

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО И ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА СПЕКТРЫ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЛЕНОК ZnO.

Е.А. Черобыло, Л.С. Горбатенко, 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: buka17@list.ru

The n- and p-type ZnO films on the sapphire substrates (0001) have been received by the pulse laser deposition method from ceramic targets. GaN was entered in the ZnO ceramic targets for the p-type ZnO films fabrication. As buffer gas were used air, oxygen and nitrogen oxide. The thermal and laser annealing of the ZnO films have been lead. During annealing process the electric resistance was measured. The photoluminescence spectra of the ZnO films were received. Before annealing a number of the ZnO films alloyed by nitrogen did not give the PL in the UV region, but during annealing process there was the activation of the nitrogen acceptor centers and the PL appeared in the UV region. The dependence of amplitude and the PL peak position of the ZnO films was established before and after annealing from the films doping level.

Методом импульсного лазерного осаждения получены серии пленок ZnO легированные галлием и азотом при различных условиях напыления и методах введения азота в пленку в процессе напыления. Для напыления пленок р - типа использовались мишени ZnO:(Ga,N) с содержанием GaN – 2, 1 и 0,5 ат. %. Термический отжиг был проведен для серий пленок с различным процентным содержанием азота, полученных в вакууме и в атмосфере N₂O. После каждой процедуры термического отжига снимались спектры фотолюминесценции и измерялось электрическое сопротивление пленок. До отжига пленки не показывали ФЛ в УФ области спектра, но в процессе отжига происходила активация акцепторных центров азота, и начинала появляться ФЛ в УФ области. Характерные спектры фотолюминесценции пленок до и после термического отжига представлены на рис 1а и 1б соответственно. Аналогичное поведение спектров ФЛ наблюдалось Адекором и соавторами [1] для пленок, легированных азотом методом ионной имплантации.

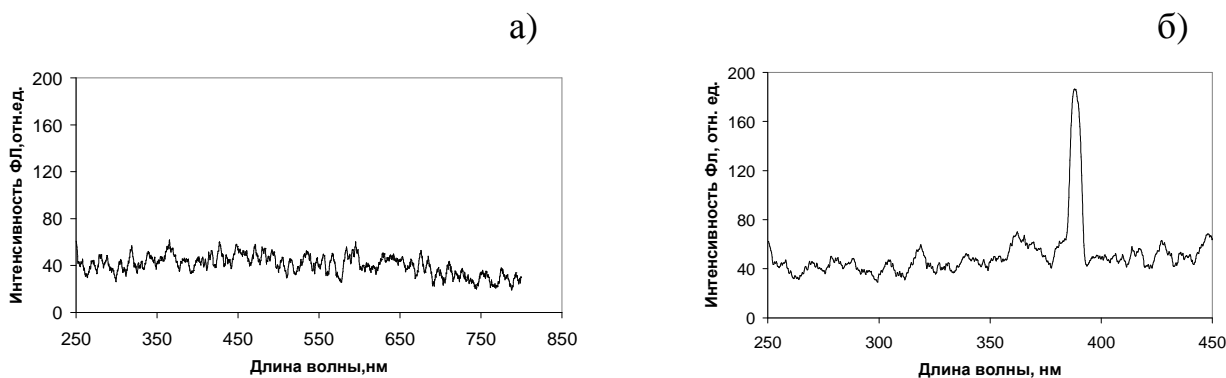


Рис. 1 Спектры ФЛ пленки ZnO:N, легированной азотом 1 ат. %, а) - до и б) - после термического отжига при температуре 950 °С в течении 1 часа на воздухе.

В зависимости от уровня легирования пленки азотом амплитуда и положение пика фотолюминесценции ведут себя по-разному. Наблюдается прохождение через максимум амплитуды сигнала ФЛ в УФ области спектра (388 нм) в зависимости от времени высокотемпературного отжига. На рис. 2 такая зависимость показана для пленки 2 ат.% N и температуре отжига 1000 °С.

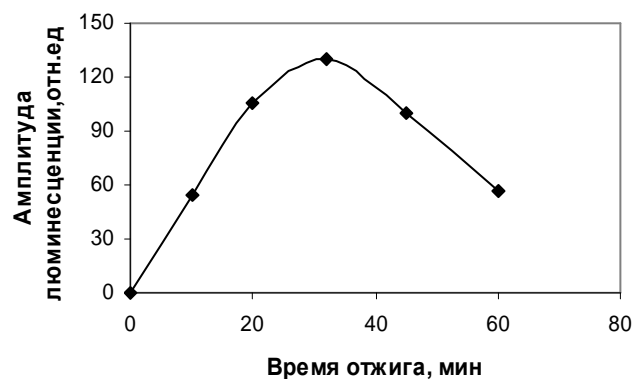


Рис. 2. Зависимость интенсивности ФЛ (388 нм) от времени высокотемпературного отжига (1000 °С). Пленка ZnO (2 ат.% GaN).

Сопротивление пленок в зависимости от времени отжига при постоянной температуре 1000 °С, меняется немонотонно (рис. 3). Низкое сопротивление пленок до отжига определяется наличием несвязанных донорных состояний Ga. После многократного отжига, начинают активироваться акцепторные центры, которые нейтрализуют доноры, и сопротивление возрастает. Когда все доноры нейтрализованы, а количество акцепторных центров продолжает возрастать, сопротивление начинает падать.

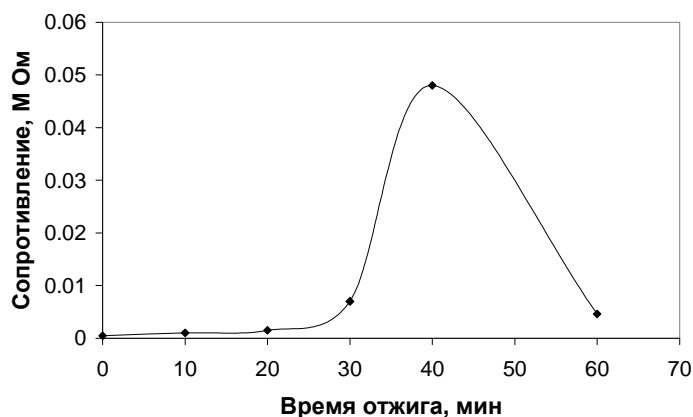


Рис.3. Зависимость сопротивления пленки от времени отжига при постоянной температуре 1000 °С.

Зависимость амплитуды ФЛ от температуры в режиме отжига с постепенным повышением температуры (с шагом 50 °С и временем отжига на каждом шаге 30 мин.), представлена на рис.4.

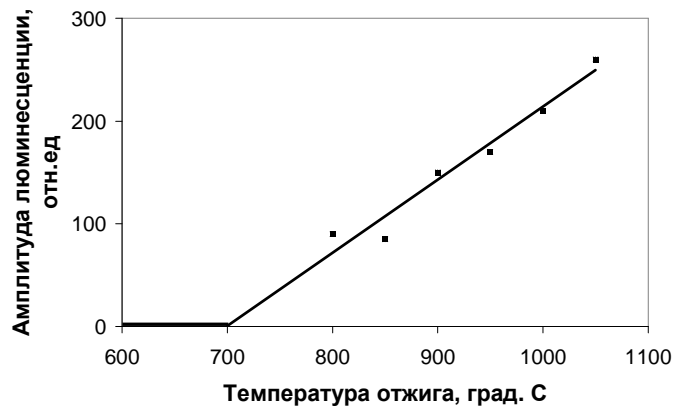


Рис.4. Зависимость амплитуды ФЛ пленки от температуры отжига.

Как видно из рис. 4, ФЛ в УФ области демонстрирует пороговый характер зависимости амплитуды от температуры. До 700 °С сигнал ФЛ отсутствовал. Сигнал появился при 800 °С и при дальнейшем повышении температуры возрастал линейно. Полученная зависимость позволяет оценить энергию активации акцепторных центров азота. Продолжая линию тренда до пересечения с осью температуры, получаем оценочное значение энергии активации акцепторных центров азота в пленке ZnO. Оно равно 43 мэВ.

В режиме отжига с постепенным (с шагом 50 °С) повышением температуры наблюдается немонотонная зависимость изменения сопротивления (Рис.5). Этой зависимости можно дать следующее объяснение. Пока акцепторные центры не активированы, (температура до 500 °С) проводимость пленки определяется донорными примесями галлия. С возрастанием температуры начинают активироваться акцепторные центры, которые нейтрализуют доноры, и сопротивление возрастает. Когда все доноры нейтрализованы, а количество акцепторных центров продолжает возрастать, сопротивление начинает падать.

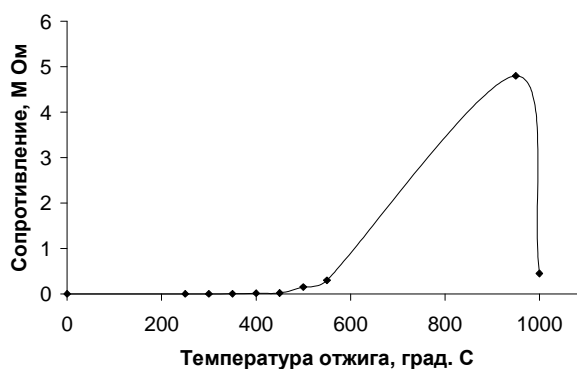


Рис.5. Зависимость сопротивления пленки от температуры отжига при постепенном (с шагом 50 °С) повышении температуры.

Пропускание пленок в процессе отжига с постепенным повышением температуры на разных длинах волн изменялось немонотонно. Результаты представлены на рис. 6.

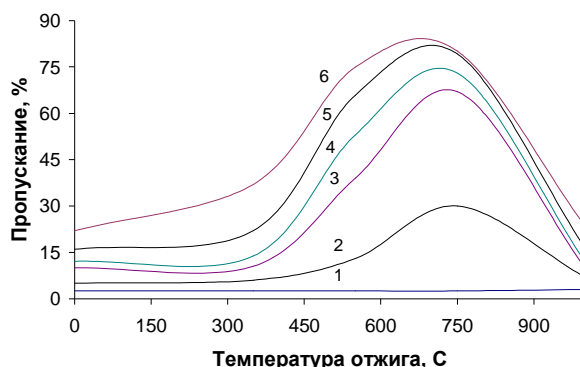


Рис.6. Изменение пропускания пленки серии 8 (GaN 0,5 %) от температуры отжига на различных длинах волн (1-380 нм; 2-390 нм; 3-400 нм; 4-410 нм; 5-440 нм; 6-500 нм).

Можно видеть, что до пороговой температуры активации (700 °С) пропускание пленки возрастает. После прохождения этой точки наблюдается снижение прозрачности для длин волн больше 390 нм. Это подтверждает существование пороговой температуры активации, которая соответствует значению энергии активации акцепторных центров азота в пленке ZnO.

Пленки ZnO:(Ga,N), полученные в атмосфере закиси азота подвергались лазерному отжигу. Спектры ФЛ для этих пленок снимались до отжига и после облучения 1, 10 и 100 импульсами излучения эксимерного лазера (248 нм) с плотностью энергии на поверхности пленки 0,1 Дж/см² (рис. 7).

После облучения поверхности пленки одним импульсом амплитуда спектра увеличилась примерно в 1,5 раза, но при дальнейшем облучении практически не менялась. Такое поведение амплитуды спектра наблюдалось при всех уровнях легирования пленок (0,5; 1; 2 ат.%). Общая тенденция зависимости амплитуды сигнала ФЛ при лазерном отжиге от концентрации GaN в пленке представлена на рис. 8.

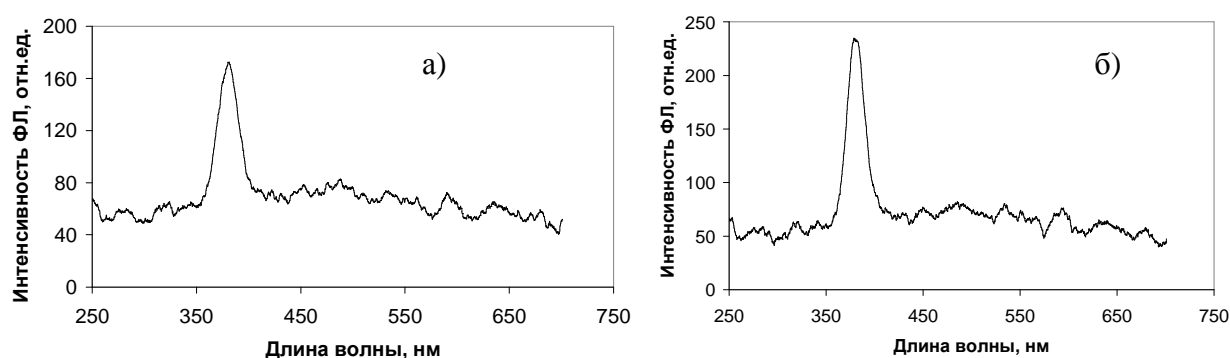


Рис. 7 Спектры ФЛ пленок ZnO:GaN, (1 ат. %), а) - до и б) - после лазерного отжига (100 выстрелов).

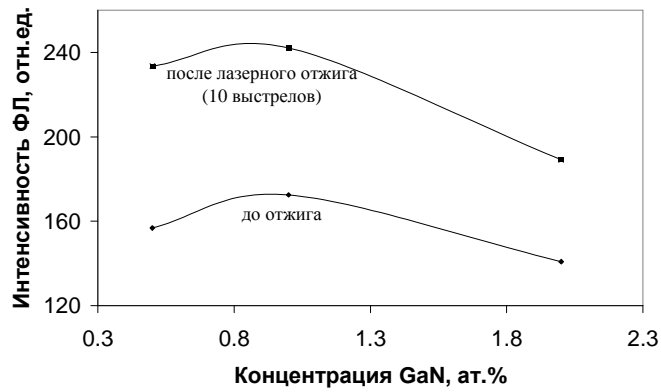


Рис. 8. Зависимость амплитуды сигнала ФЛ при лазерном отжиге от концентрации GaN в пленке.

Сравнение спектров ФЛ пленок, легированных галлием и азотом, напыленных в атмосфере закиси азота, до отжига, а также после лазерного и термического отжига представлены на рис. 9.

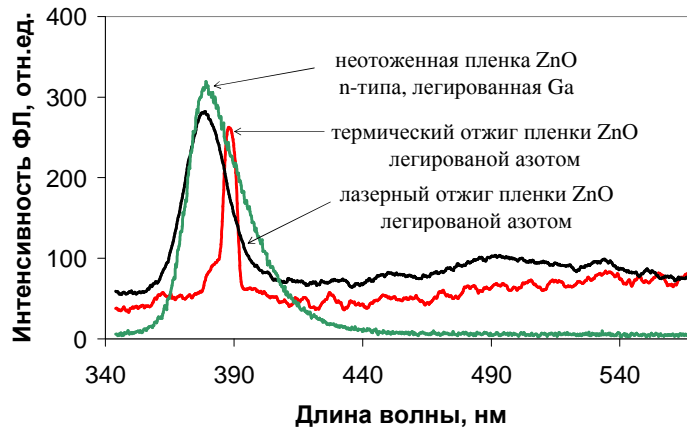


Рис.9. Спектры ФЛ пленок ZnO, легированных галлием и азотом и напыленных в атмосфере закиси азота, до отжига, после термического и лазерного отжига.

Видно, что спектр после лазерного отжига более уширен, чем спектр ФЛ после термического отжига. По-видимому, это связано с большей неоднородностью распределения легирующих примесей в объеме пленки: при более быстром лазерном отжиге они не успевают диффундировать и распределиться по объему. Максимум спектра после термического отжига находится на 387,8 нм, а максимум спектра после лазерного отжига сдвинут в коротковолновую область (положение пика – 378,8 нм). В интервале 550 -700 нм спектры совпадают. На «термическом» спектре заметен пик 365 нм, соответствующий переходу зона – зона. На «лазерном» спектре этот пик также можно заметить, но он сильно перекрыт с наиболее интенсивным пиком 378,8 нм.

1. H.Kim, A.Cepler, M. S.Osofsky, R. C Y.Auyeung, and A.Pique Fabrication of Zr-N codoped p-type ZnO thin films by pulsed laser deposition, Appl. Phys. Lett, 90, 203508 (2007).