

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ И ФОСФОРОМ

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

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

The production of n- and p- type high-quality film structures presents a foreground task in tackling the problem of growing the light-emitting p-n junctions on the basis of zinc oxide. The ZnO: N and ZnO: P thin films samples series have been produced by the pulse laser deposition method. The photoluminescence (PL) characteristics of the films have researched at the optical continuous excitation (325 nm, He-Cd laser). The PL spectra in area 300 – 700 nm were registered by Ocean Optics HR4000 spectrometer in the temperatures range from 10 to 400K. The influence of the film deposition conditions on the PL spectra has been studied. The influence of the ZnO films N and P doping level on the intensity of the films PL spectra and the position of PL bandes in the UV region have investigated. The absorption spectra of ZnO: N and ZnO: P films in short-wave area (250-400 nm) have been measured. The influence of the N and P doping level on the ZnO films band-gap width has been investigated.

Недавние успехи в синтезе ZnO позволяют рассматривать ZnO как полупроводниковый материал, способный конкурировать в области ультрафиолетовой оптоэлектроники с нитридом галлия, широко применяемым в настоящее время для производства голубых светодиодов и лазеров [1]. Большая ширина запрещенной зоны ZnO (3,37 эВ) и энергия связи экситона (60 мэВ) позволяют получать интенсивное ультрафиолетовое излучение благодаря рекомбинации экситонов при комнатной температуре.

Технология получения высокопроводящих пленок и кристаллов ZnO n- типа основана на использовании элементов III группы (Al, Ga и In) и дает хорошо воспроизводимые результаты. Однако получение низкоомного ZnO p- типа затруднено ввиду самокомпенсации и низкой растворимости легирующей примеси. Элементы V группы (N, As и P) являются наиболее перспективными акцепторными примесями для широкозонных соединений II – VI. Все возрастающий интерес к ZnO обусловлен успешным получением ZnO p- типа за счет легирования азотом [2], мышьяком [3], фосфором [4]. Специально следует упомянуть так называемый метод солегирования, предложенный Yamamoto и Katayama-Yoshida [5]. Они впервые теоретически и экспериментально показали, что трудности, связанные с внедрением азота, вероятно, обусловлены большим значением энергии Маделунга (для N ~ + 0,97 эВ, для As ~ +12,6 эВ) [6]. В соответствии с их результатами одновременное легирование активатором (N, As, P) и соактиватором (Al, Ga, In) понижает энергию Маделунга за счет образования в ZnO комплексов типа N-Ga-N, что способствует

увеличению растворимости N в ZnO и, как следствие, формированию неглубоких акцепторных уровней.

В представленной работе методом лазерно-плазменного осаждения из керамических мишеней нами были получены серии легированных азотом или фосфором тонких пленок ZnO при различных условиях напыления и методах введения азота и фосфора в пленку в процессе напыления. Исследовали спектры фотолюминесценции пленок ZnO: N и ZnO: P в широком температурном интервале. Мишени изготавливались из смесей порошков оксида цинка, оксида галлия и нитрида цинка, нитрида галлия, оксида магния и фосфида цинка в соответствующих заданному составу в атомных процентах пропорциях. Смеси прессовались в таблетки, часть из которых отжигались в потоке кислорода при температуре 1000 °С в течение 1 часа. В качестве буферного газа использовался воздух, кислород и закись азота. Пленки получали при давлении буферных газов от 10^{-4} до 10^{-2} Торр. Напыление проводили при температуре 400°С на подложки эпитаксиально гладкого сапфира (0001).

Нами были исследованы зависимости фотолюминесценции (ФЛ) эпитаксиальных пленок ZnO, легированных азотом и фосфором от условий напыления и уровня легирования пленок N и P. Измерения спектров фотолюминесценции пленок ZnO, легированных азотом и фосфором, проводили при температуре от 10 до 300 К 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.

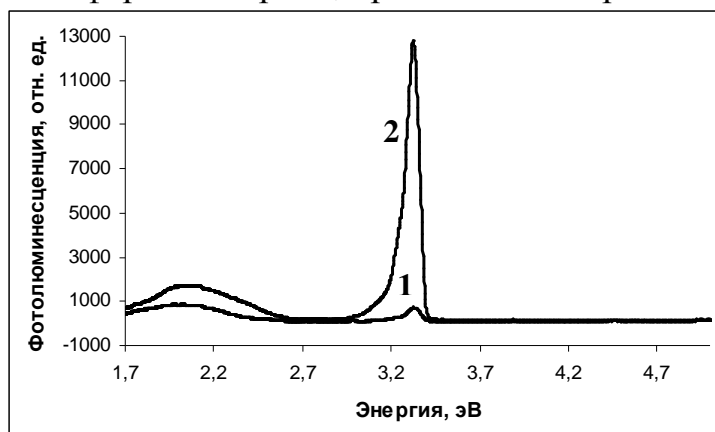


Рис.1. Спектр фотолюминесценции пленки (отожженная мишень), легированной азотом из мишени (1 % азота по отношению к кислороду) в атмосфере кислорода (давление кислорода в напылительной камере 10^{-3} Торр):

1 - при температуре 300 К, 2 - при температуре 10К

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.

Спектры фотолюминесценции пленок, легированных фосфором, полученных в атмосфере кислорода, представлен на рис. 2 и рис. 3.

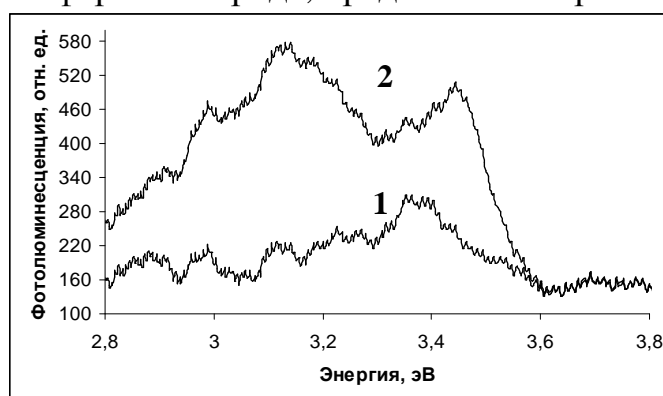


Рис.2. Спектр фотолюминесценции пленки (отожженная мишень), легированной азотом из мишени (0,1 % фосфора по отношению к кислороду) в атмосфере кислорода (давление кислорода в напылительной камере 10^{-2} Торр):

1 - при температуре 300 К, 2 - при температуре 10 К

Наблюдается линия люминесценции на 398 нм (3,1 эВ), соответствующая наличию акцепторного уровня, вызванного легированием фосфором, что совпадает с результатами работы [7].

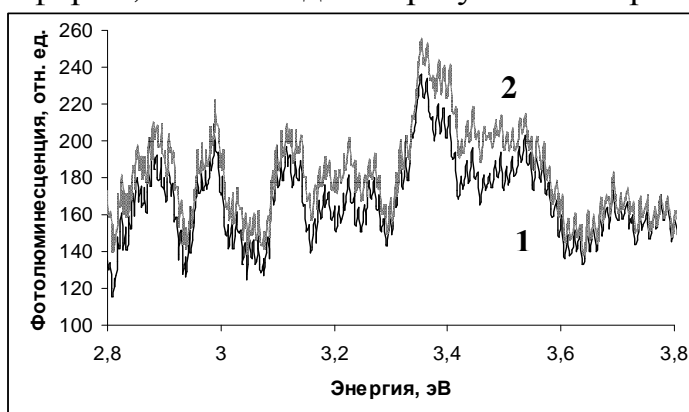


Рис.3. Спектр фотолюминесценции пленки (отожженная мишень), легированной азотом из мишени (1 % фосфора по отношению к кислороду) в атмосфере кислорода (давление кислорода в напылительной камере 10^{-2} Торр):

1 - при температуре 300 К, 2 - при температуре 10 К

Как видно из рис. 3 спектр люминесценции практически не зависит от температуры, а полоса, соответствующая наличию акцепторного уровня, вызванного легированием фосфором отсутствует. Это говорит о том, что при концентрации 1 ат.% фосфора подавляется фотолюминесценция акцепторно связанных уровней компенсационными дефектами из-за высокой концентрации фосфора.

На рис.4 представлены спектры пропускания пленок ZnO, легированных азотом и фосфором, из которых определена ширина запрещенной зоны.

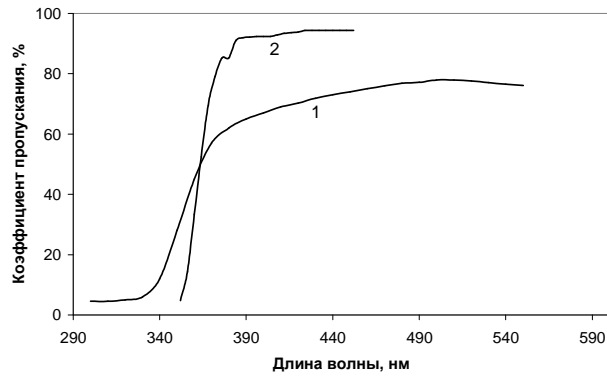


Рис.4. Спектры пропускания пленок: 1- GaN 1 % ($E_g = 3,5$ эВ); 2- мишень ZnO:(Mg,P) с содержанием Mg – 10 ат. %, P – 0,05; 0,1; 1 ат. % ($E_g = 3,3$ эВ).

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

1. S. Nakamura, G. Fasol. The Blue Laser Diode (Berlin, Springer, 1997).
2. H.W. Liang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, Y.C. Liu, J.F. Yan, C.X. Shan, B.H. Li, Z.Z. Zhang, J.Y. Zhang, X.W. Fan. Phys. Status Solidi A, 202, 1060 (2005).
3. V. Vaithianathan, Y.H. Lee, B.-T. Lee, S. Hishita, S.S. Kim. J. Cryst. Growth, 287, 85 (2006).
4. H. Tampo, H. Shibata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara, K. Iwata, K. Tamura, H. Takasu, S. Niki. J. Cryst. Growth, 278, 268 (2005).
5. T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida. Jpn. J. Appl. Phys., 38, L166 (1999).
6. T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida. Physica B, 302-303, 155 (2001).
7. A. Allenic, X.Q. Pan, Y. Che, Z.D. Hu, B. Liu. Appl. Phys. Lett., 92, 022107 (2008).