

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ.

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

*Учреждение Российской Академии Наук Институт Проблем Лазерных и Информационных
Технологий РАН, г. Шатура, Россия
E-mail: goga_107@list.ru*

The series of the ZnO films samples doped by nitrogen and co-doped by gallium and nitrogen thin have been produced by the pulse laser deposition method. The photoluminescence characteristics of the ZnO films have researched at the optical continuous excitation (the He-Cd laser). The influence of the ZnO films doping by nitrogen level on the intensity of the films photoluminescence (PL) spectra and the position of PL bands in the UV region have investigated.

Уникальные опто-электронные свойства оксида цинка, существование твердых растворов с другими оксидами, которое позволяет менять ширину запрещенной зоны, коммерческий успех основанных на нитриде галлия зеленых, голубых и УФ-излучателей и УФ-детекторов стимулировали работы по ZnO в течение нескольких последних лет [1-3].

Разработка оптоэлектронных и спинтронных устройств для различных применений, использующих р-п гомопереход на базе ZnO, может быть реализована при создании надежной технологии как n-, так и р- типа пленок ZnO. Однако, сложность в получении пленок р- типа пока задерживает разработку таких приборов. В естественном состоянии ZnO находится как полупроводник n- типа благодаря большому числу собственных дефектов таких как вакансии кислорода (V_O), междуузлия цинка (Zn_i) и дефекты замещения кислорода цинком (Zn_O). Поэтому очень трудно создать неглубокие акцепторные уровни, потому, что эти акцепторы могут быть скомпенсированы рядом перечисленных естественных дефектов, а также включениями водорода, в результате чего формируются ловушки глубоких донорных уровней [3]. Кроме того, низкая растворимость и большая глубина акцепторных уровней легирующих добавок приводят к созданию низкой концентрации носителей, что создает большие трудности в получении пленок ZnO р-типа.

Легирование ZnO для получения р- типа может быть реализовано замещением кислородных мест в решетке элементами V группы (N, P, As и Sb) или замещением элементами I группы (H, Li, Na) мест цинка [3]. Среди этих акцепторов наиболее подходящим легирующим элементом является азот из-за близости ионных радиусов с кислородом. Но, хотя значительные усилия и были направлены на создание N легированных р- ZnO и основанных на ZnO р- n диодов, в N- допированном ZnO еще не достигнут воспроизводимый и хорошего качества р- тип проводимости.

Одним из путей для достижения хорошей растворимости N в ZnO является совместное легирование, в котором применяют акцепторы и неактивные доноры одновременно [3]. Было несколько сообщений по выращиванию р- типа пленок ZnO методом совместного легирования с использо-

ванием различных методов осаждения и легирования азотом и галлием (N – Ga) [4], азотом и алюминием (N – Al) [5], азотом и индием (N – In) [6].

Для наших экспериментов по получению пленок ZnO р – типа мишени изготавливались из тщательно перетертых в агатовой ступке смесей порошков оксида цинка, оксида галлия и нитрида цинка или нитрида галлия в соответствующих заданному составу в атомных процентах пропорциях. Смесей прессовались в таблетки на прессе с усилием 10 Т. Изготавливались по несколько таблеток одинакового состава, часть из которых отжигались в печи СУОЛ в потоке кислорода при температуре 1000 °С в течение 1 часа.

Для совместного легирования азотом и галлием мы использовали мелкодисперсный нитрид галлия в качестве добавки при приготовлении таблеток мишеней. Были приготовлены мишени с содержанием GaN 2; 1 и 0,5 ат. %. Часть мишеней отжигали в атмосфере азота при температуре 800 °С. Время отжига 1 час.

Методом лазерно-плазменного осаждения нами были получены серии легированных азотом тонких пленок ZnO при различных условиях напыления и методах введения азота в пленку в процессе напыления. Пленки получали при давлении буферных газов от 10^{-4} до 10^{-2} торр при температуре подложки эпитаксиально гладкого сапфира (0001) 400 °С. В качестве буферного газа использовался воздух, кислород и закись азота. Газы подавались в напылительную камеру через прецизионную систему напуска СНА-2 с промежуточным ресивером.

Нами были исследованы зависимости фотолюминесценции (ФЛ) эпитаксиальных пленок ZnO, легированных азотом и солегированных галлием и азотом, от условий напыления и методов введения азота в пленки в процессе напыления. Измерения спектров фотолюминесценции пленок ZnO, легированных азотом и солегированных галлием и азотом, полученных нами методом импульсного лазерного напыления, проводили при комнатной температуре с использованием непрерывного He – Cd лазера ($\lambda = 325$ нм) в качестве источника возбуждения.

Спектр фотолюминесценции одной из пленок, легированных азотом, полученной в атмосфере кислорода, представлен на рис. 1.

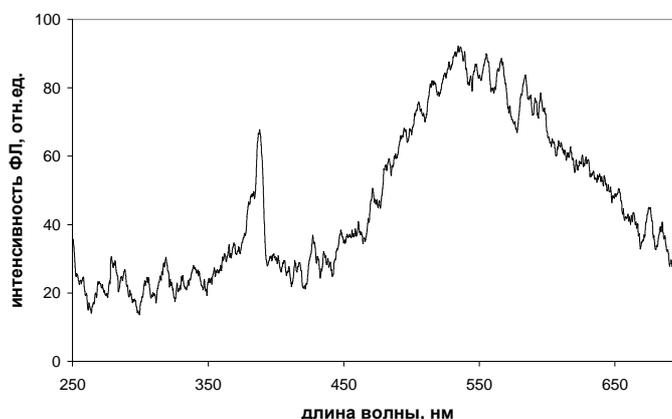


Рис.1. Спектр фотолюминесценции пленки (неотожженная мишень), легированной азотом из мишени (2 % азота по отношению к кислороду) в атмосфере кислорода (давление кислорода в напылительной камере 10^{-4} Торр).

Наблюдается линия люминесценции, соответствующая наличию акцепторного уровня, вызванного активацией акцепторного центра азота. Одновременно виден широкий участок люминесценции глубоких примесных центров, вызванных наличием дефектов, связанных с вакансиями кислорода и междуузлиями, с широким максимумом в диапазоне 500 – 600 нм. Отжиг пленок приводил к постепенному снижению люминесценции во всем наблюдаемом интервале длин волн. А относительная интенсивность спектра ФЛ в УФ области возрастает (рис.2).

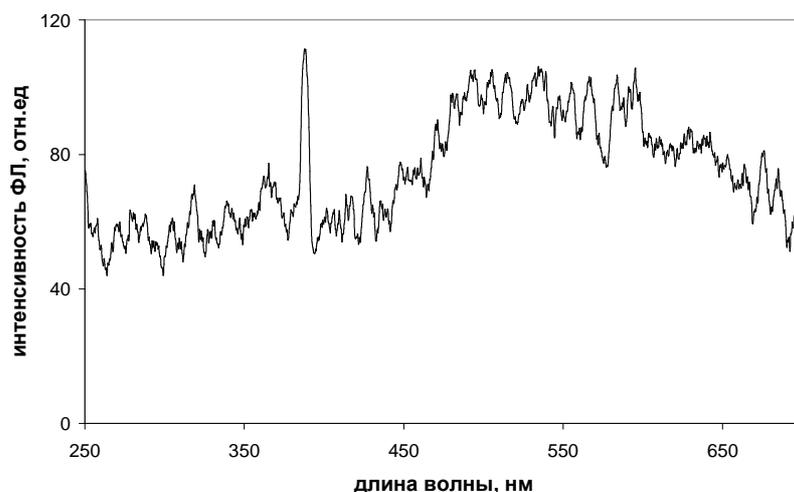
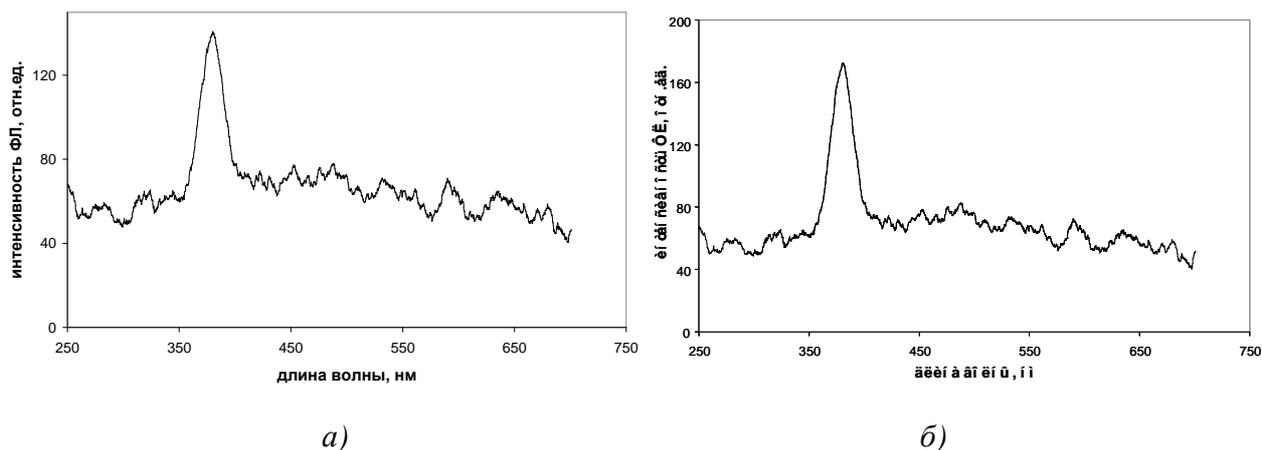


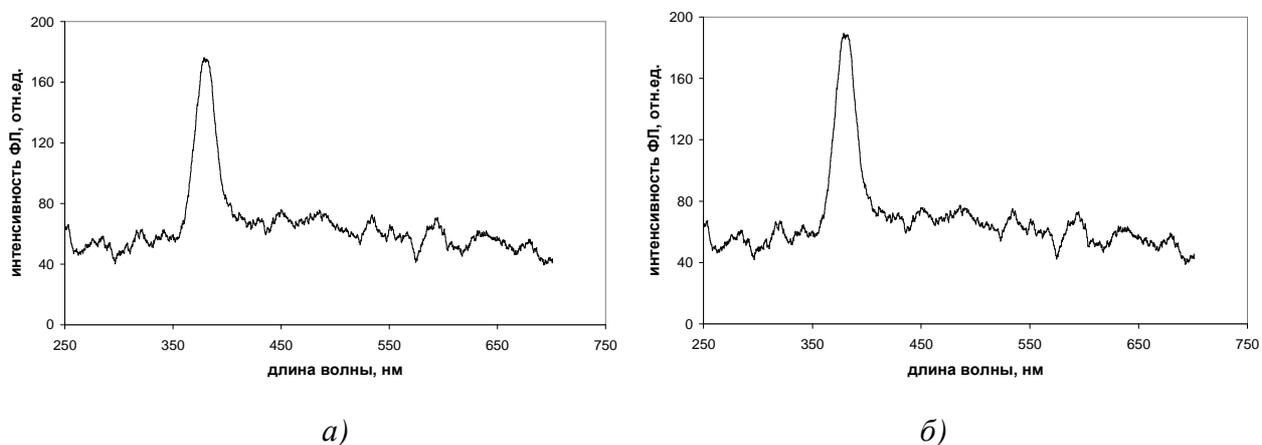
Рис.2. Спектр фотолюминесценции пленки (неотожженная мишень), легированной азотом из мишени (2 % азота по отношению к кислороду) в атмосфере кислорода (давление кислорода в напылительной камере 10^{-4} Торр) после отжига на воздухе при температуре 600 °С.

Пленки, полученные из мишеней, легированных нитридом цинка, оксидом галлия в вакууме или с добавлением буферного газа (воздух или закись азота) совсем не давали фотолюминесценции во всем спектральном диапазоне от 350 нм до 1000 нм. Сигнал ФЛ от этих пленок в некоторых случаях удалось получить только после термического отжига. Таким образом, отсутствие или очень слабая фотолюминесценция пленок легированных только азотом заставила нас искать новые способы введения азота в пленки.

Пленки, полученные из мишеней $ZnO:(Ga,N)$ с содержанием GaN 2; 1 и 0,5 ат. % в атмосфере закиси азота ($5 \cdot 10^{-4}$ Торр), легированных нитридом галлия, показали четкие пики ФЛ при 378.85 нм (3.27 эВ). Спектры ФЛ представлены на рис. 3а, 4а и 5а.



*Рис.3. Спектр ФЛ пленки с концентрацией нитрида галлия 0,5 ат.% (плотность энергии на пленке 0,1 Дж/см²):
а) – до отжига, б) – после быстрого лазерного отжига*



*Рис.4. Спектр ФЛ пленки с концентрацией нитрида галлия 2 ат.% (плотность энергии на пленке 0,1 Дж/см²):
а) – до отжига, б) – после быстрого лазерного отжига*

Полученные пленки на воздухе облучались излучением эксимерного лазера (248 нм) с плотностью энергии на пленке 0,1 Дж/см². Наблюдалось незначительное увеличение амплитуды ФЛ на длине волны 378.85 нм (3.27 эВ). Из представленных спектров ФЛ можно видеть, что наибольшая амплитуда ФЛ наблюдается для пленок, с концентрацией 1 ат.% GaN.

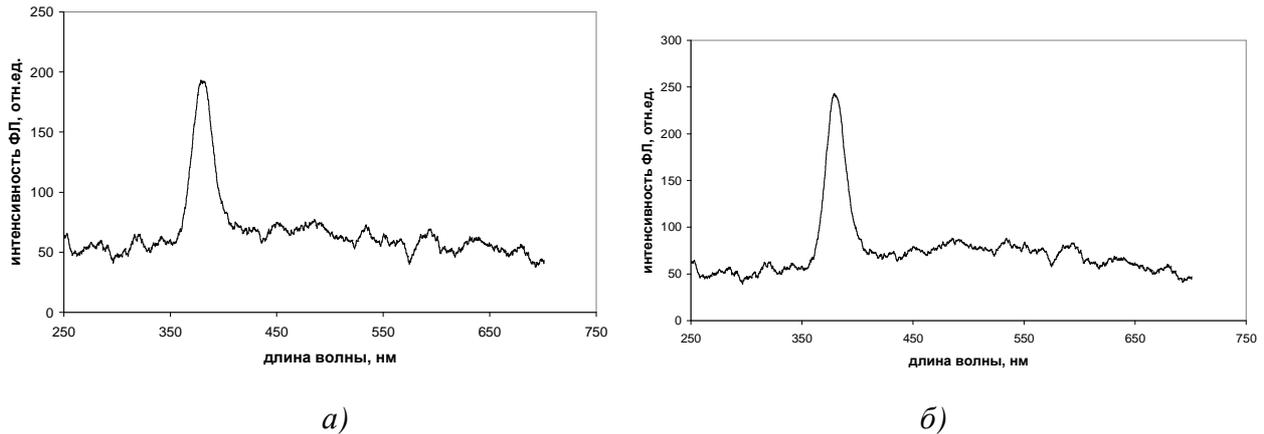


Рис.5. Спектр ФЛ пленки с концентрацией нитрида галлия 1ат.% (плотность энергии на пленке 0,1 Дж/см²):
 а) – до отжига, б) – после быстрого лазерного отжига

Исследованы фотолуминесцентные свойства серии пленок ZnO, легированных азотом и солегированных галлием и азотом, полученных методом импульсного лазерно-плазменного осаждения. Установлено влияние способа и уровня легирования азотом пленок ZnO на интенсивность спектров фотолуминесценции пленок (ФЛ) и положение полос ФЛ в УФ области. Определены условия для получения пленок ZnO p-типа, которые реализуются методом солегирования галлием и азотом, при внесении легирующих добавок из твердой и газовой фазы.

1. B. T. Adekore, J. M. Pierce, and R. F. Davis D. W. Barlage and J. F. Muth Nitrogen acceptors in bulk ZnO (0001) substrates and homoepitaxial ZnO films, J. of Appl. Phys., 102, 024908 (2007).
2. Z. P. Wei, Y. M. Lu, D. Z. Shen, Z. Z. Zhang, B. Yao, B. H. Li, J. Y. Zhang, D. X. Zhao, and X. W. Fan, Z. K. Tang Room temperature p-n ZnO blue-violet light-emitting diodes, Appl. Phys. Lett, 90. 042113 (2007).
3. H. Kim, A. Cepler, M. S. Osofsky, R. C Y. Auyeung, and A. Pique Fabrication of Zr-N codoped p-type ZnO thin films by pulsed laser deposition, Appl. Phys. Lett, 90, 203508 (2007).
1. 4.Kumar, T.-H. Kim, S.-S. Kim, and B.-T. Lee, Growth of epitaxial p-type ZnO thin films by codoping of Ga and N, Appl. Phys. Lett, v. 89.112103 (2006).
2. 5.G. D. Yuan, Z. Z. Ye, L. P. Zhu, Q. Qian, B. H. Zhao, R. X. Fan. C L.
3. Perkins, and S. B. Zhang, Control of conduction type in Al- and N-codoped ZnO thin films Appl. Phys. Lett. 86, 202106 (2005).
1. L. L. Chen, J. G. Lu, Z. Z. Ye, Y. M. Lin, B. H. Zhao. Y. M. Ye. J. S. Li.
4. and L. P. Zhu, p-type behavior in In–N codoped ZnO thin films, Appl. Phys. Lett. 87, 252106 (2005).