

УДК 535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛЕНОК ZnO, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ Au⁺ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОТЖИГОМ В РАДИКАЛАХ КИСЛОРОДА

А. Н. Георгобидани, А. Н. Грузинцев¹, В. Т. Волков¹, А. Н. Пустовит¹, В. И. Демин,
В. А. Дравин, И. Ф. Гушин

Исследования спектров видимой и ультрафиолетовой люминесценции образцов ZnO:Au⁺ с различной дозой имплантированного золота были выполнены при температуре 77 К. Обнаружены пики свечения связанных и свободных экситонов, Д-А пар и рекомбинации электронов на акцепторный уровень золота. Определена оптическая глубина (0.117 эВ) уровня примесного акцептора Au_{Zn}. Установлено диффузионное расползание при отжиге профиля распределения имплантированной примеси в пленке оксида цинка методом SIMS.

Оксид цинка – широкозонный ($E_g = 3.43$ эВ) полупроводниковый материал, перспективный для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов в ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Большая энергия связи экситона (60 мэВ) позволяет получать интенсивное УФ свечение в ZnO благодаря излучательной рекомбинации экситонов при комнатной и выше (до 550 К) температурах [1]. При этом эффективность свечения столь высока, что удается получать лазерный эффект при интенсивной оптической накачке. В зависимости от кристаллического совершенства и состава точечных собственных дефектов нелегированного ZnO, в его спектре люминесценции при комнатной температуре преобладает экситонное (с максимумом при 3.246 эВ), зеленое (с максимумом при

¹Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Московской области, Россия.

2.43 эВ) или красное (с максимумом при 1.91 эВ) свечение [1, 2]. Нелегированный оксид цинка обладает *n*-типом проводимости благодаря преобладанию дефектов Zn_i и V_O донорного типа, связанных с избытком цинка в кристаллической решетке. Легирование ZnO донорными примесями галлия и алюминия позволяет существенно улучшить электронный тип проводимости. В 2001 г. авторы [3] обнаружили *p*-тип проводимости при комнатной температуре на пленках ZnO , легированных азотом. Дальнейшие исследования разного типа акцепторных примесей (As, N, P, Cu, Ag) в оксиде цинка необходимы для улучшения дырочной проводимости, так как на сегодняшний день образцы $ZnO:N$ нестабильны и обладают недостаточно низким сопротивлением для создания эффективных приборов оптоэлектроники [4].

Влияние примесей первой группы на оптические свойства оксида цинка было исследовано нами [5] на поликристаллических неэпитаксиальных пленках ZnO , нанесенных методом магнетронного напыления на окисленные подложки кремния. Сверху на эти пленки наносился слой металла: меди, серебра или золота, который диффундировал в полупроводник в процессе отжига. Сигнал фотolumинесценции (ФЛ) наблюдался при комнатной температуре в видимой области в результате рекомбинации с участием донорно-акцепторных пар (ДАП). Было обнаружено участие примесей в качестве акцептора ДАП-центров зеленого свечения. При этом донором во всех случаях был собственный дефект – вакансия кислорода.

Внедрение металлов методом термической диффузии требует высоких температур отжига и все равно не обеспечивает высоких концентраций примесей из-за их малого предела растворимости. Использование неравновесного метода ионной имплантации позволило бы повысить концентрацию примесных акцепторов и уменьшить температуру их активации. При внедрении в пленки ZnO методом ионной имплантации акцепторов азота с последующим отжигом в радикалах кислорода наблюдалось появление *p*-типа проводимости [4]. Из-за существования критической температуры отжига для получения дырочной проводимости в ZnO отжиг проводился при низких температурах и в активной кислородной среде. Это позволяет уменьшить эффект самокомпенсации вводимой примеси, характерный для широкозонных материалов A^2B^6 . Использование отжига в радикалах кислорода дает максимальное из возможных эффективное давление кислорода над пленкой и позволяет сместить стехиометрию материала в сторону избытка кислорода, уменьшив тем самым концентрацию собственных донорных дефектов.

В данной работе мы рассмотрим влияние примеси золота на краевое и примесное свечения имплантированных пленок оксида цинка при оптическом импульсном возбу-

ждении азотным лазером. Будут определены механизмы возникновения спонтанного излучения в ZnO:Au^+ и их изменение при отжиге материала в радикалах кислорода при различных температурах. Использованный метод фотолюминесценции (ФЛ) является наиболее чувствительным и неразрушающим для анализа состава точечных дефектов в полупроводниках. Лишь отсутствие экспериментальных данных о линиях свечения, связанных с тем или иным дефектом, затрудняет его использование для определения положения энергетических уровней примеси.

Эксперимент. В пленки ZnO толщиной 0.4 мкм, полученные методом магнетронного высокочастотного напыления на аморфные подложки термически окисленного кремния, ионной имплантацией вводилось золото с энергией 600 кэВ, плотностью тока 0.2 мкА/см² и дозами $2 \cdot 10^{13}$, $6 \cdot 10^{13}$ и $2 \cdot 10^{14}$ см⁻². Анализ примесного состава полученных неотожженных пленок методом масс-спектропии вторичных ионов (SIMS) показал наличие золота в количестве, зависящем от дозы в процессе имплантации. Сразу после имплантации из-за большой энергии внедренных ионов золота пленки были явно аморфными, изолирующими и нелюминесцирующими. Требовался дальнейший их отжиг для выстраивания кристаллической решетки и управления составом точечных дефектов со смещением стехиометрии в сторону избытка кислорода.

После имплантации осуществлялся отжиг в атмосфере атомарного кислорода по оригинальной методике [6] в течение 30 мин при давлении около $2 \cdot 10^{-1}$ мм рт.ст. в интервале температур 500–700°C с шагом в 100°C. Исследовались спектры фотолюминесценции при температуре жидкого азота с помощью импульсного азотного лазера ЛГИ-505 ($\lambda = 337.1$) нм и двойного монохроматора МДР-6, подключенного к компьютеру. Тип проводимости контролировался методом термической электродвижущей силы (термоЭДС) с последующим измерением проводимости некоторых образцов методом четырех контактов. Контакты наносились из индия для пленок с электронной проводимостью и из золота – для пленок с дырочной проводимостью. Толщина пленок измерялась кварцевым толщиномером в процессе напыления и профилометром после напыления.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Анализ примесного состава в неотожженной пленке ZnO:Au^+ при дозе $D = 6 \cdot 10^{13}$ см⁻² и энергии ионов $U = 600$ кэВ методом масс-спектропии вторичных ионов (SIMS) показал наличие золота с гауссовым распределением по глубине (рис. 1). Максимум этого распределения расположен на глубине 100 нм, а ширина на полувысоте составляет около 200 нм (кривая 2). Расчетное значение дает концентрацию золота в максимуме порядка 10^{19} см⁻³ для

данной дозы имплантации. Для максимальной дозы имплантации $D = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ эта концентрация была порядка одного атомного процента, что довольно трудно получить методами равновесного легирования, ввиду значительно большего ионного радиуса золота по сравнению с ионами цинка.

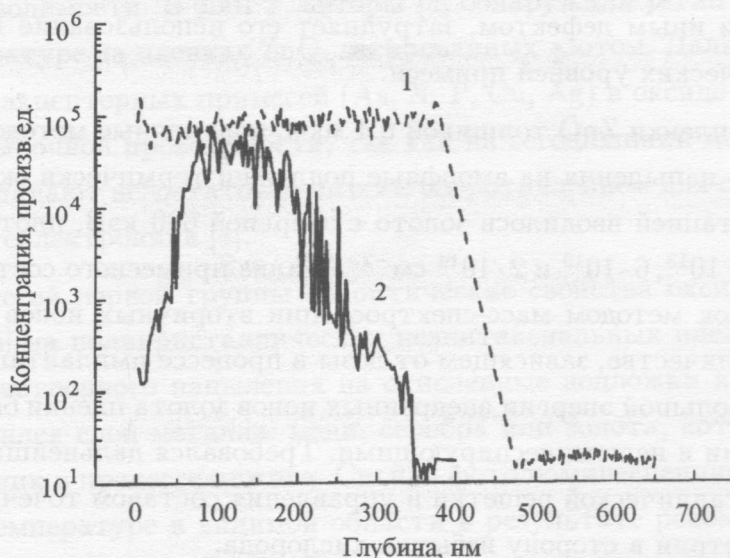


Рис. 1. Профили распределения элементов цинка (1) и золота (2) по глубине в имплантированной неотожженной пленке ZnO:Au^+ при дозе $D = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ и энергии ионов $U = 600 \text{ кэВ}$, измеренные методом SIMS.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ отоженных при 500°C в течение 30 мин образцов ZnO:Au^+ , измеренные при температуре жидкого азота для разной дозы имплантации. При средней дозе имплантации $D = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (кривая 2) кривые краевого свечения имеют максимальную интенсивность и состоят из нескольких элементарных полос с максимумами: 366.5 нм (EX-рекомбинация свободных экситонов), 369.8 нм (AX-рекомбинация связанных на акцепторах экситонов), 374.3 нм (EA-рекомбинация электронов из зоны проводимости на акцепторный уровень) и 379.8 нм (EA-LO-фононное повторение полосы 374.3 нм) [7]. В этом диапазоне температур отжига рост и уменьшение дозы имплантированного золота ведет к уменьшению вклада полосы связанных экситонов (сравните кривые 1 и 3, рис. 2). При этом образцы с максимальной дозой практически не светят. На образцах же с малой дозой можно заметить также люминесценцию в видимой области спектра с двумя максимумами при 530 и 580 нм (кривая 1).

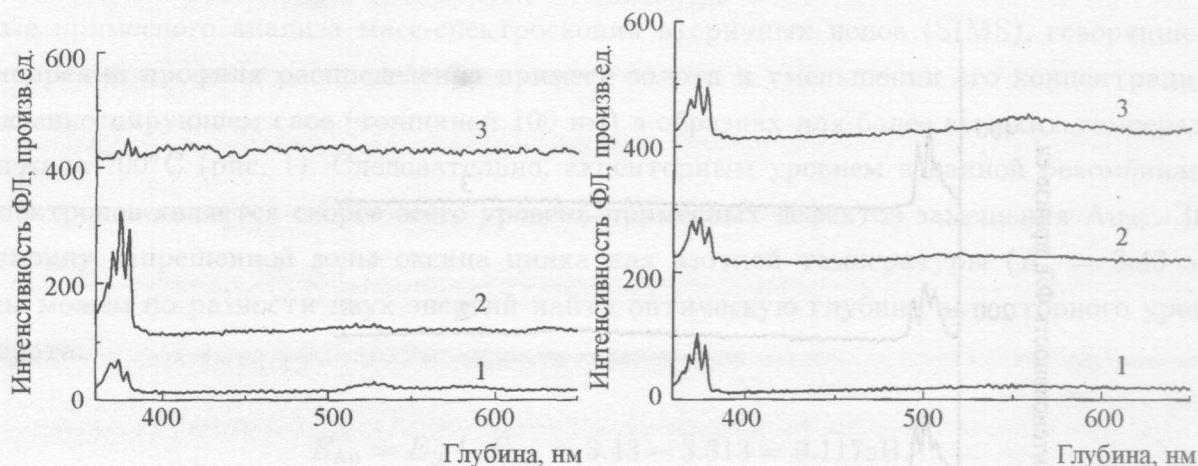


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образцов $ZnO:Au^+$, отожженных в радикалах кислорода при $500^\circ C$, для различной дозы имплантации ионов золота ($U = 500$ кэВ): 1 – $D = 2 \cdot 10^{13}$ $см^{-2}$, 2 – $D = 6 \cdot 10^{13}$ $см^{-2}$ и 3 – $D = 2 \cdot 10^{14}$ $см^{-2}$. Температура измерений 77 К. Для наглядности кривые 2 и 3 сдвинуты по вертикали.

Рис. 3. Спектры фотолюминесценции образцов $ZnO:Au^+$, отожженных в радикалах кислорода при $600^\circ C$, для различной дозы имплантации ионов золота ($U = 600$ кэВ): 1 – $D = 2 \cdot 10^{13}$ $см^{-2}$, 2 – $D = 6 \cdot 10^{13}$ $см^{-2}$ и 3 – $D = 2 \cdot 10^{14}$ $см^{-2}$. Температура измерений 77 К. Для наглядности кривые 2 и 3 сдвинуты по вертикали.

Отжиг образцов $ZnO:Au^+$ в атмосфере радикалов кислорода при $600^\circ C$ в течение получаса существенно не меняет характер краевого свечения для наших интенсивностей возбуждения (рис. 3, кривые 1–3). Отметим уменьшение вклада ЕА-полосы по сравнению с полосой связанных экситонов при средних дозах имплантации $D = 6 \cdot 10^{13}$ $см^{-2}$ (кривая 2). А трансформация двух видимых полос в одну широкую полосу с максимумом 550 нм начинает происходить уже при максимальной дозе (кривая 3, рис. 3). Увеличение температуры отжига оксида цинка в радикалах до $700^\circ C$ еще больше увеличивает интенсивность краевого свечения образцов с максимальной дозой имплантации $D = 2 \cdot 10^{14}$ $см^{-2}$ (кривая 3, рис. 4). По яркости люминесценции они не уступают образцам с малой дозой (рис. 4, кривая 1). Видимая полоса практически отсутствует на всех образцах при температуре отжига оксида цинка в радикалах при $700^\circ C$ (кривые 1–3).

Интересно проследить влияние температуры отжига в радикалах кислорода на люминесценцию слоев $ZnO:Au^+$ с минимальной и максимальной (рис. 2) дозами легирования. Отметим, что рост температуры отжига от 500 до $700^\circ C$ пленок с дозой $6 \cdot 10^{13}$

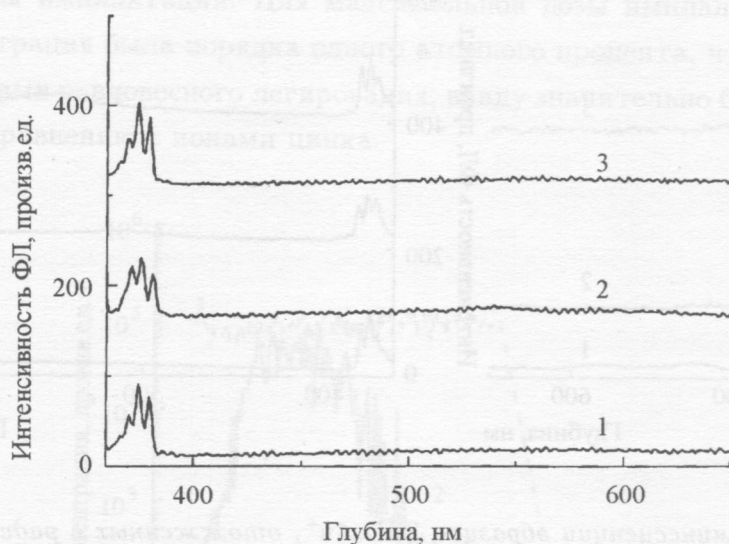


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции образцов $ZnO:Au^+$, отожженных в радикалах кислорода при $700^\circ C$, для различной дозы имплантации ионов золота ($U = 600$ кэВ): 1 – $D = 2 \cdot 10^{13}$ $см^{-2}$, 2 – $D = 6 \cdot 10^{13}$ $см^{-2}$ и 3 – $D = 2 \cdot 10^{14}$ $см^{-2}$. Температура измерений 77 К. Для наглядности кривые 2 и 3 сдвинуты по вертикали.

$см^{-2}$ ведет к гашению краевых полос люминесценции. В то же время, для максимальной из доз имплантации $2 \cdot 10^{14}$ $см^{-2}$ происходит рост краевого свечения оксида цинка. При этом интересна трансформация пика 374.3 нм (EA-рекомбинация электронов из зоны проводимости на акцепторный уровень) и его фонного повторения 379.8 нм (EA-LO-фонное повторение полосы 374.3 нм). Сначала увеличение дозы имплантации (рис. 2, кривая 2) при температуре отжига $500^\circ C$ дает рост его интенсивности, потом интенсивность этого пика уменьшается для высокой дозы имплантации (кривая 3).

Максимальная доза имплантации $2 \cdot 10^{14}$ $см^{-2}$ (рис. 2–4) дает слабую люминесценцию независимо от температуры отжига. Имеется лишь слабая ультрафиолетовая люминесценция в экситонной области спектра. Причем, для температуры отжига $600^\circ C$ по сравнению с другими температурами (рис. 3, кривая 3) видно явное добавление оранжевого пика с максимумом при 550 нм. Таким образом, как мы видели выше, спонтанная люминесценция при данных уровнях оптической накачки сильно зависела от температуры предварительного отжига образцов (рис. 2–4). В первую очередь, отметим уменьшение интенсивности EA-полосы 3.313 эВ (374.3 нм – рекомбинация электронов из зоны проводимости на акцепторный уровень) с ростом температуры отжига. Учтем дан-

ные примесного анализа масс-спектропии вторичных ионов (SIMS), говорящие об уширении профиля распределения примеси золота и уменьшении его концентрации в люминесцирующем слое (толщиной 100 нм) в образцах для более высоких температур отжига 700°C (рис. 1). Следовательно, акцепторным уровнем в данной рекомбинации электронов является скорее всего уровень примесных дефектов замещения Au_{Zn} . Зная ширину запрещенной зоны оксида цинка для азотной температуры ($E_g = 3.43$ эВ), мы можем по разности двух энергий найти оптическую глубину акцепторного уровня золота:

$$E_{Au} = E_g - E_{EA} = 3.43 - 3.313 = 0.117 \text{ эВ.}$$

Приведенные выше экспериментальные данные позволяют связать пик связанного АХ-экситона при 3.353 эВ (369.8 нм) с примесным акцепторным центром Au_{Zn} в оксиде цинка – в теоретически предсказанной области для экситонов, связанных на нейтральных акцепторах [1], с учетом того, что в пленках экситонные полосы сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с полосами в монокристаллах. Он присутствует в явном виде только на имплантированных образцах. Максимальная его интенсивность отмечена также для температуры отжига 500°C (рис. 2).

Авторы [8, 9] наблюдали аналогичные полосы краевой люминесценции на поликристаллических порошках оксида цинка, легированных примесью азота с последующим отжигом в кислороде. Была экспериментально определена оптическая глубина акцепторного уровня азота по отношению к валентной зоне: $E_N = 0.123$ эВ в работе [8] и 0.135 эВ в работе [9], что несколько больше, чем полученная выше глубина акцепторного уровня золота. Ранее [10] была показана принципиальная возможность получения дырочной проводимости в пленках ZnO , имплантированных акцепторной примесью азота и отожженных в радикалах кислорода по оригинальной методике, способной препятствовать появлению компенсирующих донорных центров. Появление пика при 3.27 эВ было объяснено излучением связанных экситонов на акцепторных центрах N_O . Оптимизация параметров имплантации и температурной обработки, а также использование акцепторов первой группы позволяет надеяться на улучшение дырочной проводимости на несколько порядков, яркость краевого свечения также должна повыситься.

Заключение. Таким образом, обнаруженное нами краевое УФ-излучение на образцах $ZnO: Au^+$ при больших мощностях оптической накачки можно объяснить процессами излучательной рекомбинации с участием акцепторного уровня (EA) примеси золота и рекомбинации свободных (EX) и связанных на акцепторе (AX) экситонов. При этом с

ростом температуры отжига происходила диффузия примеси золота и уменьшение его концентрации в приповерхностном люминесцирующем слое. Именно это размытие профиля имплантированных ионов обуславливает уменьшение краевой люминесценции при больших температурах отжига 700°C (рис. 4). Данное краевое излучение уменьшалось также для максимальной дозы имплантации из-за большого числа радиационных дефектов, возникающих в процессе имплантации и остающихся при отжиге до температур 500°C (рис. 2). Следовательно, хорошая кристаллическая структура материала существенна для наблюдения экситонной краевой люминесценции при азотной и комнатной температурах.

Уменьшение числа кристаллических дефектов образцов ZnO:Au^+ в процессе более высокотемпературного отжига позволило разрешить несколько полос излучательной рекомбинации при $T = 77\text{ K}$. Эти полосы превалировали при средних дозах имплантации и интенсивностях оптической накачки. В краевой области свечения были обнаружены линии свободных и связанных на точечных дефектах экситонов, а также EA-полосы, обусловленные рекомбинацией электронов из зоны проводимости на акцепторный уровень примеси золота. Была экспериментально определена оптическая глубина акцепторного уровня золота по отношению к валентной зоне: $E_{\text{Au}} = 0.117\text{ эВ}$. Появление пика при 3.353 эВ было объяснено излучением связанных экситонов на акцепторных центрах Au_{Zn} . Оптимизация параметров имплантации и температурной обработки, а также использование акцепторов первой группы со столь малой глубиной залегания позволяет надеяться на получение дырочной проводимости в оксиде цинка. Электрофизические измерения данных образцов планируются в будущем.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 05-02-39013 и 07-02-12035_офи; 07-02-90000 и 07-02-00152); Президиума РАН по программе “Квантовые наноструктуры”; Отделения физических наук РАН по программам “Полупроводниковые лазеры” и “Новые материалы и структуры”.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] D. M. Bagnal, Y. F. Chen, Z. Zhu, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1038 (1998).
- [2] D. M. Bagnal, Y. F. Chen, M. Y. Shen, et al., *J. Cryst. Growth* **184/185**, 605 (1998).
- [3] M. Joseph, H. Tanaba, H. Soeki, et al., *Physica B* **302/303**, 140 (2001).
- [4] A. N. Georgobiani, A. N. Gruzintsev, V. T. Volkov, et al., *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. A* **514**, 117 (2003).

- [5] А. Н. Грузинцев, В. Т. Волков, Е. Е. Якимов, ФТП **37**, 275 (2003).
- [6] T. V. Butkhuzi, A. V. Bureyev, A. N. Georgobiani, et al., J. Crystal Growth **117**, 366 (1992).
- [7] S. A. Studenikin, M. Cocivera, W. Kellner, and H. Pascher, J. of Luminescence **91**, 223 (2000).
- [8] А. Н. Георгобiani, А. Н. Грузинцев, и др. ФТП **39**, 692 (2005).
- [9] C. Klingshirn and H. Haug, Phys. Reports **70**, 315 (1981).
- [10] A. N. Georgobiani, A. N. Gruzintsev, V. T. Volkov, et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **514**, 117 (2003).

Поступила в редакцию 29 декабря 2006 г.