <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (amorficzne)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (GaN, ZnO)	61 nm

**Tabela 4.1** Zebrane wyniki badań powierzchni metodą AFM dla próbek ZnO powstałych w wyniku termicznego utleniania warstw bogatych w cynk.

#### 4.4 Interpretacja i dyskusja wyników

Wnikliwe badania spektroskopii masowej jonów wtórnych pozwoliły na pokazanie kolejnych etapów utleniania wyjściowych materiałów. Analiza profili głębokościowych pierwiastków pokazała, iż domieszkowanie materiałów bazowych pociąga za sobą uzyskanie w wyniku utleniania domieszkowanych warstw tlenku cynku. Jak się okazało niezwykle istotny wpływ na własności fizyczne otrzymanych warstw ma wybór użytego podłoża. Technika SIMS uwidoczniała w szczególności, iż w procesie termicznego utleniania możliwe jest wprowadzanie akceptorów z podłoża. W przypadku podłoża GaAs, wprowadzaną domieszką akceptorową jest arsen. Powyższa technika wprowadzania arsenu do warstw ZnO została z powodzeniem zastosowana do uzyskania dziurowego typu przewodnictwa zarówno w przypadku warstw [11], jak i nanodrutów ZnO [12]. Ta efektywna metoda domieszkowania warstw musi być stosowana ze szczególną ostrożnością. Jak istotny wpływ na efektywność wspomnianego domieszkowania ma grubość warstwy buforowej i temperatura mówi powyższy rozdział. Na podstawie badań SIMS możemy stwierdzić, iż w przypadku utleniania warstw wyjściowych na podłożu GaAs minimalna grubość bufora powinna wynosić około 3.5 μm, a przy temperaturze utleniania 600 °C czas działania atmosfery O<sub>2</sub> nie powinien przekraczać ~20 minut.

Szczegółowe badania zawartości wodoru, metodą SIMS, w próbkach ZnO dają nowy wkład do dotychczasowej wiedzy na temat roli wodoru w ZnO. W szczególności może tłumaczyć, dlaczego nie w każdym przypadku domieszkowanie akceptorami daje w rezultacie zadowalające wyniki pomiarów elektrycznych.

Przedstawione w powyższym rozdziale wyniki badań powierzchni metodą AFM, uwidaczniają, iż rodzaj i struktura materiału wyjściowego oraz podłoża mają duży wpływ na jakość powierzchni uzyskanej warstwy ZnO. Wydaje się, iż utlenianie materiałów wyjściowych amorficznych lub pokrystalicznych daje w rezultacie gładszą powierzchnię niż utlenianie warstw silnie zorientowanych.

## 4.5 Literatura do rozdziału 4

- [1] C.G. Van de Walle. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1012 (2000).
- [2] S.F.J. Cox, E.A. Davis, S.P. Cottrell, P.J.C. King, J.S. Lord, J.M. Gil, H.V. Alberto, R.C. Vilpo, J. Pirotto Duarte, N. yres de Campos, A. Weidinger, R.L. Lichti, S.J.C. Irvine. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2601 (2001).
- [3] L.G. Wang, A. Zunger. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 256401 (2003).
- [4] M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai. *Jpn. J. Appl. Phys. , Part 2* **38**, L1205 (1999).
- [5] E. Kaminska, E. Przezdziecka, A. Piotrowska, J. Kossut, P. Boguslawski, I. Pasternak, R. Jakiela, E. Dynowska. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **957**, 0957-K08-04 (2007).
- [6] E. Kaminska, A. Piotrowska, J. Kossut, A. Barcz, R. Butkute, W. Dobrowolski, E. Dynowska, R. Jakiela, E. Przezdziecka, R. Lukasiewicz, M. Aleszkiewicz, P. Wojnar, E. Kowalczyk. *Solid State Commun.* **135**, 11 (2005).
- [7] L. Xiaonan, B. Keyes, S. Asher, S.B. Zhang, H.W. Su, T.J. Coutts, S. Limpijumnong, C.G. Van de Walle. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 122107 (2005).
- [8] L. Xiaonan, S.E. Asher, S. Limpijumnong, B.M. Keyes, C.L. Perkins, T.M. Barnes, H.R. Moutinho, J.M. Luther, S.B. Zhang, Wei S HS, T.J. Coutts. *J. Cryst. Growth* **287**, 94 (2006).
- [9] E. Przeździecka, E. Kamińska, E. Dynowska, R. Butkute, W. Dobrowolski, H. Kępa, R. Jakiela, M. Aleszkiewicz, E. Łusakowska, E. Janik, J. Kossut. *Physica Status Solidi C* **2**, 1218 (2005).
- [10] E. Kaminska, A. Piotrowska, J. Kossut, R. Butkute, W. Dobrowolski, R. Lukasiewicz, A. Barcz, R. Jakiela, E. Dynowska, E. Przezdziecka, M. Aleszkiewicz, P. Wojnar, E. Kowalczyk. *Physica Status Solidi C* **2**, 1119 (2005).
- [11] E. Przezdziecka, E. Kamiska, K.P. Korona, E. Dynowska, W. Dobrowolski, R. Jakiela, L. Kłopotowski, J. Kossut. *Semicond. Sci. Technol.* **22**, 10 (2007).
- [12] W. Lee, M.C. Jeong, J.M. Myoung. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 6167 (2004).



## 5 Elektryczne własności warstw ZnO

Jednym z podstawowych celów niniejszej pracy było wytworzenie warstw ZnO o dziurowym typie przewodnictwa. Ze względu na fakt występowania w ZnO, rodzimych defektów typu donorowego jest to niezwykle trudne. Więcej o tym, dlaczego tak trudno uzyskać jest przewodnictwo typu *p*, mówi rozdział 1.4.

Pomiary elektryczne próbek badanych w powyższej pracy wykonywane były w Instytucie Fizyki PAN w zespole badawczym fizyki półprzewodników półmagnetycznych. Przed rozpoczęciem powyższych badań, wytworzone zostały liniowe kontakty Cr/Au do próbek ZnO. Standardowo wszystkie opisane w niniejszej rozprawie doktorskiej próbki ZnO, badane były w temperaturze pokojowej w polu magnetycznym do 1.5 T, w konfiguracji van der Pauwa. Ponadto, część wyników uzyskano na innych układach pomiarowych także w konfiguracji Halla, zarówno w temperaturze pokojowej jak i w niskiej temperaturze azotowej.

Ponieważ w niniejszej rozprawie doktorskiej zauważono wpływ wyboru domieszki akceptorowej na właściwości elektryczne badanych próbek wyniki eksperymentalne przedstawione są kolejno dla domieszkowania: azotem, arsenem i antymonem.

### 5.1 Własności elektryczne próbek ZnO domieszkowanych azotem

Własności elektryczne próbek powstałych na skutek utleniania warstw zawierających azot ( $\text{ZnTe:N}$ ,  $\text{Zn}_3\text{N}_2$ ) przedstawione są w tabeli 5.1. Na podstawie wcześniejszych pomiarów SIMS wiemy, iż próbki ZnO powstałe w wyniku oksydacji domieszkowanych azotem warstw tellurku cynku są również domieszkowane tym pierwiastkiem. Podobnie na skutek utleniania  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  uzyskujemy domieszkowane azotem warstwy ZnO. Azot jest materiałem grupy V układu okresowego pierwiastków, ze względu na niewielką długość wiązania Zn-N (1.88 Å), bliską długości Zn-O (1.93 Å), oraz ze względu na uzyskaną z przewidywań teoretycznych małą energią jonizacji akceptora  $\text{N}_\text{O}$ , wydaje się on być jedną z najbardziej obiecujących domieszek akceptorowych w ZnO. W związku z tym oczekujemy, iż badane próbki powinny wykazać dziurowy typ przewodnictwa. Na podstawie tabeli 5.1, widzimy wyraźnie iż utleniania próbek ZnTe domieszkowanych azotem hodowanych na podłożu ZnTe daje w rezultacie próbki tlenku cynku typu *p*. Koncentracja dziur w powyższym przypadku wynosiła średnio w badanych próbkach kilka razy  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ . W przypadku utleniania niedomieszkowanych warstw ZnTe na podłożu ZnTe uzyskano materiał wysokooporowy, co wskazuje, iż dziurowy typ przewodnictwa związany jest z domieszkowaniem azotem. W przypadku natomiast utleniania warstw  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  uzyskana koncentracja dziur wynosiła podobnie kilka razy  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ . Dodatkowo zaobserwowano w powyższym przypadku silną zależność koncentracji dziur od zawartości wodoru w próbkach wyjściowych. Wiemy, że wodór może pełnić w ZnO podwójną rolę, otóż jest on jak wiadomo donorem, ale wydaje się, iż może również być pomocny w domieszkowaniu na typ *p*, np. w przypadku jednoczesnego domieszkowania akceptorami i donorami. W wypadku standardowej procedury oczyszczania komory wzrostu  $\text{Zn}_3\text{N}_2$ , w wyniku utleniania tego materiału, uzyskano ZnO typu *p* o niskiej koncentracji nośników  $\sim 10^{14}\text{cm}^{-3}$  lub próbki wysokooporowe. W przypadku natomiast ulepszonej procedury oczyszczania stanowiska wzrostu uzyskano próbki tlenku cynku o koncentracji nośników typu *p*



rzędu  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Jak wiemy z opisanych wcześniej w powyższej rozprawie wyników SIMS, w wymienionych próbkach koncentracja wodoru w materiale ZnO wynosiła odpowiednio w przypadku standardowej metody czyszczenia około  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , a w przypadku specjalnych procedur  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Widzimy, zatem iż zbyt duża koncentracja wodoru (uzyskana z badań SIMS) względem koncentracji domieszki akceptorowej, jaką jest azot może doprowadzić do spadku koncentracji dziur, a nawet uniemożliwić uzyskanie materiału o dziurowym typie przewodnictwa.

Materiał bazowy	Parametry utleniania	$d_{\text{ZnO}}$ ( $\mu\text{m}$ )	Rodzaj domieszki	typ	Koncentracja nośników ( $\text{cm}^{-3}$ )	Ruchliwość ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Oporność [ $\Omega\text{cm}$ ]	Koncentracja H - SIMS ( $\text{cm}^{-3}$ )
ZnTe(001)/ ZnTe:N	600°C 12 min.	2	N	p	$6,6 \times 10^{17}$	95	0.1	-----
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Zn <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	600°C 15min	0.6	N	p	$2,6 \times 10^{17}$	17,9	1.52	$< 5 \times 10^{19}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Zn <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	600°C 15min	0.6	N	p	$7 \times 10^{13}$	111	740	$> 1 \times 10^{20}$

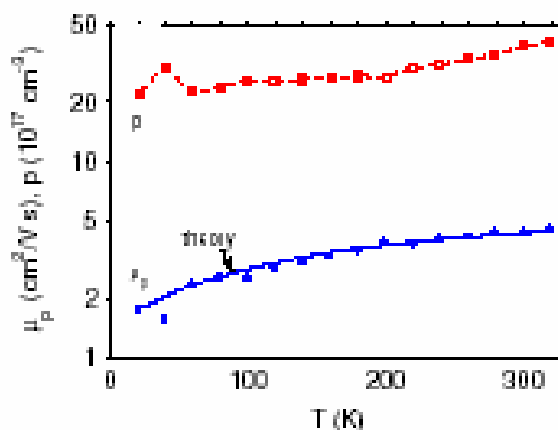
**Tabela 5.1** Elektryczne właściwości typowych próbek ZnO domieszkowanych azotem, powstałych na skutek termicznego utleniania materiałów wyjściowych zawierających azot.

Zauważono również, iż na własności elektryczne materiału może mieć wpływ wybór podłoża. Próby wytworzenia monokrystalicznej warstwy ZnO domieszkowanej azotem poprzez utlenianie ZnTe:N oraz Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> na podłożach azotku galu doprowadziły do powstania materiału typu *n* lub materiału o wysokiej oporności. Ponieważ ZnO niedomieszkowane jest naturalnie typu *n* wydaje się, iż w powyższym przypadku udało się jedynie skompensować przewodnictwa donorowe. Możliwe jest, iż w przypadku wytwarzania ZnO na GaN w procesie termicznego utleniania atomy galu z podłoża dyfundują do obszaru ZnO. Gal pełni w tlenku cynku rolę domieszki donorowej. Podobnie w przypadku wytwarzania warstw ZnO na SiO<sub>2</sub>, zauważono dyfuzję atomów Si do warstwy ZnO, co prawdopodobnie uniemożliwiło uzyskanie materiału o dziurowym typie przewodnictwa.

Należy wspomnieć, iż standardowo w przeprowadzonych pomiarach używano izolujących podłoży, podłoża te w szczególności nie wykazywały przewodnictwa typu dziurowego i nie dawały wkładu do przewodnictwa próbki.

Przyjrzyjmy się jeszcze otrzymanej z badań elektrycznych ruchliwości nośników w naszych próbkach. Otóż w przypadku ZnO:N powstałego w wyniku termicznego utleniania, ZnTe:N zauważamy wysoką wartość ruchliwości nośników ( $\sim 90 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). Teoretyczne obliczenia ruchliwości [1] sugerują, iż dla koncentracji nośników  $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , w temperaturze 300 K, powinniśmy uzyskać około  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (patrz rysunek 5.1). Jednakże, opierając się na opisanych wcześniej w niniejszej rozprawie wynikach XRD, wiemy, iż w powyższych próbkach mamy wytrącenia metalicznego telluru. Takie metaliczne wytrącenia mogą być odpowiedzialne za wysoką wartość ruchliwości w naszych próbkach [2].





**Rys. 5.1** Hallowska ruchliwość i koncentracja uzyskana dla próbek p-ZnO. Rysunek zaczerpnięto z pracy [1].

Uzyskana w badanych próbkach ZnO:N koncentracja dziur na poziomie  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  jest wartością porównywalną z wynikami innych grup badawczych, gdzie domieszkowanie ZnO azotem daje zazwyczaj koncentracje dziur na poziomie  $10^{16}$ - $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [3, 4].

Na podstawie powyższych badań możemy stwierdzić, iż domieszkowane azotem próbki ZnO, powstałe w wyniku poddania wyjściowych materiałów zawierających azot, działaniu atmosfery  $\text{O}_2$ , wykazują dziurowy typ przewodnictwa. Uzyskana w powyższym przypadku koncentracja dziur (w przypadku optymalnego wyboru parametrów wzrostu oraz parametrów utleniania) wynosi  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Korzystając z badań spektroskopii masowej jonów wtórnych wiemy, iż koncentracja azotu w naszych próbkach ZnO wynosiła  $\sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Wydaje się, zatem iż proces domieszkowania azotem nie był całkowicie efektywny, tzn. jedynie część atomów azotu dała wkład do dziurowego przewodnictwa krysztalu. Jedną z przyczyn powyższego efektu może być fakt, iż wprowadzone domieszki azotu mogą w łatwy sposób wiązać się z wodorem tworząc nieaktywne elektrycznie kompleksy N-H [5]. Ilość uzyskanych z domieszkowania dziur zależna jest także od tego jak głęboko w przerwie znajduje się poziom akceptorowy. Jeśli wartość tej energii położenia poziomu domieszki jest duża wtedy uzyskamy mniejszą liczbę nośników.

## 5.2 Własności elektryczne próbek ZnO domieszkowanych arsenem

Spektroskopia masowa jonów wtórnych, opisana w powyższej pracy w rozdziale 4.1, uwidoczniała iż, wytwarzanie warstw na podłożu GaAs, powoduje powstanie materiału ZnO domieszkowanego arsenem. Dzieje się tak, dlatego iż w procesie termicznego utleniania, atomy As dyfundują do warstwy ZnO z podłoża arsenku galu. Powyższy proces jest z punktu widzenia domieszkowania ZnO korzystny i bardzo istotny. Jak pokazują przewidywania teoretyczne atomy arsenu wbudowują się w sieć ZnO zgoła inaczej niż opisane wcześniej atomy azotu. Arsen wbudowuje się prawdopodobnie w miejsce cynku i dodatkowo wytwarza dwie luki cynkowe. Powstałe dzięki temu duże kompleksy  $\text{As}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$  mają charakter płytkich akceptorów w ZnO. Dlatego też w przypadku wytwarzania tlenku cynku na podłożu GaAs możliwe jest uzyskanie ZnO o dziurowym typie przewodnictwa.

W przypadku utleniania wyjściowych próbek ZnTe oraz ZnTe:N na podłożu GaAs uzyskano próbki ZnO o dziurowym typie przewodnictwa. Uzyskana koncentracja dziur w przypadku domieszkowania wyłącznie arsenem była wysoka i wynosiła  $\sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Podobnie wysoką koncentrację uzyskano w wyniku jednoczesnego domieszkowania próbek azotem i arsenem. Z pomiarów SIMS wiemy, iż koncentracja arsenu w powyższych próbkach była większa niż  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Wskazuje to na fakt, iż proces domieszkowania arsenem jest procesem bardziej efektywnym niż domieszkowanie azotem. Ruchliwość nośników w badanych próbkach wahała się w przedziale od kilku do kilkudziesięciu  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Przeprowadzono również badania powyższych próbek na innym układzie eksperymentalnym w niskiej i wysokiej temperaturze, w konfiguracji Halla, eksperyment powyższy potwierdził, iż próbki wykazują przewodnictwo dziurowe. Dodatkowo uzyskana koncentracja dziur zarówno w 300 K jak i 6 K wynosiła podobnie  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Wskazuje to na fakt, iż mamy tutaj do czynienia z półprzewodnikiem zdegenerowanym.

Ponieważ w wyniku utleniania próbek ZnTe/GaAs powstają próbki ZnO/ZnTe/GaAs zawierające niedomieszkowany bufor ZnTe i może zachodzić podejrzenie, że powyższa warstwa mogłaby dawać swój wkład do przewodnictwa próbki, wykonano następujący eksperyment. Odtrawiono całą warstwę ZnO i ponownie zbadano próbkę pod względem elektrycznym. W eksperymencie posłużono się metodą SIMS w celu stwierdzenia czy cała warstwa ZnO została oddtrawiona. Wykazano, iż bufor ZnTe wraz z podłożem GaAs są izolujące. Nie wykazują one przewodnictwa dziurowego.

Powyższy eksperyment pokazał, iż arsen jest bardzo efektywną domieszką akceptorową w ZnO.

Materiał bazowy	Parametry utleniania	$d_{\text{ZnO}}$ ( $\mu\text{m}$ )	Rodzaj domieszki	typ	Koncentracja nośników ( $\text{cm}^{-3}$ )	Ruchliwość ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Oporność ( $\Omega\text{cm}$ )
GaAs/ZnTe(5 $\mu\text{m}$ )/ ZnTe:N(0.5 $\mu\text{m}$ )	600°C 8 min.	1	N, As	p	$1 \times 10^{19}$	2	0.15
GaAs/ZnTe(3.5 $\mu\text{m}$ )	600°C 8 min.	1	As	p	$3 \times 10^{19}$	2	0.09

**Tabela 5.2** Elektryczne właściwości typowych próbek ZnO domieszkowanych arsenem, powstałych na skutek termicznego utleniania próbek wyjściowych hodowanych na podłożach GaAs.

### 5.3 Własności elektryczne próbek ZnO domieszkowanych antymonem

W przypadku utleniania próbek wyjściowych zawierających antymon otrzymanych metodą rozpylania katodowego, uzyskujemy próbki ZnO również domieszkowane antymonem. Próbki wyjściowe powstają podczas nanoszenia na podłoże cynku oraz dodatkowo rozpylania trargetu  $\text{Zn}_3\text{Sb}_4$ . Antymon wbudowuje się prawdopodobnie w ZnO podobnie jak arsen to jest w miejsce cynku, tworząc kompleksy akceptorowe  $\text{Sb}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$  [6]. Ponieważ w przypadku domieszkowania As

udało się uzyskać wysoką koncentrację dziur, również w przypadku domieszkowania antymonem mamy nadzieje na uzyskanie, dziurowego typu przewodnictwa. Własności elektryczne próbek ZnO:Sb zebrane są w tabeli 5.3. Widzimy, iż w przypadku utleniania cynku z antymonem przy standardowym wygrzewaniu w niższej temperaturze ( $\sim 500$  °C) nie uzyskujemy materiału o przewodnictwie dziurowym, dopiero zastosowanie dodatkowego wygrzewania próbek w 800 °C w atmosferze O<sub>2</sub> lub N<sub>2</sub> daje w rezultacie próbki o dziurowym typie przewodnictwa [7]. Wydaje się, zatem, że aby uaktywnić domieszkę antymonu należy dodatkowo aktywować ją poprzez wygrzewanie w wysokiej temperaturze w atmosferze tlenu bądź azotu. Po zastosowaniu powyższej procedury uzyskujemy koncentracja dziur  $p \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  oraz odpowiednio ruchliwość  $\mu \sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Przy poziomie nieintencjonalnej domieszki wodoru poniżej  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Materiał bazowy	Parametry utleniania	$d_{\text{ZnO}}$ ( $\mu\text{m}$ )	Rodzaj domieszki	typ	Koncentracja nośników ( $\text{cm}^{-3}$ )	Ruchliwość ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Oporność ( $\Omega\text{cm}$ )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Zn/Zn-Sb/Zn	500°C 10min +800°C	0.6	Sb	p	$2 \times 10^{17}$	7.4	4.3

**Tabela 5.3** Elektryczne właściwości typowych próbek ZnO domieszkowanych antymonem, powstałych na skutek termicznego utleniania materiałów wyjściowych zawierających antymon.

## 5.4 Stabilność domieszkowania

Rozważając własności elektryczne warstw ZnO należy wspomnieć także o kwestii stabilności domieszkowania. Niektóre prace dotyczące uzyskania materiału typu *p* ukazywały, iż próbki ZnO miały mniejszą koncentrację dziur w przypadku ponownego ich badania po pewnym okresie czasu [8]. Przyczyną tego mógł być fakt narażenia próbek na działanie atmosfery zawierającej wodór. Niewielkie atomy wodoru mogły wdyfundować do warstwy ZnO kompensując w ten sposób ilość dziur. Jeśli *p*-ZnO przechowujemy w suchej atmosferze, zawierającej mało pary wodnej nie obserwujemy (w okresie półrocznym) w naszych próbkach spadku ilości dziur, jednakże kilkukrotne chłodzenie (do temperatur helowych) a następnie odgrzewanie (do temperatury pokojowej) prowadziło do spadku ilości dziur w badanych próbkach.

W przypadku warstw domieszkowanych azotem problem stabilności domieszkowania znany jest także w innym półprzewodniku Zn-VI, na przykład w przypadku ZnSe. Azot tworzy tam akceptor w przypadku, gdy wbudowuje się w miejsce Se ( $N_{\text{Se}}$ ). Jednakże, obliczenia z pierwszych zasad sugerują, że korzystniej energetycznie jest, gdy azot wbuduje się międzywęzłowo ( $N_i$ ) i zwiąże się z luką selenową ( $V_{\text{Se}}$ ). Zanikanie typu *p* może być związane z faktem, iż początkowo wbudowany podstawieniowo azot migruje w pozycję międzywęzłową tworząc kompleks ( $N_i-V_{\text{Se}}$ ) [9]. Podobna sytuacja może mieć miejsce w przypadku domieszkowanego azotem *p*-ZnO, gdzie mogą powstać kompleksy ( $N_i-V_{\text{O}}$ ).

Przyczyną nieefektywnego i niestabilnego domieszkowania azotem może być także powstawanie innych kompleksów, np. azotu cząsteczkowego z cynkiem ( $\text{N-Zn}_4$ ) [10] bądź cząsteczek  $\text{N}_2$ .

## 5.5 Wpływ wyboru domieszki akceptorowej na koncentrację dziur w ZnO

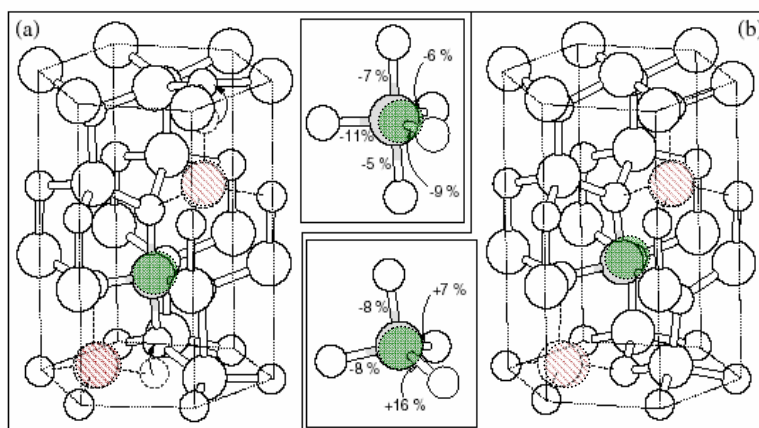
W powyższej rozprawie doktorskiej szczególna uwaga zwrócona jest na domieszkowanie próbek ZnO azotem i arsenem, przy jednoczesnym tylko wspomnieniu domieszki antymonu. Za wyborem azotu i arsenu przemawiały obliczenia teoretyczne pokazujące, iż akceptory  $\text{N}_\text{O}$  oraz  $\text{As}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$  powinny mieć niewielką energię jonizacji. Nie znaczy to oczywiście, iż inne domieszki takie jak fosfor, srebro, miedź czy lit nie są istotne z punktu widzenia uzyskania dziurowego typu przewodnictwa. Ponieważ jednak mieliśmy dość prostą możliwość wytworzenia materiałów zawierających azot, jak chociażby  $\text{ZnTe:N}$ , oraz wykorzystania podłoża GaAs próba domieszkowania azotem i arsenem mogły być przeprowadzone niejako w sposób naturalny, kontynuujący zdobytą wiedzę na temat wzrostu bazowych materiałów w metodzie MBE oraz rozpylania katodowego. Sukcesy na polu domieszkowania N i As zmotywowały chęć podjęcia próby domieszkowania antymonem. Ponieważ każda domieszka wymagała dużego nakładu pracy w wytworzeniu materiału ZnO o dziurowym typie przewodnictwa oraz zbadania różnych własności fizycznych tlenku cynku domieszkowanego danym akceptorem nie sposób było w ramach jednej pracy przebadać w sposób gruntownie wiele różnych akceptorów.

Jak pokazują wyniki eksperymentalne opisane powyżej wybór domieszki akceptorowej ma ogromny wpływ na własności elektryczne uzyskanego materiału. Niezwykle istotnym jest fakt, iż zarówno azot, arsen jak i antymon pozwalają na uzyskanie materiału o dziurowym typie przewodnictwa. Zrozumienie, dlaczego dana domieszka może być bardziej efektywna niż inne nie jest sprawą prostą. Zależy ona od wielu czynników takich jak wybór podłoża, koncentracji nieintencjonalnych domieszek, parametrów utleniania i innych takich np. jak chociażby wybór metody wytwarzania ZnO.

W przypadku ZnO domieszkowanego azotem uzyskana w powyższej rozprawie koncentracja dziur wynosiła, przy optymalnym doborze parametrów wytwarzania, około  $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . W porównaniu z innymi raportowanymi pracami dotyczącymi domieszkowania azotem, była ona wyższa lub porównywalna. I tak np. Look w swojej pracy [11] uzyskał koncentrację dziur  $9 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , pomimo iż uzyskana koncentracja azotu z pomiarów SIMS była rzędu  $10^{19} \text{cm}^{-3}$ . Widzimy, zatem że podobnie jak w naszym przypadku efektywność domieszkowania była relatywnie niska. Fakt, iż w przypadku domieszkowania tlenku cynku azotem uzyskuje się koncentrację dziur  $10^{16}$ - $10^{18} \text{cm}^{-3}$ , pomimo wysokiej koncentracji azotu związany może być ściśle z obecnością wodoru w próbkach ZnO. Wodór jest niezwykle małym atomem i trudno jest się go pozbyć z różnego rodzaju metod wytwarzania materiałów półprzewodnikowych takich jak: MBE, rozpylanie katodowe czy w szczególności MOCVD. Pomocne może się tutaj okazać wygrzewanie próbek  $\text{ZnO:N}$  [12] w temperaturze ( $500$ - $600^\circ\text{C}$ ). Jak pokazują inne prace badawcze może pozwolić to na przekonwertowanie materiału z typu  $n$  na  $p$ , lub na wzrost koncentracji dziur. W powyższej rozprawie użyto

materiałów wyjściowych zawierających azot do wytworzenia tlenku cynku o dziurowym typie przewodnictwa, pokazano także silny wpływ nieintencjonalnych domieszek na koncentrację dziur.

Zaproponowany w 2004 roku przez grupę ( Limpijumnong, Zhang, Wei, Park) model teoretyczny [6] dotyczący domieszkowania ZnO dużymi atomami takimi jak arsen czy antymon, rzucił nowe światło na problem domieszkowania ZnO na typ *p*. Model powyższy zasugerował, iż atomy piątej grupy układu okresowego takie jak antymon czy arsen nie wbudują się prawdopodobnie w miejsce tlenu a raczej będzie dla nich korzystnie energetycznie wbudować się w miejsce cynku, dodatkowo tworząc dwie luki cynkowe. Powyższy kompleks będzie miał charakter płytkiej domieszki akceptorowej. Wyliczona energia jonizacji  $As_{Zn}-2V_{Zn}$  wynosi 0.15 eV i jest o 1 eV mniejsza niż w przypadku gdyby atom arsenu wbudował by się w miejsce atomu tlenu  $As_O$ , kiedy  $E_i=1.15$  eV.



**Rys.5.2** Atomowa struktura kompleksu  $As_{Zn}-2V_{Zn}$ . Małe białe kule oznaczają atomy tlenu, duże białe kule atomy cynku, kule zielone symbolizują atomy arsenu, natomiast czerwone kreskowane miejsca luk cynkowych. Rysunek zaczerpnięty z pracy [6].

Uzyskana w niniejszej rozprawie wysoka koncentracja dziur w przypadku próbek domieszkowanych arsenem  $p \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , oraz wysoka efektywność domieszkowania sugerują, iż arsen jest dobrą domieszką do uzyskania przewodnictwa typu *p*. Prawdopodobnie zgodnie z teorią tworzy on większe kompleksy typu akceptorowego o niskiej energii jonizacji. W powyższej rozprawie doktorskiej wykorzystano podłoża GaAs jako efektywne źródło domieszkowania arsenem, pokazano, iż powyższa metoda jest bardzo efektywna.

Natomiast w przypadku antymonu, uzyskana teoretycznie energia jonizacji akceptora  $Sb_{Zn}-2V_{Zn}$  wynosi 0.16 eV. Jako efektywne źródło antymonu wykorzystano w niniejszej rozprawie uzyskany metodą rozpylania katodowego Zn-Sb. W powyższym przypadku uzyskano koncentrację dziur rzędu  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Możemy oszacować, iż koncentracja nośników w naszych próbkach została wyznaczona z dokładnością do około pół rzędu wielkości. Przyczyną błędów pomiarowych jest w tym przypadku grubość warstwy ZnO. Dodatkowo z przedstawionych we wcześniejszych rozdziałach badań SIMS wiemy, iż rozkład domieszek (N, As, Sb) w naszych warstwach nie jest jednorodny. Wahania koncentracji atomów domieszek w naszych próbkach wynoszą: odpowiednio dla

arsenu (od  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  do  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) dla azotu i antymonu (od  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  do  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Inną przyczyną błędów może być także wielkość kontaktów oraz ich jakość i jednorodność. Wpływa to w oczywisty sposób na wartość uzyskanej koncentracji hallowskiej.

## 5.6 Podsumowanie

Badania elektrycznych własności szeroko przerwowego półprzewodnika, jakim jest ZnO, pokazały jednoznacznie, iż możliwe jest uzyskanie tlenku cynku o dziurowym typie przewodnictwa. Pokazano, iż zarówno azot, arsen jak i antymon stanowią dobry wybór domieszki akceptorowej w ZnO. Przedstawione w powyższym rozdziale badania uwidocznily wpływ domieszki akceptorowej na własności elektryczne uzyskanego materiału, oraz silny wpływ nieintencjonalnych domieszek na koncentrację dziur. W szczególności ogromny wpływ wodoru w domieszkowaniu na typ  $p$ . Podsumowując, metoda termicznego utleniania materiałów wyjściowych zawierających azot lub antymon, bądź wytwarzanych na podłożu GaAs prowadzić może do uzyskania wysokiej koncentracji dziur, nawet rzędu  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Istnieje, zatem możliwość zastosowania powyższych, domieszkowanych warstw ZnO do różnego rodzaju półprzewodnikowych przyrządów elektrycznych takich jak: diody, tranzystory czy lasery.

## 5.7 Literatura do rozdziału 5

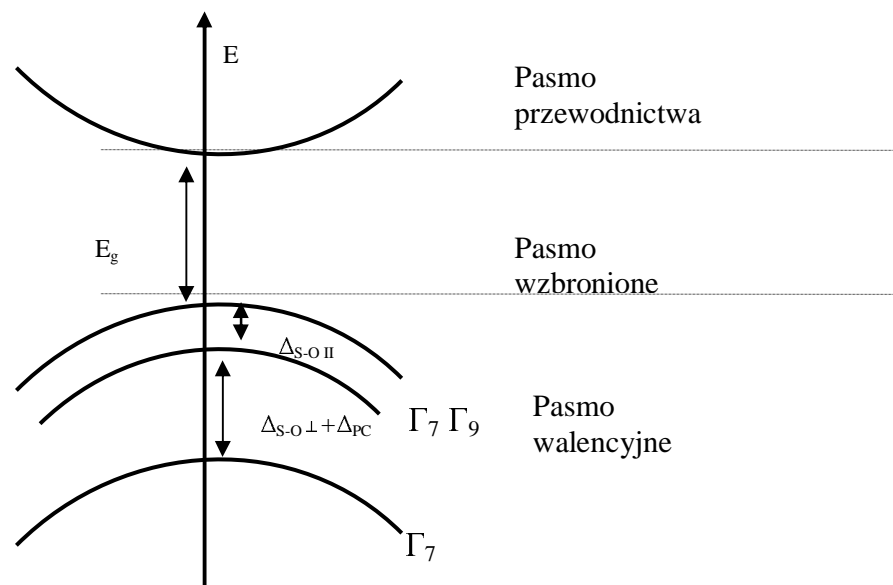
- [1] D.C. Look, C. Coskun, B. Claflin, G.C. Farlow. *Phys. B* **340-342**, 32 (2003).
- [2] C. Wolfe, G. Stilman. *Semiconductors and Semimetals* **10**, 175 (1975).
- [3] K. Iwata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki. *J. Cryst. Growth* **209**, 526 (2000).
- [4] C.C. Lin, S.Y. Chen, S.Y. Cheng, H.Y. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5040 (2004).
- [5] N.Y. Garces, L. Wang, N.C. Giles, L.E. Halliburton, G. Cantwell, D.B. Eason. *J. Appl. Phys.* **94**, 519 (2003).
- [6] S. Limpijumnong, S.B. Zhang, Su Huai Wei, C.H. Park. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 155504 (2004).
- [7] E. Kaminska, E. Przedziecka, A. Piotrowska, J. Kossut, P. Boguslawski, I. Pasternak, R. Jakiela, E. Dynowska. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **957**, 0957-K08-04 (2007).
- [8] T.M. Barnes, K. Olson, C.A. Wolden. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 112112 (2005).
- [9] S. Gundel, W. Faschinger. *Phys. Rev. B* **65**, 035208 (2001).
- [10] L.G. Wang, A. Zunger. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 256401 (2003).
- [11] D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason, G. Cantwell. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1830 (2002).
- [12] Z.Y. Zhi, G.L. Jian, H.C. Han, Z.Z. Yin, W. Lei, H.Z. Bing, Y.H. Jing. *J. Cryst. Growth* **253**, (2003).

## 6 Optyczne własności warstw ZnO

*Optyczne właściwości półprzewodników związane są ściśle z ich strukturą elektronową. Do wrodzonych własności optycznych danego materiału zaliczamy wszelkie przejścia pomiędzy elektronami w paśmie przewodnictwa oraz dziurami w paśmie walencyjnym. Włączamy tutaj także efekty ekscytonowe związane z oddziaływaniem kulombowskim pomiędzy elektronem a dziurą. Dzięki wprowadzaniu do czystego półprzewodnika domieszek lub defektów wprowadzamy w obszarze przerwy energetycznej dyskretne stany elektronowe a tym samym zmieniamy własności optyczne materiału. Dzięki temu materiał nabywa pewnych, nowych, charakterystycznych dla danej domieszki bądź defektu cech. Zbadanie i zrozumienie wpływu domieszki na optyczne własności materiału jest niezwykle ważne z punktu widzenia potencjalnych zastosowań materiału w optoelektronice. W celu zbadania optycznych właściwości ZnO domieszkowanego różnymi pierwiastkami na typ p, posłużono się przede wszystkim techniką badania fotoluminescencji z próbek oraz dodatkowo, marginalnie pomiarami transmisji. Powyższy rozdział zawiera dane eksperymentalne dla próbek domieszkowanych azotem, arsenem oraz antymonem.*

### 6.1 Struktura elektronowa ZnO

Pasmo przewodnictwa wurcytowego ZnO jest, generalnie zbudowane ze stanów typu  $s$  o symetrii  $\Gamma_7$ , podczas gdy pasmo walencyjne zbudowane jest głównie ze stanów typu  $p$ . Dodatkowo, w heksagonalnej strukturze typu wurcytu, oddziaływanie spin-orbitalne oraz pole krystaliczne powodują, iż pasmo walencyjne rozszczepia się na trzy pasma zazwyczaj nazywane  $A$  (pasmo dziur ciężkich),  $B$  (pasmo dziur lekkich) oraz  $C$  (nazywane pasmem dziur odszczepionych spin-orbitalnie), patrz Rys. 6.1. W przypadku wurcytowego ZnO, kolejność ułożenia maksimów pasm walencyjnych budzi kontrowersje [1]. Różnica zdań na temat kolejności pasm bierze się z różnej interpretacji obserwowanych w ZnO linii widmowych. Przeprowadzone w latach 60 badania podstawowej krawędzi absorpcji w cienkich, monokrystalicznych próbkach ZnO w świetle spolaryzowanym, sugerują, iż ułożenie pasm walencyjnych w ZnO jest następujące ( $\Gamma_7, \Gamma_9, \Gamma_7$ ) [2–5]. Podczas gdy pomiary fotoluminescencji oraz odbicia przeprowadzone na kryształach ZnO wysokiej jakości sugerują inne, klasyczne ułożenie pasm [5] podobne jak w innych półprzewodnikach II-VI o strukturze wurcytu ( $\Gamma_9, \Gamma_7, \Gamma_7$ ). Pomimo licznych badań problem ten nie jest do końca rozwiązany. Wiemy jedynie, iż mamy trzy pasma walencyjne, a tym samym możemy również badać trzy różne ekscytony odpowiadające tymi pasmom. Pasma  $A$  i  $B$  są położone bardzo blisko siebie ( $\Delta_{A-B}=9-15$  meV) [2], a pasmo  $C$  jest położone niżej. Rozszczepienie pomiędzy pasmem dziur  $C$  a pasmem dziur  $B$  wynosi około 45 meV [3, 5, 6]. Ponieważ za rozszczepienie pomiędzy pasmami odpowiedzialne jest także pole krystaliczne oraz naprężenia, rozszczepienie może być zależne od metody i parametrów wytwarzania próbek tlenku cynku i powstałych w związku z tym naprężeń w kryształach. Zamiana kolejności pasm pod wpływem naprężeń znana jest także dla innych półprzewodników np.: CdTe, gdzie pasmo dziur ciężkich i lekkich zamieniały się kolejnością na skutek działania na warstwę odpowiednio naprężeń ściskających bądź rozciągających [7].



**Rys. 6.1** Schematyczny rysunek struktury pasmowej wurcytowego ZnO, w okolicy punktu  $\Gamma$ . Widoczne pasmo przewodnictwa, pasmo wzbronione oraz rozszczepione oddziaływaniem spin-orbita  $\Delta_{SO}$  oraz polem krystalicznym  $\Delta_{PC}$  pasmo walencyjne.

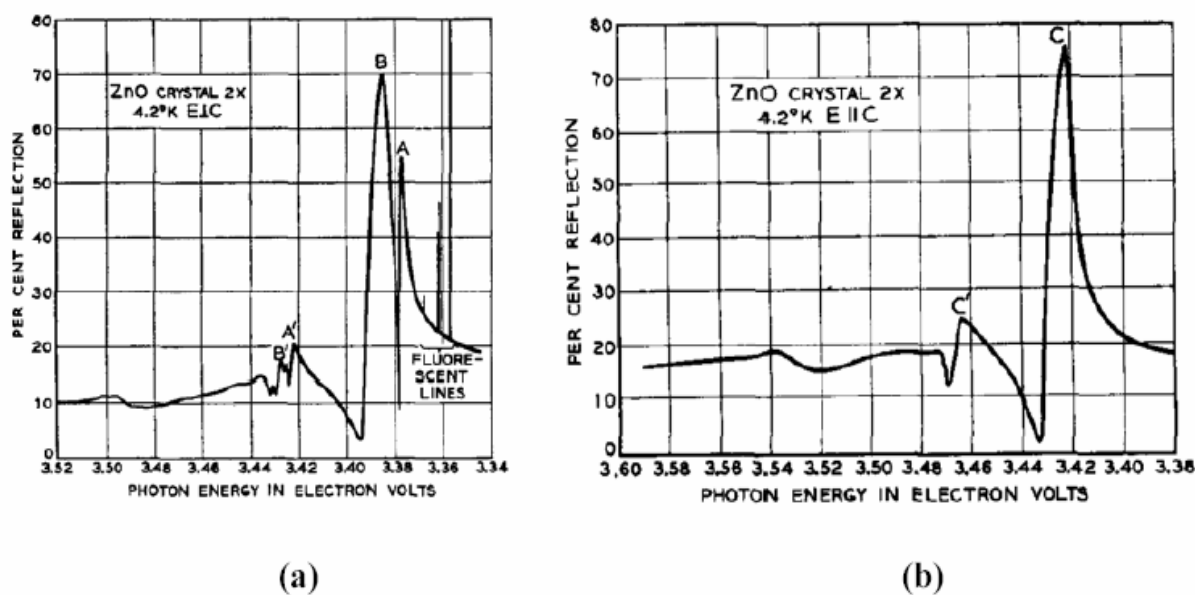
Przykładowe widmo odbicia [5] zmierzone dla objętościowego ZnO przedstawione jest na Rys. 6.2. Widzimy na nim wyraźnie trzy linie widmowe odpowiadające trzem ekscytonom A, B i C. Ekscytony A, B widoczne są w niskotemperaturowym widmie odbicia w przypadku takiej polaryzacji gdzie wektor elektryczny  $E$  fali prostopadły jest do osi  $c$  materiału, natomiast ekscyton C widoczny jest przy polaryzacji równoległej. Położenie energetyczne linii widmowych swobodnych ekscytonów wyznaczone z licznych pomiarów transmisji i odbicia zebrane są w tabeli 6.1.

FX <sub>A</sub>	FX <sub>B</sub>	FX <sub>C</sub>	Źródło
3.3771	3.3898		Teke [8]
3.3773	3.3895		Reynolds [3]
3.3768	3.3830	3.4214	Chichibu [9]
3.3931	3.4331	3.4701	Park [2]
3.3768	3.3828	3.4208	Thomas [5]

**Tabela 6.1** Położenie linii ekscytonów swobodnych w ZnO.

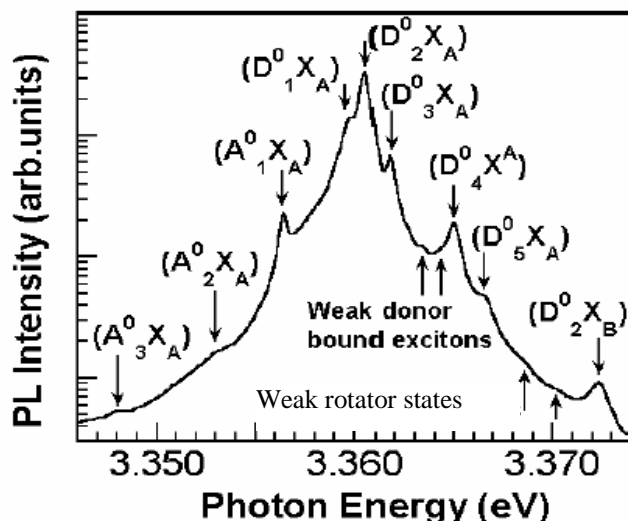
Energia wiązania swobodnego ekscytonu A, wynosi dla tlenku cynku 60meV [5] i jest o około 30 meV wyższa niż dla przypadku azotku galu. Dlatego też ten szerokoprzerwowy materiał ( $E_g=3.43$  eV w temperaturze około 2K) znajduje coraz szersze zastosowanie w półprzezroczystych przyrządach optoelektronicznych.





**Rys 6.2** Widmo odbicia zmierzone dla kryształu ZnO w dwu polaryzacjach, zmierzone w temperaturze 4.2 K. Widoczne są linie widmowe odpowiadające ekscytonom swobodnym A, B i C. Rysunek zaczerpnięto z pracy [5].

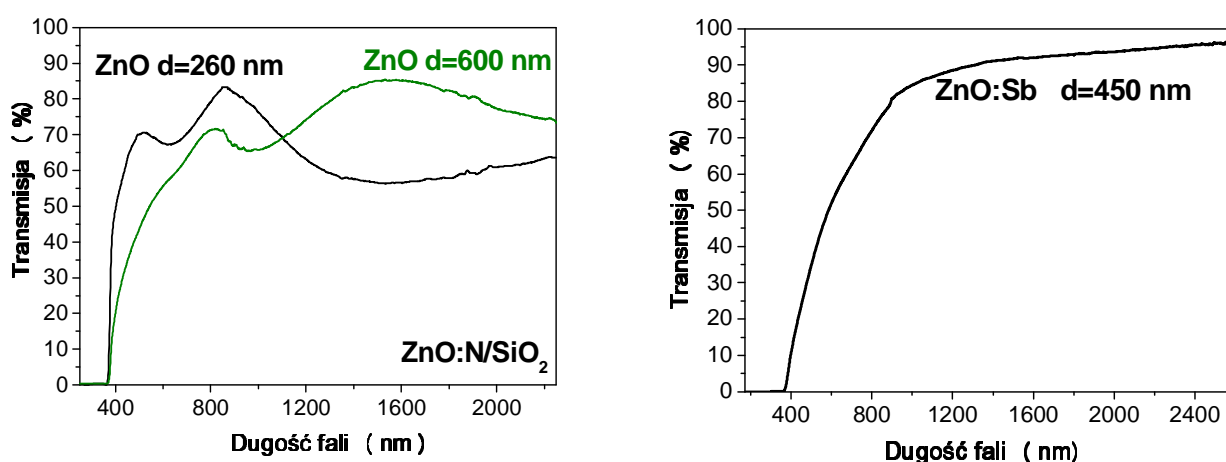
Położenie energetyczne linii widmowych ekscytonów związanych (Rys 6.3) związane jest ściśle z rodzajem domieszki kreującej dyskretny stan energetyczny w przerwie energetycznej. Ekscytony mogą być związane na akceptorach lub donorach. W dostępnej literaturze najczęściej obserwowanymi liniami w widmie PL, w przypadku niedomieszkowanego materiału ZnO, są ekscytony związane na donorach. Wynika to z faktu występowania w niedomieszkowanym kryształ naturalnych defektów typu donorowego, odpowiedzialnych za przewodnictwo typu  $n$ . Położenie energetyczne najsilniejszej linii fotoluminescencyjnej jest różne dla różnych próbek ZnO a wzajemna intensywność linii donorowych związana jest silnie z koncentracją różnych donorów w próbce. Pochodzenie chemiczne linii donorowych nie zawsze jest w pełni jasne i zbadane. Podobnie jest też w przypadku linii ekscytonów związanych na akceptorach, które to linie znajdują się w nieco niższej energetycznej części widma [5]. Identyfikacja linii akceptorowych jest szczególnie trudna w przypadku kryształów niedomieszkowanych intencjonalnie. W identyfikacji linii fotoluminescencyjnych pomocne może okazać się posłużenie się takimi metodami eksperymentalnymi jak SIMS czy EPR. Spektroskopia EPR, czyli Spektroskopia Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego jest techniką pozwalającą na wykrycie związków posiadających niesparowane elektrony, czyli będące wolnymi rodnikami, pozwalającymi na identyfikację pierwiastków domieszkujących materiał.



**Rys. 6.3** Widmo PL ZnO, w zakresie energii ekscytonów związanych.  $D^0X$ - ekscytony związane na donorach,  $A^0X$ -ekscytony związane na akceptorach. Rysunek zaczerpnięto z pracy [8].

## 6.2 Pomiary transmisyjne

Badania transmisji wytworzonych przez utlenianie warstw  $Zn_3N_2$  lub Zn-Sb na  $SiO_2$  próbek ZnO wykazały, że materiał wytworzony metodą termicznego utleniania wyjściowych, nieprzezroczystych warstw, jest w około 80 % przezroczysty w zakresie promieniowania widzialnego. Przykładowe wysokotemperaturowe ( $\sim 300$  K) widma transmisji próbek ZnO domieszkowanych azotem i antymonem przedstawione są na Rys. 6.4. Do badań transmisyjnych zostały wykonane próbki osadzone na obustronnie polerowanych podłożach  $SiO_2$ . Pomiary transmisji tych próbek zostały wykonane w ITE, dzięki współpracy z Emilem Kowalczykiem. Natomiast dla próbek ZnO domieszkowanego arsenem, nie wykonano badań transmisyjnych ze względu na konieczność oddtrawienia grubego podłoża GaAs oraz warstwy bufora ZnTe.



**Rys 6.4** Transmisja warstw ZnO powstałych w wyniku termicznego utleniania związków cynku. Pomiar wykonano w temperaturze 300 K. Badane próbki miały grubość  $d$  - podane na rysunku.

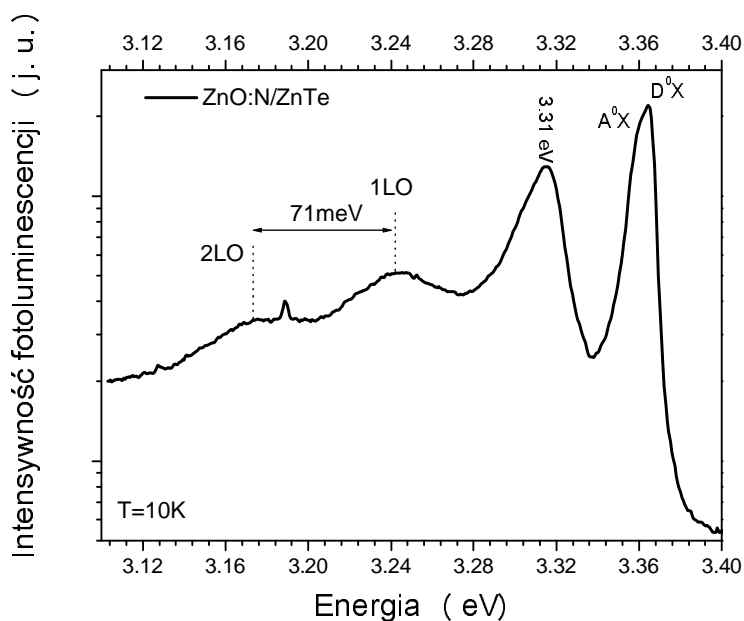
Tlenek cynku jest półprzewodnikiem szerokoprzerwowym. Jego przerwa energetyczna wynosi w temperaturze pokojowej około 3.3 eV. W związku z tym materiał ten jest przepuszczalny dla fal o długościach większych niż około 400 nm (patrz Rys. 6.4). Powyższy fakt powoduje, że tlenek cynku znajduje potencjalne zastosowanie w przezroczystej elektronice.

### **6.3 Charakteryzacja fotoluminescencyjna warstw domieszkowanych azotem**

Wprowadzenie do ZnO atomów azotu powoduje pojawienie się wewnątrz przerwy energetycznej dyskretnego poziomu akceptorowego. Położenie poziomu akceptora związanego z domieszką azotu jest bliskie wierzchołka pasma walencyjnego. Teoria przewiduje, iż taki dyskretny stan powinien znajdować się około 0.3 eV powyżej maksimum pasma walencyjnego. Jednakże, dotychczasowe prace eksperymentalne nie dają całkowitej pewności jak głęboko w przerwie znajduje się poziom akceptora  $N_O$ [10]. Dodatkowo, wspomniane wcześniej pomiary EPR, wskazują na możliwość występowania w kryształach dwóch akceptorów związanych z azotem[11]. Ponieważ domieszkowanie próbek azotem pozwala na uzyskanie materiału o dziurowym typie przewodnictwa istotne jest przyjrzenie się, w jaki sposób wprowadzenie tej domieszki wpłynie na własności optyczne tlenku cynku. W niniejszej pracy w celu uzyskania materiału domieszkowanego azotem utleniaamy różne materiały wyjściowe, pozwoli nam to na szersze przyjrzenie się wpływowi domieszkowania azotem na widma świecenia ZnO.

#### **6.3.1 Fotoluminescencja w warunkach pobudzania ciągłego próbek powstałych w wyniku utleniania warstw ZnTe:N**

Proces termicznego utleniania warstw ZnTe domieszkowanych azotem prowadzi do powstania ZnO domieszkowanego azotem. Dodatkowo, jak pokazuje rozdział 5.1, prowadzi do uzyskania materiału o koncentracji dziur rzędu  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ . W celu zbadania emisji z próbek ZnO:N, próbki pobudzone były światłem laserowym o energii fali  $h\nu \geq E_g$ . W pomiarach PL najczęściej używano lasera He-Cd wykorzystując linię 325 nm. Przykładowe niskotemperaturowe widmo fotoluminescencji ZnO:N przedstawione jest na Rys. 6.5. W badaniach posłużono się układem eksperymentalnym opisanym w rozdziale 2.1.

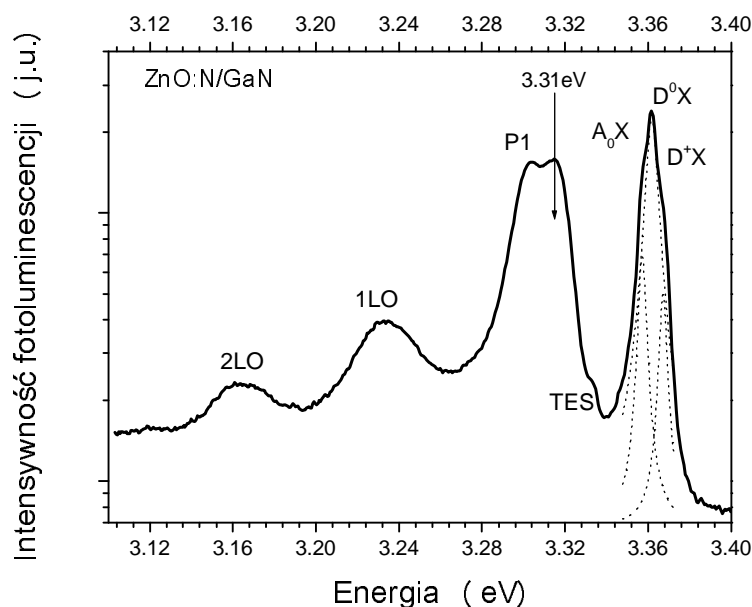


**Rys. 6.5** Niskotemperaturowe widmo PL dla próbek ZnO domieszkowanych azotem, uzyskanych metodą termicznego utleniania warstw ZnTe:N na podłożu ZnTe. Intensywność PL podano w jednostkach umownych (j. u.).

Na Rys. 6.5 w celu uwidocznienia szczegółów widma pokazano obszar widmowy w okolicy przerwy energetycznej ZnO, intensywność linii dodatkowo przedstawiono w skali logarytmicznej. Widmo PL zmierzono w temperaturze około 10 K. W widmie PL w temperaturze kriogenicznej, dominuje emisja z ekscytonów związanych. Możemy tutaj wyróżnić wkłady zarówno od ekscytonów związanych na donorach jak i wkład od ekscytonów związanych na akceptorach. W szczególności obserwujemy linie w energiach 3.361 eV oraz 3.355 eV. Korzystając z danych dostępnych w literaturze oraz z faktu, iż kryształy ZnO posiadają rodzime defekty typu donorowego identyfikujemy pierwszy pik w energii 3.361 eV, jako pik ekscytonu związanego na neutralnym donozie  $D^0X$ [8]. Niżej energetycznie położony pik przypisujemy ekscytonowi związanemu na akceptorze. Ponieważ jest to próbka typu *p* domieszkowana azotem, wiemy, iż taka interpretacja może być wielce prawdopodobna. Musimy oczywiście pamiętać o tym, iż także w próbkach intencjonalnie niedomieszkowanych możliwa jest obserwacja linii pochodzenia akceptorowego. I tak na przykład linia akceptorowa 3.356 eV kojarzona jest w literaturze konkretnie z obecnością w ZnO litu bądź sodu. W widmie optycznym widzimy silną linię widmową zlokalizowaną w energii 3.311 eV. Linia ta wiązana jest z obecnością azotu w próbce, i widoczna w widmach PL dla próbek ZnO:N wykonanych różnymi metodami [12]. Pochodzenie tej linii nie jest całkowicie jasne, możemy przypuszczać, iż jest ona związana z akceptorem azotowym  $N_O$ . Zauważamy dodatkowo, iż powyższa linia dla polikrystalicznej próbki ZnO na podłożu ZnTe, jest relatywnie szeroka ( $\sim 0.02$  eV). Nasuwa to przypuszczenie, iż może ona składać się z kilku linii widmowych. W widmie PL, obserwujemy także powtórzenia fononowe powyższej linii, zlokalizowane w energiach 3.23 eV oraz 3.16 eV. Odpowiada to, zgodnie z literaturą, wartości fononu optycznego ZnO (70 meV) [13].

Wyznaczenie pozycji energetycznej pików fotoluminescencji odbywało się poprzez dopasowanie do widma PL krzywych typu Gaussa. Monochromator był

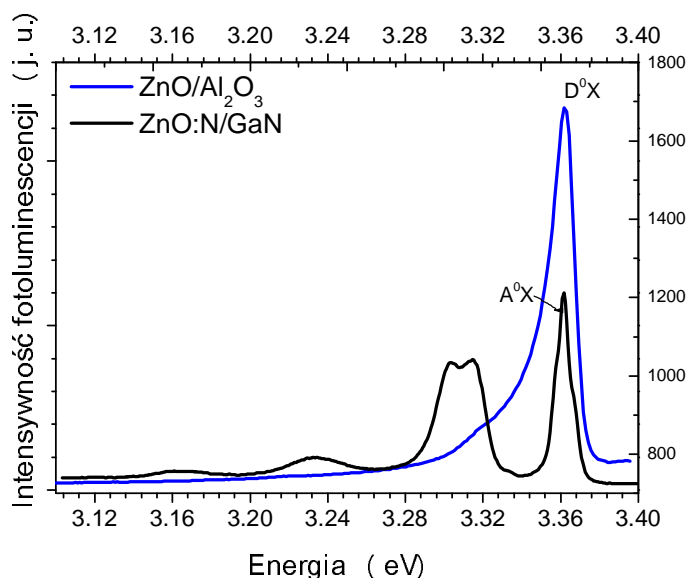
justowany przy użyciu linii sodu, oraz wykonano pomiar weryfikujący położenie linii na innym układzie eksperymentalnym. Możemy, zatem oszacować, iż położenie energetyczne linii widmowych zostały określone z dokładnością około 0.003 eV, przy czym dokładność ta mogła być nieco mniejsza w przypadku linii szerokich.



**Rys 6.6** Niskotemperaturowe widmo PL dla próbek ZnO domieszkowanych azotem ( $T \sim 10$  K), uzyskanych na skutek termicznego utleniania warstw ZnTe:N na podłożu GaN. Do widma dodano wyniki dopasowania (linia przerywana) przy pomocy funkcji typu Gaussa w okolicy energii 3.36 eV.

W celu pełniejszego przyjrzenia się właściwościom optycznym ZnO:N powstałego w wyniku utlenienia ZnTe:N, wykonano także pomiary widm PL dla próbek wytworzonych na innych podłożach. W szczególności zbadano widma monokrystalicznych próbek wytworzonych na podłożach azotku galu. Pomimo iż powyższe próbki nie wykazywały przewodnictwa typu  $p$ , a były jedynie przekompensowane, zawierały one dużą ilość azotu ( $\sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Próbki te świeciły intensywnie, zarówno w opisanym fioletowym zakresie widma jak i w obszarze niżej energetycznym. Ponieważ wspomniane próbki były monokrystaliczne udało się zobaczyć więcej szczegółów w widmie optycznym. Przykładowe niskotemperaturowe widmo PL w warunkach pobudzenia ciągłego przedstawione jest na Rys. 6.6. Podobnie jak w przypadku opisanych powyżej widm optycznych polikrystalicznych próbek ZnO:N, wykazywały one dominującą emisję pochodzącą od ekscytonów związanych. Udało się tu zidentyfikować następujące linie widmowe: 3.367 eV (ekscyton związany na zjonizowanym donorze  $D^+X$ ), 3.361 eV oraz 3.355 eV (ekscyton związany odpowiednio na neutralnym donorze i akceptorze). W okolicy 3.32 eV obserwujemy linie dwuelektronowej satelity (TES) linii  $D^0X$ . Szeroka linia położona w energii około 3.3 eV rozdzieliła się tutaj na dwie wyraźne linie: 3.311 eV oraz 3.290 eV (P1). Pochodzenie tej ostatniej nie jest do końca jasne. Jej położenie energetyczne odpowiadać może położeniu pierwszego powtórzenia fononowego silnej linii  $D^0X$ . Jednakże jej intensywność powinna być o około 2 rzędy wielkości niższa niż linii  $D^0X$ . Ponieważ linia 3.290 eV jest silna, Reynolds w swojej pracy [14] sugeruje iż jej pochodzenie może być związane z akceptorem oraz z istniejącymi w próbce naprężeniami. Inne prace opierając się na pomiarach w funkcji temperatury

sugerują, iż powyższa linia związana może być z przejściami elektrony swobodne-akceptor FA. Nie możemy jednoznacznie wykluczyć którejkolwiek z powyższych hipotez.

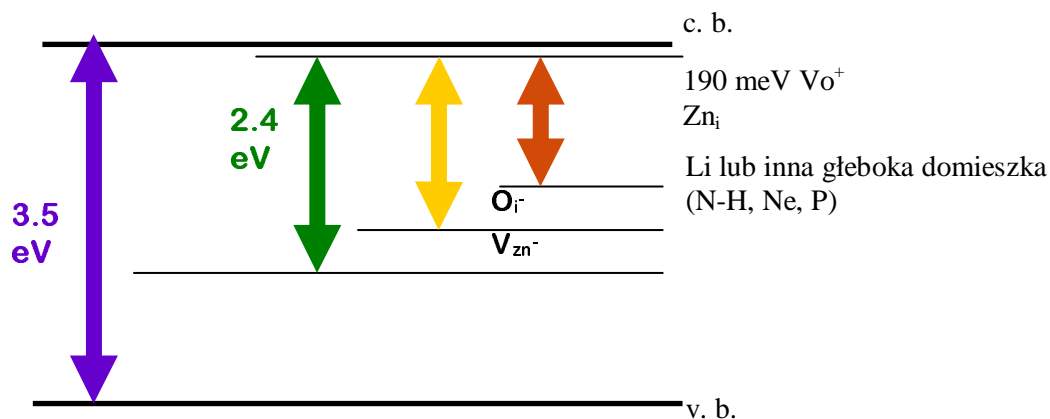


**Rys 6.7** Porównanie niskotemperaturowych widm PL ( $T \sim 10$  K) dla próbek ZnO powstałych na skutek utleniania ZnTe:N oraz niedomieszkowanego ZnTe.

Porównajmy opisanie powyżej widmo fotoluminescencji dla próbki domieszkowanej azotem z widmem świecenia próbki niedomieszkowanej. Obie próbki powstały na skutek termicznego utlenienia ZnTe, przy czym, w pierwszym przypadku wyjściowy materiał domieszkowany był azotem natomiast w drugim było to niedomieszkowane ZnTe. Wyniki niskotemperaturowej fotoluminescencji zostały przedstawione na Rys. 6.7. Widma fotoluminescencji próbki domieszkowanej i niedomieszkowanej różnią się. Widzimy, iż dla próbki niedomieszkowanej azotem dominujący pik w energii około 3.361 eV związany jest prawdopodobnie z przejściem  $D^0X$ . Natomiast nie są widoczne silne piki w okolicy  $\sim 3.3$  eV, obserwowane dla próbki domieszkowanej. Wzmacnia to sugerowaną wcześniej propozycję identyfikacji piku w okolicy energii  $\sim 3.3$  eV jako ekscytonu związanego na akceptorze.

Analizując niskoenergetyczną część widma PL badanych próbek z azotem zauważymy dwa szerokie pasma zlokalizowane w okolicy energii 2.3 eV oraz 1.8 eV (Rys. 6.9). Zielona luminescencja w okolicy 2.3 eV związana jest z często obserwowanym dla kryształów ZnO świeceniem defektowym. Natura świecenia zielonego w ZnO budzi pewne kontrowersje. Według niektórych autorów, pochodzenie powyższej luminescencji związane jest prawdopodobnie z obecnością luk cynkowych  $V_{Zn}$  bądź z obecnością międzywęzłowego tlenu  $O_i$ . Defekt w postaci luki cynkowej funkcjonuje w ZnO jako głęboki akceptor. Jego dyskretny poziom energetyczny znajduje się 2.5 eV poniżej dna pasma przewodnictwa. Z drugiej zaś strony luki tlenowe  $V_O$  funkcjonują jako donory, a ich poziom znajduje się 190 meV poniżej dna pasma (Rys. 6.8). Obserwowana zielona emisja [15, 16] może być, zatem związana z przejściami pomiędzy donorami ( $V_O$  oraz  $Zn_i$ ) a głębokimi akceptorami np.:  $V_{Zn}$ . Część autorów wiąże jej pochodzenie z obecnością domieszki Cu [17]. Inne

prace sugerują natomiast, iż zielona luminescencja pochodzi od luk tlenowych  $V_O$  [18] które znajdują się 2.7 eV powyżej pasma walencyjnego. Poziom luk tlenowych znajduje się pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa, możliwe, iż zielona rekombinacja pochodzi z przejść: poziom donorowy luk tlenowych-pasmo lub alternatywnie poziom donorowy  $V_O$  poziom akceptorowy  $V_{Zn}$ .

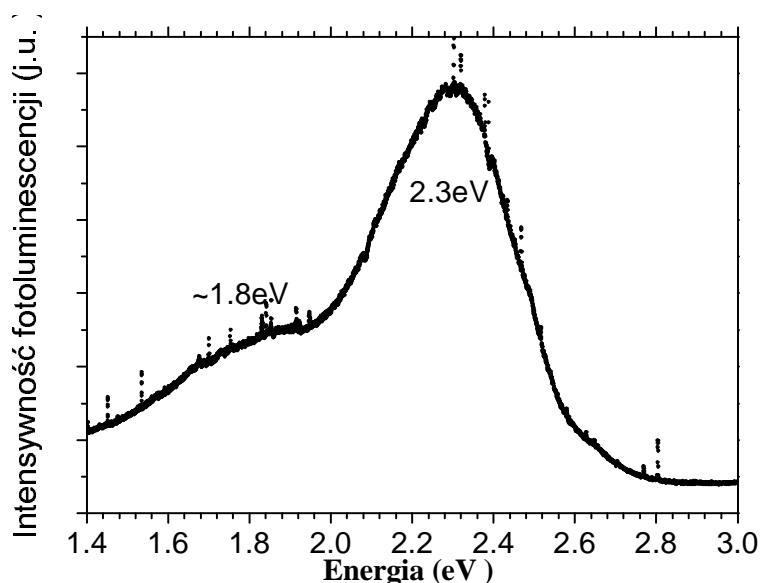


**Rys. 6.8** Schemat wybranych poziomów energetycznych w strukturze ZnO. Schematycznie zaznaczono możliwe przejścia w energiach odpowiadających świeceniu w kolorze zielonym, żółtym oraz pomarańczowym.

W większości prac poświęconych defektowej części widma fotoluminescencyjnego ZnO, zielona szeroka linia zlokalizowana jest zazwyczaj w nieco wyższych energiach, a jej środek przypada na około 2.4 eV. Rozbieżność powyższa z naszym wynikiem 2.3 eV (Rys. 6.9), może być związana z faktem iż wygrzewanie próbek w tlenie powoduje zmniejszanie liczby luk tlenowych a tym samym może powodować przesuwanie linii w kierunku fal dłuższych. Powyższy efekt został opisany w literaturze. Zaobserwowano, że zielona linia 2.24 eV przesuwiała się w kierunku koloru żółtego do około 2.04 eV na skutek wygrzewaniem ZnO w atmosferze tlenu [19].

Dla próbek wytworzonych metodą utlenienia termicznego warstw ZnTe należy pamiętać, iż bazowe ZnTe ma przerwę energetyczną w okolicy 2.4 eV, i luminescencja w zielonym kolorze może być związana ze świeceniem nieutlenionego tellurku cynku. Fakt występowania powyższego pasma świecenia również dla próbek ZnO powstałych na skutek utleniania innych materiałów wyjściowych oraz obecność świecenia dla próbek ZnO na GaN, gdzie cała warstwa ZnTe została utleniona, sugeruje, iż powyższe świecenie jest związane z powstałą warstwą ZnO.

Szerokie pasmo luminescencji obserwowane w energii  $\sim 1.8$  eV może być również związane z obecnością w kryształach defektów [20] bądź głębokich domieszek np. z sugerowaną w literaturze domieszką litu [21, 22]. Badania SIMS przeprowadzone na próbkach ZnO nie uwidocznily jednakże obecności litu w naszych warstwach. Żółta luminescencja obserwowana była także w próbkach z wodorem wygrzewanych w azocie [23]. Należy wspomnieć, iż w literaturze znany jest także fakt świecenia ZnTe w obszarze 1.8 eV. Na podstawie zebranych danych nie możemy jednoznacznie ustalić pochodzenia świecenia defektowego w okolicy 1.8 eV.

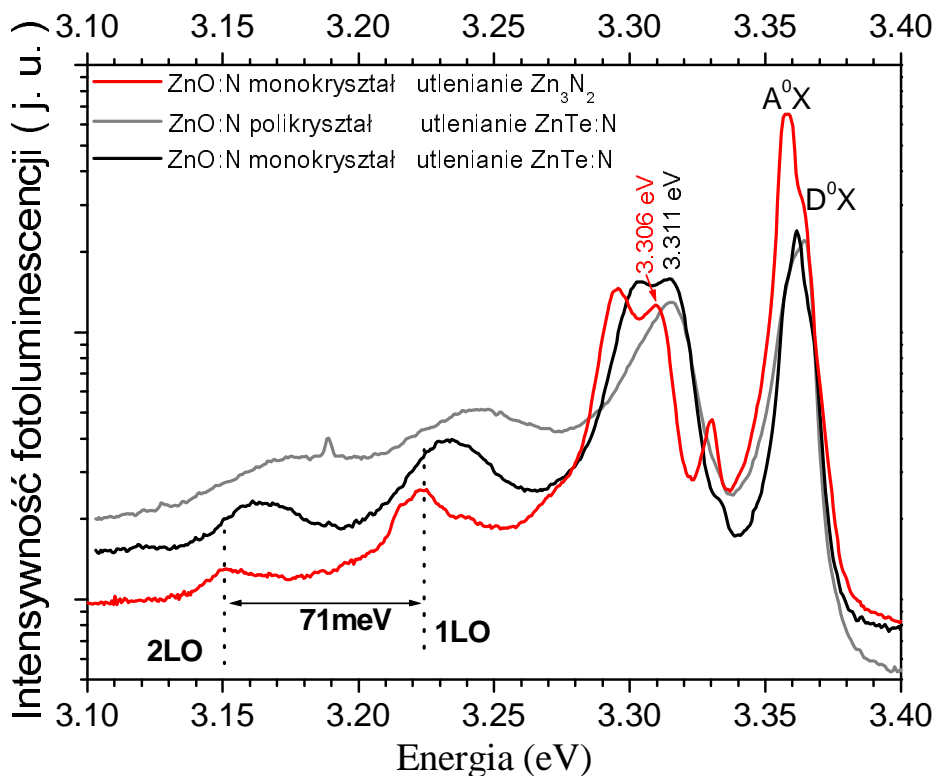


**Rys. 6.9** Fotoluminescencja w obszarze defektowym próbek ZnO domieszkowanych azotem. Pomiary wykonany w  $T \sim 10$  K.

### 6.3.2 Fotoluminescencja w warunkach pobudzenia ciągłego próbek powstałych w wyniku utleniania $Zn_3N_2$

W przypadku warstw tlenku cynku powstałych w wyniku termicznego utleniania azotku cynku uzyskujemy materiał o dziurowym typie przewodnictwa. Podobnie jak w opisanym wcześniej przypadku, w powyższym materiale mamy wysoką zawartość azotu  $\sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Spodziewamy się, zatem w widmie PL wkładu pochodzącego z domieszkowania tym pierwiastkiem. Przykładowe niskotemperaturowe widmo fotoluminescencji znajduje się na Rys. 6.10. Dla porównania umieszczono na nim także widma PL próbek ZnO:N powstałych w wyniku utleniania ZnTe:N. Fotoluminescencja z próbki ZnO:N (powstałej w wyniku utleniania  $Zn_3N_2$ ) pokrywa się z opisanymi wcześniej świeceniem próbek ZnO:N (powstałych w wyniku utleniania ZnTe:N) dla obszaru wysokoenergetycznego ( $\sim 3.36$  eV). Porównując widma, możemy jednakże zauważyć pewne, rzędu  $\sim 0.004$  eV przesunięcie pików w okolicy około 3.31 eV. Niewielkie obserwowane przesunięcie pików pomiędzy widmami PL z próbek powstałych z tellurku cynku i azotku cynku może pochodzić z faktu, iż próbki ZnO:N powstały z różnych materiałów wyjściowych.



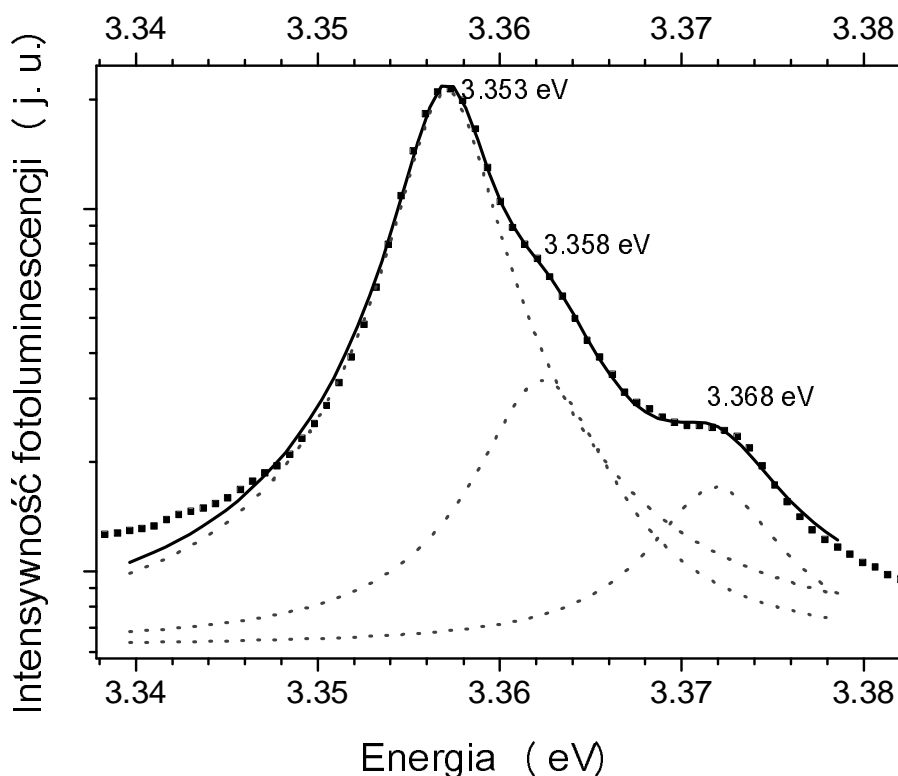


**Rys. 6.10** Niskotemperaturowa ( $\sim 10$  K) fotoluminescencja próbek ZnO domieszkowanych azotem powstałych na skutek utleniania azotku cynku (widmo czerwone) dla porównania dodano widma PL ZnO:N próbek powstałych w wyniku termicznego utleniania warstw tellurku cynku z azotem na podłożu GaN (widmo w kolorze czarnym) oraz podłożu ZnTe (widmo w kolorze szarym).

Linia emisyjna widoczna w energii około 3.358 eV (Rys. 6.11) odpowiada prawdopodobnie linii ekscytonu związanego na neutralnym donorze  $D^0X$ . Następnie, widoczna, silna linia 3.353 eV odpowiada linii ekscytonu związanego na neutralnym akceptorze. Widoczna słaba linia w energii 3.368 eV może być związana z  $D^+X$  lub ze stanem wzbudzonym linii  $D^0X$  [24, 25].

Świecenie widoczne w energii 3.306 eV (Rys 6. 10 i Rys 6.12) jest przypuszczalnie związane z akceptorem azotowym, podobnie jak to miało miejsce w przypadku linii 3.311 eV, w próbkach powstałych na skutek termicznego utleniania warstw tellurku cynku domieszkowanych azotem. Natomiast emisja w energii 3.286 eV odpowiada prawdopodobnie przejściom elektroy swobodne-akceptor ( $FA^1$ ). Za świecenie w okolicy 3.221 eV odpowiedzialne są przejścia donor-akceptor (DAP). Widoczna w widmie optycznym linia 3.154 eV odpowiada replice fononowej przejść DAP.

<sup>1</sup> FA-ang. free –to-neutral acceptor.

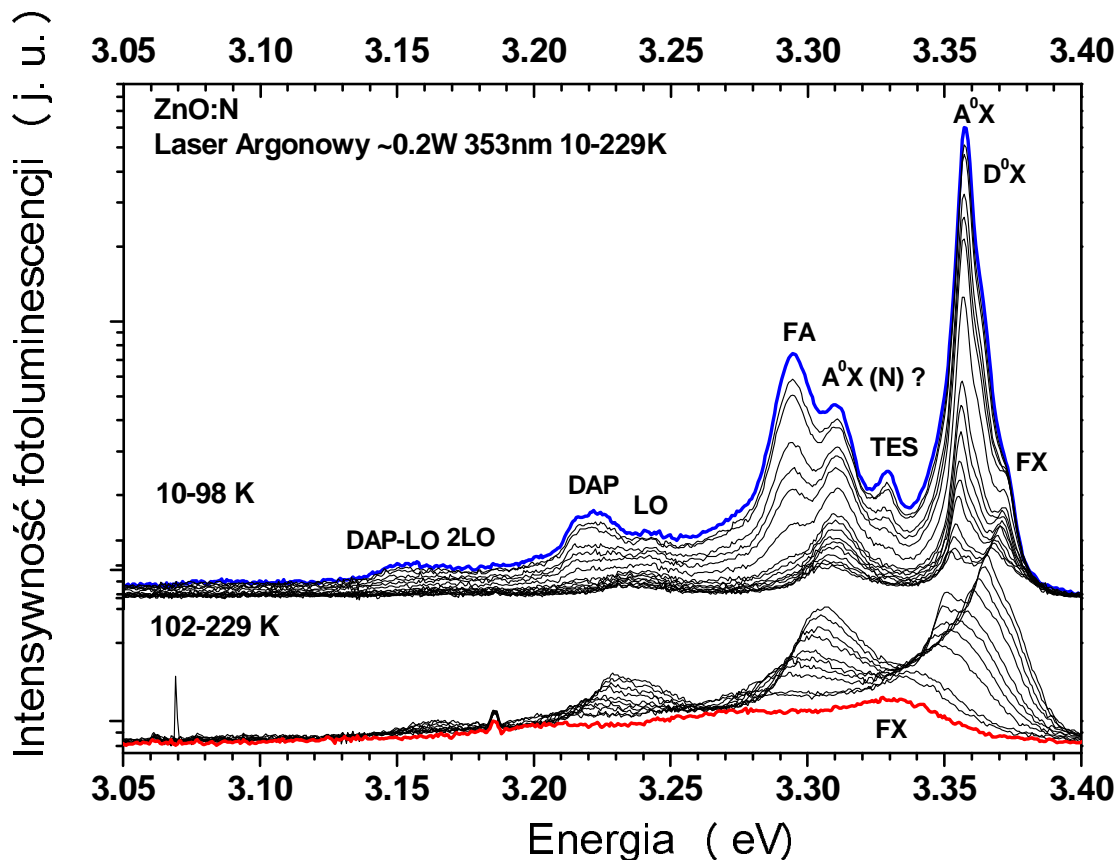


**Rys 6.11** Widmo PL próbki ZnO:N otrzymanej poprzez utlenianie  $Zn_3N_2$ . Rysunek przedstawia powiększenie linii ekscytonowej. Widoczne są poszczególne składowe linii. Widmo zebrane dla temperatury 35 K, temperatura ta jest na tyle niska, iż nie obserwujemy jeszcze przesuwania się pików wraz ze zmianą szerokości przerwy, jednocześnie wyraźnie widzimy składowe piku ekscytonowego. Do danych eksperymentalnych – (punkty), dopasowano kombinacje funkcji Lorentza – (linie przerywane, które składają się na linia ciągłą).

### 6.3.3 Zależność temperaturowa fotoluminescencji próbek ZnO domieszkowanych azotem

Pomiar fotoluminescencji w funkcji temperatury pozwala na określenie energii aktywacji termicznej domieszek. Ułatwia on także w znakomity sposób identyfikację pików PL. Dlatego też pomiar PL w funkcji temperatury jest istotny w badaniu własności optycznych próbek. Kontrola temperatury badanej próbki odbywała się tutaj poprzez zmianę przepływu helu przez kriostat a jej wartość uzyskiwano ze wskazań termopary umieszczonej w okolicy próbek.

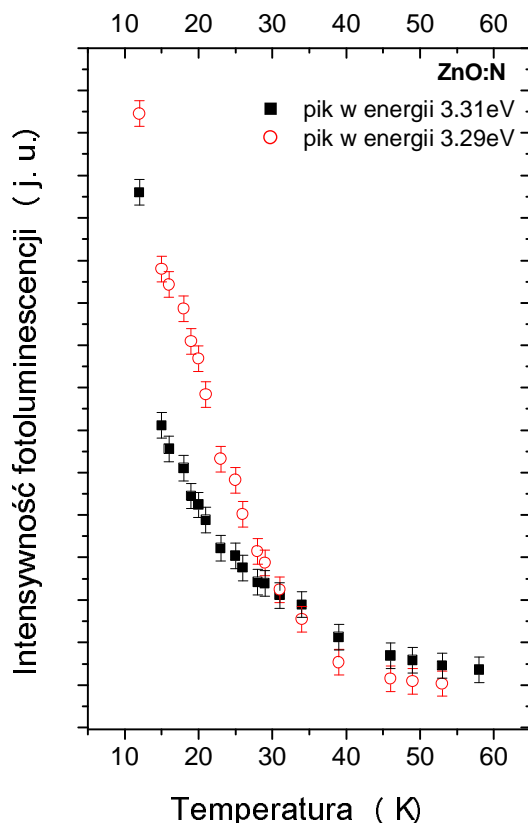
Widma optyczne ZnO domieszkowanego azotem mierzone w różnych temperaturach przedstawiono na Rys. 6.12.



**Rys. 6.12** *Temperaturowo zależne widmo PL próbek ZnO:N powstałych na skutek termicznego utleniania warstw azotku cynku. W celu uwidocznienia szczegółów widma rysunek rozdzielono na dwie części – górna przedstawia widma w zakresie temperatur 10-98 K, dolna w zakresie 102-299 K.*

W temperaturze kriogenicznej (w naszym przypadku około 10 K, widmo niebieskie) dominuje emisja z ekscytonów związanych na akceptorze w przeciwieństwie do temperatury wysokiej (około 300 K, widmo czerwone) gdzie dominuje emisja ze swobodnych ekscytonów (FX). Intensywność luminescencji maleje wraz ze wzrostem temperatury a widmo przesuwa się w stronę niższych energii. Przesuwanie widma związane jest ze zmianą przerwy energetycznej z temperaturą.

Pomiar w funkcji temperatury uwidacznia nam także, iż intensywność dwóch pików w okolicy energii 3.31 eV zmienia się inaczej wraz ze zmianą temperatury (Rys. 6. 13). Możemy wręcz zauważyć przelewnie się intensywności. I tak w temperaturze 10 K dominuje pik związany prawdopodobnie z przejściem elektron swobodny akceptor (FA), podczas gdy w wysokiej temperaturze, około 100 K dominuje pik pochodzący prawdopodobnie od akceptora azotowego (A<sup>0</sup>X (N)). W temperaturze około 30 K intensywności obu pików są porównywalne.



**Rys. 6.13** Zmiana intensywności pików fotoluminescencyjnych 3.31 eV oraz 3.29 eV, dla próbki ZnO domieszkowanej azotem. Pomiar wykonany w funkcji temperatury.

### 6.3.4 Wyznaczenie energii aktywacji akceptora azotowego

Jak już wspomniano wcześniej, pomiar fotoluminescencji w funkcji temperatury umożliwia wyznaczenie energii aktywacji donorów bądź akceptorów. Wiemy, że badane próbki z azotem wykazują przewodnictwo dziurowe. W bogatym widmie optycznym (Rys 6.11) widzimy dwa piki, które możemy interpretować jako przejściem  $A^0X$ , a ponieważ próbki są domieszkowane azotem możemy przypisać je akceptorom azotowym.

Rysunek 6.15 przedstawia znormalizowaną intensywność pików 3.353 eV oraz 3.31 eV w różnych temperaturach względem intensywności pików w temperaturze 10 K. Zależność temperaturowa intensywności PL dana jest wzorem:

$$I(T) = I_0 / [1 + C \exp(-E_b / kT)],$$

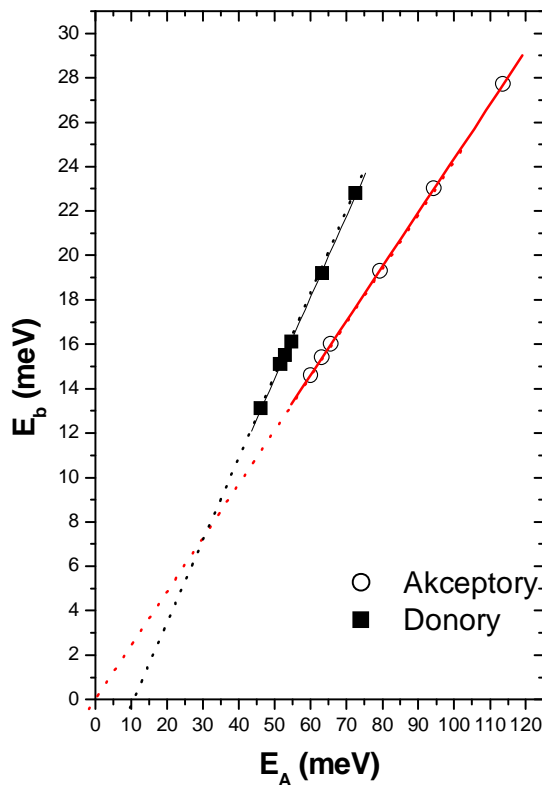
gdzie,  $C$  jest parametrem dopasowania,  $I_0$  intensywnością luminescencji w zerowej temperaturze (roboczo zakładamy iż jest to intensywność obserwowana w 10 K). Natomiast  $E_b$  jest energią wiązania ekscytonu na akceptorze. Aby z temperaturowo zależnych pomiarów PL wyznaczyć energię wiązania akceptora  $E_A$  trzeba skorzystać z reguły Haynesa [26]. Reguła ta zakłada liniową zależność pomiędzy energią wiązania akceptora  $E_A$  a energią wiązania ekscytonu na akceptorze  $E_b$  [27]. W przypadku badanego w oryginalnej pracy Haynesa krzemu stosunek  $E_b/E_A$  wynosił  $\sim 0.1$ . Wiele prac badawczych wykorzystuje tę wartość do wyznaczenia energii wiązania akceptora także dla ZnO [28]. Jednakże, dla danego rodzaju materiału, ogólna postać reguły dla akceptorów (podobnie jest też dla donorów), jest następująca:

$$E_b = a + bE_A .$$

Spróbujmy wyznaczyć tę zależność konkretnie dla ZnO. Korzystając z pracy [29] wykreślamy zależność  $E_b$  od  $E_A$  (Rys. 6.14). Z powyższych danych dla akceptorów uzyskujemy liniową zależność postaci:

$$E_b = 0.24E_A - 0.02 \text{ meV}$$

Jednakże raportowany w literaturze stosunek  $E_b$  do  $E_A$  ma różną wartość wahającą się w zakresie 0.07-0.24 [30-32].



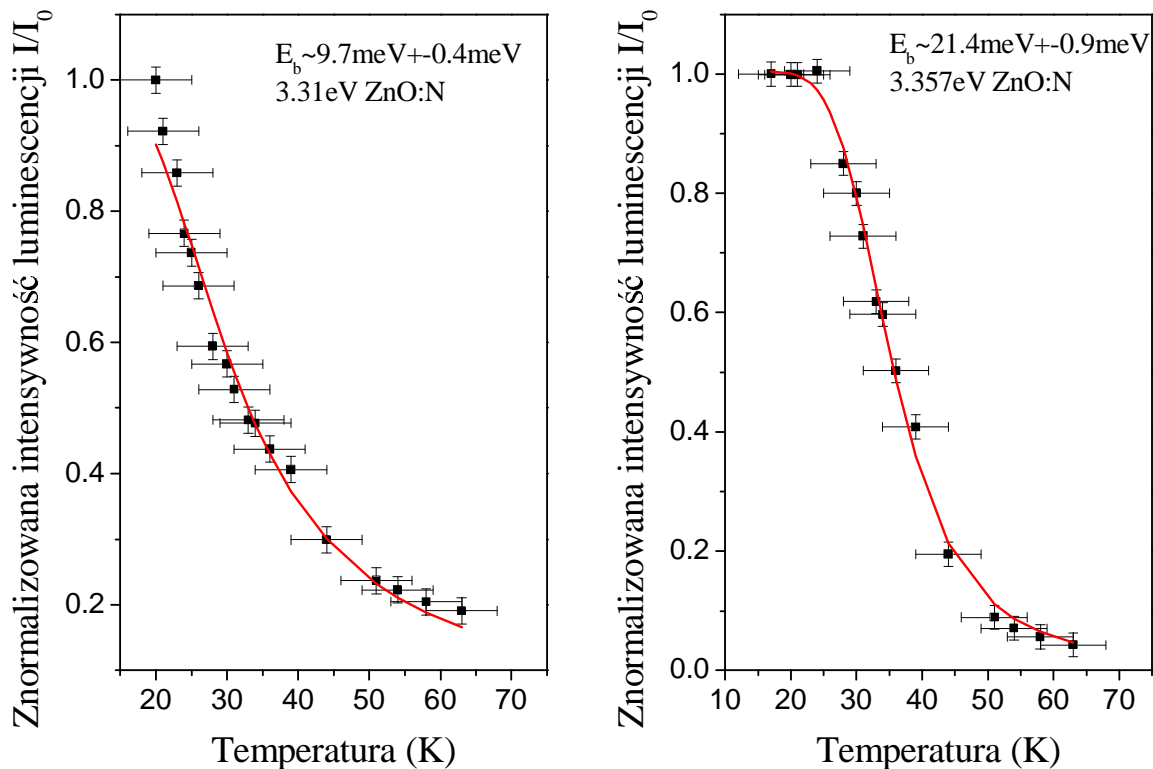
**Rys. 6. 14** Zależność pomiędzy energią wiązania akceptora ( donora) a  $E_b$ , dla matrycy ZnO. Rysunek wykonano na podstawie prac [12,29]. Punkty oznaczają kolejne linie akceptorowe lub donorowe, linie ciągłe – dopasowanie postaci  $y=ax+b$ .

Jeśli założymy, że linia fotoluminescencyjna ekscytonu związanego na akceptorze azotowym  $A^0X(N)$ , znajduje się w energii 3.353 eV, wyznaczona z pomiaru intensywności pików w funkcji temperatury energia wiązania akceptora wynosi  $(89-305) \pm 30$  meV, przy założeniu odpowiednio czynnika 0.24 i 0.07. Natomiast przy założeniu, iż jest to pik w energii  $\sim 3.31$  eV wyznaczona energia wiązania wynosi  $(40.5-138) \pm 30$  meV. Błędy w wyznaczeniu energii wiązania akceptora w powyższym eksperymencie pochodzą z dokładności pomiaru temperatury oraz określenia intensywności pików PL.

Możemy również wyznaczyć energię aktywacji akceptora z położenia pików luminescencyjnych interpretowanych jako przejścia swobodne elektrony - akceptor (FA). Energię wiązania akceptora z emisji FA możemy obliczyć na podstawie wzoru:

$$E_A = E_g - E_{FA} + k_B T / 2 .$$

Zakładając, iż przerwa energetyczna  $E_g$  w temperaturze około 10 K wynosi 3.437 eV oraz że pik w energii 3.296 eV odpowiada emisji FA, wyliczamy energię aktywacji akceptora azotowego  $E_A = 140$  meV.



**Rys. 6.15** Znormalizowana intensywność pików interpretowanych jako przejścia  $A^0X$  w funkcji temperatury. Punkty odpowiadają wynikom eksperymentu, ciągła czerwona linia jest wynikiem dopasowania korzystającego z równania  $I(T) = I_0 / [1 + C \exp(-E_b / kT)]$ .

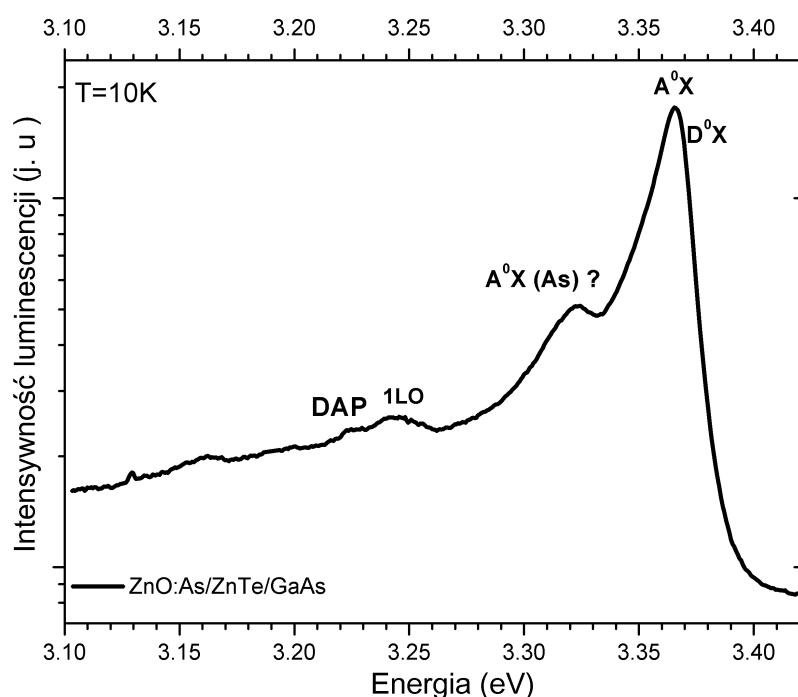
Uzyskana z temperaturowo zależnych pomiarów fotoluminescencji energia aktywacji akceptora jest zależna od interpretacji linii widmowych. Dlatego też wyznaczamy energie aktywacji także z położenia linii FA, i w tym przypadku uzyskujemy wartość 140 meV. W przypadku akceptora N<sub>O</sub> teoria przewiduje, iż energia aktywacji powinna wynosić 0.310 eV [33]. My w każdym przypadku otrzymujemy wartość mniejszą. W dostępnej literaturze możemy znaleźć, iż wyznaczona eksperymentalnie z pomiarów optycznych energia aktywacji akceptora azotowego wynosi 240 meV [10] i jest to również wartość mniejsza niż oszacowana teoretycznie.

#### 6.4 Charakteryzacja fotoluminescencyjna warstw ZnO domieszkowanych arsenem

Atomy arsenu wbudowują się w strukturę tlenku cynku prawdopodobnie inaczej niż atomy azotu. Zgodnie z obliczeniami teoretycznymi tworzą one większe kompleksy typu akceptorowego [34]. Związany z tym dyskretny poziom energii, według obliczeń, znajduje się około 150 meV powyżej wierzchołka pasma walencyjnego.

Przykładowe niskotemperaturowe widmo fotoluminescencji dla próbek ZnO domieszkowanych arsenem znajduje się na rysunku 6.14. Podobnie jak w przypadku

próbek z azotem najbardziej intensywną linią fotoluminescencyjną w niskiej temperaturze jest linia ekscytyny związanej na akceptorze 3.353 eV. Ponieważ badane próbki mają wysoką koncentrację dziur ( $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), co wiąże się z dużą zawartością atomów arsenu w próbce. Istnieje duże prawdopodobieństwo, że linia powyższa jest związana z akceptorem arsenowym [35]. W widmie optycznym próbek tlenku cynku z arsenem obserwujemy także linię w energii 3.322 eV. Nie obserwujemy natomiast silnej luminescencji w energii 3.311 eV. Sugeruje to, iż piki w energii 3.311 eV jest związany z domieszkowaniem azotem natomiast pik w energii 3.322 eV z domieszkowaniem arsenem. Luminescencja w energii około 3.32 eV może być także interpretowana jako  $A^0X$  i wiązana z akceptorem arsenowym [36]. Wszystkie obserwowane linie są relatywnie szerokie, co związane jest prawdopodobnie z faktem, iż próbki ZnO:As są polikrystaliczne.

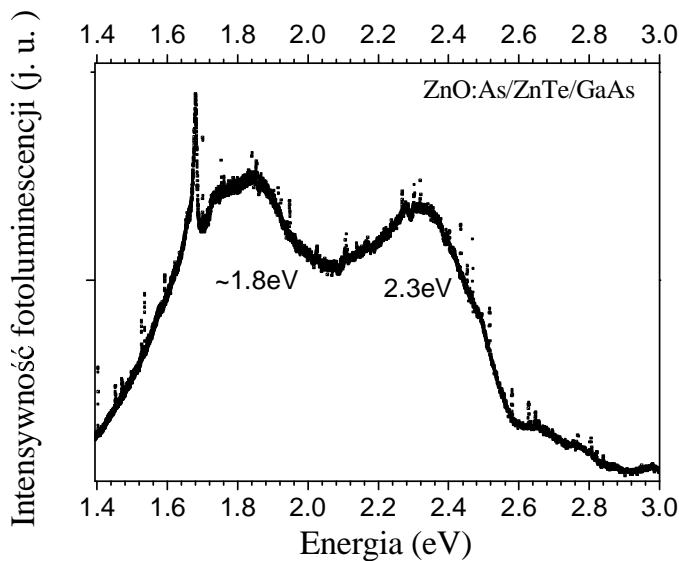


**Rys. 6.16** Niskotemperaturowa fotoluminescencja próbek ZnO domieszkowanych arsenem powstałych na skutek utleniania tellurku cynku na podłożu GaAs.

Poza obszarem UV w próbkach ZnO obserwujemy także luminescencje w zakresie promieniowania widzialnego (2.3 eV - zielonego i 1.8 eV - pomarańczowego). Intensywność fotoluminescencji defektowej względem tej z zakresu UV, jest większa dla próbek z arsenem niż dla próbek z azotem. Prawdopodobnie warstwy polikrystaliczne ZnO:As są silnie zdefektowane. Zgodnie z teorią duże atomy arsenu wbudowując się w matrycę ZnO powodują powstawanie luk cynkowych. Na każdy atom arsenu wbudowany w miejsce cynku przypadają dwie luki cynkowe. Domieszkując, zatem arsenem zwiększamy w kryształach ZnO zarówno liczbę płytkich akceptorów ( $As_{Zn} - 2V_{Zn}$ ) jak i liczbę głębokich centrów. Zwiększenie liczby głębokich stanów w przerwie może być odpowiedzialne za występowanie silnej luminescencji w zakresie promieniowania widzialnego. W badanych próbkach ZnO:As obserwujemy zielone świecenie w okolicy energii 2.3 eV, jego pochodzenie interpretujemy, podobnie jak w przypadku próbek ZnO:N jako świecenie defektowe

opisane szerzej w rozdziale 6.3.1. W przypadku opisanych w literaturze warstw ZnO:As, otrzymanych metodą rozpylania katodowego obserwowano świecenie w okolicy energii 2.1 eV [37].

Rozpatrując świecenie w energii 1.8 eV należy także pamiętać iż badane próbki ZnO znajdują się na nieutlenionym buforze ZnTe, oraz na podłożu GaAs. Świecenie od podłoża GaAs powinno być ewentualnie widoczne dla energii promieniowania 1.45 eV, co odpowiada przerwie energetycznej arsenku galu. Natomiast świecenie od warstw ZnTe może być obserwowane w zakresie 2.4 eV (patrz więcej rozdział 6.3.1).



**Rys. 6.17** Fotoluminescencja w obszarze defektowym próbek p-ZnO:As na podłożu GaAs ( $T \sim 10$  K).

#### 6.4.1 Oszacowanie energii wiązania akceptora arsenowgo

W widmie fotoluminescencji próbek ZnO:As (Rys. 6.13), obserwujemy przejścia donor-akceptor w energii 3.22 eV. Energia rekombinacji par donor-akceptor  $E_{DAP}$  może być przedstawiona za pomocą następującej zależności:

$$E_{DAP} = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon r},$$

gdzie  $E_g$  jest energią przerwy energetycznej ZnO (3.437 eV w 2 K),  $E_A$  oraz  $E_D$  energie odpowiednio akceptora i donora,  $\epsilon$ -stała dielektryczna, natomiast  $r$  jest odległością pomiędzy parami, daną wzorem:

$$\langle r \rangle \sim \left( \frac{3}{4} \pi N_A \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Dla koncentracji akceptorów w zakresie  $N_A \sim 10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon r}$  wynosi  $\Delta E \sim 0.03 - 0.06 \text{ eV}$  [10]. Zakładając, że energia donora w przypadku ZnO wynosi  $E_D \sim 60 \text{ meV}$ , możemy oszacować energię wiązania akceptora  $E_A = E_g - E_{DAP} - E_D + \Delta E = 3.437 - 3.22 - 0.060 + \Delta E \sim (0.19 - 0.22) \text{ eV}$ .

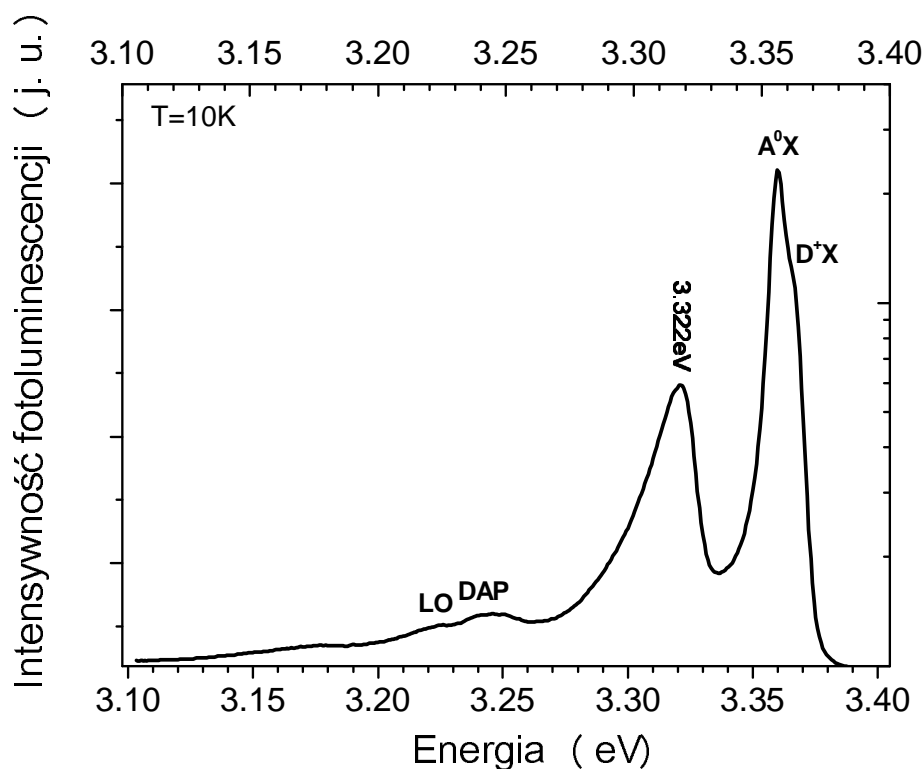
Koncentracja atomów arsenu w badanych próbkach, uzyskana z pomiarów SIMS wynosi  $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , natomiast koncentracja dziur uzyskana z pomiarów efektu Halla



wynosi  $p \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  i jest ona związana ze wzajemną koncentracją akceptorów  $N_A$ , jaki i istniejącą w próbce koncentracją donorów  $N_D$ . Na podstawie obserwacji przejścia DAP, możemy oszacować gdzie znajduje się poziom akceptora w próbkach  $p\text{-ZnO:As}$ . Uzyskana wartość  $E_A \sim (0.19-0.22) \text{ eV}$ , jest nieco wyższa niż uzyskana z obliczeń teoretycznych dla akceptora postaci  $As_{Zn}-2V_{Zn}$ ,  $E_A \sim 0.15 \text{ eV}$  [35]. W literaturze natomiast dla próbek ZnO:As raportowane są następujące wartości energii wiązania akceptora:  $E_A: 100 \text{ meV}$  [38],  $145.5 \text{ meV}$  [37],  $110-170 \text{ meV}$  [30] oraz  $90 \text{ meV}$  [39]. Nasza wartość nie jest drastycznie rozbieżna z innymi wynikami.

## 6.5 Charakteryzacja fotoluminescencyjna warstw ZnO domieszkowanych jednocześnie azotem i arsenem

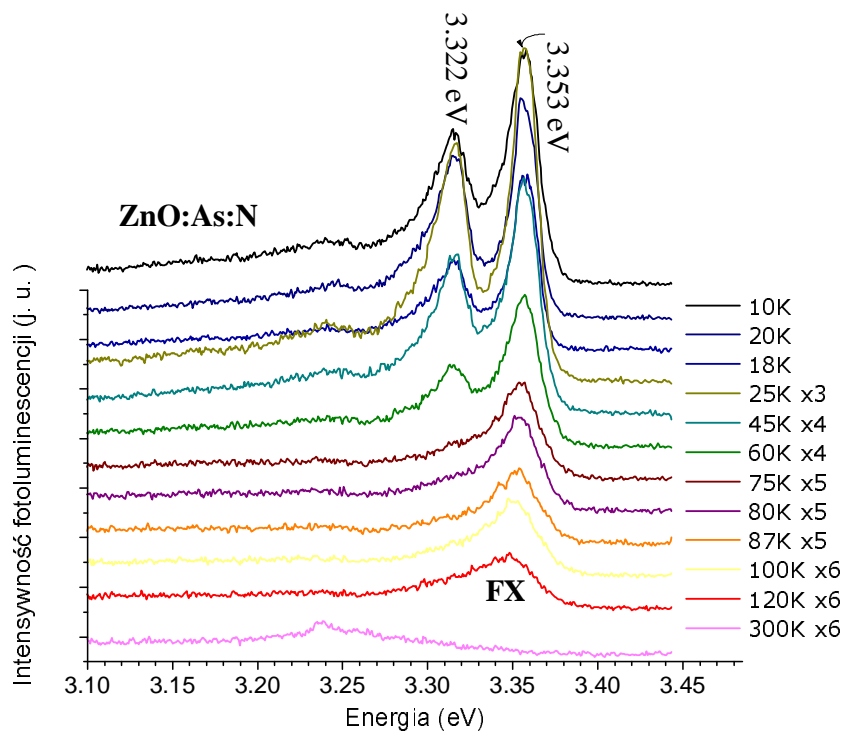
W przypadku utlenienia warstw ZnTe:N na podłożu GaAs, uzyskujemy ZnO domieszkowane dwoma rodzajami akceptorów: azotowym i arsenowym. Opisane we wcześniejszych rozdziałach własności optyczne próbek domieszkowanych wyłącznie jednym akceptorem (azotem bądź arsenem) pozwalają nam na łatwiejszą identyfikację pików PL. W przypadku domieszkowania jednocześnie arsenem i azotem uzyskujemy próbki typu  $p$  o koncentracji dziur rzędu  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Przykładowe widmo optyczne warstw ZnO:As:N znajduje się na rysunku 6.18. Widoczne są na nim linie w energiach  $3.353 \text{ eV}$ ,  $\sim 3.365 \text{ eV}$ ,  $3.322 \text{ eV}$ ,  $3.242 \text{ eV}$ ,  $3.220 \text{ eV}$ . Linia  $3.353 \text{ eV}$  o największej intensywności pochodzi od ekscytonu związanego na akceptorze. Wyżej energetyczna, słaba linia związana jest prawdopodobnie z ekscytonem związanym na zjonizowanym donorze  $D^+X$ . Następnie w widmie optycznym ZnO:As:N obserwujemy szeroką linię (szerokości  $0.015 \text{ eV}$ ) z widocznym maksimum świecenia dla energii  $3.322 \text{ eV}$ , podobnie jak to ma miejsce dla próbek domieszkowanych wyłącznie arsenem. Ponieważ wiemy, iż w badanej próbce mamy większy wkład do przewodnictwa dziurowego wynikający z domieszkowania arsenem niż z domieszkowania azotem, pik ten wiążemy z akceptorem arsenowym. Przy czym wiedząc, iż linie związane z domieszkowaniem arsenem i azotem leżą w skali energii relatywnie blisko ( $\sim 0.01 \text{ eV}$ ) możliwe jest iż widoczna szeroka linia widmowa zawiera w sobie wkład zarówno od akceptorów arsenowych jaki i od akceptorów azotowych. W niższych energiach  $\sim 3.2 \text{ eV}$  widzimy dwie słabe linie, których pochodzenie możemy wiązać z przejściami donor-akceptor bądź z repliką fononową piku  $3.322 \text{ eV}$ . Biorąc pod uwagę fakt jednoczesnego domieszkowania dwoma akceptorami, oba piki  $3.242 \text{ eV}$  oraz  $3.220 \text{ eV}$  mogą być związane z dwoma różnymi przejściami donor-akceptor.



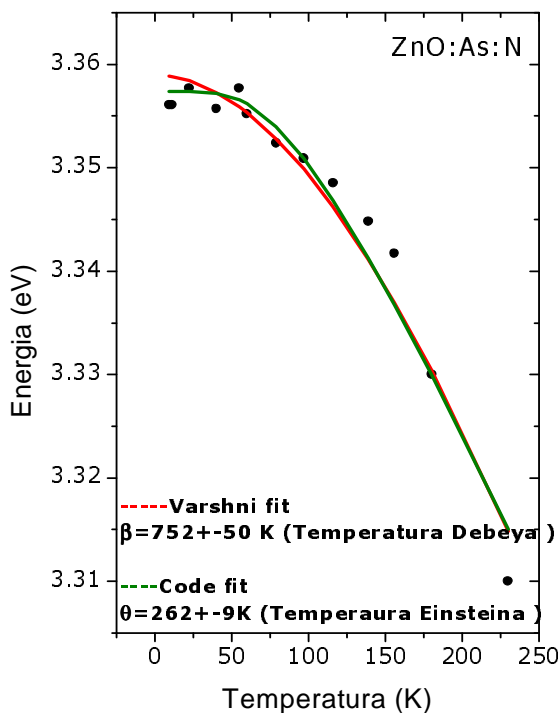
**Rys. 6.18** Niskotemperaturowa fotoluminescencja próbek ZnO domieszkowanych azotem i arsenem powstałych na skutek utleniania tellurku cynku domieszkowanego azotem na podłożu GaAs.

### 6.5.1 Zależność temperaturowa fotoluminescencji próbek ZnO domieszkowanych azotem i arsenem

Widma PL zmierzone w zakresie temperatur 10-300 K przedstawione są na Rys. 6. 19. W niskiej temperaturze (około 10 K) dominująca linia w energii 3.353 eV, pochodzi od ekscytonów związanych na akceptorze w przeciwieństwie do temperatury wysokiej (około 300 K), gdzie dominuje emisja ze swobodnych ekscytonó (FX). Wraz ze wzrostem temperatury intensywność luminescencji maleje i przesuwa się w stronę niższych energii. Silna linia w energii 3.322 eV nie jest widoczna powyżej temperatury 60 K.



**Rys 6.19** Temperaturowo zależne widmo PL próbek ZnO:N powstałych na skutek termicznego utleniania warstw tellurku cynku. Poszczególne temperatury oznaczone są odpowiednimi kolorami.



**Rys 6. 20** Zależność temperaturowa piku ekscytonowego. Do danych eksperymentalnych dopasowano zależność postaci  $E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (T + \beta)$  (Varshni), gdzie  $E_g(0) = 3.35894$ ,  $\alpha = 8.2 \cdot 10^{-4}$  eV/K (linia czerwona) oraz, zależność postaci  $E_g(T) = E_g(0) - k / [\exp(\theta/T) - 1]$  (Code), gdzie, stała  $k = 0.09$  (linia zielona).

$\beta = 752 \pm 50$  K [temperatura Debeya]

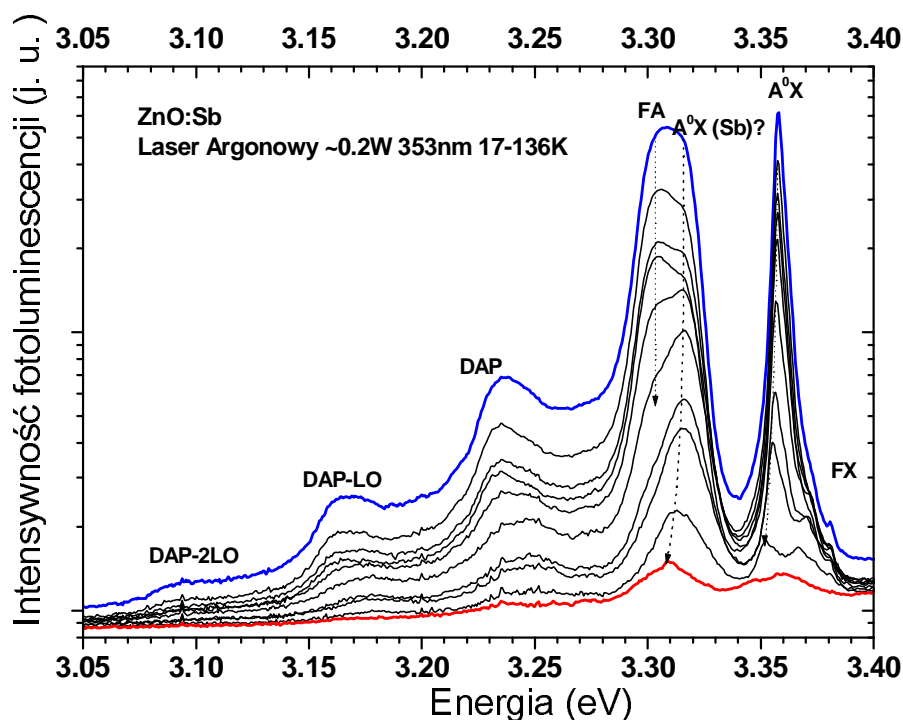
$\theta = 262 \pm 9$  K [temperatura Einsteina]

Do danych eksperymentalnych fotoluminescencji w funkcji temperatury dopasowano zależności Varshniego[40] postaci  $E_g(T)=E_g(0)-\alpha T^2/(T+\beta)$ , oraz zależność Codego [41] postaci  $E_g(T)=E_g(0)-k/[\exp(\theta/T)-1]$ . Na podstawie pomiarów PL w funkcji temperatury dla próbek ZnO:As:N, wyznaczono charakterystyczne temperatury Debeya i Einsteina. Wynoszą one odpowiednio  $\beta=752\pm 50$  K, oraz  $\theta=262\pm 9$  K. W obu przypadkach użyto dwu parametrów dopasowania  $P_1=E_g(0)$  oraz  $P_2$ -temperatura charakterystyczna. Uzyskany wynik jest zgodny z rezultatem otrzymanym przez Boemare[42], który uzyskał odpowiednio  $\beta=672$  K, oraz  $\theta=203$  K, oraz z wynikiem Wanga[43]  $\beta=700$  K, oraz  $\theta=240$  K. Jednakże, w literaturze możemy napotkać bardziej odległe wyniki. I tak, na przykład Troger, uzyskał wartość  $\beta\geq 800$  K [44], Chichbu natomiast  $\theta=380$  K [45].

Jeśli rozważymy stosunek temperatury Einsteina  $\theta$ , do temperatury Debeya  $\beta$ , to w naszym przypadku wyniesie on  $\theta/\beta\sim 0.35$ . Wartość ta jest zgodna dla wartości raportowanej w GaN ( $\sim 0.3$ ) [46], który jest podobnie jak ZnO, krystalizuje w strukturze wurcytu i dodatkowo ma bardzo bliskie stałe sieci.

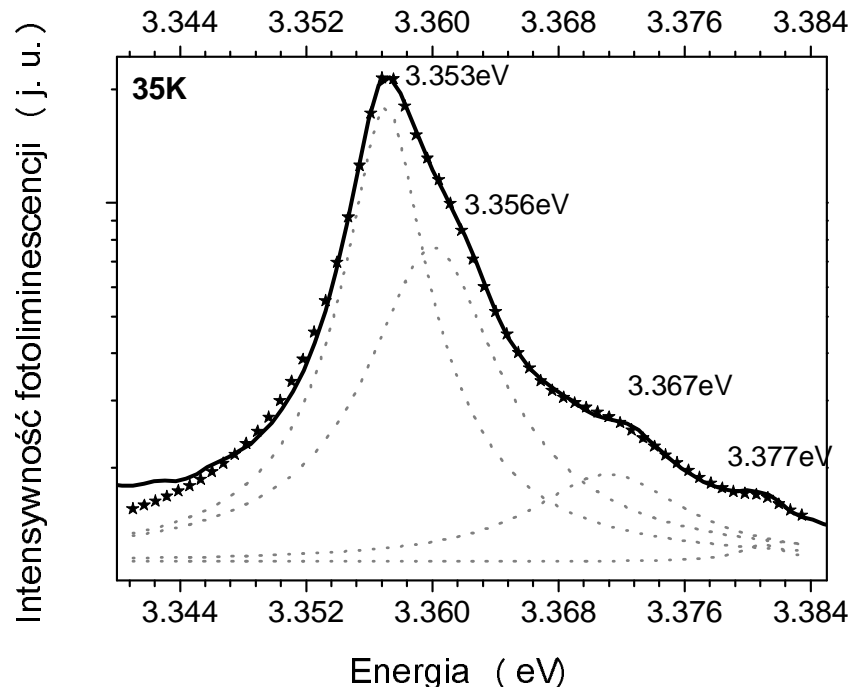
## 6.6 Charakteryzacja fotoluminescencyjna warstw ZnO domieszkowanych antymonem

Jak pokazały opisane wcześniej pomiary elektryczne domieszkowanie antymonem może być skuteczną metodą uzyskania tlenku cynku o dziurowym typie przewodnictwa. Antymon podobnie jak arsen tworzy, w ZnO duże kompleksy typu:  $Sb_{Zn}-2V_{Zn}$ , mogące dawać dziurowy wkład do przewodnictwa próbki [39]. Dyskretny stan domieszki akceptorowej postaci  $Sb_{Zn}-2V_{Zn}$  znajduje się prawdopodobnie około 160 meV powyżej walencyjnego wierzchołka pasma walencyjnego.



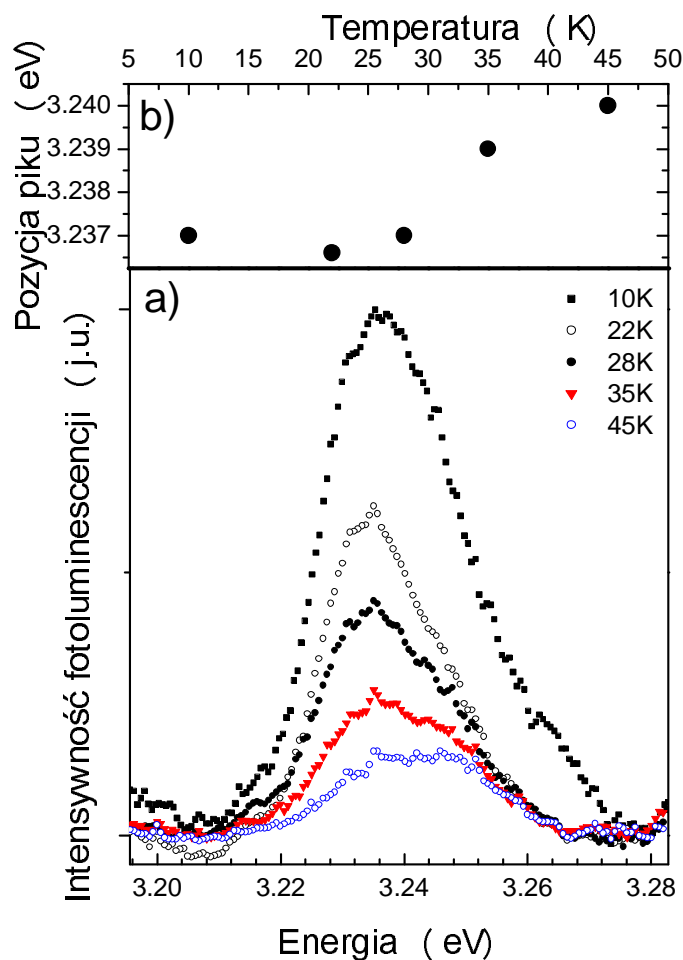
Rys. 6.21 Temperaturowo zależne widmo PL próbek ZnO:Sb powstałych na skutek termicznego utleniania warstw cynku z antymonem.

Fotoluminescencja warstw ZnO domieszkowanych antymonem jest podobna do fotoluminescencji warstw ZnO:N, uzyskanych w wyniku utleniania azotku cynku. W niskich temperaturach, w widmie PL dominuje emisja pochodząca od ekscytonów związanych na donorach i akceptorach. W szczególności obserwujemy pik zlokalizowany w energii 3.353 eV. Emisja w tej energii identyfikowana jest zazwyczaj jako przejście  $A^0X$  i jest ona obserwowana także w próbkach niezawierających antymonu. Ponieważ jednak stwierdzamy, iż nasze próbki zawierają domieszkę antymonu nie możemy wykluczyć, iż pik w energii 3.353 eV związany jest konkretnie z akceptorem antymonowym[35]. W literaturze istnieje jednakże kontrowersja dotycząca pochodzenia pików w energii 3.353 eV, Zeng i Ye[47] sugerują iż pochodzenie wyżej wymienionego pików może być także związane z linią  $D^0X$ . Dokładna analiza widm fotoluminescencyjnych zebranych w różnych temperaturach (Rys 6.22) pokazuje, iż pik w energii 3.353 eV (w  $T=10$  K) składa się z więcej niż jednej linii. Podejrzewamy, iż w badanych próbkach  $p$ -ZnO:Sb, w niskiej temperaturze dominuje wkład pochodzący od akceptorów. To, iż pik ekscytonowy posiada kilka składowych wyraźnie widzimy na Rys. 6.22. Na rysunku tym mamy powiększony obszar luminescencji pików ekscytonowych, zebrany przykładowo dla temperatury 35 K. W obszarze tym obserwujemy pik  $A^0X$  w energii 3.353 eV oraz linię w energii 3.356 eV związaną prawdopodobnie z  $D^0X$  lub wzbudzonym stanem, zwanym inaczej „rotator state” który to stan można przyrównać do molekule  $H_2$ [25]. Ponadto widzimy także słabą linię  $D^+X$  w energii 3.367 eV oraz pik związany z ekscytonem swobodnym FX w energii 3.377 eV [24].



**Rys 6.22.** Luminescencja z próbki ZnO:Sb, w zakresie pików ekscytonowych. Widmo zmierzone w temperaturze 35 K. Temperatura została wybrana tak, aby widoczne były linie w wyższym zakresie energii (w temperaturze 10 K dominuje pik 3.353 eV i pik wyżej energetyczne są słabo widoczne). Linia ciągła dane eksperymentalne, linie przerywane – dopasowanie kombinacją liniową funkcji Gaussa, gwiazdki – złożenie dopasowania.

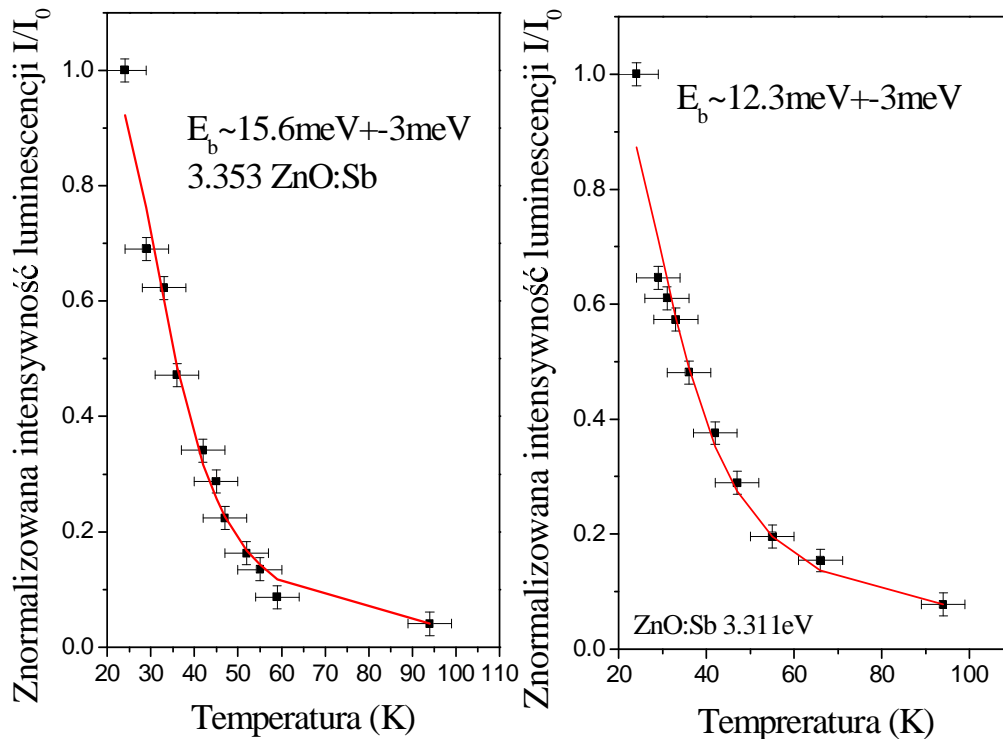
W widmie PL obserwujemy także emisję w okolicy około 3.31 eV, pik w powyższej okolicy rozdziela się ewidentnie na dwa piki w energiach 3.311 eV oraz 3.300 eV. Pierwszy z nich może być interpretowany jako linia ekscytonu związanego na swobodnym akceptorze antymonowym, podobnie jak to ma miejsce w przypadku interpretacji linii w ZnO domieszkowanym fosforem czy azotem [48, 49]. Natomiast przejściu w okolicy 3.300 eV odpowiada prawdopodobnie linia FA [28]. W widmie PL widzimy ponadto linie związaną z przejściem donor-akceptor DAP, zlokalizowaną w energii 3.230 eV [50] oraz jej repliki fononowe w energiach 3.159 eV oraz 3.083 eV. Kiedy temperatura pomiaru rośnie linie DAP oraz FA przesuwają się (w pewnym zakresie temperatur) w kierunku wyższych energii [51]. Analizując pik DAP, znajdujący się w temperaturze 10 K w energii 3.237 eV zauważamy, iż jego maksimum przesuwają się do energii 3.240 eV dla temperatury 45 K (Rys 6.23 a i b).



**Rys 6.23** a) Fotoluminescencja z próbki ZnO:Sb w zakresie energii 3.20-3.28 eV. Widmo uzyskane po odjęciu tła pochodzącego od innych pików.  
 b) Położenie energetyczne pików DAP w funkcji temperatury, uzyskane na podstawie analizy widma z części a).

### 6.6.1 Wyznaczenie energii aktywacji akceptora antymonowego

Temperaturowo zależne pomiary fotoluminescencji umożliwiają oszacowanie energii aktywacji domieszki. Opisane we wcześniejszych rozdziałach wynik badań elektrycznych oraz badań SIMS wskazują, iż badane próbki są domieszkowane antymonem i wykazują dziurowy typ przewodnictwa. W powyższych próbkach ZnO:Sb w temperaturze około 15 K dominuje emisja z ekscytonów związanych na akceptorze, natomiast wraz ze wzrostem temperatury intensywność pików akceptorowych maleje a widmie możemy zauważyć świecenie ekscytonów swobodnych (FX).



**Rys. 6.24** Znormalizowana intensywność pików interpretowanych jako przejścia  $A^0X$  w funkcji temperatury. Punkty odpowiadają wynikom eksperymentu, ciągła czerwona linia jest wynikiem dopasowania korzystającego z równania  $I(T) = I_0 / [1 + C \exp(-E_b / kT)]$ .

Korzystając ze wzoru  $I(T) = I_0 / [1 + C \exp(-E_b / kT)]$  z temperaturowo zależnych pomiarów PL (Rys 6. 24) wyznaczamy energie wiązania akceptora związanego z domieszkowaniem próbki antymonem [ 28 , 50 ]. Uzyskana energia wiązania ekscytonu na akceptorze wynosi  $E_b = 15 \pm 3$  meV przy założeniu, iż pik  $A^0X$  zlokalizowany jest w energii 3.353 eV, lub  $E_b = 12 \pm 3$  meV przy założeniu iż pik  $A^0X$  zlokalizowany jest w energii 3.311 eV. Korzystając z reguły Haynesa dla ZnO, oszacowujemy energię  $E_A$ . Używając współczynnika proporcjonalności 0.24 uzyskujemy wartości 65 meV oraz 50 meV, odpowiednio dla założenie iż pik  $A^0X$  pochodzący od domieszkowania Sb, znajduje się w energii 3.353 eV oraz 3.311 eV. Używając współczynnika 0.07 uzyskujemy odpowiednio wartości 214 meV oraz 171 meV. Natomiast wyznaczenie energii wiązania akceptora z położenia energetycznego pików FA, wskazuje na wartość

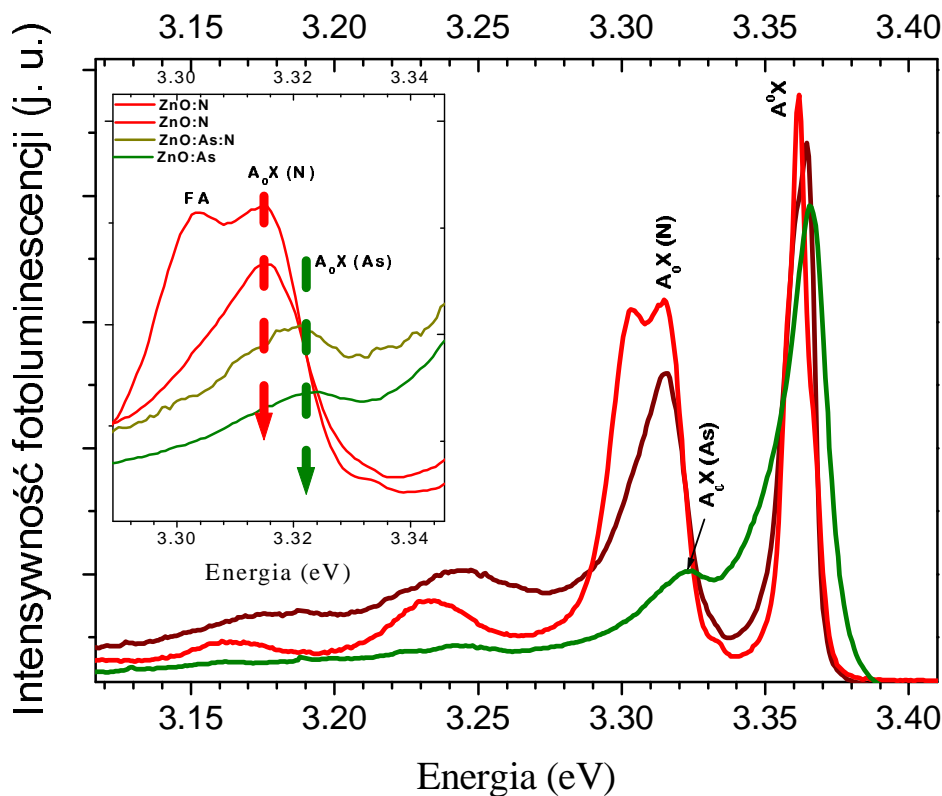
137±30 meV. Wartość ta jest zbliżona do obliczeń teoretycznych  $E_A=160$  meV [35]. Należy wspomnieć, iż energia aktywacji akceptora związana jest z koncentracją nośników w próbce. Lopatiuk-Tirpak i inni [52] w swojej pracy pokazują, iż w przypadku ZnO:Sb, energia aktywacji zmienia się w zakresie od 135-212 meV dla koncentracji dziur od  $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  do  $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

## **6.7 Porównanie widm PL dla próbek zawierających różne domieszki typu p**

W poprzednich rozdziałach przedstawione zostały wyniki eksperymentalne fotoluminescencji próbek ZnO domieszkowanych na typ p różnymi akceptorami. Na rysunku 6.25 przedstawiono porównanie widm PL dla próbek ZnO domieszkowanych azotem lub/i arsenem, uzyskanych na skutek termicznego utleniania warstw ZnTe.

Rodzaj użytej domieszki wpływa na uzyskane widma świecenia. W szczególności w próbkach domieszkowanych azotem zaobserwowano emisję w energii 3.311 eV, natomiast w próbkach nie zawierających azotu a domieszkowanych natomiast arsenem widoczna jest emisja w energii 3.322 eV. W przypadku ZnO:N, linia położona w energii 3.311 eV widoczna jest nie zależnie od rodzaju użytego podłoża, w przypadku ZnO:As zawsze używamy podłoża GaAs. Należy podkreślić, że w obu przypadkach utleniamy w takich samych warunkach (temperatura utleniania, gaz procesowy, czas utleniania) ten sam materiał wyjściowy. Widma PL pokrywają się w niższej energetycznej części w zakresie świecenia defektowego. Wynik został wykonany na tym samym układzie eksperymentalnym, w tej samej temperaturze, w celu wyeliminowania różnic w widmie optycznym mogącym mieć przyczynę w warunkach pomiaru próbek. Możemy, zatem przypuszczać, iż różnice w widmach PL biorą swój początek z różnych domieszek arsenu bądź azotu. Oczywiście najczystszy eksperymentem byłaby możliwość porównania warstw ZnO:As i ZnO:N, w których zarówno azot jak i arsen zostały wprowadzone w identyczny sposób, a próbki zostały wykonane na identycznych podłożach. Dobrze by było, aby ilość dziur w obu próbkach była taka sama. My niestety nie mieliśmy możliwości wykonania wspomnianego eksperymentu. Możemy jedynie stwierdzić, że w naszych próbkach koncentracja domieszek N i As była na tym samym poziomie.

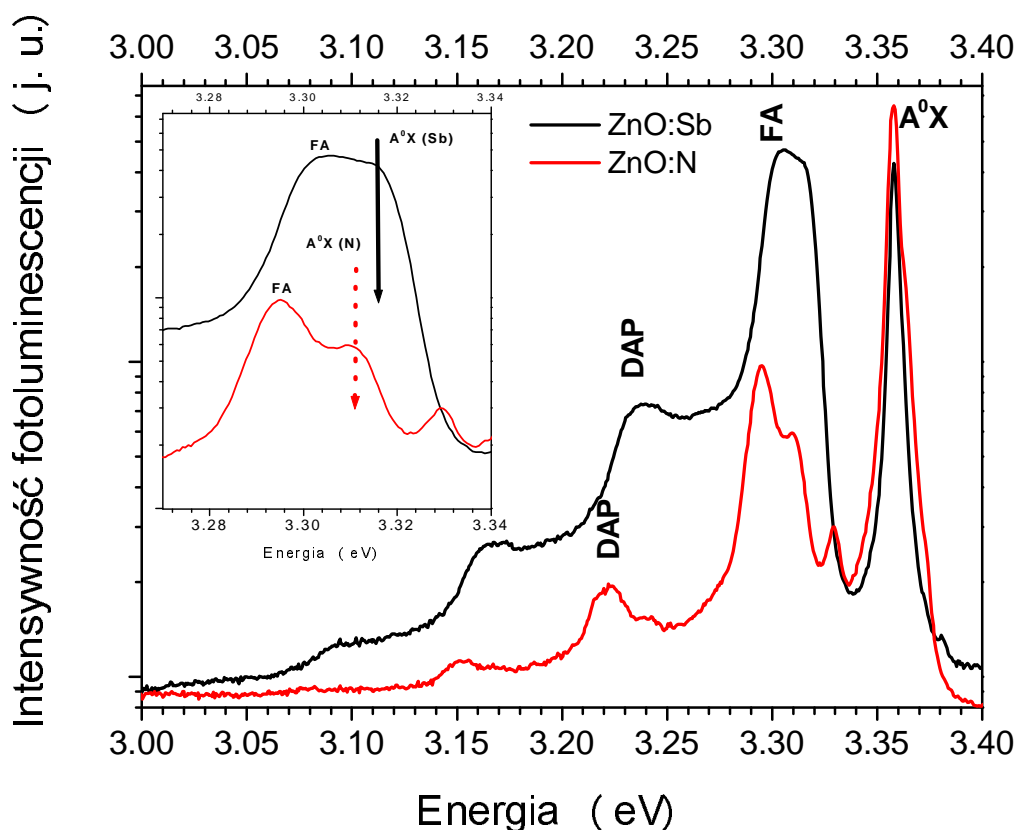




**Rys 6. 25** Niskotemperaturowa fotoluminescencja próbek ZnO domieszkowanych azotem lub arsenem powstałych na skutek utleniania tellurku cynku. We wstawce powiększony fragment widma w okolicy energii 3.3 eV.

Na rysunku 6.26 przedstawiono porównanie widm PL, zebranych w niskich temperaturach ( $\sim 10$  K), warstw ZnO domieszkowanych azotem i antymonem uzyskanych w wyniku termicznego utleniania warstw wyjściowych otrzymanych metodą rozpylania katodowego. Ponieważ w powyższej pracy opisane są wyniki dotyczące warstw ZnO powstałych w wyniku utleniania różnych materiałów bazowych, starałam się porównać widma optyczne pochodzące od warstw powstałych w jak najbardziej zbliżony sposób.

W niskiej temperaturze, obserwujemy szereg linii zarówno dla ZnO:N jak i dla ZnO:Sb. Wnikliwa analiza pokazuje, iż w okolicy energii 3.3 eV w przypadku ZnO z antymonem widoczne są linie w energiach 3.311 eV oraz 3.300 eV natomiast w przypadku ZnO:N w energiach 3.306 eV oraz 3.286 eV. Próbki z azotem i z antymonem posiadają podobną koncentrację dziur  $\sim 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> oraz podobną koncentrację domieszki  $\sim 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>. Zatem, odpowiednie linie wiążemy z faktem domieszkowania matrycy ZnO odpowiednio azotem bądź antymonem.



**Rys 6. 26** Niskotemperaturowa fotoluminescencja próbek ZnO domieszkowanych azotem lub antymonem powstałych na skutek utleniania warstw wyjściowych wykonanych metodą rozpylania katodowego. We wstawce powiększony fragment widma w okolicy energii 3.3 eV.

## 6.8 Podsumowanie

Przedstawione w powyższym rozdziale, widma fotoluminescencji pochodzące od naszych próbek są bardzo bogate, w szczególności w temperaturze kriogenicznej w okolicy przerwy energetycznej obserwujemy szereg linii widmowych. Warstwy ZnO domieszkowane różnymi akceptorami świecą w obszarze ultrafioletowym oraz w obszarze widzialnym. Domieszkowanie warstw odpowiednio arsenem, azotem i antymonem wpływa na obserwowane widma luminescencji. Szczegółowa analiza widm, przedstawiona w powyższym rozdziale pozwala na obserwację szeregu linii, w szczególności przejść  $A^0X$  związanych odpowiednio z poszczególnymi akceptorami oraz linii związanych z obecnością par donor-akceptor.

W dostępnej autorce literaturze możemy znaleźć szereg prac dotyczących fotoluminescencji z warstw ZnO domieszkowanych azotem. Jednakże, wiele prac dotyczy materiału o elektronowym typie przewodnictwa, gdzie pomimo domieszkowania azotem nie udało się uzyskać przewodnictwa dziurowego. W pracy D. C. Looka [10] widzimy emisję dla próbek *p*-typu ZnO:N. Dominująca emisja w

energii 3.315eV jest relatywnie szeroka a jej pochodzenie autor wiąże z ekscytonem związanym na akceptorze azotowym. Pokazane w niniejszej rozprawie widma PL dla próbek typu *p*, domieszkowanych azotem również wykazują emisję w okolicy energii 3.3eV. Emisja ta dodatkowo rozdziela się na dwie linie [53]. Ponadto w niniejszej rozprawie pokazano i porównano próbki ZnO z azotem powstałe na skutek utleniania różnych materiałów wyjściowych.

Uzyskane widma fotoluminescencyjne z silnie domieszkowanych na typ *p*, próbek ZnO:As są jakością porównywalne z widmami obserwowanymi przez inne grupy badawcze [30, 36–39].

W przypadku badań warstw *p*-ZnO:Sb, uzyskujemy wysokiej jakości widmo PL [54]. Podobnie jak w przypadku domieszkowania azotem możemy w widmie PL wyróżnić linie, które nie były wcześniej opisane w literaturze.

Korzystając z pomiarów fotoluminescencji w funkcji temperatury oraz z obserwacji położenia poszczególnych linii widmowych oszacowujemy w niniejszym rozdziale energie wiązania ekscytonu kolejno na akceptorze azotowym, arsenowym i antymonowym. Wyniki tych badań zebrane są w tabeli 6.2.

Próbka	Dana praca $E_A$ (meV)			Wartości literaturowe $E_A$ (meV)	
	Czynnik Haynesa		Położenie piku FA, lub piku DAP	Teoria	Eksperyment
	0.24	0.07			
<b>ZnO:N</b>	<b>40-89</b>	<b>138-305</b>	<b>140</b>	<b>310</b> [33]	<b>240</b> [10]
<b>ZnO:As</b>			<b>190-220</b>	<b>150</b> [35]	<b>100</b> [38] <b>145</b> [37] <b>110-170</b> [30] <b>90</b> [39]
<b>ZnO:Sb</b>	<b>50-65</b>	<b>171-214</b>	<b>137</b>	<b>160</b> [35]	<b>197-227</b> [50] <b>135-212</b> [52] <b>150</b> [28]

**Tabela 6.2** Zebrane wartości energii aktywacji akceptorów N, As i Sb.

Obecność bogatych widm PL świadczy o bardzo dobrej jakości uzyskanych warstw ZnO. Porównanie widm pochodzących od warstw domieszkowanych różnymi akceptorami pozwala zauważyć wpływ domieszki akceptorowej na własności optyczne materiału.

## 6.9 Literatura do rozdziału 6

- [1] A. Mang, K. Reimann, S. Rubenacke. *Solid State Commun.* **94**, 251 (1995).
- [2] Y.S. Park, C.W. Litton, T.C. Collins, D.C. Reynolds. *Phys. Rev.* **143**, 512 (1966).
- [3] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, C.W. Litton, G. Cantwell, W.C. Harsch. *Phys. Rev. B* **60**, 2340 (1999).
- [4] W.R.L. Lambrecht, A.V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall, B.K. Meyer. *Phys. Rev. B* **65**, 075207/1-12 (2002).

- [5] D.G. Thomas. *J. Phys. Chem. Solids* **15**, 86 (1960).
- [6] C. Boemare, T. Monteiro, M.J. Soares, J.G. Guilherme, E. Alves. *Phys. B* **308-310**, 985 (2001).
- [7] P. Kossacki, W. Pacuski, W. Maslana, J.A. Gaj, M. Bertolini, D. Ferrand, S. Tatarenko, J. Cibert. *Phys. E* **21**, 943 (2004).
- [8] A. Teke, U. Ozgur, S. Dogan, X. Gu, H. Morkoc, B. Nemeth, J. Nause, H.O. Everitt. *Phys. Rev. B* **70**, 195207 (2004).
- [9] S.F. Chichibu, T. Sota, G. Cantwell, D.B. Eason, C.W. Litton. *J. Appl. Phys.* **93**, 756 (2003).
- [10] D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason, G. Cantwell. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1830 (2002).
- [11] N.Y. Garces, L. Wang, N.C. Giles, L.E. Halliburton, G. Cantwell, D.B. Eason. *J. Appl. Phys.* **94**, 519 (2003).
- [12] B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strabburg, M. Dworzak, U. Haboek. *Physica Status Solidi B* **241**, 231 (2004).
- [13] A.W. Hewat. *Solid State Commun.* **8**, 187 (1970).
- [14] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, R.L. Jones, C.W. Litton, W. Harsch, G. Cantwell. *J. Lumin.* **82**, 173 (1999).
- [15] J.G. Ma, Y.C. Liu, R. Mu, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, X.W. Fan. *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**, 94 (2004).
- [16] J.F. Rommeluere, L. Svob, F. Jomard, A.J. Mimila, A. Lusson, V. Sallet, Y. Marfaing. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 287 (2003).
- [17] R. Dingle. *Phys. Rev. Lett.* **23**, 579 (1969).
- [18] C.G. Van de Walle. *Phys. B* **308-310**, 899 (2001).
- [19] Y.W. Heo, D.P. Norton, S.J. Pearton. *J. Appl. Phys.* **98**, 073502 (2005).
- [20] T.M. Borseth, B.G. Svensson, A.Y. Kuznetsov, P. Klason, Q.X. Zhao, M. Willander. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 262112 (2006).
- [21] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera. *J. Appl. Phys.* **84**, 2287 (1998).
- [22] B.J. Bierce, R.L. Hengehold. *J. Appl. Phys.* **47**, 644 (1976).
- [23] O.F. Schirmer, D. Zwingel. *Solid State Commun.* **8**, 1559 (1970).
- [24] U. Ozgur, Y. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc. *J. Appl. Phys.* **98**, 41301 (2005).
- [25] J. Rorison, D.C. Herbert, P.J. Dean, M.S. Skolnick. *J. Phys. C: Solid State Physics* **17**, 6435 (1984).
- [26] J.R. Haynes. *Phys. Rev. Lett.* **4**, 361 (1960).
- [27] R.E. Halsted, M. Aven. *Phys. Rev. Lett.* **14**, 64 (1965).
- [28] F.X. Xiu, Z. Yang, L.J. Mandalapu, D.T. Zhao, J.L. Liu. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 252102 (2005).
- [29] J. Gutowski, N. Presser, I. Broser. *Phys. Rev. B* **38**, 9746 (1988).
- [30] Y.R. Ryu, T.S. Lee, H.W. White. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 87 (2003).
- [31] J.G. Lu, Q. Liang, Y. Zhang, Z. Ye, S. Fujita. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 3177 (2007).
- [32] D.C. Look, B. Claflin. *Physica Status Solidi C* **241**, 624 (2004).
- [33] J. Li, S.H. Wei, S.S. Li, J.B. Xia. *Phys. Rev. B* **74**, 081201 (2006).
- [34] K. Ip, M.E. Overberg, Y.W. Heo, D.P. Norton, S.J. Pearton, S.O. Kucheyev, C. Jagadish, J.S. Williams, R.G. Wilson, J.M. Zavada. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3996 (2002).

- [35] S. Limpijumnong, S.B. Zhang, Su Huai Wei, C.H. Park. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 155504 (2004).
- [36] V. Vaithianathan, B.T. Lee, S.S. Kim. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 062101 (2005).
- [37] H.S. Kang, G.H. Kim, D.L. Kim, H.W. Chang, B.D. Ahn, S.Y. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 181103 (2006).
- [38] Y.R. Ryu, S. Zhu, D.C. Look, J.M. Wrobel, H.M. Jeong, H.W. White. *J. Cryst. Growth* **216**, 330 (2000).
- [39] D.C. Look, G. Renlund, R. Burgner, J.R. Sizelove. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5269 (2004).
- [40] Y.P. Varshni. *Physica* **34**, 149 (1967).
- [41] D.C. Cody. *Semiconductors and Semimetals* **21**, 42 (1984).
- [42] C. Boemare, T. Monteiro, M.J. Soares, J.G. Guilherme, E. Alves. *Phys. B* **308-310**, 985 (2001).
- [43] L. Wang, N.C. Giles. *J. Appl. Phys.* **94**, 973 (2003).
- [44] L. Troger, T. Yokoyama, D. Arvanitis, T. Lederer, M. Tischer, K. Baberschke. *Phys. Rev. B* **49**, 888 (1994).
- [45] S.F. Chichibu, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, K. Tamura, Y. Segawa, T. Sota, H. Koinuma. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2860 (2002).
- [46] M.O. Manasreh. *Phys. Rev. B* **53**, 16425 (1996).
- [47] Y.J. Zeng, Z.Z. Ye. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 116102 (2007).
- [48] D.C. Look, C. Coskun, B. Claflin, G.C. Farlow. *Phys. B* **340-342**, 32 (2003).
- [49] D.K. Hwang, H.S. Kim, J.H. Lim, J.Y. Oh, J.H. Yang, S.J. Park, K.K. Kim, D.C. Look, Y.S. Park. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 151917 (2005).
- [50] F.X. Xiu, Z. Yang, L.J. Mandalapu, D.T. Zhao, J.L. Liu, W.P. Beyermann. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 152101 (2005).
- [51] J. Pankove. "Zjawiska optyczne w półprzewodnikach". Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa. (1974).
- [52] O. Lopatiuk-Tirpak, W.V. Schoenfeld, L. Chernyak, F.X. Xiu, J.L. Liu, S. Jang, F. Ren, S.J. Pearton, A. Osinsky, P. Chow. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 202110 (2006).
- [53] E. Przedziecka, E. Kamiska, K.P. Korona, E. Dynowska, W. Dobrowolski, R. Jakiela, L. Kłopotowski, J. Kossut. *Semicond. Sci. Technol.* **22**, 10 (2007).
- [54] E. Przedziecka, E. Kaminska, I. Pasternak, A. Piotrowska, J. Kossut. Przyjęte do *Phys. Rev. B* (2007).



## 7 Warstwy półmagnetycznego $Zn_{1-x}Mn_xO$

W powyższym rozdziale przedstawione zostaną przewidywania teoretyczne oparte na modelu Zenera oraz wyniki literaturowe skłaniające do zajmowania się tematem półmagnetycznego  $Zn_{1-x}Mn_xO$ . W szczególności poruszony zostanie problem wytwarzania materiału o dziurowym typie przewodnictwa.

### 7.1 Wstęp

Poszukując coraz efektywniejszej i lepszej metody przekazywania i zapisu danych, poszukujemy coraz lepszych materiałów. Szerokoprzerwowe półprzewodniki w tym azotki i tlenki są coraz częściej przedmiotem zainteresowania wielu grup badawczych. Zaowocowało to wieloma ciekawymi wynikami, i pozwoliło na uzyskanie w przypadku azotków, nad którymi intensywne prace rozpoczęto wcześniej, na uzyskanie działających dzisiaj laserów i innych przyrządów elektronicznych. Podążając za sukcesem, jaki stał się udziałem azotków np. GaN-u, badania poszły w kierunku tlenków np. ZnO. Ponadto, wiedząc, iż energia wiązania ekscytonu w ZnO jest dwukrotnie większa niż w GaN, można by się spodziewać, że tlenek cynku wydaje się być nawet lepszym materiałem od GaN. Obecnie, wiele grup badawczych prowadzi prace mające na celu wprowadzenie jonów magnetycznych do ZnO, oraz zbadanie fizycznych właściwości powstałych próbek. Jako domieszki magnetyczne używane są mangan [ 1-6 ], kobalt [ 7, 8 ], żelazo [ 9-11 ], chrom [ 12 ] i inne.

$Zn_{1-x}Mn_xO$  należy do nowej klasy półprzewodników półmagnetycznych<sup>1</sup> nazywanych od nazwy materiału bazowego - tlenkowymi (w skrócie DMO<sup>2</sup>). Ponieważ materiał bazowy - ZnO jest przezroczysty dla promieniowania widzialnego, domieszkując go jonami magnetycznymi możemy uzyskać przezroczysty, półmagnetyczny materiał. Jak pokazują prace teoretyczne materiał o dziurowym typie przewodnictwa, może dodatkowo posiadać właściwości ferromagnetyczne powyżej temperatury pokojowej [ 13 ]. W związku z tym  $Zn_{1-x}Mn_xO$  wydaje się być idealnym materiałem do zastosowań w optoelektronice i spintronice np. w diodach i laserach spinowych.

Jednym z głównych celów niniejszej rozprawy było opracowanie metody wytwarzania i domieszkowanie na typ  $p$ ,  $Zn_{1-x}Mn_xO$ , oraz zbadanie fizycznych właściwości powstałych warstw. W tym celu metodą MBE wykonano wyjściowy materiał  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  a następnie utleniono go, podobnie jak to miało miejsce w przypadku wytwarzania niemagnetycznych warstw ZnO. Uzyskany materiał został zbadany pod względem, elektrycznym, optycznym, magnetycznym i strukturalnym.

---

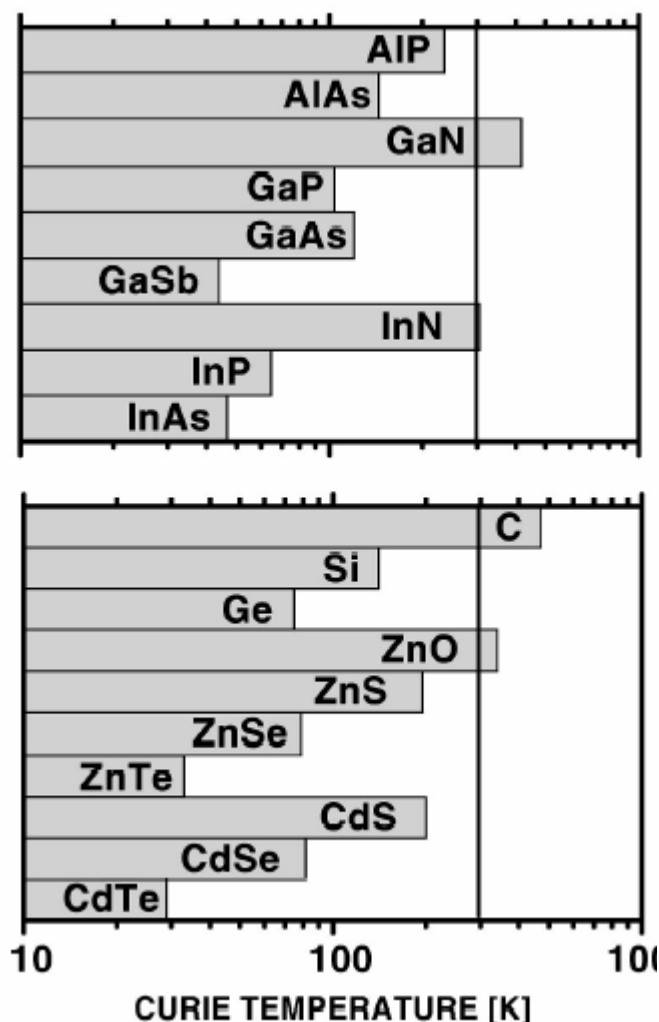
<sup>1</sup> **Półprzewodnik półmagnetyczny** to taki, w którym część jonów "zwykłego" półprzewodnika (np.: ZnO, ZnTe, CdTe) została zastąpiona jonami obdarzonymi momentem magnetycznym (np. Mn, Co, Fe). W związku z powyższym mamy w takim półprzewodniku dwa podsystemy nośniki prądu oraz jony magnetyczne. Pomiędzy tymi podsystemami zachodzi oddziaływanie wymienne. Towarzyszy temu szereg unikalnych zjawisk takich jak np. gigantyczne rozczepienie Zeemana pasm: przewodnictwa i walencyjnego w polu magnetycznym, czy gigantyczny efekt Faradaya.

<sup>2</sup> DMO-ang. Diluted Magnetic Oxides

## 7.2 Ogólny stan wiedzy-teoria i eksperyment

### 7.2.1 Przewidywania teoretyczne

Zgodnie z teorią Dietla [13] właściwości ferromagnetyczne półprzewodnika mogą być stymulowane nośnikami. Posługując się modelem średniego pola Zenera, opartym na oryginalnym modelu Zenera oraz oddziaływaniu RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida), oszacowano temperatury Curie dla poszczególnych materiałów (patrz Rys 7.1). W przypadku  $Zn_{1-x}Mn_xO$  uzyskano temperaturę Curie powyżej temperatury pokojowej. Należy jednak pamiętać, iż przewidywania teoretyczne temperatury przejścia ferromagnetyk-paramagnetyk oszacowano dla bardzo wysokiej koncentracji nośników ( $>10^{20} \text{cm}^{-3}$ ) oraz dla wysokiej zawartości jonów manganu (5%).



Rys. 7.1 Teoretyczne wartości temperatur przejścia ferromagnetyk-paramagnetyk dla różnych materiałów domieszkowanych manganem. Rysunek zaczerpnięto z pracy [14].

W przypadku półprzewodników półmagnetycznych III-V, takich jak  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  [15] czy  $Ga_{1-x}Mn_xN$  [16, 17], mangan wprowadza do kryształu zarówno nośniki, jaki i zlokalizowane spiny. Natomiast w przypadku  $Zn_{1-x}Mn_xO$  wprowadzanie manganu daje jedynie zlokalizowane spiny, a wprowadzanie nośników może być realizowane niezależnie. Teoria przewiduje, iż w celu uzyskania fazy



ferromagnetycznej  $Zn_{1-x}Mn_xO$ , konieczne jest uzyskanie materiału o silnym dziurowym typie przewodnictwa. Jednakże domieszkowanie na typ  $p$  samego ZnO nie jest proste. Trudności w uzyskaniu dziurowego typu przewodnictwa w ZnO, wynikające między innymi z obecności w kryształach rodzimych defektów typu donorowego, nasuwają przypuszczenie, iż uzyskanie wysokiej koncentracji dziur w półmagnetycznym materiale  $Zn_{1-x}Mn_xO$  może napotykać na technologiczne i fizyczne problemy. Jednakże, uzyskanie dziurowego typu przewodnictwa w niemagnetycznych próbkach ZnO, opisane szeroko w pierwszej części rozprawy, motywuje do podjęcia prób domieszkowania akceptorami warstw z manganem.

## 7.2.2 Wyniki eksperymentalne w literaturze

Dodatkową motywacją do wytwarzania  $Zn_{1-x}Mn_xO$  były raportowane, w czasie powstawania niniejszej rozprawy, doniesienia o obecności fazy ferromagnetycznej w warstwach tlenku cynku domieszkowanych manganem [18–21]. Występowanie fazy ferromagnetycznej, niezależnie od jej pochodzenia, raportowane było także w przypadku ZnO domieszkowanego kobaltem [22–27], chromem [28], wanadem [29] i żelazem [30].

Ponadto, teoria ferromagnetyzmu indukowanego nośnikami znalazła potwierdzenie na przykład w  $p$  -  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  [31],  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  [32] oraz w  $In_{1-x}Mn_xSb$  [33]. Natomiast w przypadku tlenku cynku obserwowano zachowanie ferromagnetyczne dla próbek domieszkowanych zarówno na typ  $n$  [34, 35] oraz dla próbek domieszkowanych na typ  $p$  [6]. W tabeli 7.1 zostały zestawione niektóre, literaturowe wyniki eksperymentalne dla próbek  $Zn_{1-x}Mn_xO$  otrzymanych różnymi metodami.

Z punktu widzenia niniejszej rozprawy interesującym było wytworzenie materiału o dziurowym typie przewodnictwa, dzięki zastosowaniu metody utleniania termicznego, oraz zbadania właściwości powstałych warstw.

Metoda wytwarzania	Domieszkowanie	Zawartość manganu	Faza	Temperatura Curie	Źródło
Rozpylanie katodowe	ZnMnO:N	~10%	Ferro	300 K	[36]
PLD	$n$ -ZnMnO:Al.	2%	Ferro	300 K	[35]
PLD	ZnMnO	6%	Ferro	300 K	[37]
MBE	ZnO:Mn	30%	Ferro	45 K	[38]
Implantacja jonów	$n$ -ZnMnO:Sn	3%	Ferro	250 K	[34]
Rozpylanie katodowe	$p$ -ZnMnO na GaAs	3-20%	Ferro	300 K	[6]

**Tabela 7.1.** Lista ostatnio raportowanych doniesień obserwacji fazy ferromagnetycznej w  $Zn_{1-x}Mn_xO$ .

### 7.3 Wytwarzanie i metody eksperymentalne

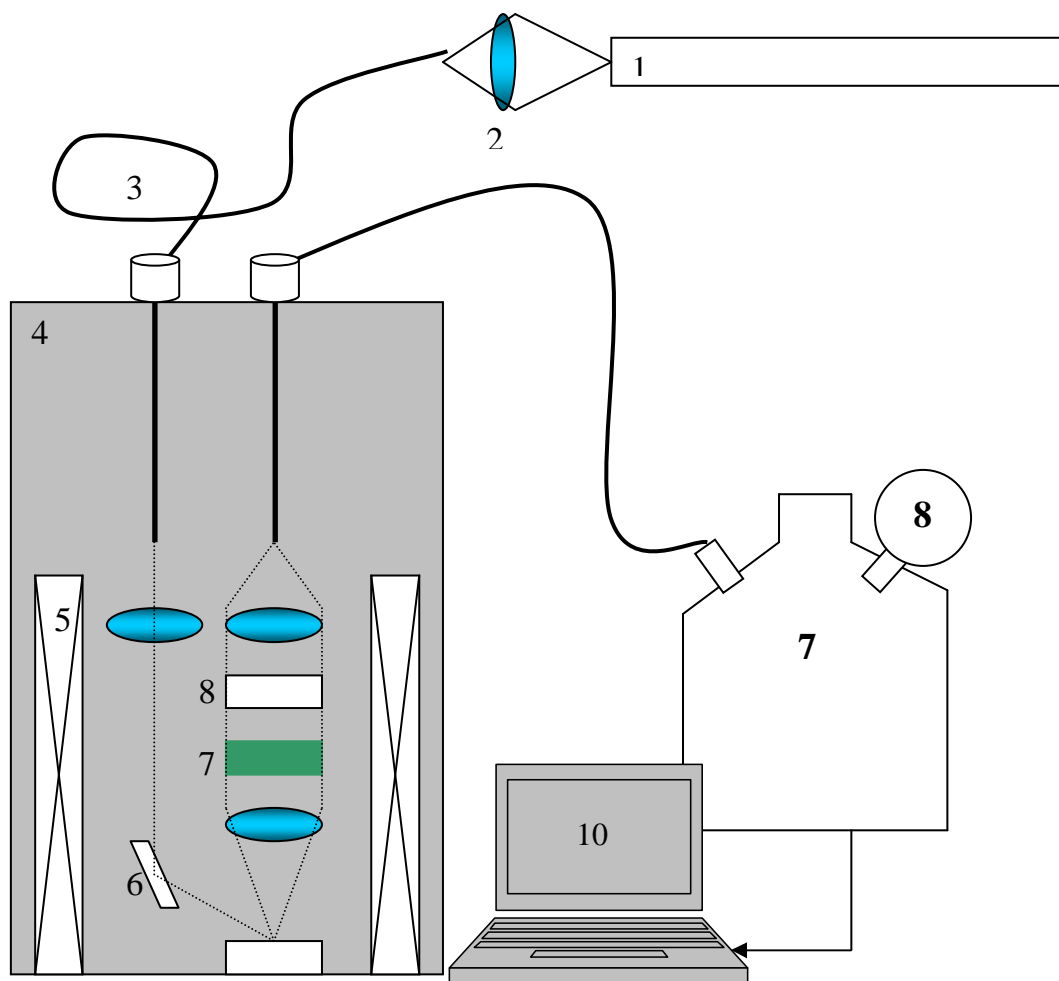
Badane w niniejszej pracy kryształy  $Zn_{1-x}Mn_xO$  uzyskane zostały dzięki zastosowaniu techniki termicznego utleniania materiału wyjściowego bogatego w cynk. Wyjściowy materiał  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  wykonany został metodą MBE na buforze ZnTe oraz na podłożu GaAs. Wzrost prowadzony był w warunkach wysokiej próżni w atmosferze wolnej od wodoru. Następnie próbki zostały poddane działaniu atmosfery utleniającej  $O_2$ , w temperaturze  $600^\circ C$  przez okres czasu (4-10) minut. Metoda powstawania próbek została szerzej opisana w rozdziale 1 w pierwszej części niniejszej rozprawy.

Do charakteryzacji próbek użyto kilku metod eksperymentalnych. Najważniejsze z nich to pomiary fotoluminescencji w warunkach pobudzania ciągłego (w polu i bez pola magnetycznego), pomiary efektu Halla, pomiary przy wykorzystaniu magnetometru SQUID, oraz pomiary dyfrakcji rentgenowskiej i pomiary SIMS. W przypadku pomiarów elektrycznych wykorzystano układ eksperymentalny szerzej opisany w rozdziale 2, podobnie w przypadku pomiarów fotoluminescencyjnych standardowo korzystano z układu opisanego w I części rozprawy w rozdziale 2.

W niniejszym rozdziale opisano układ eksperymentalny użyty do pomiarów fotoluminescencji w funkcji pola magnetycznego. Schemat układu eksperymentalnego znajduje się na Rys 7.2.

Źródłem światła pobudzającego próbkę był, analogicznie jak w pomiarach PL bez pola magnetycznego, odpowiednio dobrany laser np. He-Cd (1). Poprzez wykorzystanie soczewki (2) skupiony był on na wejściu do światłowodu (3) a następnie tymże światłowodem wprowadzony do kriostatu helowego (4) pozwalającego na pomiar w szerokim zakresie temperatur (1.6-300 K). W obszarze temperatur od 1.6 K do 2.4 K próbka zanurzona była w kąpeli helowej a jej temperatura kontrolowana była poprzez zmianę ciśnienia nad powierzchnią cieczy. W obszarze temperatur powyżej 2.4 K próbka znajdowała się w helu gazowym. Magnes nadprzewodzący (5) umieszczony wewnątrz kriostatu obejmował zakres pól -7 do +7T.

Światło emitowane w procesie fotoluminescencji analizowane było pod względem polaryzacji kołowej. W układzie analizy polaryzacyjnej znajdowała się płytka ćwierćfalowa (7). Drugim elementem w układzie analizy polaryzacyjnej był polaryzator liniowy (8) ustawiony pod kątem  $\pm 45^\circ$  do kierunku orientacji ćwierćfalówki. Zmiana znaku analizowanej polaryzacji światła mogła być uzyskiwana w powyższym układzie w drodze obrotu osi np. polaryzatora liniowego o  $90^\circ$ . Ze względu na to, że istotna jest nie prawdziwa polaryzacja, lecz jej orientacja w stosunku do orientacji przyłożonego pola magnetycznego, częściej stosowanym rozwiązaniem była zmiana zwrotu pola magnetycznego. Procedura taka zapobiegała jednocześnie przed wpływem niejednorodności polaryzatora na intensywność PL. W dalszej części pracy stosowana będzie następująca konwencja dotycząca nazewnictwa polaryzacji odpowiadająca polu zorientowanemu w kierunku propagacji światła. Światło spolaryzowane prawoskrętnie będziemy nazywać  $\sigma+$ , natomiast lewoskrętnie  $\sigma-$ .



**Rys 7.2** Układ służący do pomiaru fotoluminescencji w polu magnetycznym. 1-laser, 2-soczewka kwarcowa, 3-światłowód, 4-kriostat helowy z magnesem, 5-cewka magnesu nadprzewodzącego, 6-zwierciadło, 7-płytką ćwierćfalowa, 8-polaryzator liniowy, 9-monochromator, 10-kamera CCD, 11-komputerowy system akwizycji danych

## 7.4 Badania strukturalne oraz badania składu chemicznego

W rozdziale tym zostaną przedstawione wyniki badań strukturalnych oraz badań SIMS cienkich warstw  $Zn_{1-x}Mn_xO$ . Pokazane zostanie, iż metoda utleniania termicznego  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  prowadzi do powstania przy powierzchni próbki warstwy tlenku cynku domieszkowanego manganem. Przedyskutowana będzie także granica rozpuszczalności, powyżej której obserwuje się pojawianie wytrąceń innych faz w próbce. Wszystkie badania dyfrakcyjne zostały wykonane w zespole SL1.3 dzięki współpracy z dr. Elżbietą Dynowską.

### 7.4.1 Dyfrakcja rentgenowska próbek $Zn_{1-x}Mn_xO$

Warstwy półmagnetycznego  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  wytworzone metodą MBE zostały utlenione w celu uzyskania  $Zn_{1-x}Mn_xO$ . Na utlenionych warstwach oraz na warstwach wyjściowych przeprowadzono pomiar dyfrakcji rentgenowskiej.

Na podstawie analizy otrzymanych dyfraktogramów (Rys 7.3 a, b) próbki nieutlenionej  $Zn_{1-x}Mn_xTe/ZnTe/GaAs$  potwierdzono istnienie dwu monokrystalicznych warstw:  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  oraz  $ZnTe$  oraz wyznaczono stałą sieci warstwy  $Zn_{1-x}Mn_xTe$ :  $a_{ZnMnTe} = 6.113(1) \text{ \AA}$ . Z wartości tej stałej sieci, w oparciu o regułę Vegarda, oszacowano zawartość Mn na 5.5%, z dokładnością do 0.5%.

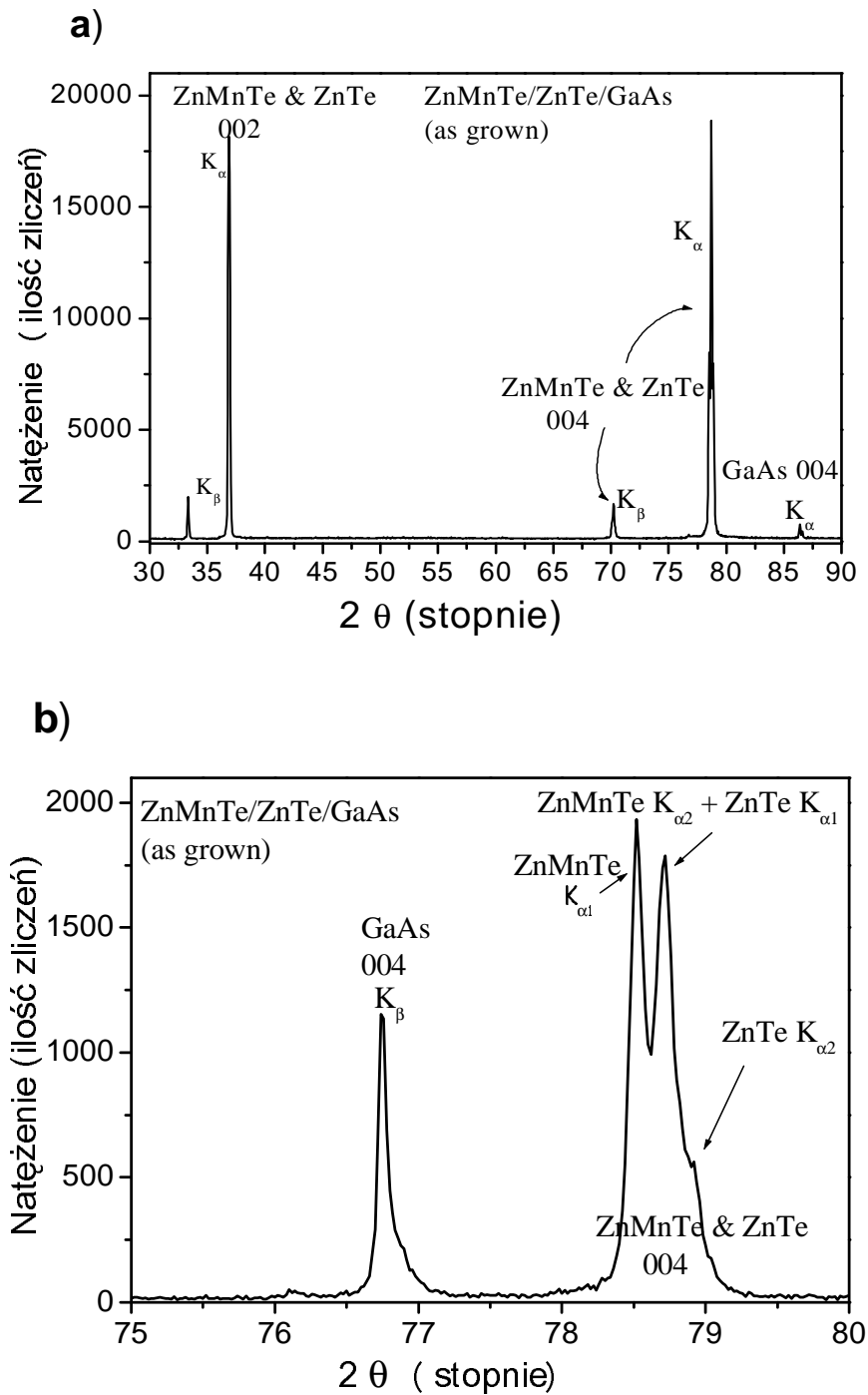
Dyfraktogram rentgenowski tej samej próbki utlenionej w  $600^\circ\text{C}$  znajduje się na Rys. 7.4. Analiza dyfraktogramu pokazuje, że została utleniona cała warstwa  $ZnMnTe$ , warstwa  $ZnTe$  natomiast utleniła się częściowo (refleksy 002 i 004 od  $ZnTe$  są teraz znacznie słabsze od tych przed utlenieniem – porównać rysunki 7.3 a i 7.4. Należy wziąć pod uwagę, że dyfraktogram z Rys. 7.4 był zmierzony z czasem zliczania 2 razy dłuższym niż dyfraktogram pokazany na Rys. 7.3 a).

W wyniku utlenienia powstał polikrystaliczny  $ZnO$  i polikrystaliczny  $Te$ .

Odległości międzypłaszczyznowe  $d_{hkl}$  właściwe dla  $ZnO$  obliczone z dyfraktogramu są przedstawione w Tabeli 7.2. Jak widać są one większe niż wartości z bazy danych dla czystego polikrystalicznego  $ZnO$ . Może to być wynikiem wbudowania się Mn w pozycje Zn w sieci  $ZnO$  – na podstawie wielkości promieni jonowych  $2^+$  Zn i Mn, roztwór stały Mn w  $ZnO$  powinien mieć większe wartości  $d_{hkl}$ . Wraz ze wzrostem zawartości manganu zmieniają się stałe sieci roztworu stałego, zarówno stała sieci  $a$  jak i  $c$ , rosną wraz ze wzrostem zawartości manganu. Część prac podaje, iż zmiana stałych sieci jest liniowa[39], podczas gdy inne pokazują odstępstwo od tej liniowości[40]. Niestety, z powodu braku szczegółowych danych pokazujących zależność obu parametrów sieci  $a$  i  $c$   $Zn_{1-x}Mn_xO$  od koncentracji manganu, trudno oszacować ilości Mn w powstałym  $ZnO$ .

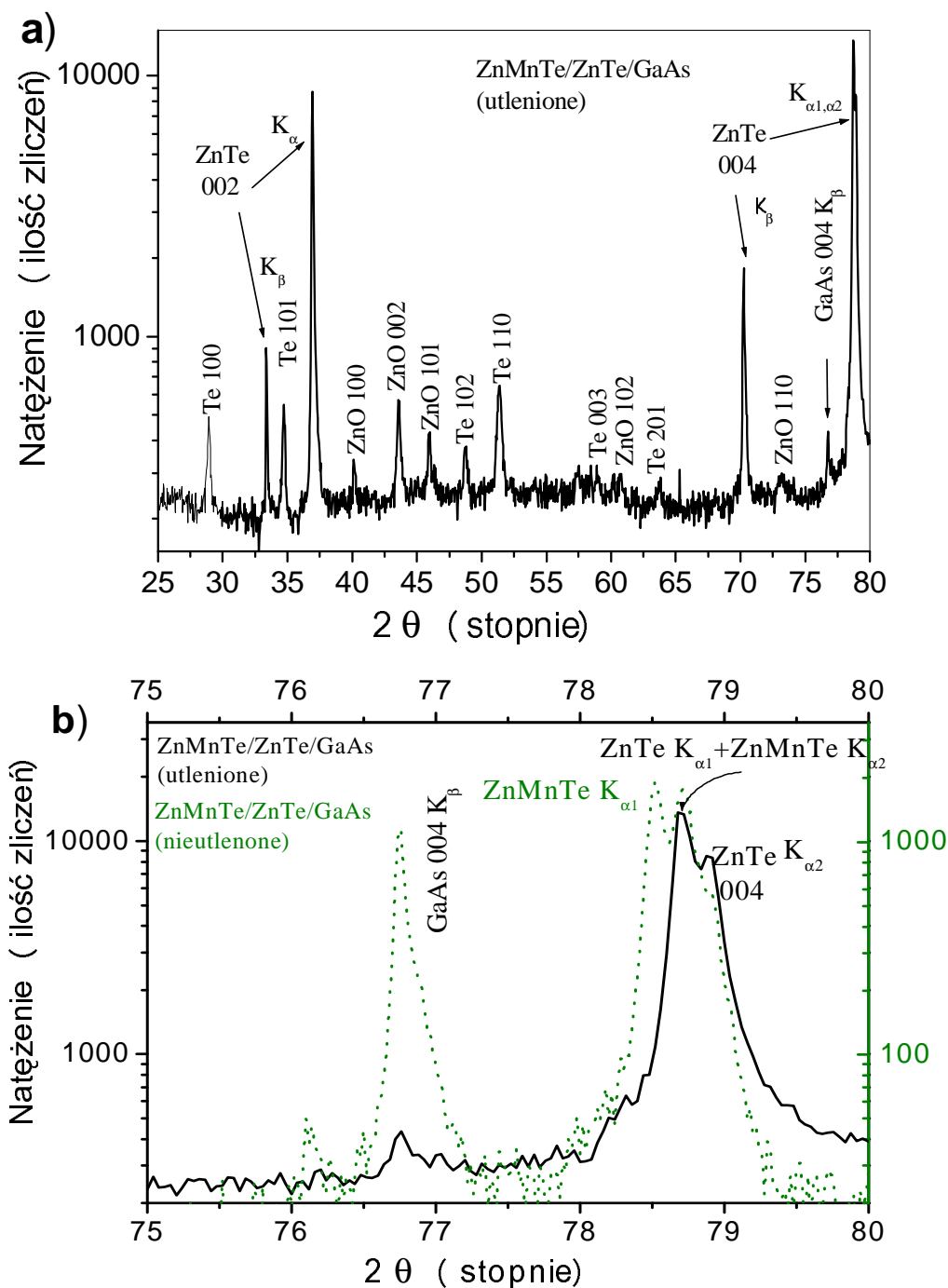
h k l	$d_{hkl}$ (eksperymentalne) Å	$d_{hkl}$ (baza JPCDS) Å
100	2.821(3)	2.814
002	2.608(3)	2.603
101	2.480(3)	2.476
102	1.915(3)	1.911
110	1.626(3)	1.625

**Tabela 7.2.** Odległości międzypłaszczyznowe  $d_{hkl}$  polikrystalicznego  $ZnO$



**Rys 7.3** Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane w modzie  $\omega$ - $2\theta$

- a) Próbka ZnMnTe wytworzona metodą MBE na grubym buforze ZnTe (~3.5  $\mu\text{m}$ ) osadzonym na półizolującym podłożu GaAs.
- b) Ta sama próbka. Powiększenie refleksu 004 (ZnMnTe & ZnTe); widoczne refleksy zarówno od warstwy czystego ZnTe jak i od warstwy ZnMnTe.



**Rys 7.4** Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane w modzie  $\omega$ - $2\theta$ .

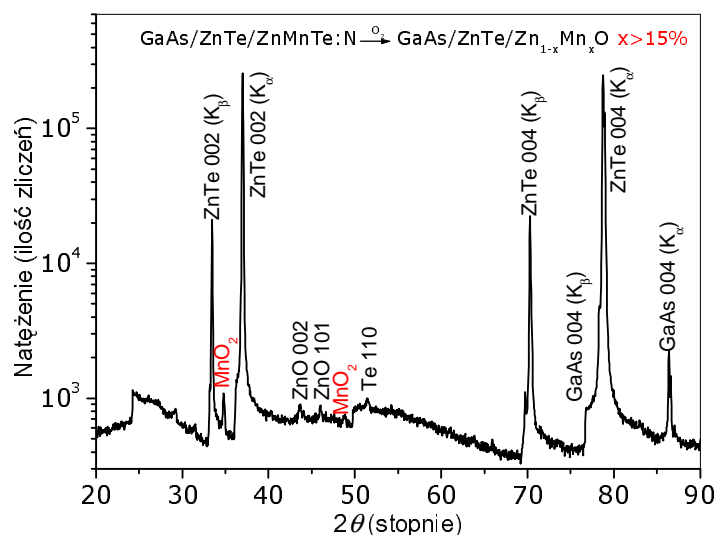
a) Utleniona próbka ZnMnTe. Widoczne liczne refleksy od powstałej warstwy ZnO oraz od wytrąceń telluru.

b) Ta sama próbka. Powiększenie refleksu 004 (ZnMnTe & ZnTe), w próbce utlenionej widoczne refleksy od warstwy czystego ZnTe, w próbce nieutlenionej (dodanej dla łatwiejszego porównania) widoczne refleksy od warstwy czystego ZnTe oraz od warstwy ZnMnTe.

Eksperyment ujawnił obecność refleksów pochodzących od wurcytowej fazy ZnO. Powstały materiał był polikrystaliczny z dominującą orientacją (001). Na podstawie badań rentgenowskich stwierdzono niewielki wzrost wartości  $d_{hkl}$  względem

czystego ZnO. Ponadto, z badań SIMS i badań SQUID wiemy, iż badane próbki zawierały poniżej 1% jonów magnetycznych. Ilość manganu w utlenionych warstwach była mniejsza niż w warstwach wyjściowych. Efekt ten może być związany z tym, iż utleniałyśmy nie tylko warstwę z manganem, ale także część warstwy pierwotnie niezawierającej mangan. Ponadto niewykluczone jest, iż w procesie termicznego utleniania część jonów manganu mogła odparować.

W przypadku utleniania próbek zawierających więcej jonów Mn, zaobserwowano pojawienie się refleksów pochodzących od tlenku  $MnO_2$  (Rys 7.5).

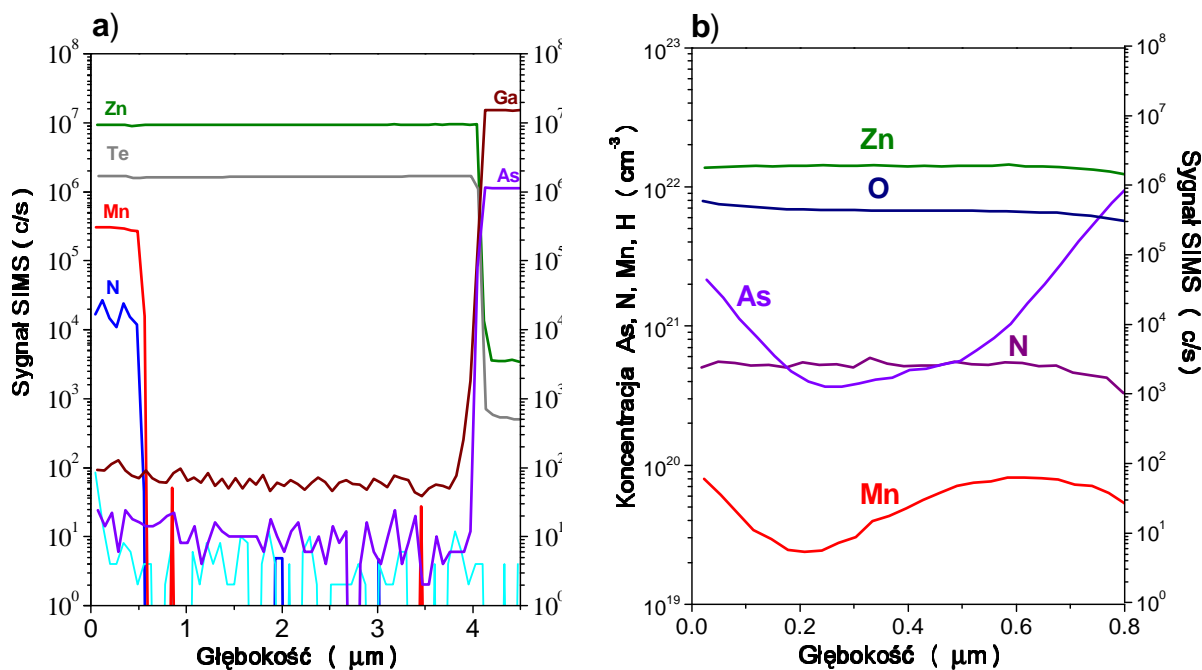


**Rys. 7.5** Dyfraktogram rentgenowski otrzymane w modzie  $\omega$ - $2\theta$ .

Próbka ZnO otrzymana w wyniku utleniania  $Zn_{1-x}Mn_xTe:N$  (ze znaczną zawartością manganu) na grubym buforze ZnTe ( $\sim 3.5 \mu m$ ) oraz na półizolującym podłożu GaAs-widoczne refleksy ZnO-002,101 nieutlenionego ZnTe-002, 004; podłoża GaAs, oraz słabe refleksy  $MnO_2$ .

Wiadomo, iż rozpuszczalność manganu w ZnO jest ograniczona do około 20% [40,41]. Obecność wytrąceń innych faz (np. MnO,  $MnO_2$ ) obserwowano w próbkach wykonywanych różnymi metodami [19,42,43].

Rys 7.6 przedstawia profile głębokościowe pierwiastków wchodzących w skład warstwy powstałej w wyniku utlenienia  $Zn_{1-x}Mn_xTe:N$ . Eksperyment uwidacznia obecność przy powierzchni, warstwy bogatej w tlen i cynk, grubości około  $1 \mu m$ . W warstwie tej widoczna jest także obecność manganu. Zawartość manganu w próbce (określona dzięki zastosowaniu cechowania) była mniejsza niż 1%. Powstała warstwa tlenku jest domieszkowana zarówno arsenem jak i azotem. Dzięki utlenianiu materiału wyjściowego zawierającego azot, uzyskujemy domieszkowanie azotem. Natomiast zastosowanie podłoża GaAs, prowadzi do domieszkowania arsenem. Arsen, podobnie jak to miało miejsce w przypadku utleniania ZnTe, dyfunduje z podłoża GaAs do warstwy tlenku. Oszacowana koncentracja domieszek (As, N) w próbce wynosi około  $5 \times 10^{20} cm^{-3}$ .



**Rys. 7.6** Profile głębokościowe SIMS a) nieutleniona próbka  $Zn_{1-x}Mn_xTe:N$  na grubym buforze ZnTe ( $\sim 3.5 \mu m$ ) oraz na półizolującym podłożu GaAs. b) ta sama próbka poddana działaniu atmosfery utleniającej ( $600^\circ C$ , 8 minut,  $O_2$ ).

#### 7.4.2 Podsumowanie

W powyższym rozdziale przedstawiono wyniki badań strukturalnych oraz badań SIMS próbek ZnO z manganem. Pokazano, iż w wyniku utleniania warstw wyjściowych ZnMnTe można efektywnie uzyskiwać ZnMnO, podobnie jak to miało miejsce w przypadku uzyskiwania ZnO poprzez utlenianie niemagnetycznego ZnTe. Dobierając temperaturę oraz czas utleniania możemy uzyskiwać ZnMnO na niedomieszkowanym buforze ZnTe. Dyfrakcja rentgenowska ujawnia dodatkowo, iż cała warstwa ZnMnTe zostaje utleniona. Zastosowanie bufora ZnTe pozwala na efektywne zatrzymanie dalekozasięgowej dyfuzji Ga z podłoża GaAs do warstwy ZnO, jednocześnie nie zatrzymując dyfuzji atomów As (co jest istotne z punktu widzenia domieszkowania próbek). Uzyskane próbki zawierają niewiele manganu ( $<1\%$ ). Można to wyjaśnić w dwojaki sposób. Z jednej strony wydaje się, iż tylko część manganu wbudowuje się w procesie utleniania w ZnO, z drugiej zwiększając zawartość jonów magnetycznych w warstwach przed utlenieniem uzyskujemy ostatecznie warstwy ZnO z obecnością wytrąceń tlenków manganu. Natrafiamy, zatem na limit rozpuszczalności w danej metodzie wzrostu. W przypadku powyższej metody wydaje się, iż limit tej rozpuszczalności jest bardzo niewielki. Może mieć to związek z wysoką temperaturą powstawania próbki ( $\sim 600^\circ C$ ), która może sprzyjać powstawaniu takich tlenków jak  $MnO_2$  czy  $MnO$ . Temperatury formowania powyższych tlenków wynoszą  $145-160^\circ C$  w przypadku  $MnO_2$  oraz  $530^\circ C$  w przypadku  $MnO$ . Jednakże dla



próbek o niskiej zawartości manganu w obrazie wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej nie obserwujemy obecności tego typu wytrąceń.

## 7.5 Literatura do rozdziału 7

- [1] A.C. Mofor, S.A. El, A. Bakin, A. Waag, H. Ahlers, U. Siegner, S. Sievers, M. Albrecht, W. Schoch, N. Izyumskaya, V. Avrutin, S. Sorokin, S. Ivanov, J. Stoimenos. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 62501 (2005).
- [2] A. Mycielski, A. Szadkowski, L. Kowalczyk, B. Witkowska, W. Kaliszek, B. Chwalisz, A. Wysmolek, R. Stepniewski, J.M. Baranowski, M. Potemski, A.M. Witowski, R. Jakiela, A. Barcz, P. Aleshkevych, M. Jouanne, W. Szuszkiewicz, A. Suchocki, E. Lusakowska, E. Kaminska, W. Dobrowolski. *Physica Status Solidi C* **4**, 884 (2004).
- [3] G. Mundada, S. Manchiraju, T. Kehl, S. Pulugam, R.J. Patel, P. Kahol, and K. Ghosh. "Nonmagnetic doping effect on the magneto-transport properties of Mn doped ZnO dilute magnetic semiconductors". Edited by L.J.Olafsen, R.M.Biefeld, M.C.Wanke, and A.W.Saxler. 413 (2006).
- [4] T.K. Nath, S.K. Mandal. *Thin Solid Films* **515**, 2535 (2006).
- [5] E. Przezdziecka, E. Kamiska, M. Kiecana, M. Sawicki, L. Kłopotowski, W. Pacuski, J. Kossut. *Solid State Commun.* **139**, 541 (2006).
- [6] S. Lim, M.H. Jeong, M.H. Ham, J.M. Myoung. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L-280 (2004).
- [7] D. Ferrand, S. Marcet, W. Pacuski, E. Gheeraert, P. Kossacki, J.A. Gaj, J. Cibert, C. Deparis, H. Mariette, C. Morhain. *J. Supercond.* **18**, 15 (2005).
- [8] W. Pacuski, D. Ferrand, J. Cibert, C. Deparis, P. Kossacki, C. Morhain. *Physica Status Solidi B* **243**, 863 (2006).
- [9] R. Heitz, A. Hoffmann, I. Broser. *Phys. Rev. B* **45**, 8977 (1992).
- [10] K. Sato, Y.H. Katayama. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **40**, L334 (2001).
- [11] J.H. Shim, T. Hwang, S. Lee, J.H. Park, S.J. Han, Y.H. Jeong. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 082503 (2005).
- [12] H.J. Lee, S.Y. Jeong, J.Y. Hwang, C.R. Cho. *Europhys. Lett.* **64**, 797 (2003).
- [13] T. Dietl, J. Cibert, P. Kossacki, D. Ferrand, S. Tatarenko, A. Wasiela, Y. Merle d'aubigne, F. Matsukura, N. Akiba, H. Ohno. *Phys. E* **7**, 967 (2000).
- [14] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura. *Phys. Rev. B* **63**, 195205 (2001).
- [15] J. Schneider, U. Kaufmann, W. Wilkening, M. Baeumler, F. Kohl. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 240 (1987).
- [16] R.Y. Korotkov, J.M. Gregie, B.W. Wessels. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1731 (2002).
- [17] T. Graf, M. Gjukic, M.S. Brandt, M. Stutzmann, O. Ambacher. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5159 (2002).
- [18] P. Sharma, A. Gupta, F.J. Owens, A. Inoue, K.V. Rao. *J. Magn. Magn. Mater.* **282**, 115 (2004).
- [19] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M. Osorio Guillen, B. Johansson, G.A. Gehring. *Nat. Mater.* **2**, 673 (2003).
- [20] N. Theodoropoulou, V. Misra, J. Philip, P. LeClair, G.P. Berera, J.S. Moodera, B. Satpati, T. Som. *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 407 (2006).
- [21] K.W. Nielsen, J.B. Philipp, M. Opel, A. Erb, J. Simon, L. Alff, R. Gross. *Superlattices Microstruct.* **37**, 327 (2005).

- [22] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 988 (2001).
- [23] W.L. Sang, K.H. Deuk, M.M. Jae. *Solid State Commun.* **125**, 231 (2003).
- [24] K. Rode, A. Anane, R. Mattana, J.P. Contour, O. Durand, R. LeBourgeois. *J. Appl. Phys.* **93**, 7676 (2003).
- [25] S. Ramachandran, A. Tiwari, J. Narayan. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5255 (2004).
- [26] M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.G. Lunney, J.M.D. Coey. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177206 (2004).
- [27] K.R. Kittilstved, N.S. Norberg, D.R. Gamelin. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 147209 (2005).
- [28] I. Satoh, T. Kobayashi. *Appl. Surf. Sci.* **216**, 603 (2003).
- [29] H. Saeki, H. Tabata, T. Kawai. *Solid State Commun.* **120**, 439 (2001).
- [30] S.J. Han, J.W. Song, C.H. Yang, S.H. Park, J.H. Park, Y.H. Jeong, K.W. Rhie. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4212 (2002).
- [31] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszyński, S. Koleśnik, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu. *Phys. Rev. B* **63**, 085201 (2001).
- [32] V. Avrutin, D. Humienik, S. Frank, A. Koeder, W. Schoch, W. Limmer, R. Sauer, A. Waag. *J. Appl. Phys.* **98**, 023909 (2005).
- [33] S. Yanagi, K. Kuga, T. Slupinski, H. Munekata. *Phys. E* **20**, 333 (2004).
- [34] D.P. Norton, S.J. Pearton, A.F. Hebard, N. Theodoropoulou, L.A. Boatner, R.G. Wilson. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 239 (2003).
- [35] X.H. Xu, H.J. Blythe, M. Ziese, A.J. Behan, J.R. Neal, A. Mokhtari, R.M. Ibrahim, A.M. Fox, G.A. Gehring. *New Journal of Physics* **8**, 135 (2006).
- [36] C. Liu, B. Xiao, F. Yun, H. Lee, U. Ozgur, Y. Moon, H. Morkoc, M. Abouzaid, P. Ruterana. *Superlattices Microstruct.* **39**, 124 (2006).
- [37] A.K. Pradhan, D. Hunter, Z. Kai, J.B. Dadson, S. Mohanty, T.M. Williams, K. Lord, R.R. Rakhimov, U.N. Roy, Y. Cui, A. Burger, Z. Jun, D.J. Sellmyer. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 1628 (2005).
- [38] S.W. Jung, S.J. An, G.C. Yi, C.U. Jung, S.I. Lee, S. Cho. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4561 (2002).
- [39] A. Tiwari, C. Jin, A. Kvit, D. Kumar, J.F. Muth, J. Narayan. *Solid State Commun.* **121**, 371 (2002).
- [40] V. Avrutin, N. Izyumskaya, U. Ozgur, S.A. El, H. Lee, W. Schoch, F. Reuss, V. Beshenkov, A. Pustovit, A.C. Mofor, A. Bakin, H. Morkoc, A. Waag. *Superlattices Microstruct.* **39**, 291 (2006).
- [41] Z.W. Jin, Y.Z. Yoo, T. Sekiguchi, T. Chikyow, H. Ofuchi, H. Fujioka, M. Oshima, H. Koinuma. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 39 (2003).
- [42] M. Diaconu, H. Schmid, H. Hochmuth, M. Lorenz, G. Benndorf, J. Lenzner, D. Spemann, A. Setzer, K.W. Nielsen, P. Esquinazi, M. Grundmann. *Thin Solid Films* **486**, 117 (2005).
- [43] J.L. Costa Kramer, F. Briones, J.F. Fernandez, A.C. Caballero, M. Villegas, M. Diaz, M.A. Garcia, A. Hernando. *Nanotechnology* **16**, 214 (2005).

## 8 Własności fizyczne otrzymanych warstw $Zn_{1-x}Mn_xO$

W rozdziale tym przedstawione zostaną wyniki badań elektrycznych, magnetycznych i optycznych cienkich warstw tlenku cynku z manganem. Badania elektryczne zostały wykonane dzięki współpracy z doc. Danielem Dobrowolski. Miały one na celu sprawdzenie czy możliwe jest uzyskanie dziurowego typu przewodnictwa w warstwach ZnO z manganem, wykonanych metodą utleniania termicznego warstw wyjściowych. Dodatkowo interesującym było sprawdzenie wpływu zawartości jonów magnetycznych na koncentrację domieszek. Pomiar magnetyczne zostały wykonane w laboratorium badań kriogenicznych i spintronicznych, dzięki współpracy z dr Maciejem Sawickim oraz mgr. Michałem Kiecaną. Fotoluminescencja w polu i bez pola magnetycznego mierzona była w laboratorium optyczny grupy SL3, oraz dodatkowo dzięki współpracy z mgr. Wojciechem Pacuskim na Uniwersytecie Warszawskim.

### 8.1 Pomiary efektu Halla

Pomiary efektu Halla (w konfiguracji van der Powe) przeprowadzone na próbkach  $Zn_{1-x}Mn_xO$  wykazały, iż powstały materiał wykazuje dziurowy typ przewodnictwa. Eksperyment został przeprowadzony na układzie eksperymentalnym opisanym w rozdziale 2.2. Wyniki badań elektrycznych zebrane są w tabeli 8.1.

Materiał wyjściowy	Parametry utleniania	$d_{ZnO}$ ( $\mu m$ )	Rodzaj domieszki	typ	Koncentracja nośników ( $cm^{-3}$ )	Ruchliwość ( $cm^2/Vs$ )	$Zn_{1-x}Mn_xO$ x %
GaAs/ZnTe/ $Zn_{0.99}Mn_{0.01}Te:N$	600 <sup>0</sup> C 8 min.	1	N, As	p	$2.7 \times 10^{19}$	25	0.3
GaAs/ZnTe/ $Zn_{0.98}Mn_{0.02}Te:N$	600 <sup>0</sup> C 8 min.	1	N, As	p	$9.7 \times 10^{16}$	10	0.6

**Tabela. 8.1** Wyniki badań elektrycznych przykładowych próbek  $Zn_{1-x}Mn_xO$ , przeprowadzone w konfiguracji van der Pauw w temperaturze pokojowej.

Widzimy, iż dla próbki z zawartością Mn około 0.3% koncentracja dziur jest wysoka i wynosi  $2.7 \times 10^{19} cm^{-3}$ , podobnie jak w przypadku niemagnetycznych warstw ZnO domieszkowanych arsenem i azotem. Natomiast dla próbek z zawartością manganu około 0.6% koncentracja dziur jest niższa i wynosi  $9.7 \times 10^{17} cm^{-3}$ . W eksperymencie badane były próbki o małej zawartości jonów Mn (poniżej 1%). Na podstawie badań elektrycznych stwierdzono, iż zwiększanie zawartości manganu w próbkach powoduje spadek koncentracji dziur. Tak, że w przypadku próbek o koncentracji Mn powyżej ~0.5% uzyskano koncentrację dziur na poziomie  $10^{17} cm^{-3}$ . Eksperyment powyższy sugeruje iż zwiększanie zawartości jonów magnetycznych w ZnO (w tym przypadku jonów manganu) może poważnie utrudnić uzyskanie materiału o wysokiej koncentracji dziur. Może to tłumaczyć małą liczbę doniesień na temat kryształów  $Zn_{1-x}Mn_xO$  o dziurowym typie przewodnictwa [1–3]. Jednakże, aby wyciągnąć szersze wnioski należałoby przebadać próbki w szerszym zakresie składów oraz próbki zawierające inne jony magnetyczne np. Fe, Cr, Co.

W przypadku badań warstw  $Zn_{1-x}Mn_xO$  uzyskano ruchliwość nośników na poziomie 10-30  $cm^2/Vs$ .

## 8.2 Interpretacja i dyskusja wyników pomiarów Halla

Uzyskany z badań elektrycznych wynik pokazujące, iż warstwy  $Zn_{1-x}Mn_xO$  wykazują dziurowy typ przewodnictwa. Próbki powyższe zostały wykonane na izolującym podłożu GaAs i są domieszkowane arsenem i azotem. Uzyskanie dziurowego typu przewodnictwa w skutek domieszkowania arsenem, pozostaje w zgodzie z wynikiem Lima [1], który uzyskał zaskakująco wysoką koncentrację dziur, rzędu  $10^{20} cm^{-3}$ , dla próbek domieszkowanych arsenem, wykonanych metodą rozpylania katodowego na podłożu GaAs. Próbki wykonane metodą rozpylania katodowego zawierały od 3 do 20% manganu, a uzyskana ruchliwość była, podobnie jak w naszym przypadku, na poziomie 10-30  $cm^2/Vs$ . Arsen jako domieszka akceptorowa [4] sprawdził się także w przypadku niemagnetycznych warstw tlenku. W szczególności pokazano, iż arsen może dyfundować z podłoża GaAs do warstwy ZnO [5-7], domieszkując ją efektywnie na typ  $p$ .

Natomiast inne grupy badawcze uzyskiwały półmagnetyczny tlenek o elektronowym typie przewodnictwa. Dla porównania Mofor i inni [8] dla próbek  $Zn_{1-x}Mn_xO$  wykonanych metodą MBE uzyskał elektronowy typ przewodnictwa, o koncentracji nośników  $n=10^{18} cm^{-3}$  oraz ruchliwości 3-38  $cm^2/Vs$ . W przypadku warstw domieszkowanego dodatkowo aluminium (Al), Xu i inni [9] uzyskali koncentrację elektronów rzędu  $n\sim 10^{21} cm^{-3}$ , podczas gdy w niedomieszkowanych warstwach  $Zn_{1-x}Mn_xO$  uzyskali oni koncentrację na niższym poziomie rzędu  $n\sim 10^{18} cm^{-3}$ . Dodatkowo zarówno w przypadku ZnO z manganem jak i z kobaltem, pokazali oni, iż silnie domieszkowany na typ  $n$  materiał wykazuje właściwości ferromagnetyczne.

Zmiana oporności próbki wraz ze zwiększaniem zawartości jonów magnetycznych, obserwowana była także w przypadku warstw  $Zn_{1-x}Co_xO$ , kiedy  $x=0.25$  koncentracja elektronów w próbce wynosiła  $n=1.2\times 10^{18} cm^{-3}$ , podczas gdy dla  $x=0.15$  koncentracja nośników była wyższa  $n=2.9\times 10^{20} cm^{-3}$  [10]. Może to, zatem sugerować, iż zwiększanie zawartości jonów magnetycznych, powoduje spadek koncentracji nośników. W przypadku próbek typu  $n$  wzrost oporności próbki wraz ze wzrostem zawartości manganu, mógłby sugerować, iż przynajmniej część jonów manganu ( $Mn^{2+}$ ) wbudowała się międzywęzłowo w pobliżu luki tlenowej  $V_O$ , powodując, iż luka ta przestawała funkcjonować jako donator [11]. Nie wiemy jednakże, jaki mechanizm mogłyby powodować zmniejszanie liczby nośników typu  $p$ , możliwe, iż większy jon  $Mn^{2+}$  ( $0.91\text{\AA}$ ) niż jon  $Zn^{2+}$  ( $0.83\text{\AA}$ ) może wprowadzać do ZnO innego rodzaju defekty powodujące trudności w domieszkowaniu go na typ  $p$ . Lub, z drugiej strony, mangan może łączy się z domieszkami akceptorowymi na przykład z azotem tworząc nieaktywne kompleksy.

W tym miejscu należałoby rozważyć wpływ międzypowierzchni oraz granicy ziaren na mierzone własności elektryczne próbek. Nie możemy tylko na podstawie pomiaru efektu Halla wykluczyć, iż sygnał pochodzi jedynie od warstwy  $Zn_{1-x}Mn_xO$ . Dlatego też podana koncentracja nośników jest koncentracją hollowską. Z badań SIMS wiemy, iż badane próbki są domieszkowane azotem i arsenem, co sugeruje, iż

zawierają nośniki typu  $p$ . W tym miejscu należy również dodać, iż wykorzystując materiał  $p$ - $Zn_{1-x}Mn_xO$  wykonano homozłącza  $p$ - $n$  [12]. Więcej na temat preparatyki złącz oraz ich charakterystyki czytelnik może znaleźć w dodatku A.

Podsumowując, poprzez termiczne utlenianie  $Zn_{1-x}Mn_xTe$ , udało się uzyskać warstwy  $Zn_{1-x}Mn_xO$ . Uzyskane próbki były domieszkowane azotem i arsenem i wykazywały przewodnictwo typu  $p$ . Koncentracja holowska dziur w warstwach była w przedziale  $10^{17}$ - $10^{19}$   $cm^{-3}$  i zależała od ilości manganu w próbce. W badanych próbkach stwierdzono tendencje do zmniejszania ilości dziur wraz ze wzrostem zawartości manganu. Uzyskane wyniki porównano z wynikami innych grup badawczych.

### 8.3 Pomiary magnetyczne warstw $Zn_{1-x}Mn_xO$

W tym rozdziale opisane zostaną wyniki eksperymentalne badań magnetycznych próbek  $Zn_{1-x}Mn_xO$  o dziurowym typie przewodnictwa. Rozdział zawiera wyniki namagnesowania w funkcji temperatury dla trzech próbek  $Zn_{1-x}Mn_xO$  z małą zawartością jonów magnetycznych. W przypadku opisanych w rozdziale próbek zaobserwowano zachowanie paramagnetyczne.

#### 8.3.1 Ogólna charakterystyka

Jednym z głównych powodów zainteresowania półmagnetycznym materiałem  $Zn_{1-x}Mn_xO$  było poszukiwanie jego właściwości ferromagnetycznych. Zgodnie z teorią,  $Zn_{1-x}Mn_xO$  o dziurowym typie przewodnictwa może wykazywać właściwości ferromagnetyczne powyżej temperatury pokojowej [13]. Badania elektryczne przeprowadzone na naszych próbkach wykazały dziurowy typ przewodnictwa, co prowokowało do poszukiwania fazy ferromagnetycznej w warstwach. Obecność oddziaływania ferromagnetycznego indukowanego nośnikami w materiałach typu  $p$ , zaobserwowano na przykład w  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  [14, 15].

W literaturze możemy znaleźć doniesienia dotyczące obserwacji ferromagnetyzmu w warstwach  $Zn_{1-x}Mn_xO$  [1, 8, 16–18]. Z drugiej strony inne grupy obserwują w tym materiale zachowanie paramagnetyczne [10, 19, 20]. W przypadku obserwacji zachowania ferromagnetycznego, należy wziąć pod uwagę możliwość występowania w próbce wytrąceń w postaci tlenków manganu. Takie wytrącenia mogą być odpowiedzialne za obserwację ferromagnetycznego zachowania próbki. Ważne jest, zatem aby badane próbki były wolne od wytrąceń innych tlenków np.  $MnO_4$ . Metodą na uzyskanie materiału wolnego od tego typu wytrąceń, może być na przykład zastosowanie niskotemperaturowego wzrostu kryształów [21]. Temperatura formowania przykładowych tlenków manganu wynosi dla:  $MnO_2$  (145-160 °C),  $MnO$  (530 °C),  $Mn_2O_3$  (630 °C) oraz  $Mn_3O_4$  (1100 °C). Tlenki  $MnO_2$ ,  $MnO$  oraz  $Mn_2O_3$  wykazują właściwości antyferromagnetyczne odpowiednio dla temperatury Neela około 116 K, 92 K oraz 76 K. Natomiast tlenek  $Mn_3O_4$  może wykazywać własności ferromagnetyczne dla  $T_c=43$  K [22].

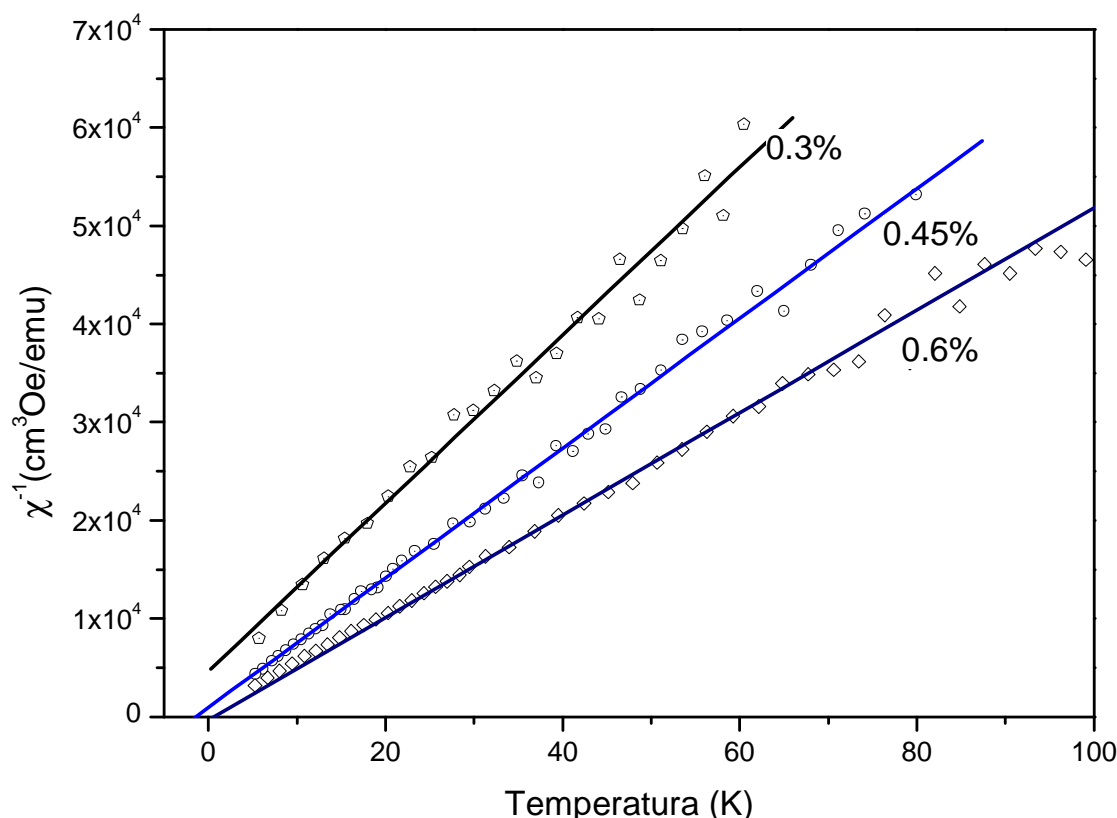
Pomiędzy wprowadzonymi do materiału jonami Mn może zachodzić wrodzone, krótko - zasięgowe oddziaływanie antyferromagnetyczne lub długozasięgowe oddziaływanie ferromagnetyczne. Współzawodnictwo tych oddziaływań wpływa na

magnetyczny charakter próbki. Zwiększając, gęstość dziur w okolicy jonów manganu możemy kompensować antyferromagnetyczne oddziaływanie pomiędzy nimi [23–25], a tym samym zwiększać szanse na uzyskanie oddziaływania ferromagnetycznego.

Z drugiej strony możliwe jest, iż ferromagnetyzm może być indukowany zarówno dziurami, jak i elektronami występującymi w próbce [9, 26]. Pokazano, iż możliwe jest indukowanie ferromagnetycznego sprzężenia jonów magnetycznych w ZnO poprzez domieszkowanie próbek wodorem [27]. Możemy tutaj zauważyć pewną sprzeczność gdyż z jednej strony przewidywania teoretyczne kierują nas ku wytwarzaniu materiału o dziurowym typie przewodnictwa, a więc jak pokazały wcześniejsze rozdziały niniejszej pracy, materiału o małej zawartości atomów wodoru. Z drugiej strony inne prace sugerują, iż wodór, może otwierać nowy kanał do silnego ferromagnetycznego oddziaływania pomiędzy spinami jonów kobaltu czy manganu w matrycy ZnO.

### **8.3.2 Badania przy użyciu magnetometru SQUID**

Badania magnetyczne opisane w niniejszym rozdziale, zostały przeprowadzone na naszych próbkach na magnetometrze SQUID. Pomiary przeprowadzono w zespole SL 2.2 Instytutu Fizyki PAN dzięki współpracy z dr Maciejem Sawickim oraz mgr. Michałem Kiecaną. Badane próbki  $Zn_{1-x}Mn_xO$  wykazywały paramagnetyczne zachowanie Curie-Weissa, nie wykazywały natomiast zachowania ferromagnetycznego. Z badań magnetyzacji próbki w funkcji temperatury oszacowaliśmy zawartość manganu w materiale. Zawartość manganu w próbkach była mniejsza niż 1%. Wyniki eksperymentalne przedstawione zostały na Rys. 8.1. Uzyskana niewielka zawartość manganu w badanych próbkach jest spójna z pomiarami SIMS. Jednakże może być ona obarczona pewnym błędem wynikającym z pomiaru grubości warstwy magnetycznej w warstwowej próbce  $Zn_{1-x}Mn_xO/ZnO/ZnTe/GaAs$ .



**Rys. 8.1** Odwrotność podatności magnetycznej  $\chi^{-1}$  w funkcji temperatury, zmierzone w polu 1KOe. Widoczny dominujący paramagnetyczny wkład do magnetyzacji próbek. Zmierzono próbki  $Zn_{1-x}Mn_xO$  zawierające  $x \sim 0.3\%$ ,  $0.45\%$ , oraz  $0.6\%$  manganu.

### 8.3.3 Podsumowanie pomiarów magnetycznych

Badane w rozprawie próbki  $Zn_{1-x}Mn_xO$  nie wykazały zachowania ferromagnetycznego w temperaturze od 2 K do 310 K, pomimo iż próbki były domieszkowane azotem i arsenem i wykazywały koncentracje dziur na poziomie  $10^{17}$  -  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Powyższy rezultat jest prawdopodobnie związany z faktem, iż próbki zawierały bardzo mało jonów manganu ( $<1\%$ ) oraz niedostatecznie wysoką liczbę dziur. Pozostaje to w pewnej sprzeczności z częścią wyników raportowanych w literaturze, gdzie dla warstw osadzanych na podłożu GaAs (podobnie jak to ma miejsce w naszym przypadku) stwierdzono zachowanie ferromagnetyczne w wysokiej temperaturze. Wspomniane warstwy wykazywały jednakże zaskakująco wysokie przewodnictwo dziurowe ( $p \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) oraz większą niż w naszym przypadku koncentrację jonów manganu (3-20 %). Z drugiej strony wyniki innych grup badawczych pokazują, obserwację zachowania paramagnetycznego [28, 29] w warstwach epitaksjalnych  $Zn_{1-x}Mn_xO$  o znacznej zawartości manganu ( $\sim 10\%$ ).

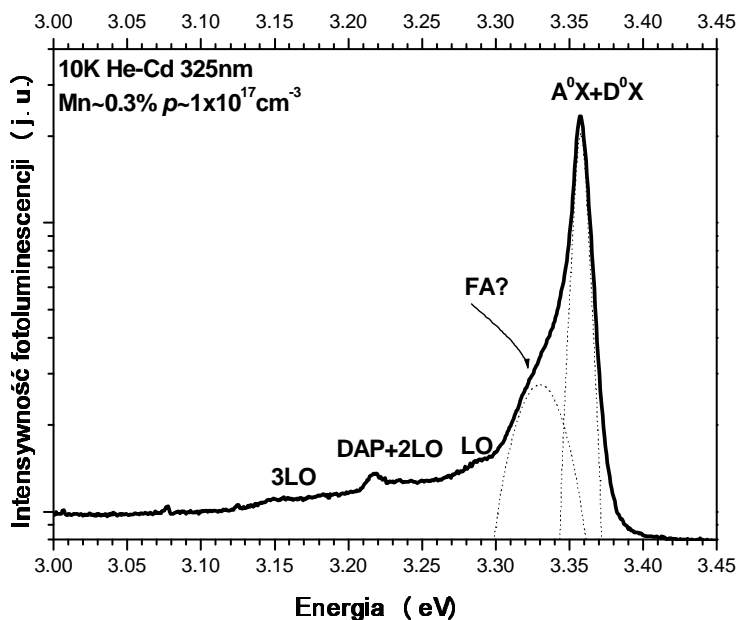
Poszukując zachowania ferromagnetycznego w próbce trzeba być niezwykle ostrożnym. W szczególności należałoby wykonać dokładne badania pozwalające wykluczyć obecność innych faz np. badania wysokorozdzielcze XRD, badania mikroskopowe np. TEM (przy czym należy pamiętać iż próbka może nie wykazywać

wytrażeń lokalnie). Konieczne jest wykluczenia wpływu podłoża i zanieczyszczeń próbki. Dodatkowo należy pamiętać, iż mangan może wbudować się w ZnO niejednorodnie. Możliwa jest np. sytuacja separacji składu, gdzie pewne obszary będą zawierały więcej jonów magnetycznych niż inne [30].

Na podstawie wyników uzyskanych w niniejszym rozdziale oraz na podstawie danych literaturowych nie możemy dać jednoznacznej odpowiedzi czy istnieje wysokotemperaturowy, indukowany nośnikami ferromagnetyzm w próbkach  $Zn_{1-x}Mn_xO$  pochodzący od oddziaływujących, jednorodnie rozmieszczonych jonów Mn.

## 8.4 Charakteryzacja fotoluminescencyjna warstw $Zn_{1-x}Mn_xO$

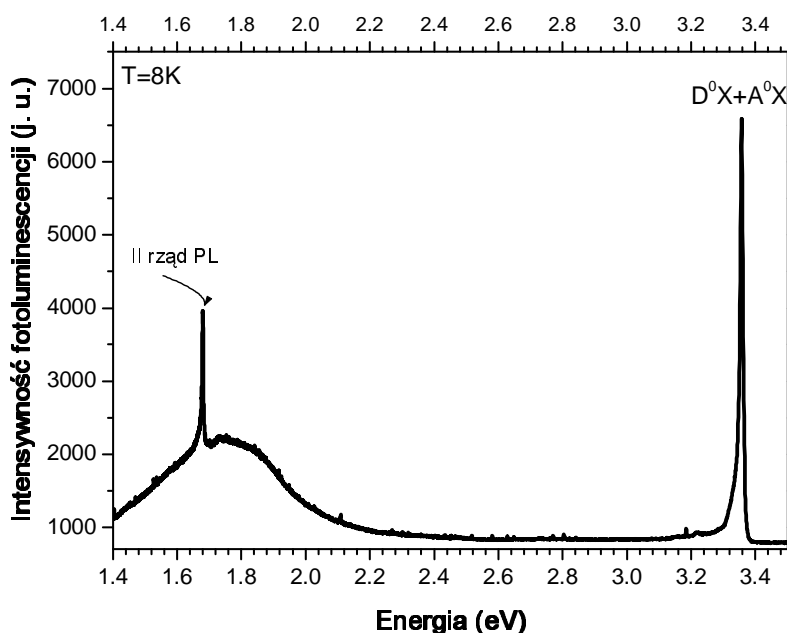
Na Rys 8.2 przedstawione jest niskotemperaturowe widmo świecenia próbki  $p$ - $Zn_{1-x}Mn_xO$ . W pomiarze widma wykorzystano układ eksperymentalny opisany w rozdziale 2.1. Widoczna w widmie najbardziej intensywna linia luminescencyjna w energii 3.357 eV związana jest prawdopodobnie z ekscytonem związanym na neutralnym akceptorze ( $A^0X$ ). W tym przypadku próbka była domieszkowana jednocześnie dwoma akceptorami, azotem i arsenem. Linia powyższa jest relatywnie szeroka, co może nasuwać przypuszczenie, iż zawiera ona wkład od różnych akceptorów bądź donorów. W widmie widoczne są repliki fononowe piku ekscytonowego, obserwowane w energiach 3.290 eV, 3.219 eV oraz 3.148 eV. Odpowiada to wartości fononu optycznego dla ZnO  $\sim 70$  meV. W okolicy energii 3.22 eV widoczna jest linia pochodząca prawdopodobnie od par donor-akceptor. Dodatkowo w widmie możemy zaobserwować linię w okolicy  $\sim 3.3$  eV. Możliwe, iż powyższe świecenie związane jest z przejściem FA.



**Rys. 8.2** Niskotemperaturowa fotoluminescencja z próbki  $p$ - $Zn_{1-x}Mn_xO$ . Koncentracja hallowaska dziur w badanej próbce wynosiła  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Natomiast koncentracja manganu była na poziomie około 0.3%. Linie przerywane, dopasowanie do piku ekscytonowego dwu Gaussów.



Widmo PL ujawnia również szerokie, czerwone pasmo świecenia w okolicy 1.8 eV (Rys 8.3). Nie widzimy natomiast w widmie PL świecenia zielonego w okolicy ~2.4 eV.



**Rys. 8.3** Niskotemperaturowe widmo PL zebrane dla próbki  $p\text{-ZnMnO}$  w szerokim zakresie widmowym 1.4-3.5 eV. Widoczna silna linia luminescencyjna w obszarze UV oraz szerokie pasmo świecenia w okolicy energii 1.75 eV.

#### 8.4.1 Interpretacja i dyskusja wyników fotoluminescencji

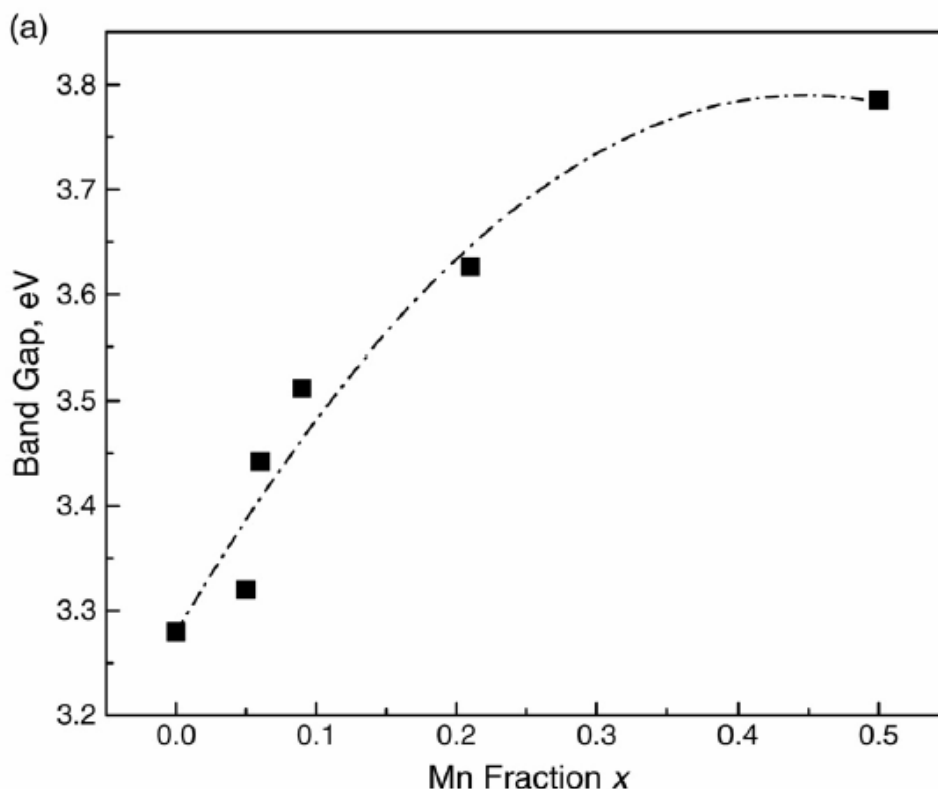
W przypadku badanych w niniejszej rozprawie próbek  $Zn_{1-x}Mn_xO$ , w niskiej temperaturze, dominuje emisja w energii 3.357 eV. Ponieważ badane próbki wykazują dziurowy typ przewodnictwa, pik powyższy interpretujemy jako świecenie ekscytonu związanego raczej na akceptorze niż na donorz.

W dostępnej literaturze znajdujemy doniesienia o fotoluminescencji z próbek  $Zn_{1-x}Mn_xO$  wykonanych innymi metodami. I tak w przypadku kryształów wykonanych metodą transportu chemicznego, w niskotemperaturowym widmie PL ( $T=5K$ ) obserwowano dominującą emisję w energii 3.3836 eV [31]. Badane we wspomnianej pracy próbki zawierały 3% jonów Mn i nie wykazywały dziurowego typu przewodnictwa. Świecenie w zakresie UV w okolicy 3.364 eV, raportowane było także dla próbek  $Zn_{1-x}Mn_xO$  wykonanych metodą PLD [32] i interpretowane jako  $D^0X$ . Autorzy pracy pokazali także, iż w widmie świecenia widoczny jest wyraźny pik w okolicy 3.31 eV. Podejrzewają jednakże, iż świecenie takie może pochodzić np. od wytrąceń tlenków manganu w warstwie. My również obserwujemy słabe świecenie w okolicy 3.3 eV. Jego pochodzenie wiązać możemy z pikem FA, piki w okolicach tej energii obserwowane były w warstwach niemagnetycznych opisanych w pierwszej części rozprawy. Dodatkowo w badaniach dyfrakcji rentgenowskiej nie stwierdzamy obecności tlenku manganu. Nie wyklucza to oczywiście, iż tlenek ten występuje w małych ilościach, i daje wkład do świecenia próbek.

Świecenie w kolorze czerwonym ( $\sim 1.8$  eV) próbek ZnO w zakresie widzialnym było wcześniej raportowane przez inne grupy badawcze [33, 34]. Czerwone świecenie widoczne było także w niemagnetycznych próbkach ZnO. Jego pochodzenie nie jest w pełni jasne. Rozważając je należy wziąć także pod uwagę możliwość, iż pochodzi ono np. od MnO. Tlenek manganu krystalizuje w strukturze NaCl i wykazuje świecenie w okolicy 1.66 eV oraz 1.25 eV [35]. Jednakże dyfrakcja rentgenowska badanych próbek nie wykazała jego obecności. Można by także rozważyć świecenie nieutlenionego  $Zn_{1-x}Mn_xTe$ , jednakże wyjściowa warstwa była w strukturze sfalerytu, czyste ZnTe świeciłoby w okolicy 2.4 eV ( $T \sim 2$  K) [36] natomiast kubiczne MnTe ma przerwę w okolicy 3.4 eV ( $T = 12$  K). W przypadku kryształu mieszanego  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  możemy by zaobserwować świecenie w okolicy 2.1 eV związane z przejściem wewnątrzmannanowym [37]. Z literatury wiadomo, że świecenie wewnątrzmannanowe w przypadku kryształu mieszanego  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  może przesunąć się w kierunku niższych energii wraz ze zmniejszaniem zawartości manganu w próbce, dla przykładu w próbkach z 10 % zawartością Mn znajduje się ono w okolicy energii 1.9 eV [38]. Nie wydaje się natomiast, iż przejście to mogłoby przesunąć się aż do energii 1.8 eV.

Świecenie pochodzące od próbek ZnO domieszkowanych manganem było, w badanych w powyższej rozprawie próbkach, słabsze niż w przypadku warstw niedomieszkowanych metalem przejściowym. Podobną obserwację raportowano także w przypadku warstw  $Zn_{1-x}Mn_xO$  wykonanych metodą PLD [39]. Zmniejszanie intensywności PL wraz ze wzrostem zawartości Mn w zakresie UV obserwowano również w przypadku nano obiektów ZnO [40, 41]. Jednakże w przypadku nano obiektów wraz ze wzrostem zawartości manganu obserwowano wzrost zielonej luminescencji defektowej [41]. Odwrotnie w przypadku polikrystalicznych warstw ZnO, wzrost zawartości manganu powodował spadek luminescencji defektowego świecenia zielonego i żółtego [11]. Zmniejszanie intensywności świecenia zielonego autorzy tłumaczyli faktem, iż mangan prawdopodobnie wbudowywał się w pobliżu defektu  $Zn_i$  i tworzył z nim nieaktywne optycznie centrum  $Mn_i-Zn_i$ .

Prezentowane w niniejszej pracy widma fotoluminescencji pochodząca z próbek  $p$ -ZnMnO o małej zawartości jonów magnetycznych, nie są przesunięte energetycznie względem widm pochodzących od warstw niemagnetycznych. Jednakże w literaturze znajdujemy doniesienia pokazujące zmianę przerwy energetycznej tlenku wraz ze wzrostem zawartości jonów manganu [42]. Na podstawie badań rentgenowskich oraz badań absorpcji, wykonanych dla próbek powstałych metodą MBE, pokazano, iż wraz ze wzrostem zawartości jonów Mn, przerwa energetyczne ZnO rośnie. Tak, iż w przypadku  $Zn_{1-x}Mn_xO$ , gdzie  $x = 0.3$ , uzyskano krawędź absorpcji w okolicy 4.2 eV (w temperaturze pokojowej) podczas gdy dla  $x = 0$  krawędź absorpcji widoczna była dla energii 3.22 eV [16]. Podobnie zmianę krawędzi absorpcji wraz ze wzrostem zawartości manganu pokazano dla próbek wykonanych metodą PLD [28, 43, 44] oraz dla próbek powstałych w wyniku napyłania katodowego [45]. Zgodnie z pracą [46] przerwa energetyczna  $Zn_{1-x}Mn_xO$  zmienia się zgodnie ze wzorem  $E_g(x) = 3.280 + 1.930x - 1.827x^2$  (eV) (patrz Rys 8.4).



**Rys. 8.4** Zmiana przerwy energetycznej  $Zn_{1-x}Mn_xO$  wraz ze wzrostem zawartości jonów manganu. Rysunek zaczerpnięto z pracy [46].

Ponieważ w niniejszej rozprawie badane są próbki zawierające mniej niż 1% jonów Mn. W badaniach optycznych nie widzimy zmiany przerwy energetycznej materiału. Ponieważ w pracy skupiono się na uzyskaniu próbek, w których nie obserwowano wytrażeń innych faz, czyli o małej zawartości manganu, możemy jedynie przypuszczać, iż zwiększenie zawartości Mn w próbkach spowodowałoby zmianę przerwy energetycznej ZnO. Ciekawym uzupełnieniem powyższych badań byłoby wykonanie w przyszłości innych eksperymentów optycznych (odbicie czy absorpcja) oraz wykonanie próbek w szerszym zakresie składów.

#### 8.4.2 Podsumowanie wyników fotoluminescencji

Przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki eksperymentalne pokazują, iż uzyskane próbki  $p$ - $Zn_{1-x}Mn_xO$  wykazywały świecenie ekscytonowe w obszarze UV, oraz defektowe w obszarze czerwonym. W badanych próbkach nie zaobserwowano świecenia manganowego. Świecenie próbek magnetycznych ma mniejszą intensywność niż świecenie pochodzące od niemagnetycznych warstw ZnO. Osłabienie intensywności PL jest zgodne z wynikami opisanymi w literaturze dla próbek uzyskanych innymi metodami. Nie zaobserwowano natomiast przesuwania się widma PL próbek  $Zn_{1-x}Mn_xO$  względem świecenia z próbek ZnO, jednakże przy tak niskich składach zmiana przerwy energetycznej materiału, zgodnie z wynikami innych grup badawczych, byłaby bardzo niewielka. W rozdziale pokazano oryginalny wynik świecenia próbek o dziurowym typie przewodnictwa, a uzyskane widma porównano z

doniesieniami dla próbek o elektronowym typie przewodnictwa bądź dla próbek izolujących.

## 8.5 Magnetoluminescencja warstw $Zn_{1-x}Mn_xO$

Rozdział powyższy zawiera wyniki eksperymentalne pomiaru fotoluminescencji w funkcji przyłożonego, zewnętrznego pola magnetycznego. Pik ekscytonowy, widoczny w luminescencji bez pola w energii 3.357 eV, przesuwa się w polu magnetycznym, a wartość przesunięcia wzrasta wraz ze wzrostem zawartości manganu w próbce i maleje ze wzrostem temperatury. Z obserwacji rozszczepienia Zeemana możemy wnioskować o wielkości całki wymiany. Uzyskana niska wartość całki wymiany dyskutowane jest na tle wyników teoretycznych oraz wyników eksperymentalnych innych grup badawczych.

### 8.5.1 Oddziaływanie wymienne $sp-d$

Wprowadzony do kryształu metal przejściowy (np. Mn) oddziałuje poprzez elektrony z powłoki  $d$  z elektronami pasma walencyjnego (zbudowanego głównie z orbitali typu  $p$ ) oraz nośnikami pasma przewodnictwa zbudowanego z orbitali typu  $s$ .

Oddziaływanie wymienne  $sp-d$  opisywane jest heisenbergowskim hamiltonianem wymiany postaci:

$$H_{sp-d} = \sum_n J_{sp-d}(r-R_n) S_n \sigma, \quad 8.1$$

gdzie:  $J_{sp-d}(r-R_n)$  jest całką wymiany zależną od względnego położenia  $r$  elektronu oraz  $R_n$   $n$ -tego jonu manganu  $Mn^{2+}$ ,  $\sigma$  jest spinem elektronu,  $S_n$  jest spinem  $n$ -tego jonu manganu w sieci krystalicznej.

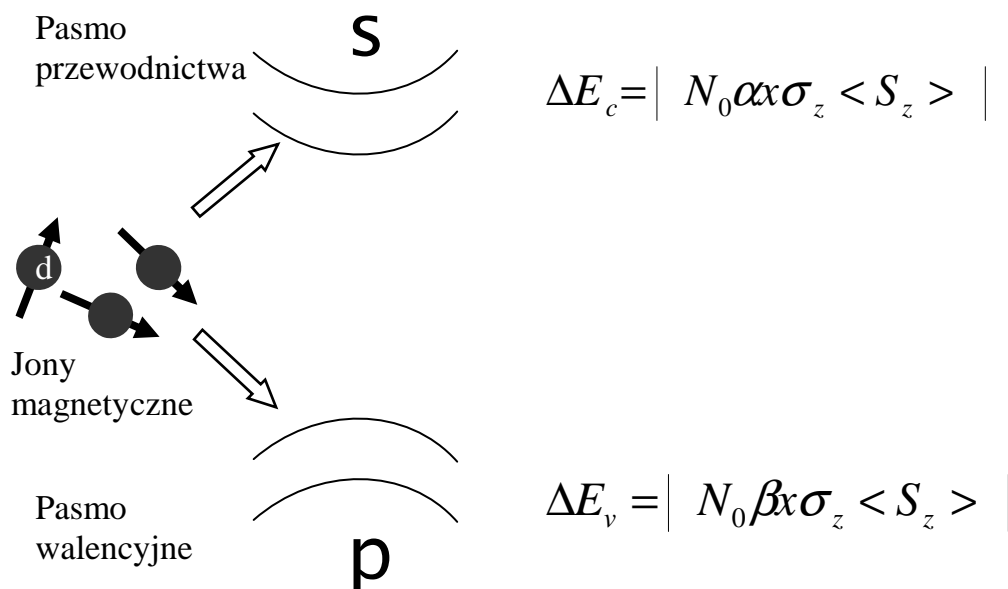
W związku z tym, że mamy pewne przypadkowe, nieuporządkowane rozmieszczenie jonów manganu w sieci krystalicznej, hamiltonian ten nie posiada symetrii translacyjnej. W celu uproszczenia problemu stosuje się tu dwa przybliżenia. Pierwsze - zwane *przybliżeniem pola średniego* - mówi, że pojedynczy elektron „widzi” wiele jonów magnetycznych, w skutek tego spin  $S_n$   $n$ -tego jonu  $Mn^{2+}$  można zastąpić jego średnią termodynamiczną  $\langle S \rangle$ . Przybliżenie to związane jest z rozciągłością przestrzenną stanów pasmowych.

Drugie - zwane *przybliżeniem kryształu wirtualnego* - mówi, że każdemu kationowi leżącemu w węźle sieci przypisujemy ułamek spinu manganowego odpowiadający zawartości manganu w kryształce. Związane jest ono z nielokalnością funkcji falowych stanów pasmowych. Możemy, zatem zamienić sumowanie po węzłach sieci okupowanych przez jony  $Mn^{2+}$  na sumowanie po wszystkich węzłach kationowych z wagą  $x$ , gdzie  $x$ -odpowiada zawartości manganu w trójskładnikowym  $Zn_{1-x}Mn_xO$ .

Korzystając z powyższych przybliżeń możemy przepisać hamiltonian (8.1) w postaci:

$$H_{sp-d} = \sigma_z \langle S_z \rangle x \sum_i J_{sp-d} (r - R_i), \quad 8.2$$

Wiadomo, że dla pasma przewodnictwa  $H = -N_0 \alpha x \sigma_z \langle S_z \rangle$ , natomiast dla pasma walencyjnego  $H = -N_0 \beta x \sigma_z \langle S_z \rangle$ , gdzie  $N_0$  oznacza liczbę komórek elementarnych na jednostkę objętości, natomiast  $\alpha$  i  $\beta$  odpowiadają całkom wymiany odpowiednio dla pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego. Pod wpływem działania zewnętrznego pola magnetycznego pasma ulegają rozszczepieniu, wartość tego rozczepienia wynosi odpowiednio  $\Delta E_c = |N_0 \alpha x \sigma_z \langle S_z \rangle|$ ,  $\Delta E_v = |N_0 \beta x \sigma_z \langle S_z \rangle|$  dla pasma przewodnictwa i walencyjnego.



**Rys. 8.5** Schematyczny rysunek oddziaływania  $sp-d$ , pomiędzy jonami magnetycznymi a elektronami w paśmie przewodnictwa i paśmie walencyjnym.

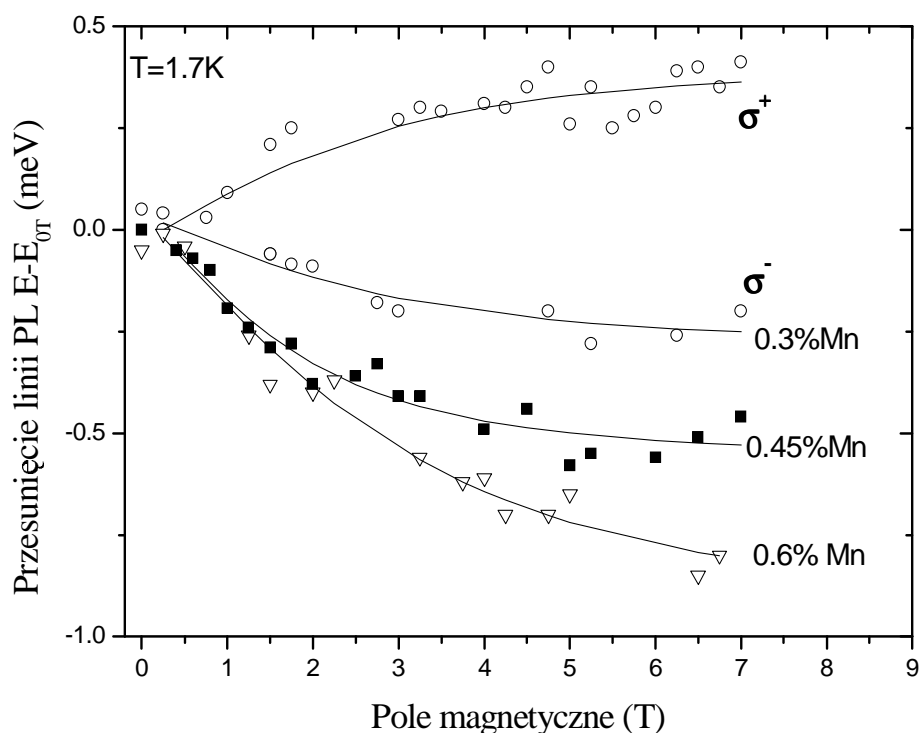
W przypadku półprzewodników półmagnetycznych oddziaływanie wymienne  $sp-d$  jest przyczyną występowania gigantycznego rozszczepienia Zeemana. Kiedy próbka np.  $ZnMnO$ , emitująca promieniowanie umieszczona zostanie w polu magnetycznym, zaobserwujemy wówczas rozszczepienie obserwowanych linii spektralnych. Efekt taki zaobserwowany po raz pierwszy przez Pietera Zeemana w 1896 dla linii sodu, został uhonorowany Nagrodą Nobla w roku 1902.

W naszym przypadku mierzyliśmy fotoluminescencję z warstw  $Zn_{1-x}Mn_xO$  w funkcji przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego. W eksperymencie wykorzystano układ pomiarowy opisany szerzej w rozdziale 7, Eksperyment przeprowadzony został w konfiguracji Faradaya w polu magnetycznym do 7 T. Pik fotoluminescencyjny widoczny w energii 3.357 eV (w polu 0 T) rozszczepia się w polu magnetycznym. Dodatkowo intensywność pików rosła wraz ze wzrostem pola magnetycznego. W eksperymencie mierzone były trzy próbki  $Zn_{1-x}Mn_xO$  o składach  $x=0.0003$ ,  $0.00045$  oraz  $0.0006$ . Obserwowane rozszczepienie Zeemana rosło wraz ze wzrostem zawartości manganu w próbce (patrz Rys 8.6) i malało wraz ze wzrostem temperatury (Rys. 8.7). Do uzyskanych danych eksperymentalnych dopasowano funkcję Brioullena postaci (patrz linia ciągła Rys. 8.6 oraz 8.7):

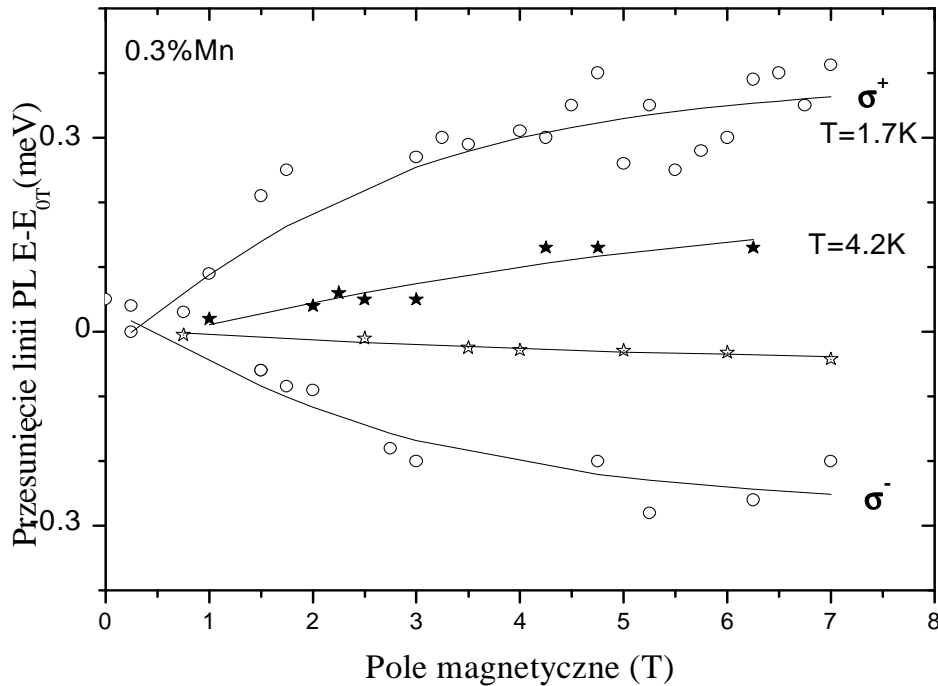
$$y = P_1 + P_3 \cdot \left( \left( \frac{6}{5} \right) \operatorname{tgh} \left( 6 \cdot \frac{u}{5} \right) - \left( \frac{1}{5} \right) / \operatorname{tgh} \left( \frac{u}{5} \right) \right); \quad 8.3$$

$$u = 2 \cdot 5.783835556 \cdot x \cdot 2.5 / (8.617386 \cdot P_2)$$

Parametrami dopasowania były  $P_1$  - położenie pików w polu  $B=0$  T,  $P_2$  - temperatura efektywna,  $P_3$  - rozszczenie energetyczne pików  $\Delta E = N_0(\alpha - \beta)xS$ , gdzie  $x$  - zawartość jonów magnetycznych w próbce,  $S$  - spin jonu magnetycznego, dla jonów Mn, przy małych składach bierzemy, że jest on równy  $5/2$ . Dodatkowo, dla badanych, bardzo rozcieńczonych próbek, założono tutaj, iż jony magnetyczne Mn nie oddziałują pomiędzy sobą.

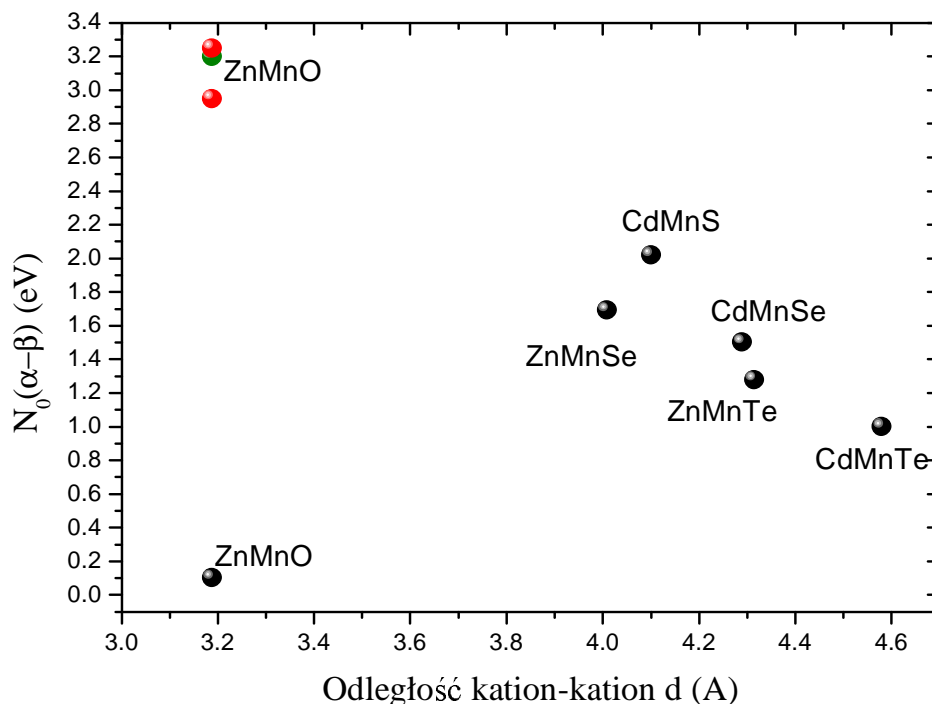


**Rys. 8.6** Przesunięcie energetyczne pików  $A^0X$  (eksscytonu związanego na akceptorze) w funkcji pola magnetycznego. Pomiar wykonano dla trzech próbek  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = 0.003, 0.045, 0.06$ ) dla dwóch kołowych polaryzacji światła. Pozycja energetyczna pików była wzięta z pomiarów PL.



**Rys 8.7** Rozszczepienie Zeemana dla próbki  $Zn_{0.997}Mn_{0.003}O$  w dwóch kołowych polaryzacjach  $\sigma^+$  i  $\sigma^-$  zmierzone w dwu różnych temperaturach. Linia ciągła odpowiada dopasowaniu do danych pomiarowych funkcji Brillouina (patrz wzór 8.3).

Z dopasowania do danych pomiarowych funkcji Brillouina wyznaczona została temperatura oraz wartość całki wymiany. Otrzymana z dopasowania temperatura efektywna jest odrobinę wyższa niż temperatura pomiaru ( $\sim 1.7$  K). Uzyskana z magneto-optycznego eksperymentu wartość całki wymiany  $N_0(\alpha - \beta)$  dla ZnO wynosi  $\sim 0.1$  eV. Wartość ta jest ekstremalnie mała w rodzinie materiałów półmagnetycznych II-VI. Na przykład w  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  wartość całki wymiany wynosi  $N_0(\alpha - \beta) = 1.28$  eV [47], dla wurcytowego  $Cd_{1-x}Mn_xSe$  wynosi ona  $N_0(\alpha - \beta) = 1.5$  eV [48] oraz dla  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  jest ona równa  $N_0(\alpha - \beta) = 1.57$  eV [49]. Jednakże, należy dodać, iż mała wartość całki wymiany była także raportowana dla innych tlenkowych półprzewodników półmagnetycznych, na przykład dla  $Zn_{1-x}Co_xO$  [50, 51] gdzie wynosiła ona  $N_0(\alpha - \beta) = 0.8$  eV. Uzyskana w przedstawionym eksperymencie wartość jest znacznie mniejsza niż przewidywania teoretyczne. Blinowski i inni. [52] obliczyli, iż dla  $Zn_{1-x}Mn_xO$   $N_0\beta$  powinno wynosić  $-3.2$  eV. Jeżeli  $N_0\alpha$  jest niezależne od matrycy półprzewodnikowej [53] a jego wartość wynosi około  $0.25$  eV, wówczas  $N_0(\alpha - \beta)$  byłoby większe niż  $3.4$  eV dla  $Zn_{1-x}Mn_xO$ . Teoretycznie wyliczona wartość całki wymiany dla ZnO z manganem jest o rząd wielkości większa niż uzyskana z naszego eksperymentu. Wysoka wartość całki wymiany, uzyskana z obliczeń teoretycznych, jest zgodna z ogólną tendencją w grupie półprzewodników II-VI domieszkowanych manganem (patrz Rys 8.8). Źródła rozbieżności pomiędzy wynikiem eksperymentalnym a przewidywaniami teoretycznymi zostaną przedyskutowane w paragrafie 8.5.2.



**Rys 8.8** Całka wymiany  $N_0(\alpha-\beta)$  w funkcji odległości kation-kation w grupie półprzewodników II-VI z manganem. Czarne kółka reprezentują dane eksperymentalne, zielone kółka przewidywania teoretyczne, czerwone-wyniki fotemisyjne.

### 8.5.2 Interpretacja i dyskusja wyników magnetoluminescencji

W celu zrozumienia powyższego wyniku należy wziąć pod uwagę, iż w przypadku wurcytowego  $Zn_{1-x}Mn_xO$  mamy trzy pasma walencyjne w centrum strefy Brillouina. Rozszczepienie oraz ułożenie pasm może być zależne od występujących w kryształach naprężeń. Na dzień dzisiejszy pozycja i symetria pasm w przypadku  $Zn_{1-x}Mn_xO$  pozostaje kontrowersyjna. Jeśli założymy standardowe ułożenie pasm (to jest  $\Gamma_9$   $\Gamma_7$   $\Gamma_7$  - ostatnie położone najniższej energetycznie względem wierzchołka pasma walencyjnego) ekscyton związany z pasmem walencyjnym A powinien przesunąć się w polu magnetycznym w polaryzacji  $\sigma^+$  w kierunku niższych energii. Podobnie jak to ma miejsce w przypadku ciężko dziurowych ekscytonów w  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  lub w przypadku ekscytonu A w  $Zn_{1-x}Co_xO$ . W przeciwieństwie do tego, w naszym eksperymencie, w przypadku polaryzacji  $\sigma^+$ , linia ekscytonowa przesuwana się w polu magnetycznym w kierunku wyższych energii. Może to sugerować następujące ułożenie pasm w  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $\Gamma_7$   $\Gamma_9$   $\Gamma_7$ ).

Rozważając uzyskaną niewielką wartość całki wymiany  $N_0(\alpha-\beta)$ , należy pamiętać, iż w powyższym eksperymencie badana była linia luminescencyjna identyfikowana jako przejście ekscytonu związanego na neutralnym akceptorze. Przyłożenie pola magnetycznego powoduje przesunięcie energetyczne linii  $A^0X$ . Przesunięcie linii  $A^0X$  jest mniejsze niż w przypadku linii ekscytonu swobodnego czy linii  $D^0X$  obserwowanych w emisji czy odbiciu [54,55]. Powyższy fakt jest interpretowany jako destabilizacja stanu ekscytonu związanego poprzez efekty



wymiany. W przypadku  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  efekt powyższy wynosi 20% [56]. W tym miejscu należy wspomnieć, iż efekt ten może być większy dla półprzewodników z mniejszą przerwą energetyczną, natomiast maleje wraz ze wzrostem przerwy. W związku z tym, dla szerokoprzerwowego  $Zn_{1-x}Mn_xO$  efekt jest prawdopodobnie mniejszy niż dla  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ , nie tłumaczy on, zatem bardzo niskiej wartości uzyskanej całki wymiany. Pacuski i inni [50] pokazują iż jedną z przyczyn uzyskanej eksperymentalnie (z pomiarów magnetoptycznych) małej wartości całki wymiany w  $Zn_{1-x}Co_xO$  jest wymiana elektron-dziura [57] wewnątrz ekscytanu, w związku z tym obserwowane rozszczepienie linii swobodnych ekscytanów w przypadku  $Zn_{1-x}Co_xO$  jest o czynnik dwa mniejsze niż rozszczepienie poziomu swobodnych nośników.

Dodatkowo w przypadku opisywanych w rozprawie próbek należy pamiętać, iż mają polikrystaliczny charakter. W związku z tym mamy kryształy różnie ustawione osią  $c$  do kierunku przyłożonego pola magnetycznego.

W przypadku matrycy  $ZnO$ , mamy bardzo małe ekscytany. Promień Bohra ekscytanu w  $ZnO$  wynosi około  $23 \text{ \AA}$  [58]. W przypadku tak niewielkiego ekscytanu dla mocno rozcieńczonych próbek  $Zn_{1-x}Mn_xO$ , jony manganu nie muszą koniecznie oddziaływać z ekscytanami, może, zatem przybliżenie pola średniego i kryształu wirtualnego w tym przypadku nie jest całkowicie dobrym. Jon magnetyczny w kryształach wprowadza pewien potencjał, potencjał ten może być przyciągający lub odpychający dla nośników (np. dziur). Jeżeli potencjał przyciąga nośniki wówczas będą one chętniej przebywać w okolicy jonu magnetycznego a co za tym idzie, efektywnie będą odczuwać większy skład jonów magnetycznych niż by to wynikało ze składu zmierzonego dla całej próbki. Jeśli teraz w takim przypadku zmierzmy rozszczepienie Zeemana to będzie ono duże, wyznaczając dalej całkę wymiany uzyskamy wartość większą niż gdyby takiego oddziaływania przyciągającego nie było. Odwrotnie w przypadku potencjału odpychającego, nośniki będą odczuwać efektywnie mniej jonów magnetycznych a zmierzona całka  $N_0\beta$  będzie mniejsza. Zwiększenie uzyskanej z eksperymentu wartości całki wymiany zaobserwowano na przykład w kryształach  $CdCrSe$  [59].

Występujące w kryształach jony magnetyczne np. jony manganu wprowadzają pewien potencjał, który można przedstawić w postaci układu wielu studni kwantowych. Wielkość tego potencjału zależy od stałych materiałowych takich jak np. masa efektywna nośników oraz odległości kation - kation, kation - anion oraz od nieciągłości (niedopasowania) pasm walencyjnych. Z punktu widzenia rozważań fizycznych istotny jest stosunek wielkości potencjału wprowadzonego przez magnetyczną domieszkę  $U$  do jej wartości krytycznej  $U_c$ , w której zaczyna się tworzyć w studni stan związany. W przypadku azotków i tlenków, gdzie niedopasowanie pasm walencyjnych oraz masa efektywna dziur są duże (dla  $ZnO$   $m^* \sim 1.3 m_0$ ) oraz odległości międzyatomowe są małe, stosunek  $U/U_c$  jest duży. W przypadku  $Zn_{1-x}Mn_xO$  waha się on w przedziale 2-3.3. Z obliczeń teoretycznych wynika, że jeśli ten stosunek jest większy od 1, wówczas dziury będą przebywały chętniej w okolicy wierzchołka pasma w stanie niewiążącym niż głęboko w studni w stanie związanym. Dla  $U/U_c > 1$  model teoretyczny zakłada zwiększenie przerwy energetycznej wraz ze wzrostem  $x$ . Jeśli nośniki będą znajdować się powyżej studni energetycznej wówczas uzyskana całka wymiany zmieni znak i dodatkowo będzie maleć wraz ze wzrostem stosunku  $U/U_c$  [60].

W tym miejscu należy wspomnieć także o eksperymentach pokazujących zmianę znaku całki wymiany dla pasma przewodnictwa. W przypadku struktur o obniżonej wymiarowości: studni, drutów i kropek kwantowych możliwe jest obserwowanie zmniejszenie wartości całki  $\alpha$ , a nawet zmiana jej znaku [61]. Efekt taki był także obserwowany w objętościowym materiale GaMnAs. W przypadku objętościowym GaMnAs przyczyna efektu nie została wyjaśniona. Gdyby taki efekt występował w przypadku  $Zn_{1-x}Mn_xO$ , mogłoby to powodować również zmniejszenie wartości  $N_0(\alpha - \beta)$ .

Z drugiej strony, na podstawie badań XAS<sup>1</sup>, próbek  $Zn_{1-x}Mn_xO$  stwierdzono istnienie silnej hybrydyzacji  $p-d$ , co sugerowałoby dużą wartość całki wymiany  $N_0\beta$  w tlenku cynku z manganem. Okabayashi i inni [62] korzystając z wyznaczonej hybrydyzacji oraz rozważań teoretycznych na podstawie modelu klasterowego oszacował, iż dla  $Zn_{1-x}Mn_xO$ ,  $N_0\beta$  wynosi -3 eV. Podobnie Mizokawa i inni [63] wykorzystując wspomniany model teoretyczny oraz badania fotemisyjne [64] wyznaczyli  $N_0\beta \sim -2.7$  eV. Uzyskana z badań XAS oraz badań fotoemisyjnych wartość są spójne z obliczeniami teoretycznymi oraz z ogólnym trendem dla grupy półprzewodników II-VI z manganem [23].

### 8.5.3 Podsumowanie wyników magnetoluminescencji

Z pomiarów fotoluminescencji w funkcji pola magnetycznego udało się oszacować wartość całki wymiany dla  $Zn_{1-x}Mn_xO$ . Uzyskana wartość pozostaje w sprzeczności z ogólną tendencją w grupie półprzewodników II-VI. Jednakże niską wartość całki uzyskano także dla tlenku  $Zn_{1-x}Cd_xO$  [50] oraz azotków  $Ga_{1-x}Fe_xN$  [65],  $Ga_{1-x}Mn_xN$  [66]. Sugeruje to, iż pewne fizyczne cechy tlenków oraz azotków mogą powodować zarówno zmniejszanie wartości całki wymiany, jaki i zmianę jej znaku. Dodatkowo uzyskany eksperymentalnie wynik może być zaniżony, gdyż nie uwzględniono tu wymiany elektron-dziura [57] wewnątrz ekscytonu, oraz badano pik  $A^0X$ . W związku z tym wartość ta może być nawet dwu-czterokrotnie wyższa niż 0.1 eV. W celu dokładniejszego pomiaru całki, konieczne byłoby wykonanie eksperymentów na jednorodnych próbkach w szerszym zakresie składów, oraz innych pomiarów np. absorpcji czy odbicia. Uzyskane w powyższym rozdziale dość zaskakujące wyniki stały się jednakże motywacją do poszukiwania lepszego zrozumienia zjawisk fizycznych zachodzących w półmagnetycznych tlenkach [60].

## 8.6 Literatura do rozdziału 8

- [1] S. Lim, M.H. Jeong, M.H. Ham, J.M. Myoung. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L-280 (2004).
- [2] E. Przedziecka, E. Kamiska, M. Kiecana, M. Sawicki, L. Kłopotowski, W. Pacuski, J. Kossut. *Solid State Commun.* **139**, 541 (2006).

<sup>1</sup> XAS-x-ray absorption spectroscopy

- [3] E. Przezdziecka, E. Kaminska, E. Dynowska, W. Dobrowolski, R. Jakiela, L. Kłopotowski, M. Sawicki, M. Kiecana, J. Kossut. *Physica Status Solidi C* **3**, 988 (2006).
- [4] S. Limpijumnong, S.B. Zhang, Su Huai Wei, C.H. Park. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 155504 (2004).
- [5] Y.R. Ryu, S. Zhu, D.C. Look, J.M. Wrobel, H.M. Jeong, H.W. White. *J. Cryst. Growth* **216**, 330 (2000).
- [6] Y.R. Ryu, T.S. Lee, H.W. White. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 87 (2003).
- [7] E. Przezdziecka, E. Kamiska, K.P. Korona, E. Dynowska, W. Dobrowolski, R. Jakiela, L. Kłopotowski, J. Kossut. *Semicond. Sci. Technol.* **22**, 10 (2007).
- [8] A.C. Mofor, F. Reuss, S.A. El, H. Ahlers, U. Siegner, A. Bakin, W. Limmer, J. Eisenmenger, T. Mueller, P. Ziemann, A. Waag. *Physica Status Solidi C* **1104** (2006).
- [9] X.H. Xu, H.J. Blythe, M. Ziese, A.J. Behan, J.R. Neal, A. Mokhtari, R.M. Ibrahim, A.M. Fox, G.A. Gehring. *New Journal of Physics* **8**, 135 (2006).
- [10] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 988 (2001).
- [11] M. Liu, A.H. Kitai, P. Mascher. *J. Lumin.* **54**, 35 (1992).
- [12] E. Kaminska, E. Przezdziecka, A. Piotrowska, J. Kossut, E. Dynowska, W. Dobrowolski, A. Barcz, R. Jakiela, E. Lusakowska, and J. Ratajczak. "ZnO-based p-n junctions with p-type ZnO by ZnTe oxidation". Edited by L.J.Olafsen, R.M.Biefeld, M.C.Wanke, and A.W.Saxler. 363 (2006).
- [13] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. *Science* **287**, 1019 (2000).
- [14] D. Ferrand, J. Cibert, C. Bourgognon, S. Tatarenko, A. Wasiela, G. Fishman, A. Bonanni, H. Sitter, S. Kolesnik, J. Jaroszynski, A. Barcz, T. Dietl. *J. Cryst. Growth* **214-215**, 387 (2000).
- [15] T. Dietl, J. Cibert, P. Kossacki, D. Ferrand, S. Tatarenko, A. Wasiela, Y. Merle d'aubigne, F. Matsukura, N. Akiba, H. Ohno. *Phys. E* **7**, 967 (2000).
- [16] S.W. Jung, S.J. An, G.C. Yi, C.U. Jung, S.I. Lee, S. Cho. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4561 (2002).
- [17] D.P. Norton, S.J. Pearton, A.F. Hebard, N. Theodoropoulou, L.A. Boatner, R.G. Wilson. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 239 (2003).
- [18] A.K. Pradhan, D. Hunter, H.B. Lasley, J.B. Dadson, Z. Kai, R.R. Rakhimov, Z. Jun, D.J. Sellmyer. *J. Appl. Phys.* **99**, 08M108 (2006).
- [19] K. Kopalko, A. Wojcik, M. Godlewski, E. Lusakowska, W. Paszkowicz, J.Z. Domagala, M.M. Godlewski, A. Szezerbakow, K. Swiatek, K. Dybko. *Physica Status Solidi C* **2**, 1125 (2005).
- [20] A.C. Mofor, S.A. El, A. Bakin, A. Waag, H. Ahlers, U. Siegner, S. Sievers, M. Albrecht, W. Schoch, N. Izyumskaya, V. Avrutin, S. Sorokin, S. Ivanov, J. Stoimenos. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 62501 (2005).
- [21] A. Wojcik, M. Godlewski, E. Guziewicz, K. Kopalko, R. Jakiela, M. Kiecana, M. Sawicki, M. Guziewicz, M. Putkonen, L. Niinisto, Y. Dumont, N. Keller. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 082502 (2007).
- [22] A. Tomaszewska-Grzeda, A. Opalinska, E. Grzanka, W. Lojkowski, A. Gedanken, M. Godlewski, S. Yatsunenkov, V. Osinniy, T. Story. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242102 (2006).
- [23] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura. *Phys. Rev. B* **63**, 195205 (2001).
- [24] D. Kechrakos, N. Papanikolaou, K.N. Trohidou, T. Dietl. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 127201 (2005).

- [25] H. Kępa, V.K. Le, C.M. Brown, M. Sawicki, J.K. Furdyna, T.M. Giebultowicz, T. Dietl. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 087205 (2003).
- [26] G.M. Dalpian, H.W. Su. *Physica Status Solidi B* **243**, 2170 (2006).
- [27] C.H. Park, D.J. Chadi. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 127204 (2005).
- [28] A. Tiwari, C. Jin, A. Kvit, D. Kumar, J.F. Muth, J. Narayan. *Solid State Commun.* **121**, 371 (2002).
- [29] X.M. Cheng, C.L. Chien. *J. Appl. Phys.* **93**, 7876 (2003).
- [30] T. Dietl. *Phys. E* **35**, 293 (2006).
- [31] V.Y. Ivanov, M. Godlewski, S. Yatsunenkov, A. Khachapuridze, Z. Golacki, M. Sawicki, A. Omel'chuk, M. Bulany, A. Gorban. *Physica Status Solidi C* **1**, 250 (2004).
- [32] M. Diaconu, H. Schmid, H. Hochmuth, M. Lorenz, G. Benndorf, J. Lenzner, D. Spemann, A. Setzer, K.W. Nielsen, P. Esquinazi, M. Grundmann. *Thin Solid Films* **486**, 117 (2005).
- [33] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera. *J. Appl. Phys.* **84**, 2287 (1998).
- [34] B.J. Bierce, R.L. Hengehold. *J. Appl. Phys.* **47**, 644 (1976).
- [35] S. Mochizuki, B. Piriou, G.J. Dexpert. *J. Phys.* **2**, 5225 (1990).
- [36] G. Kudlek, N. Presser, J. Gutowski, K. Hingerl, E. Abramof, H. Sitter. *Semicond. Sci. Technol.* **6**, A90 (1991).
- [37] S. Biernacki, M. Kutrowski, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut. *Semicond. Sci. Technol.* **11**, (1996).
- [38] E. Muller, W. Gephardt. *Physica Status Solidi B* **137**, 249 (1986).
- [39] P.E. de, G. Tobin, E. McGlynn, J.G. Lunney. *Appl. Surf. Sci.* **208-209**, 589 (2003).
- [40] X.T. Zhang, Y.C. Liu, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, X.W. Fan, X.G. Kong. *J. Cryst. Growth* **254**, 80 (2003).
- [41] V.A.L. Roy, A.B. Djuricic, H. Liu, X.X. Zhang, Y.H. Leung, M.H. Xie, J. Gao, H.F. Lui, C. Surya. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 756 (2004).
- [42] K.J. Kim, Y.R. Park. *J. Appl. Phys.* **94**, 867 (2003).
- [43] A.I. Savchuk, V.I. Fediv, S.A. Savchuk, A. Perrone. *Superlattices Microstruct.* **38**, 421 (2005).
- [44] T. Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, M. Kawasaki. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3366 (1999).
- [45] G.S. Lee, H.S. Lee, T.D. Kang, H. Lee, C. Liu, B. Xiao, U. Ozgur, H. Morkoc. *J. Appl. Phys.* **99**, 113532 (2006).
- [46] V. Avrutin, N. Izyumskaya, U. Ozgur, S.A. El, H. Lee, W. Schoch, F. Reuss, V. Beshenkov, A. Pustovit, A.C. Mofor, A. Bakin, H. Morkoc, A. Waag. *Superlattices Microstruct.* **39**, 291 (2006).
- [47] A. Twardowski, P. Swiderski, O.M. von, R. Pauthenet. *Solid State Commun.* **50**, 509 (1984).
- [48] M. Arciszewska, M. Nawrocki. *Journal of the Physics and Chemistry of Solids* **47**, 309 (1986).
- [49] A. Twardowski, O.M. von, M. Demianiuk, R. Pauthenet. *Solid State Commun.* **51**, 849 (1984).
- [50] W. Pacuski, D. Ferrand, J. Cibert, C. Deparis, J.A. Gaj, P. Kossacki, C. Morhain. *Phys. Rev. B* **73**, 035214 (2006).
- [51] W. Pacuski, D. Ferrand, J. Cibert, C. Deparis, P. Kossacki, C. Morhain. *Physica Status Solidi B* **243**, 863 (2006).

- [52] J. Blinowski, P. Kacman, and T. Dietl. "Kinetic exchange vs. room temperature ferromagnetism in diluted magnetic semiconductors". Edited by T.J.Klemmer, J.Z.Sun, A.Fert, and J.Bass. 109 (2002).
- [53] S.H. Liu. *Phys. Rev.* **121**, 451 (1961).
- [54] R. Planel, G.C. la, J. Gaj. *Journal de Physique Colloque* **41**, 39 (1980).
- [55] A. Golnik, J. Ginter, J.A. Gaj. *J. Phys. C:Solid State Physics* **16**, 6073-84 (1983).
- [56] J. Mycielski, C. Rigaux. *Journal de Physique* **44**, 1041 (1983).
- [57] B. Gil, P. Lefebvre, T. Bretagnon, T. Guillet, J.A. Sans, T. Taliercio, C. Morhain. *Phys. Rev. B* **74**, 153302 (2006).
- [58] R.T. Senger, K.K. Bajaj. *Phys. Rev. B* **68**, 045313 (2003).
- [59] M. Herbich, W. Mac, A. Twardowski, K. Ando, Y. Shapira, M. Demianiuk. *Phys. Rev. B* **58**, 1912 (1998).
- [60] T. Dietl. *arXiv. cond-mat: 0703278* (2007).
- [61] R.C. Myers, M. Poggio, N.P. Stern, A.C. Gossard, D.D. Awschalom. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 017204 (2005).
- [62] J. Okabayashi, K. Ono, M. Mizuguchi, M. Oshima, S.S. Gupta, D.D. Sarma, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Yuri, C.T. Chen, T. Fukumura, M. Kawasaki, H. Koinuma. *J. Appl. Phys.* **95**, 3573 (2004).
- [63] T. Mizokawa, T. Nambu, A. Fujimori, T. Fukumura, M. Kawasaki. *Phys. Rev. B* **65**, 085209 (2002).
- [64] E. Guziewicz, K. Kopalko, J. Sadowski, M. Guziewicz, Z. Golacki. *Acta Phys. Pol. A* **108**, 689 (2005).
- [65] W. Pacuski, P. Kossacki, D. Ferrand, A. Golnik, J. Clibert, M. Wegscheider, A. Navarro-Quezada, A. Bonanni, M. Kiecana, M. Sawicki, T. Dietl. *arXiv. cond-mat: 0708. 3296v1* (2007).
- [66] W. Pacuski, D. Ferrand, J. Clibert, J. Gaj, A. Golnik, P. Kossacki, S. Marcet, E. Sarigiannidou, H. Mariette. *arXiv. cond-mat: 0703041v2* (2007).



## Podsumowanie

Prezentowana wyżej rozprawa doktorska była poświęcona wytworzeniu i scharakteryzowaniu ZnO o dziurowym typie przewodnictwa. Przedstawiono w niej efektywną metodę wytwarzania tlenku cynku, poprzez termiczne utlenianie warstw bogatych w cynk takich jak ZnTe, Zn czy  $Zn_3N_2$ . W ramach pracy przedstawiono również skuteczne domieszkowanie materiału ZnO na typ *p*. Jako domieszki akceptorowe użyto pierwiastki grupy V (azotu, arsenu i antymonu). Ponadto, w ramach pracy, wykonano także próbki z manganem, również domieszkowane na typ *p*.

W początkowych rozdziałach opisano wyniki utleniania różnych materiałów wyjściowych ze szczególnym uwzględnieniem warstw wyjściowych wykonanych metoda MBE. Przedstawiono w szczególności wpływ podłoża oraz wpływ strukturalnych własności warstw wyjściowych na jakość krystalograficzną oraz powierzchnię powstałych warstwy ZnO.

Pokazano również, iż użycie warstw bazowych zawierających azot, lub antymon prowadzi do powstania warstw ZnO również zawierających te pierwiastki. Wykazano, iż zastosowanie podłoża GaAs, oraz odpowiedniej grubości bufora, pozwala na uzyskanie materiału ZnO silnie domieszkowanego arsenem. Dzięki zastosowaniu techniki SIMS stwierdzono dalekozasięgową dyfuzję arsenu z podłoża do warstw ZnO.

W pierwszej części rozprawy szeroko scharakteryzowano wpływ domieszki akceptorowej na właściwości elektryczne i optyczne wytworzonych warstw. Skupiono się między innymi na różnicy w koncentracji dziur wynikającej z wyboru domieszki, przy czym pokazano także ogromny wpływ nieintencjonalnych domieszek, oraz zanieczyszczeń wodorem na właściwości elektryczne uzyskanego materiału. Szeroko przedstawiono także wyniki badań fotoluminescencyjnych próbek o dziurowym typie przewodnictwa. W tej części rozprawy porównano widma optyczne od próbek domieszkowanych różnymi akceptorami. Pokazano różnice wynikające z wyboru domieszki oraz wyznaczono energie aktywacji poszczególnych akceptorów.

W drugiej części rozprawy opisano wytwarzanie próbek  $Zn_{1-x}Mn_xO$  o dziurowym typie przewodnictwa. Zasugerowano, iż koncentracja dziur w próbce zależy może od zawartości manganu. Im wyższa koncentracja jonów magnetycznych w ZnO tym niższa koncentracja dziur.

W tej części pracy pokazano również, iż zbyt duża koncentracja manganu w próbce może powodować wytracenia tlenku manganu. Natomiast, badania magnetyczne pozwoliły stwierdzić paramagnetyczne własności uzyskanego materiału, zawierającego mniej niż 1% jonów Mn.

Na uzyskanych próbkach została zmierzona luminescencja z polem i bez pola magnetycznego. Zaobserwowano przesuwanie się piku ekscytonowego w funkcji pola magnetycznego. Rozszczepienie Zeeman rosło wraz ze wzrostem zawartości manganu w próbkach i malało wraz ze wzrostem temperatury. Z wielkości obserwowanego rozszczepienia oszacowano wartość całki wymiany dla  $Zn_{1-x}Mn_xO$ , a jej ekstremalnie niską wartość przedyskutowano na tle wyników innych grup badawczych i przewidywań teoretycznych.

Na podstawie zgromadzonych danych eksperymentalnych stwierdzono:

- Metoda utleniania termicznego warstw o dużej zawartości cynku, jest skuteczną metodą pozwalającą na uzyskanie wysokiej klasy kryształów ZnO.
- Pierwiastki grupy V takie jak N, Sb i As można efektywnie wprowadzić do warstwy ZnO: poprzez utlenianie warstw wyjściowych bogatych w N bądź Sb lub poprzez odpowiednie zastosowanie podłoża GaAs jako źródła As. Domieszkowanie atomami As, N i Sb może prowadzić do uzyskania materiału o dziurowym typie przewodnictwa. Koncentracja dziur w przypadku domieszkowania arsenem była na poziomie  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ , natomiast w przypadku domieszkowania N i Sb w przedziale  $10^{17}\text{-}10^{18}\text{cm}^{-3}$ . Materiał taki może być z powodzeniem zastosowany do wytwarzania homozłączy p-n, co stanowić może krok w kierunku wytwarzania przyrządów elektronicznych opartych na bazie tlenku cynku.
- Wybór domieszki akceptorowej wpływa na właściwości optyczne i elektryczne uzyskanej warstwy. Dodatkowo, ogromny wpływ na elektryczne własności warstwy ma obecność zanieczyszczeń w szczególności zanieczyszczenia wodorem. Zbyt duża koncentracja wodoru względem koncentracji domieszki akceptorowej może w konsekwencji prowadzić do uzyskania materiału o elektronowym typie przewodnictwa, podczas gdy obniżenie zawartości wodoru w próbce pozwala na uzyskanie materiału o dziurowym typie przewodnictwa.
- Utlenianie warstw  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:N/GaAs}$  może prowadzić do uzyskania półmagnetycznych warstwy  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O:N:As}$  o dziurowym typie przewodnictwa.
- Uzyskane warstwy  $p\text{-Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  wykazują świecenie w obszarze UV. Linia ekscytonowa rozszczepia się w polu magnetycznym. Obserwacja rozszczepienia linii widmowej pozwala na stwierdzenie, iż eksperymentalna wartość całki wymiany  $N_0(\alpha\text{-}\beta)\sim 0.1\text{eV}$  jest niezwykle mała w grupie materiałów II-VI. Jednakże jej niska wartość jest zgodna z wynikami innych grup badawczych dla ZnO domieszkowanego kobaltem.

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy otrzymane zostały po raz pierwszy lub też, w niektórych przypadkach, równoległe z rezultatami opublikowanymi przez inne grupy badawcze. Świadczy to o dużym zainteresowaniu poruszanych w pracy problemów jak też i o dużym zainteresowaniu tematyką będącą przedmiotem pracy.



## 9 Dodatek A

W niniejszym dodatku zawarte zostaną podstawowe informacje dotyczące preparatyki złącza  $p$ - $n$  ZnO. Opisane w poniższej części diody uzyskane zostały dzięki wykorzystaniu jako warstwy typu  $p$ , próbek ZnO powstałych w wyniku termicznego utleniania ZnTe oraz  $Zn_{1-x}Mn_xTe$ . Wszystkie uzyskane w powyższym dodatku wyniki uzyskane zostały dzięki współpracy z Zakładem Technologii Struktur Półprzewodnikowych dla Fotoniki ITE oraz Zakładem Fizyki i Technologii Struktur Niskowymiarowych ITE.

### 9.1 Wytwarzanie homozłączy ZnO

Pierwszym etapem wytwarzania złącza  $p$ - $n$  w ZnO, było wytworzenie materiału ZnO typu  $p$ , poprzez termiczne utlenianie warstw ZnTe. Wyjściowe warstwy wykonane zostały na półizolujących podłożach GaAs, dzięki zastosowaniu, wolnej od wodoru, techniki MBE. Dzięki wykorzystaniu specjalnej komórki azotowej, otrzymane warstwy ZnTe oraz  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  były domieszkowane azotem. W następnym etapie pracy, warstwy bogate w cynk (ZnTe oraz  $Zn_{1-x}Mn_xTe$ ) utleniono w celu uzyskania kryształów ZnO [1,2] (więcej na temat powyższej metody wytwarzania ZnO czytelnik może znaleźć w rozdziale pierwszym niniejszej rozprawy).

W celu utworzenia złącza  $p$ - $n$ , na powierzchni struktury  $p$ -ZnO/ZnTe/GaAs osadzono warstwę ZnO  $n$ -typu. Warstwa typu  $n$  naniesiona została poprzez użycie techniki rozpylania katodowego z targetu ZnO. Osadzanie odbywało się na niepodgrzewanym podłożu, przy ciśnieniu roboczym  $1 \times 10^{-2}$  mbara. Grubość naniesionej warstwy typu  $n$  wynosiła  $0.4$ - $0.6 \mu\text{m}$  [3].

W przypadku wytwarzania diody  $p$ - $i$ - $n$ , warstwę izolującą uzyskiwano poprzez reaktywne rozpylanie targetu Zn w plazmie  $O_2$  oraz Ar.

W celu uzyskania poszczególnych diod wykonano skomplikowaną procedurę wykonania mes o rozmiarach rzędu  $100$ - $200 \mu\text{m}$ . Następnie, do materiału typu  $p$  oraz  $n$  wykonano metaliczne kontakty Cr/Au uprzednio opracowaną profesjonalną metodą.

### 9.2 Charakteryzacja homozłączy ZnO

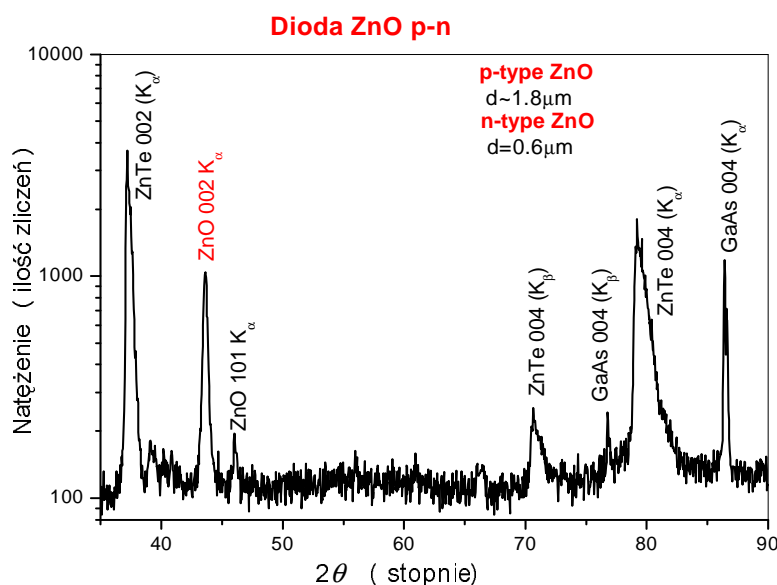
W Tabeli A.1 przedstawione są właściwości elektryczne warstw ZnO użytych do wytworzenia diod. Jako materiału typu  $p$ , użyliśmy ZnO domieszkowanego arsenem i azotem, o koncentracji dziur na poziomie  $10^{19} \text{cm}^{-3}$ , lub materiału dodatkowo zawierającego mangan. W tym przypadku koncentracja dziur była niższa i wynosiła  $9.7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ . Jak zostało pokazane w niniejszej pracy, domieszkowanie manganem wpływa na koncentrację dziur w materiale.

W przypadku materiału typu  $n$ , uzyskanego metodą rozpylania katodowego, koncentracja elektronów była na poziomie  $10^{21} \text{cm}^{-3}$ .

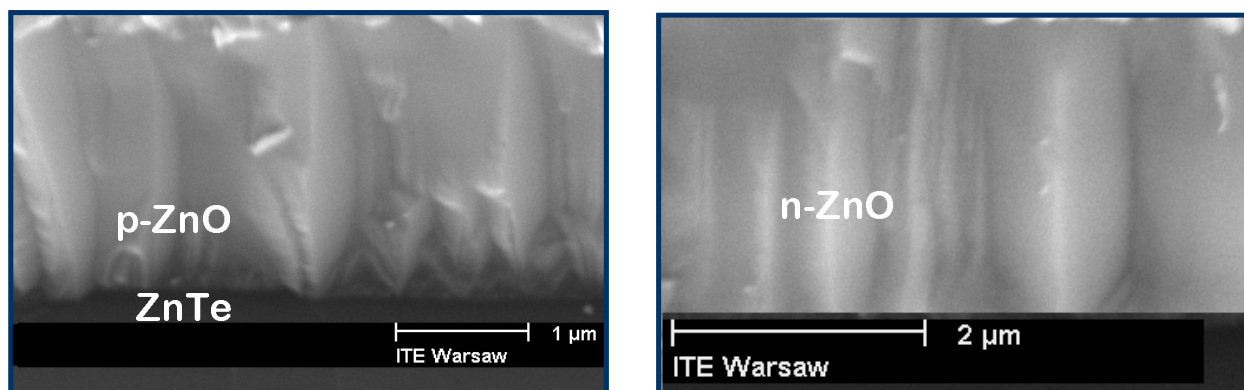
Material	Metoda wytwarzania	Grubość warstwy ( $\mu\text{m}$ )	Typ	Koncentracja ( $\text{cm}^{-3}$ )	Ruchliwość ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
ZnO:As, N	Termiczne utlenianie ZnTe:N/GaAs	1	p	$1.6 \times 10^{19}$	0.15
ZnO:As, N, Mn	Termiczne utlenianie ZnMnTe:N/ZnTe/GaAs	1.8	p	$9.7 \times 10^{16}$	7.1
ZnO	Rozpylanie katodowe targetu Zn		I		
ZnO	Rozpylanie katodowe targetu ZnO	0.8	n	$1 \times 10^{21}$	2

**Tabela A. 1** Własności elektryczne poszczególnych warstw diody ZnO.

Na uzyskanych diodach wykonano badania strukturalne. Dyfraktogram rentgenowski zmierzony na złączu  $p$ - $n$  znajduje się na Rys A.1. Warstwa ZnO naniesiona metodą rozpylania katodowego na polikrystaliczny obszar  $p$ -ZnO ma preferowaną orientację w kierunku 001 (widoczny silny refleks 002 oraz słaby 101). Na dyfraktogramie widzimy także refleksy pochodzące od nieutlenionego bufora ZnTe (refleksy 002 oraz 004) oraz od podłoża GaAs (refleks 004). Dodatkowe badania uzyskane przy użyciu mikroskopu skaningowego, pokazują, że zarówno warstw typu  $p$  jak i warstw typu  $n$ , rosły kolumnowo (patrz Rys A.2)

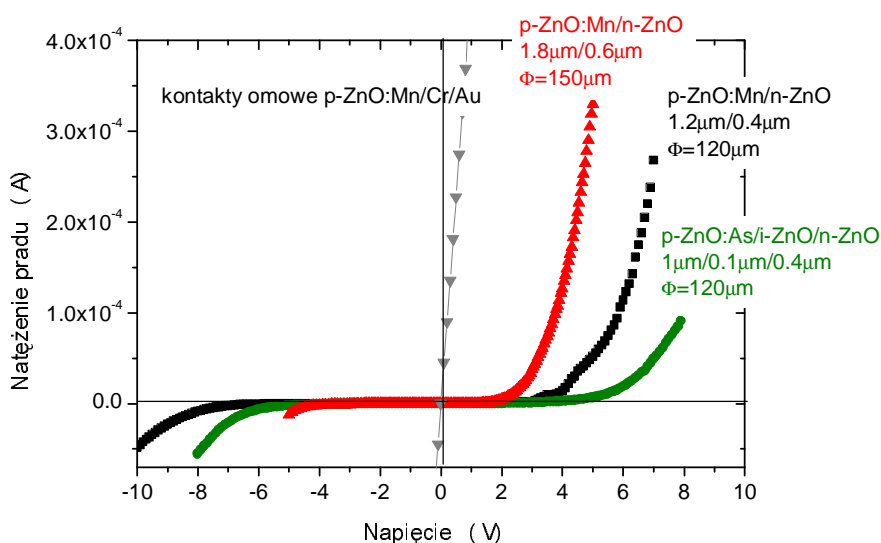


**Rys. A.1** Dyfraktogram rentgenowski diody ZnO, warstwa typu  $p$  otrzymana poprzez termiczne utlenianie ZnTe na podłożu GaAs, warstw typu  $n$  naniesiona przy użyciu metody rozpylania katodowego.



**Rys A.2** Zdjęcia przekroju warstw typu *p* i *n*, użytych do wytworzenia diody ZnO.

Charakterystyki prądowo-napięciowe diody *p-n* wykonanej przy użyciu silnie domieszkowanej warstwy ZnO:As, N typu *p* wykazywały tunelowanie<sup>1</sup>. Poprawę sytuacji przyniosło wykorzystanie domieszkowanego słabiej na typ *p* materiału ZnO z manganem. Natomiast zastosowanie silnie domieszkowanego ZnO:As, N materiału powiodło się w przypadku wykonania diody *p-i-n*. Wypadkowe charakterystyki<sup>2</sup> prądowo- napięciowe (I-V) powyższych diod znajdują się na Rys A.3.



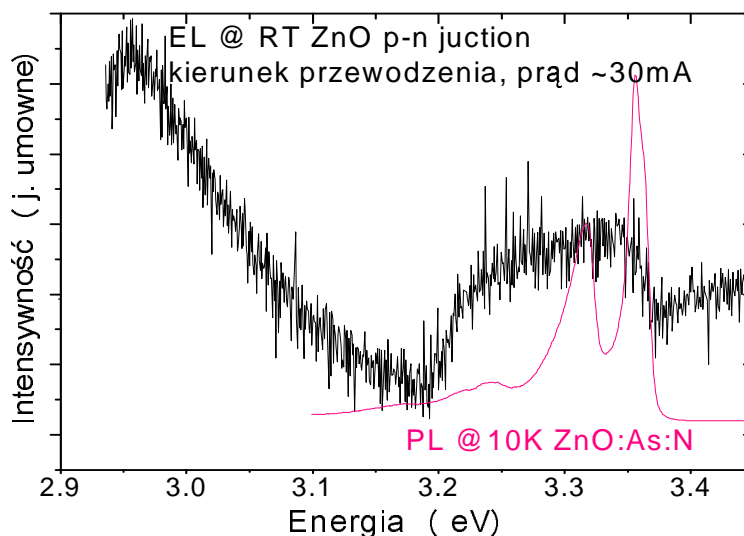
**Rys. A.3** Charakterystyki prądowo-napięciowe diod *p-n* oraz *p-i-n* ZnO. Dodatkowo charakterystyka kontaktów Cr/Au dla *p*-typu ZnO.  $\Phi$  - oznacza średnice diody.

Na uzyskanych diodach zostały podjęte pierwsze próby pomiaru elektroluminescencji. Wyniki elektroluminescencji zmierzone dla jednej z diod przedstawione jest na Rys. A.4. Pomiar wykonano w temperaturze pokojowej, przy

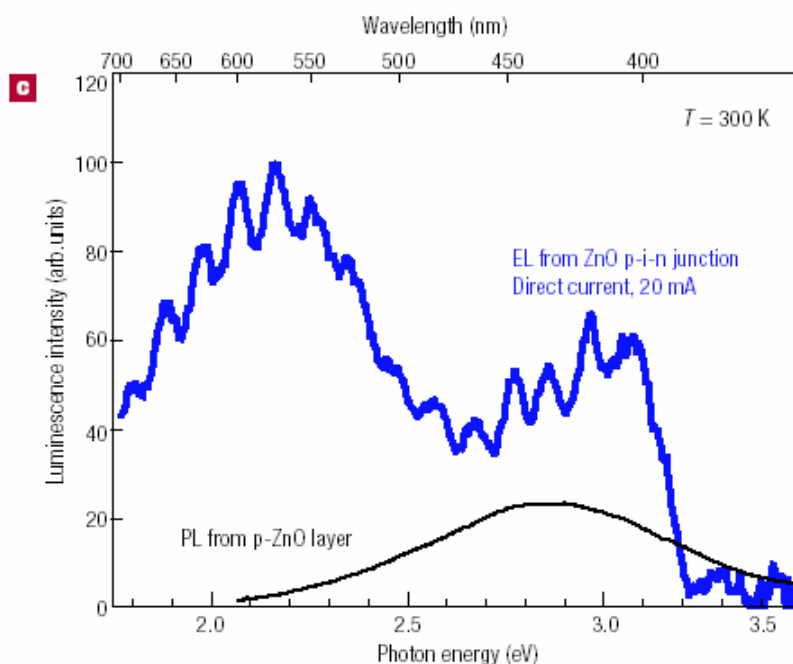
<sup>1</sup> **Diody tunelowe**-są to silnie domieszkowane złącza  $p^+-n^+$ , które wyróżniają się tym, iż ich charakterystyka prądowo - napięciowa w kierunku przewodzenia ma odcinek o ujemnej rezystancji dynamicznej.

<sup>2</sup> **Charakterystyka wypadkowa** oznacza charakterystykę bez uwzględnienia oporu szeregowego diody.

przepływającym w kierunku przewodzenia napięciu około 30 mA. Na rysunku dodano także widmo świecenia warstwy typu *p* zmierzone w 10 K na próbce świadku.



**Rys. A.4** Widmo elektroluminescencji diody ZnO (300K), oraz widmo luminescencji warstwy typu *p* (10 K).



**Rys. A. 5** Widmo elektroluminescencji diody ZnO oraz widmo luminescencji warstwy typu *p* ZnO. Rysunek zaczerpnięto z pracy [4].

Uzyskane widmo elektroluminescencji jest szerokie, jednakże jest ono spójne z widmem uzyskanym przez Tsukazakiego i innych.[4] (parz Rys. A.5). Należy pamiętać, iż w naszym przypadku widmo zostało zmierzone w węższym zakresie widmowym i że był to dla nas pierwszy eksperyment tego typu, który jednakże

potwierdził, iż uzyskiwany w procesie termicznego utleniania ZnTe materiał ZnO typu *p* posiada wystarczająco dobre parametry, aby uzyskać na nim diodę.

Na dzień dzisiejszy raportowane jest uzyskiwanie homozłącza ZnO, poprzez wykorzystanie jako typ *p*, warstw domieszkowanych fosforem [5], domieszkowanych jednocześnie azotem i aluminium [6] czy domieszkowany wyłącznie azotem [7,8]. Jednakże wiele grup badawczych uzyskuje jedynie heterozłącza stosując jako materiał o dziurowym typie przewodnictwa inne materiały jak na przykład SiC [9,10], GaN [11,12], Si [13] czy też na ScCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [14].

Wyniki przedstawione powyżej pokazują, iż uzyskiwany w procesie termicznego utleniania materiał *p*-ZnO, ma parametry fizyczne właściwe dla uzyskania ważnego elementu przyrządów elektronicznych, jakim jest dioda. Wytworzenie diody dodatkowo potwierdza fakt, iż zastosowanie domieszki arsenu i azotu prowadzi do uzyskania w kryształach ZnO dziurowego typu przewodnictwa.

### 9.3 Literatura do dodatku A

- [1] E. Przeddziecka, E. Kaminska, E. Dynowska, W. Dobrowolski, R. Jakiela, L. Klopotowski, M. Sawicki, M. Kiecana, J. Kossut. *Physica Status Solidi C* **3**, 988 (2006).
- [2] E. Kaminska, A. Piotrowska, J. Kossut, R. Butkute, W. Dobrowolski, R. Lukaszewicz, A. Barcz, R. Jakiela, E. Dynowska, E. Przeddziecka, M. Aleszkiewicz, P. Wojnar, E. Kowalczyk. *Physica Status Solidi C* **2**, 1119 (2005).
- [3] E. Kaminska, E. Przeddziecka, A. Piotrowska, J. Kossut, E. Dynowska, W. Dobrowolski, A. Barcz, R. Jakiela, E. Lusakowska, J. Ratajczak. *Proceedings of Progress in Semiconductor Materials V-Novel Materials and Electronic and Optoelectronic Applications* 363 (2006).
- [4] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki. *Nat. Mater.* **4**, 42 (2005).
- [5] T. Aoki, Y. Hatanaka, D.C. Look. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3257 (2000).
- [6] F. Zhuge, L.P. Zhu, Z.Z. Ye, D.W. Ma, J.G. Lu, J.Y. Huang, F.Z. Wang, Z.G. Ji, S.B. Zhang. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 092103 (2005).
- [7] S.J. Jiao, Z.Z. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, B. Yao, J.Y. Zhang, B.H. Li, D.X. Zhao, X.W. Fan, Z.K. Tang. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 031911 (2006).
- [8] W. Liu, S.L. Gu, J.D. Ye, S.M. Zhu, S.M. Liu, X. Zhou, R. Zhang, Y. Shi, Y.D. Zheng, Y. Hang, C.L. Zhang. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 092101 (2006).
- [9] Y. Alivov, U. Ozgur, S. Dogan, D. Johnstone, V. Avrutin, N. Onojima, C. Liu, J. Xie, Q. Fan, H. Morkoc. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 241108 (2005).
- [10] C. Yuen, S.F. Yu, S.P. Lau, Rusli, T.P. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 241111 (2005).
- [11] D.J. Rogers, F.H. Teherani, A. Yasan, K. Minder, P. Kung, M. Razeghi. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 141918 (2006).
- [12] Y. Alivov, E.V. Kalinina, A.E. Cherenkov, D.C. Look, B.M. Ataev, A.K. Omaev, M.V. Chukichev, D.M. Bagnall. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4719 (2003).
- [13] J.D. Ye, S.L. Gu, S.M. Zhu, W. Liu, S.M. Liu, R. Zhang, Y. Shi, Y.D. Zheng. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 182112 (2006).

[14] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Hosono. *J. Appl. Phys.* **89**, 5720 (2001).