

Зеленая полоса люминесценции пленок оксида цинка, легированных медью в процессе термической диффузии

© Я.И. Аливов[¶], М.В. Чукичев[†], В.А. Никитенко*

Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

[†] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,
119899 Москва, Россия

* Московский государственный университет путей сообщения,
Москва, Россия

(Получена 2 апреля 2003 г. Принята к печати 21 апреля 2003 г.)

Проведено легирование медью монокристаллических пленок ZnO высокого качества путем термической диффузии, и исследованы их люминесцентные свойства методом катодолюминесценции. Легирование медью приводит к увеличению интенсивности зеленой полосы спектра катодолюминесценции, положение максимума, ширина и форма которой при 78 и 300 К остаются неизменными. При 4.2 К в зеленой полосе катодолюминесценции легированных образцов регистрируется четко выраженная фонная структура с энергией фононов 72 мэВ, при этом фонные пики имеют триплетную тонкую структуру вместо обычно наблюдаемой дублетной. Это объясняется излучательной рекомбинацией образованных на атомах меди акцепторных экситонов, взаимодействующих с каждой из подзон валентной зоны ZnO. На основе анализа экспериментальных данных по катодолюминесценции пленок и результатов сравнительных исследований люминесценции и электронного парамагнитного резонанса в монокристаллах делается вывод о причастности обычно присутствующей в ZnO неконтролируемой примеси меди к формированию зеленой люминесценции в этом материале.

1. Введение

В последнее время интерес к оксиду цинка (ZnO) сильно возрос в связи с тем, что этот материал рассматривается как один из перспективных для создания светоизлучающих структур и лазеров синей и ультрафиолетовой области спектра [1,2]. Кроме того, оксид цинка является традиционным низковольтным катодолуминофором с зеленым свечением, используемым в разнообразных оптоэлектронных устройствах отображения информации [3]. Однако, несмотря на большое количество опубликованных работ по технологии выращивания и изучению физических свойств, многие свойства ZnO до сих пор остаются не объясненными. Например, является предметом обсуждений механизм обычно наблюдаемой проводимости *n*-типа [4]. Окончательно не решен вопрос и о природе центров, ответственных за зеленую полосу (длина волны максимума $\lambda_{\max} = 500\text{--}540$ нм), часто присутствующую в спектрах фото- и катодолюминесценции. Эта полоса связывается то с неконтролируемой примесью меди [5–9], то с однократно заряженными вакансиями кислорода, являющимися аналогом F^+ -центров в щелочно-галогидных кристаллах (см., например, [2,3,9,10]).

Так, в работе [3], анализируя условия получения оксида цинка с зеленым свечением, а также результаты измерений спектров люминесценции и данные по электронному парамагнитному резонансу (ЭПР), авторы пришли к выводу, что центрами, ответственными за зеленую полосу люминесценции, следует считать вакансии кислорода, однократно положительно заряженные

относительно кристаллической решетки. Не менее убедительными являются опытные данные, согласно которым центрами, создающими зеленую люминесценцию в ZnO, являются замещающие цинк одиночные атомы меди, в небольших количествах всегда присутствующие в ZnO [5–8].

Поскольку данные относительно природы зеленой полосы достаточно противоречивы, предстоит еще окончательно выяснить механизм ее появления. В настоящей работе проведено легирование пленок ZnO медью методом термической диффузии и исследовано влияние этой примеси на спектр люминесценции. Кроме того, изучались люминесценция и фото-электронный парамагнитный резонанс (фото-ЭПР) в монокристаллах ZnO с анионными вакансиями.

2. Методика эксперимента

В качестве исходных были использованы высококачественные пленки ZnO с интенсивной при комнатной температуре экситонной люминесценцией в ультрафиолетовой области спектра и очень слабой при средних уровнях возбуждения люминесценцией в зеленой части спектра. Пленки толщиной 3 мкм были получены методом химических транспортных реакций на буферном слое GaN, выращенном на подложке из сапфира, т.е. образцы представляли собой гетероэпитаксиальную структуру ZnO/GaN/ α -Al₂O₃. GaN — материал, по физическим свойствам и параметрам решетки близкий к ZnO, благодаря чему выращиваемые на нем пленки ZnO получают с высокими люминесцентными и термостабильными характеристиками [11].

[¶] E-mail: alivov@ipmt-hpm.ac.ru

Диффузия меди проводилась из металлического слоя толщиной ~ 10 нм, нанесенного на поверхность пленки методом ионного распыления в плазме аргона. Диффузионный отжиг осуществлялся в атмосфере воздуха при температуре 750°C в течение 20 ч. Для получения контрольного образца в тех же условиях термообработывалась структура без слоя меди на поверхности. После термообработки измерялось удельное сопротивление образцов методом Ван-дер-Пау. Содержание меди в пленках после диффузии оценивалось методом вторичной ионной масс-спектрографии (ВИМС). Спектры катодолуминесценции (КЛ) снимались на спектрометре ДФС-12 при температурах $T = 300, 78$ и 4.2 К. Возбуждение кристаллов проводилось при токах электронного пучка в интервале $0.05\text{--}1$ мкА и при ускоряющем напряжении 20 кэВ.

Для исследований ЭПР применялся радиоспектрометр РЭ-1306 3-сантиметрового диапазона с модуляцией магнитного поля на частоте 100 кГц. В случае подсветки образца была использована ксеноновая лампа ДКСШ-3000, свет которой в необходимой области спектра выделялся монохроматором спектрофотометра СФ-4. Применение в спектрометре гелиевого проточного криостата (Oxford Instruments ESR-9) давало возможность проводить ЭПР-измерения в области температур $T = 4\text{--}300$ К с быстрым (при необходимости) изменением температуры образца (точность 1 К). В большинстве случаев при низких температурах одинаковое исходное состояние кристалла перед каждой подсветкой достигалось отжигом образца в криостате при комнатной температуре в течение $5\text{--}10$ мин. Концентрация парамагнитных центров $N(T)$ в термостимулированных процессах переноса заряда в исследуемых кристаллах определялась по интенсивности сигнала ЭПР в режиме импульсного нагрева, параллельно изучалось термосвечение [12–14].

3. Результаты эксперимента

Измерения удельного сопротивления показали, что в образце, легированном медью, оно увеличивается почти на 4 порядка, по сравнению с удельным сопротивлением нелегированного образца, равным 0.25 Ом·см. Такое увеличение удельного сопротивления при легировании медью характерно для ZnO [15]. Измерение концентрации меди методом ВИМС показало, что в легированных образцах она равна $5 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$, а в нелегированных — меньше порога чувствительности измерительной установки ($3 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$).

На рис. 1 приведены спектры КЛ при температуре 300 К легированного (кривая 1) и не легированного медью (кривая 2) образцов. Для сравнения снимался спектр КЛ и не подвергнутого термообработке образца (кривая 3). Спектры всех образцов состояли из узкой краевой ультрафиолетовой полосы с максимумом около 385 нм (~ 3.2 эВ) и широкой зеленой полосы с макси-

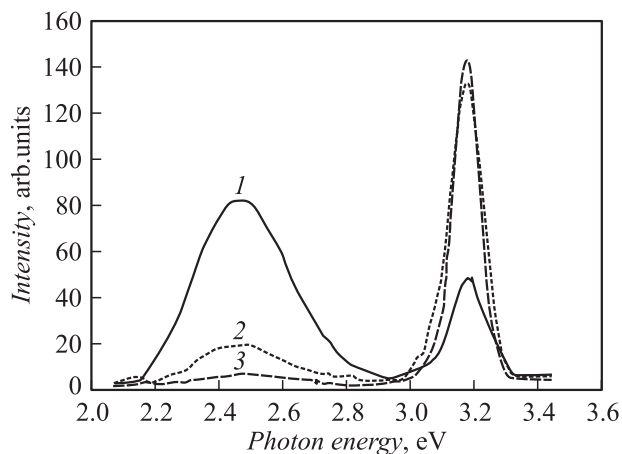


Рис. 1. Спектры катодолуминесценции легированного медью (1), нелегированного после термообработки (2) и исходного (3) образцов при 300 К. Ток электронного пучка 1 мкА, ускоряющее напряжение 20 кэВ.

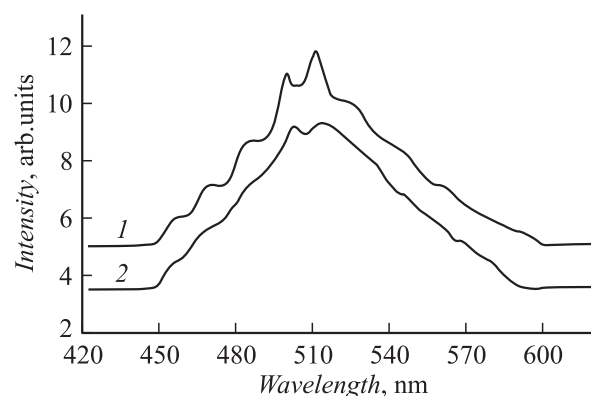


Рис. 2. Зеленая полоса спектра катодолуминесценции легированного медью (1) и нелегированного (2) (увеличено в 4 раза) образцов при 4.2 К. Ток электронного пучка 0.1 мкА, ускоряющее напряжение 20 кэВ.

мумом 535 нм (~ 2.3 эВ), положение которого одинаково для всех образцов. Интенсивность ультрафиолетовой полосы образца в результате легирования медью уменьшилась, в то время как интенсивность зеленой полосы возросла почти в 4 раза по сравнению с ее интенсивностью для нелегированного образца. Ширина зеленой полосы для всех образцов была одинаковой и при $T = 300$ К равнялась 0.33 эВ; практически не отличалась и форма этой полосы (при температурах 300 и 77 К). Перечисленные данные позволяют утверждать, что центрами зеленого свечения как в легированном, так и в нелегированном образцах являются точечные дефекты одинаковой природы. Ими могут быть атомы меди или комплексы, в состав которых входит медь. Некоторое увеличение интенсивности зеленой полосы в нелегированном образце после отжига (рис. 1, кривая 2) по сравнению с исходным, вероятно, связано с переходом в процессе термообработки части некон-

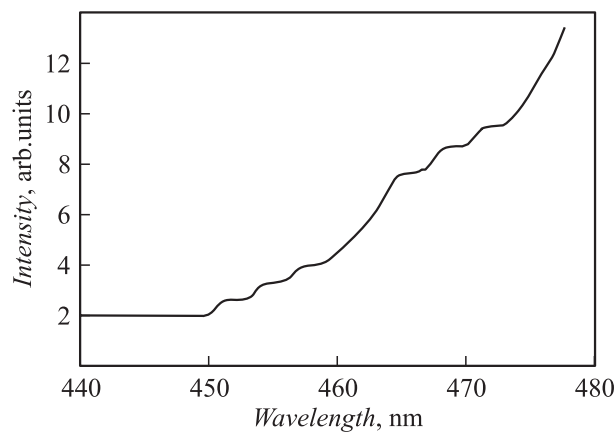


Рис. 3. Тонкая структура эквидистантных пиков зеленой полосы при 4.2 К.

тролируемой примеси меди в люминесцентно активное состояние (из межузельных положений в узлы кристаллической решетки). Существенные различия в структурах зеленой полосы спектра КЛ легированных и нелегированных образцов были обнаружены при 4.2 К (см. рис. 2). Как видно из рисунка, зеленая полоса образца, специально легированного медью, имеет ярко выраженные эквидистантные пики, отстоящие друг от друга по энергии на расстоянии 72 мэВ, которое совпадает с энергией продольных оптических (*LO*) фононов в ZnO [9]. При этом проявляется тонкая триплетная структура эквидистантных пиков (рис. 3) вместо обычно наблюдаемой дублетной. У образца без меди фоновая структура, как видно из рисунка, значительно слабее. Как будет показано далее, зеленая полоса образуется в результате излучательных переходов в возбужденной d^9 -оболочке иона Cu^{2+} . Экситонные области спектра обоих типов образцов имели одинаковую структуру и состояли из двух серий эквидистантных линий, которые представляли собой бесфононные линии связанного на нейтральном доноре и свободного А-экситонов и их *LO*-фононные повторения с периодичностью 72 мэВ.

4. Обсуждение результатов

Увеличение интенсивности зеленой полосы люминесценции легированного медью образца, а также совпадение ее максимума, полуширины и формы с таковыми для нелегированного образца указывают на причастность меди к образованию этой полосы люминесценции во всех исследованных образцах. Механизм излучательной рекомбинации с участием меди можно понять, зная микроскопическое состояние меди в кристаллической решетке ZnO. Из работ [9,15] следует, что, замещая цинк, атомы меди на образование связей, как и Zn, отдают два электрона и находятся в нейтральном относительно решетки состоянии $\text{Cu}^{2+} (3d^9)$. При этом медь в $3d^9$ -состоянии образует глубокий акцепторный

уровень, находящийся от дна зоны проводимости на энергетическом расстоянии 0.17–0.19 эВ [15,16]. Заполнение этого уровня электроном соответствует состоянию $\text{Cu}^+ (3d^{10})$, а освобождение — $\text{Cu}^{2+} (3d^9)$. Медь — элемент I группы Периодической таблицы (принадлежит семейству переходных $3d$ -элементов) и, замещая катионы в полупроводниках $A^{II}B^VI$ и $A^{III}B^V$, как правило, отдает в валентную зону столько электронов, сколько необходимо, чтобы насытить все химические связи с ближайшим окружением. В этом смысле она проявляет себя как изоэлектронная примесь. В результате возмущений, вносимых такой примесью в энергетический спектр электронов полупроводника, в его запрещенной зоне формируются энергетические состояния донорного или акцепторного типов, а сам примесный центр является ловушкой для неравновесных дырок или электронов соответственно. При захвате носителя примесный центр приобретает заряд относительно решетки и дополнительно к короткодействующему потенциалу изоэлектронной примеси появляется дальнедействующее кулоновское поле, которое способствует захвату электрона или дырки на слабо локализованную водородоподобную орбиту. Эти состояния $[d^{n+1}h]$ и $[d^{n-1}e]$ представляют собой возбужденные нестационарные водородоподобные состояния акцепторного или донорного типов, которые называются соответственно акцепторный экситон (АЭ) и донорный экситон (ДЭ) [17]. В рамках этой модели при возбуждении электронной подсистемы решетки кристалла ZnO происходит переход валентного электрона в d -оболочку примеси Cu^{2+} , а дырка локализуется на образовавшемся при этом ионе Cu^+ на водородоподобной орбите большого радиуса. Таким образом, в результате такого перехода на примесном центре образуется экситоноподобное состояние двух частиц $3d^{10} (\text{Cu}^+)h$ — акцепторный экситон, излучательный распад которого приводит к появлению в спектре головной линии зеленого излучения. Дублетность (наблюдаемая в отдельных случаях триплетность) головной структуры связывается в этой модели с расщеплением валентной зоны в результате спин-орбитального взаимодействия и возмущения внутренним кристаллическим полем. Сильное электрон-фононное взаимодействие, в котором явным образом принимают участие *LO*-фононы, формирует зеленую полосу люминесценции с максимумом, положение которого зависит от наличия побочных каналов излучательной рекомбинации носителей заряда (например, желто-оранжевой люминесценции [9]), участия в процессе локальных фононов и т. д. В формировании зеленой полосы могут вносить вклад и внутрицентровые излучательные переходы в примеси меди (возбуждаемой излучательными процессами в АЭ), однако это предположение требует дополнительных исследований.

Возвращаясь к вакансионной модели центров зеленой люминесценции, следует отметить, что она, на наш взгляд, имеет ряд недостатков. Так, сам характер вакансионной модели во многом зависит от правильной интерпретации сигнала ЭПР, приписываемого анионным

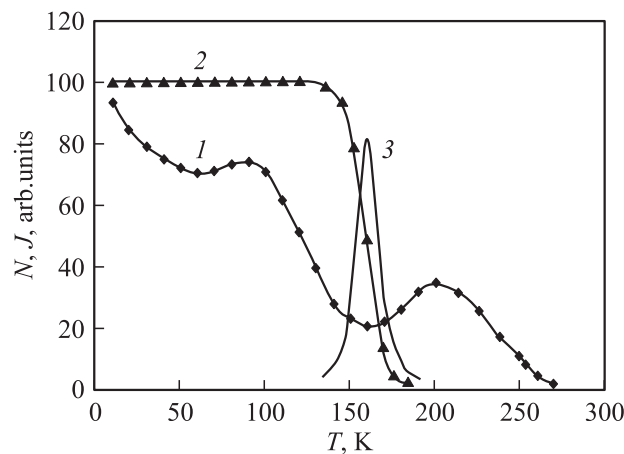


Рис. 4. Зависимость концентрации парамагнитных центров N при 30 К (1, 2) и интенсивности термовысвечивания J (3) от температуры отжига T монокристалла ZnO, облученного протонами. 1 — F^+ -центры, 2 — парамагнитные состояния ($\text{Li}_{\text{Zn}}^+ - \text{O}^1$). 3 — термовысвечивание на длине волны 600 нм; предварительное возбуждение фотонами с энергией 2.6 эВ.

вакансиям в ZnO [9,13,14]. Дело в том, что согласно одной интерпретации вакансии кислорода в состоянии V_{O}^{\times} следует считать мелкими донорами с энергией ионизации $E_d \approx 0.03 - 0.05$ эВ, которые после перехода электронов в зону проводимости дают сигнал ЭПР с фактором $g = 1.96$ (появление F^+ -центров) и обеспечивают высокую электропроводность оксида цинка [3,9,13,14]. В этом случае зеленую люминесценцию представляют как следствие захвата неравновесных электронов из зоны проводимости состояниями V_{O}^{++} или излучательных переходов электронов от анионных вакансий в состоянии V_{O}^+ в валентную зону ZnO [3,9]. В первом варианте этой модели вызывает сомнение очень большая энергия ионизации состояний V_{O}^+ , не характерная для мелких водородоподобных доноров в полупроводниках [18], во втором — слишком мало сечение захвата неравновесных дырок состояниями типа V_{O}^+ , что не способствует развитию подобного механизма люминесценции в полупроводниках n -типа проводимости [14,18].

В настоящее время убедительной выглядит иная трактовка сигналов ЭПР в оксиде цинка [9,12–14,19], связывающая сигнал с фактором $g = 1.96$ с электронами зоны проводимости (или с электронами в зоне мелких доноров) и приписывающая вакансиям V_{O}^+ (F^+ -центрам) фоточувствительный сигнал ЭПР (f -сигнал), соответствующий центрам с аксиальной симметрией и значениями g -фактора $g_{\parallel} = 1.9948$ и $g_{\perp} = 1.9963$. В этом случае обнаруженная сверхтонкая структура сигнала объясняется взаимодействием неспаренного спина электрона с ядрами изотопа ^{67}Zn (содержание 4.1%, спин $J = 5/2$). Условия фотовозбуждения f -сигнала ЭПР таковы, что позволяют заключить: V_{O}^{\times} представляет собой глубокий донор с энергией фотоионизации 2.3 эВ.

Тем не менее, как показали наши совместные исследования люминесценции и фото-ЭПР в монокристаллах ZnO с анионными вакансиями [13,14], последние не являются центрами люминесценции. В качестве подтверждения на рис. 4 представлены результаты исследования перезарядки точечных дефектов методом ЭПР (в режиме импульсного нагрева), которые позволили нам определить температурную зависимость относительной концентрации парамагнитных центров, задающих f -сигнал ЭПР, и реперных ($\text{Li}_{\text{Zn}}^+ - \text{O}^1$)-центров (литиевые парамагнитные состояния описаны, например, в работе [14]) в облученных протонами монокристаллах ZnO:Li. Параллельно изучалось термовысвечивание.

Важной особенностью полученных результатов является перезахват освобождающихся из ловушек при температурах $T_1 \approx 30 - 60$ К и $T_2 \approx 110 - 150$ К электронов F^+ -центрами (рис. 4, кривая 1), что полностью соответствует их зарядовому состоянию. Только когда эти центры „отработают“, начинается преобразование нейтральных литиевых парамагнитных центров в диамагнитное состояние ($T = 150 - 180$ К), что сопровождается желто-оранжевым термовысвечиванием (рис. 4, кривые 2, 3). В области температур 180–200 К, согласно [9,14], происходит заполнение литиевых парамагнитных центров электронами валентной зоны. Образовавшиеся в валентной зоне дырки захватываются F -центрами по реакции $F^{\times} + e^+ \rightarrow F^+$, что приводит к увеличению интенсивности f -сигнала ЭПР (кривая 1). Дальнейшее тепловое заполнение F^+ -состояний электронами валентной зоны в области температур $T \approx 250$ К ведет к полному исчезновению f -сигнала.

Важным для нас итогом проведенных экспериментов является безызлучательный характер переходов типа $F^+ + e^- \rightarrow F^{\times}$ и $F^{\times} + e^+ \rightarrow F^+$, что указывает на отсутствие связи между зеленой люминесценцией и вакансиями кислорода в ZnO.

Заметим, что специальное легирование медью низковольтных катодолуминофоров ZnO, обладающих зеленым свечением, так же как и в рассмотренном случае с пленками, позволяет повысить яркость зеленой фото- и катодолуминесценции оксида цинка [20].

5. Заключение

Проведена термическая диффузия меди в пленки ZnO высокого качества и исследованы их люминесцентные свойства методом КЛ. Обнаружено значительное увеличение интенсивности зеленой полосы спектра КЛ пленок ZnO, легированных медью, по сравнению с нелегированными образцами. При 4.2 К зеленая полоса легированного образца имеет более ярко выраженную фоновую структуру с периодичностью, соответствующей энергии продольных оптических фононов 72 мэВ. На основе полученных результатов установлено, что примесь меди ответственна за образование зеленой полосы в спектре

люминесценции оксида цинка. Предлагается и обосновывается модель, по которой зеленое свечение в ZnO есть результат многофононного излучательного распада акцепторных экситонов, образующихся на изоэлектронной примеси меди.

Совместные исследования люминесценции и ЭПР показали, что анионные вакансии являются центрами безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда.

Выражаем благодарность К.Э. Таркпеа за помощь в исследовании ЭПР. Результаты получены при частичной финансовой поддержке фонда НИОКР МПС РФ.

Список литературы

- [1] Y.R. Ryu, S. Zhu, Y.D. Budai, H.R. Chandrasekhar, P.F. Miceli, H.W. White. *J. Appl. Phys.*, **88**, 201 (2000).
- [2] F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, A. Hofstaetter, D.M. Hofmann, B.K. Meyer. *Physica B*, **308–310**, 908 (2001).
- [3] K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt, B.E. Gnade. *J. Appl. Phys.*, **79**, 7983 (1996).
- [4] C.G. Van de Walle. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1012 (2000).
- [5] R. Dingle. *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 579 (1968).
- [6] I. Broser, R. Germer, H.I. Shulz, K. Wiszniewski. *Sol. St. Electron.*, **21**, 1597 (1978).
- [7] R. Kuhnert, R. Helbig. *J. Luminesc.*, **26**, 203 (1981).
- [8] D.Y. Robbins, D.C. Herbert, P.Y. Dean. *J. Phys. C*, **14**, 2859 (1981).
- [9] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. *Окись цинка. Получение и оптические свойства* (М., Наука, 1984).
- [10] S.B. Zhang, S.-H. Wei, Alex Zunger. *Phys. Rev. B*, **63**, 75 205 (2001).
- [11] М.В. Чукичев, Б.М. Атаев, В.В. Мамедов, Я.И. Аливов, И.И. Ходос. *ФТП*, **36**, 1052 (2002).
- [12] К. Таркпеа, А. Отс, В.А. Никитенко. *J. Phys. Chem. Sol.*, **55**, 1353 (1994).
- [13] В.А. Никитенко, К.Э. Таркпеа, И.В. Пыканов, С.Г. Стоюхин. *ЖПС*, **68**, 384 (2001).
- [14] В.А. Никитенко. *ЖПС*, **52**, 367 (1992).
- [15] G. Muller. *Phys. St. Sol. (b)*, **76**, 525 (1976).
- [16] Yasuo Kanai. *Jap. J. Appl. Phys.*, **30**, 703 (1991).
- [17] В.И. Соколов. *ФТП*, **28**, 545 (1994).
- [18] А.М. Гурвич. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров* (М., Высш. шк., 1982).
- [19] G. Neumann. *Curr. Topics Mater. Sci.*, **7**, 269 (1981).
- [20] В.А. Никитенко, С.В. Мухин, С.П. Пивнева, Г.Р. Власьянц, С.Г. Стоюхин, Е.А. Серов. *Электрон. техн., сер. 4*, вып. 2 (137), 5 (1992).

Редактор Л.В. Шаронова

Green luminescence of zinc oxide films doped with copper by thermal diffusion

Ya.I. Alivov, M.V. Chukichev[†], V.A. Nikitenko*

Institute of Microelectronics Technology,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

[†] M.V. Lomonosov Moscow State University,
Department of Physics,
119899 Moscow, Russia

* Moscow State University of Communications,
Moscow, Russia

Abstract Doping high quality monocrystalline ZnO films with copper by thermal diffusion has been performed and their luminescent properties have been studied by the cathodoluminescence spectroscopy. Substantial increase in the intensity of the green band for copper doped ZnO films has been observed. The maximum position, the full width of half maximum and the shape of this band at 300 and 78 K are found to be the same in all the cases. At 4.2 K, a clearly visible phonon structure of the copper doped films' green band with the phonon energy 72 meV has been registered, phonon peaks having fine triplet structure instead of the doublet structure usually observed. This is explained as a result of radiative recombination of localized on copper centers acceptor excitons interacting with each of the subbands of the valence band.

On the basis of both the experimental data on the cathodoluminescence of films and luminescence and electron paramagnetic resonance studies of bulk crystals a conclusion is drawn that responsible for typical green luminescence of ZnO are uncontrollable copper centers that are always present in this material.