

Спонтанная и стимулированная ультрафиолетовая люминесценция ZnO:N при температуре 77 К

© А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев^{¶*}, Е.Е. Якимов*, С. Barthou⁺, P. Benalloul⁺

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

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

⁺ Университет им П. и М. Кюри,
75252 Париж, Франция (Université P. et M. Curie, 75252 Paris, France)

(Получена 10 ноября 2004 г. Принята к печати 25 ноября 2004 г.)

Выполнены исследования спектров спонтанной и стимулированной ультрафиолетовой люминесценции образцов ZnO:N с различным содержанием азота при температуре 77 К. Обнаружены пики свечения связанных и свободных экситонов, биекситонов и рекомбинации электронов через акцепторный уровень азота. Определена оптическая глубина уровня примесного акцептора N_O (123 мэВ). Установлено возникновение стимулированной ультрафиолетовой люминесценции за счет неупругого взаимодействия экситонов при увеличении мощности оптической накачки.

1. Введение

Оксид цинка — широкозонный полупроводниковый материал (ширина запрещенной зоны $E_g = 3.37$ эВ), перспективный для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов в ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Большая энергия связи экситонов (60 мэВ) позволяет получать интенсивное УФ свечение в ZnO благодаря излучательной рекомбинации экситонов при комнатной температуре и выше (до 550 К) [1]. При этом эффективность свечения столь высока, что удается получать лазерный эффект при интенсивной оптической накачке. В зависимости от кристаллического качества и состава точечных собственных дефектов нелегированного ZnO в спектре люминесценции при комнатной температуре преобладает экситонное (с максимумом при 3.246 эВ), зеленое (с максимумом при 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 увеличить электронную проводимость. В 2001 г. авторы [3] обнаружили проводимость *p*-типа при комнатной температуре в пленках ZnO, легированных азотом. Дальнейшее использование разного типа акцепторных примесей (As, N, P, Cu, Ag) показало, что лишь примесь азота дает дырочный тип проводимости, да и то с недостаточно низким сопротивлением для создания эффективных приборов оптоэлектроники. Лазерная УФ генерация при оптической накачке была получена нами [4] на поликристаллических неэпитаксиальных пленках ZnO, нанесенных методом магнетронного напыления на окисленные подложки кремния. Стимулированная люминесценция наблюдалась при комнатной температуре

в области рекомбинации электронно-дырочной плазмы при 3.12 эВ. Пороговая мощность накачки импульсами азотного лазера была довольно высока (32 МВт/см²) из-за поликристаллического характера пленок. При внедрении в эти пленки методом ионной имплантации акцепторной примеси азота с последующим отжигом в радикалах кислорода наблюдалось появление *p*-типа проводимости [5]. Однако из-за существования критической температуры отжига для получения дырочной проводимости в ZnO отжиг проводился при низких температурах. Дело в том, что в ZnO при температурах отжига ниже критической ($T_c = 550^\circ\text{C}$) из кристаллической решетки преимущественно улетает цинк. С увеличением температуры отжига выше T_c начинает превалировать улетучивание кислорода из решетки. При этом в оксиде цинка возникают собственные дефекты донорного типа V_O и Zn_i, компенсирующие дырочную проводимость, определяемую акцепторной примесью азота. Как следствие, в работе [5] имплантированные образцы ZnO:N для получения *p*-типа проводимости отжигались при температурах ниже 600°C. В результате не все радиационные дефекты были отождествлены и люминесценция имплантированных пленок была слаба. Поэтому не удалось детально определить спектральные особенности, обусловленные примесью азота в оксиде цинка, и отделить их от особенностей, связанных с радиационными дефектами. Однако получение более точных экспериментальных данных о линиях свечения, связанных с тем или иным примесным дефектом в оксиде цинка, позволит использовать наиболее чувствительный и неразрушающий метод фотолюминесценции (ФЛ) для анализа точечных дефектов в данном полупроводнике.

В данной работе мы рассмотрим влияние примеси азота на краевое и примесное свечение оксида цинка, а также на возникновение стимулированного излучения при оптическом импульсном возбуждении различной мощности. Будет определен механизм возникновения стимулированного излучения в ZnO и его изменение при

[¶] E-mail: gran@ipmt-hpm.ac.ru
Fax: (095) 9628047

отжиге материала на воздухе при различных температурах.

2. Эксперимент

В работе исследовались порошки оксида цинка, полученные методом пиролиза из водного раствора нитрата цинка с концентрацией $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Полученный осадок прокаливался в течение 3 ч в атмосфере кислорода при температуре 195°C , что выше критической температуры разложения нитрата цинка. Далее навески исходного ZnO были отожжены на воздухе в течение 1 ч при различных температурах от 400 до 1000°C (с интервалом 100°C). Исходный и отожженные образцы анализировались методами рентгеновской дифрактографии (кристалличность и фазовый состав), лазерного масс-спектрального анализа (примесный состав), сканирующей электронной микроскопии (морфология) и фотолюминесценции (стехиометрия). Для более ста анализированных примесей установлено, что их массовая доля была менее 0.0001% ; исключение составляла примесь азота — массовая доля 0.01% в исходных образцах. Содержание азота в ZnO уменьшалось при отжиге на воздухе и составляло 0.008 и 0.001% для температур отжига 700 и 1000°C соответственно. Результаты исследования рентгеновской дифракции аналогичных порошков в зависимости от температуры отжига представлены в работе [6]. Отметим сужение дифракционных пиков для больших температур отжига, обусловленное ростом размера монокристаллических зерен в поликристаллических порошках. Рост зерен виден также на сделанных нами снимках образцов в сканирующем электронном микроскопе Jeol-2000.

Эксперименты по люминесценции с оптической накачкой были выполнены с использованием импульсного азотного лазера с длиной волны излучения 337.1 нм, длительностью импульса 0.6 нс и выходной мощностью 2.3 МВт. Лазерный луч фокусировался на образец в прямоугольное пятно размером 1×3 мм², что позволяло достигать плотности мощности накачки до 50 МВт/см². Однако ввиду малой длительности импульса и частоты следования импульсов разогрева или разрушения образцов при этом не происходило. Спектры ФЛ измерялись в диапазоне температур от $T = 77$ до 550 К при различной интенсивности возбуждения. Сигнал свечения собирался оптическим волноводом (с угловой апертурой 0.1 рад) в геометрии обратного отражения под углом 90° к поверхности образца. Затем люминесценция регистрировалась монохроматором и CCD-камерой со спектральным разрешением не хуже 0.1 нм на пиксель.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ФЛ исходных образцов ZnO:N (массовая доля азота 0.01%), измеренные при температуре жидкого азота ($T = 77$ К) и разной

интенсивности возбуждения. При малых интенсивностях возбуждения кривые краевого свечения состоят из нескольких элементарных полос с максимумами при 3.37 эВ (*EX* — рекомбинация свободных экситонов), 3.34 эВ (*AX* — рекомбинация связанных на акцепторах экситонов), 3.307 эВ (*EA* — рекомбинация электронов с переходом из зоны проводимости на акцепторный уровень) и 3.233 эВ (*LO* — фоновое повторение *EA*-полосы 3.307 эВ) [7]. В этом диапазоне рост мощности накачки ведет к незначительному увеличению вклада полосы связанных экситонов (ср. кривые 1 и 3 на рис. 1). Однако начиная с мощностей накачки 1820 кВт/см² (кривая 4) происходит качественное изменение спектра ФЛ. Все краевое свечение собирается в одну узкую *P*-полосу, максимум которой плавно сдвигается в длинноволновую сторону от 3.314 до 3.297 эВ с ростом мощности накачки (кривые 4–8).

Отжиг образцов ZnO:N на воздухе при 700°C в течение 1 ч существенно меняет характер краевого свечения при малых интенсивностях возбуждения (рис. 2, кривые 1–3). Отметим уменьшение вклада *EA*-полосы по сравнению с полосой связанных экситонов при минимальной плотности мощности 50 кВт/см² (кривая 1). Трансформация нескольких полос в одну широкую *M*-полосу с максимумом при 3.333 эВ начинает происходить уже при плотностях мощности 416 кВт/см² (рис. 2, кривая 3). Увеличение температуры отжига оксида цинка на воздухе до 1000°C еще сильнее уменьшает относительный вклад *EA*-полосы при минимальной интенсивности накачки (рис. 3, кривая 1). Появление *M*-полосы происходит в этом случае при мощности 129 кВт/см² (кривая 2). Узкая *P*-полоса становится преобладающей для всех образцов при интенсивностях накачки больше 1820 кВт/см² (кривые 4–8 на рис. 2 и 3).

Данная мощность накачки (1820 кВт/см²) является пороговой в переходе от спонтанного к стимулированному механизму ультрафиолетового излучения в ZnO:N.

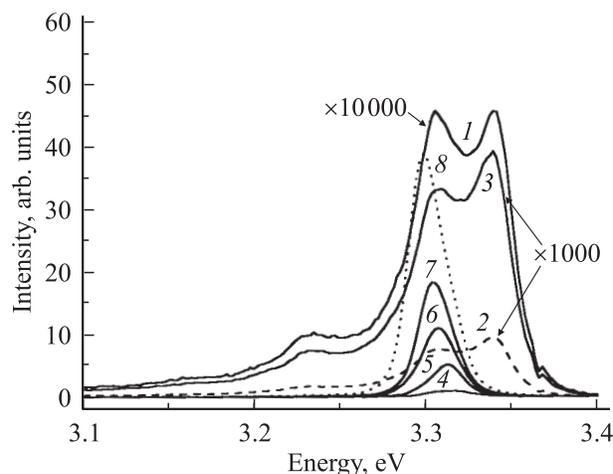


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции исходных образцов ZnO:N. Интенсивность возбуждения, кВт/см²: 1 — 50, 2 — 129, 3 — 416, 4 — 1820, 5 — 5870, 6 — 15 500, 7 — 23 400, 8 — 50 000. Температура измерений $T = 77$ К.

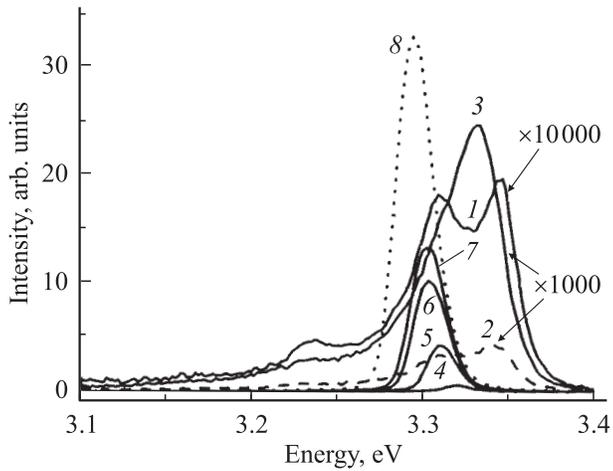


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образцов ZnO:N, отожженных при 700°C. Интенсивность возбуждения, кВт/см²: 1 — 50, 2 — 129, 3 — 416, 4 — 1820, 5 — 5870, 6 — 15 500, 7 — 23 400, 8 — 50 000. Температура измерений $T = 77$ К.

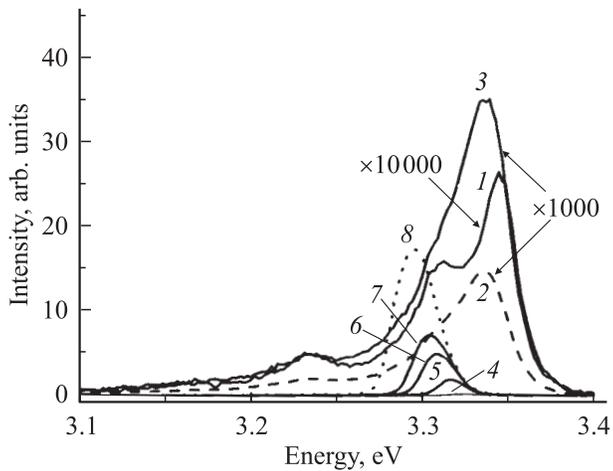


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции образцов ZnO:N, отожженных при 1000°C. Интенсивность возбуждения, кВт/см²: 1 — 50, 2 — 129, 3 — 416, 4 — 1820, 5 — 5870, 6 — 15 500, 7 — 23 400, 8 — 50 000. Температура измерений $T = 77$ К.

С дальнейшим увеличением мощности возбуждающего излучения происходит не только резкое сужение спектра свечения, но и резкий нелинейный рост интенсивности люминесценции (рис. 4).

Мы исследовали влияние температуры образца на стимулированную УФ люминесценцию оксида цинка. На рис. 5 показаны спектры ФЛ исходных образцов ZnO:N в диапазоне температур от 77 до 550 К при сильной накачке азотным лазером (23 400 кВт/см²). Хорошо видно, что узкая интенсивная Р-линия стимулированной люминесценции прослеживается вплоть до температур 300 К (кривые 1–5). Дальнейшее увеличение температуры дает широкую фиолетовую полосу спонтанного характера (кривые 6–10). Максимум свечения сдвигается с ростом температуры в длинноволновую область спектра от 3.3 эВ при 77 К до 3.03 эВ для 550 К. На рис. 5

для наглядности кривые люминесценции приведены в произвольном масштабе. Чтобы показать, насколько стимулированная УФ люминесценция более интенсивна по сравнению со спонтанной, на рис. 6 приведены зависимости площади под кривой свечения и ширины кривой на полувысоте для исходных образцов ZnO:N в зависимости от температуры измерений. Малая ширина линии 3 нм сохраняется практически без изменения до температуры 330 К. Далее идет резкий рост ширины на порядок величины до 30 нм. При этом эффективность свечения (площадь под кривой) уменьшается более чем на 2 порядка. Отметим, что температурные зависимости параметров стимулированной (вынужденной) люминес-

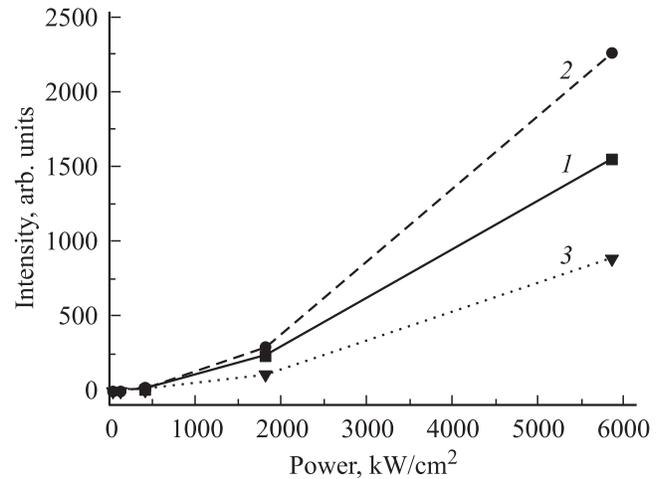


Рис. 4. Зависимости интенсивности максимальной полосы краевого свечения от плотности мощности возбуждающего излучения. Образцы ZnO:N: 1 — исходные, 2 — отожженные при 700°C, 3 — отожженные при 1000°C. Температура измерений $T = 77$ К.

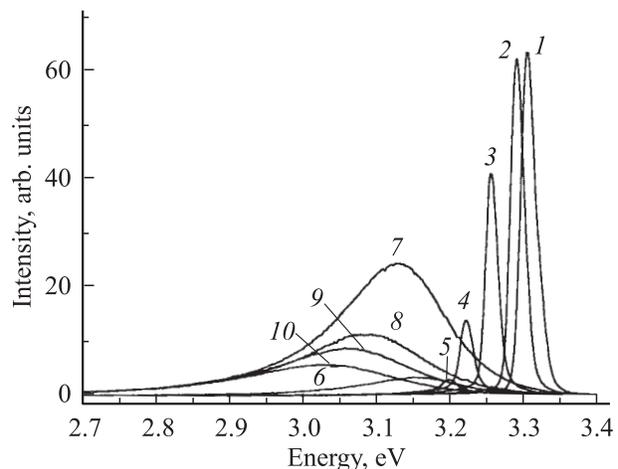


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции исходных образцов ZnO:N при различной температуре измерений T, K : 1 — 77, 2 — 130, 3 — 200, 4 — 260, 5 — 300, 6 — 370, 7 — 400, 8 — 460, 9 — 500, 10 — 550. Интенсивность возбуждающего излучения 23 400 кВт/см². Интенсивность возбуждающего излучения 23400 кВт/см².

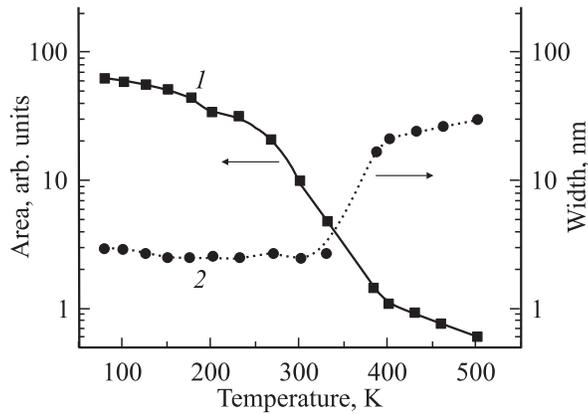


Рис. 6. Зависимости площади под кривой свечения (1) и ширины кривой на полувысоте (2) для исходных образцов ZnO:N от температуры измерений. Интенсивность возбуждающего излучения $23\,400\text{ кВт/см}^2$.

ценции образцов ZnO:N при высоких уровнях накачки практически не зависели от температуры отжига образцов и имели для всех образцов характер, аналогичный приведенному на рис. 6. Впрочем, стимулированная люминесценция изначально имела одинаковый вид узкой интенсивной *P*-полосы на всех образцах при 77 К.

Однако, как мы видели выше, спонтанная люминесценция при малых уровнях накачки (до 1820 кВт/см^2) сильно зависела от температуры предварительного отжига образцов (рис. 1–3). В первую очередь отметим уменьшение интенсивности *EA*-полосы 3.307 эВ (рекомбинационные переходы электронов из зоны проводимости на акцепторный уровень) с ростом температуры отжига. Учтем данные примесного анализа, говорящие об уменьшении содержания азота в образцах с 0.01 до 0.008 и 0.001% для температур отжига 700 и 1000°C соответственно. Следовательно, акцепторным уровнем в процессе рекомбинации электронов является, скорее всего, уровень примесных дефектов замещения N_O . Зная ширину запрещенной зоны оксида цинка для азотной температуры ($E_g = 3.43\text{ эВ}$), мы можем по разности двух энергий (E_g и *EA*-полосы) найти оптическую глубину акцепторного уровня азота: $E_N = E_g - E_{EA} = 3.43 - 3.307 = 0.123\text{ эВ}$.

Вторым существенным отличием спонтанной люминесценции отожженных образцов Zn:N является появление довольно широкой *M*-полосы с максимумом при 3.333 эВ , которая становится преобладающей с увеличением интенсивности накачки (рис. 2 и 3). Авторы [8] наблюдали аналогичную полосу на монокристаллических высококачественных эпитаксиальных пленках оксида цинка, выращенных на подложках нитрида галлия методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Было обнаружено, что интегральная интенсивность, определяемая по площади, охватываемой *M*-полосой, растет сверхлинейно с ростом интенсивности возбуждения. Это позволило в работе [8] связать данную полосу с рекомбинацией связанного состояния биэкситона. Разная плотность

мощности накачки для возникновения биэкситонов в разных образцах в нашем случае обусловлена различием кристаллического качества исследованных образцов. Ясно, что повышение температуры отжига до 1000°C существенно увеличивает размер кристаллических зерен и облегчает образование биэкситонных состояний. Это согласуется с данными измерения рентгеновской дифракции, где наблюдалось сужение линий с повышением температуры отжига.

Кинетика экситонов в оксиде цинка при 77 К с увеличением мощности оптической накачки может быть следующей. При малых мощностях число образующихся экситонов невелико и все они успевают локализоваться на донорных или акцепторных дефектах прежде, чем излучательно рекомбинировать. С увеличением накачки число экситонов начинает превышать количество примесных и собственных точечных дефектов материала. Это приводит к связыванию экситонов в биэкситоны, дающие *M*-полосу свечения на качественных монокристаллических образцах ZnO. При этом интенсивность накачки, при которой происходит переход от люминесценции связанных на дефектах экситонов к люминесценции биэкситонов, зависит от плотности дефектов в образце (в нашем случае — от температуры отжига).

При увеличении мощности накачки выше 1820 кВт/см^2 кинетическая энергия некоторых экситонов становится выше энергии связи биэкситона. Поэтому вместо люминесценции биэкситонов возникает *P*-полоса, обусловленная неупругими столкновениями свободных экситонов [9]. В момент столкновения один из сталкивающихся экситонов берет часть энергии другого и переходит в возбужденное состояние с квантовым числом $n > 1$, в то время как другой экситон рекомбинирует с испусканием фотона. Излученный в этом процессе фотон будет иметь энергию [10]

$$E_n = E_{\text{ex}} - E_b^{\text{ex}}(1 - 1/n^2) - (3/2)kT, \quad (1)$$

где $n = 2, 3, 4, \dots, \infty$, E_{ex} — энергия рекомбинации свободного экситона (3.37 эВ), $E_b^{\text{ex}} = 60\text{ мэВ}$ — энергия связи экситона в ZnO [11] и kT — тепловая энергия. При $T = 77\text{ К}$ уравнение (1) дает значения 3.314 эВ для энергетического положения пика E_2 и 3.299 эВ для положения пика E_∞ . Видно хорошее совпадение вычисленных величин с положением узкой *P*-полосы (рис. 1–3), максимум которой плавно сдвигается в длинноволновую сторону от 3.314 до 3.297 эВ с ростом мощности накачки (кривые 4–8).

4. Заключение

Таким образом, обнаруженное нами стимулированное УФ излучение на образцах ZnO:N при больших мощностях оптической накачки можно объяснить процессами неупругого столкновения и рекомбинации двух взаимодействующих экситонов. При этом с ростом мощности накачки оставшийся экситон переходит во все более

высокое возбужденное состояние, а P -полоса сдвигается в длинноволновую область. Именно квадратичная зависимость данного процесса от плотности экситонов или от интенсивности возбуждения оксида цинка обуславливает его преобладание при больших мощностях накачки. Стимулированное излучение регистрировалось до температур выше комнатной (360 К) (рис. 5, 6).

Ранее [4] мы наблюдали стимулированную люминесценцию слабо кристаллических пленок ZnO, обусловленную прямой рекомбинацией электронов и дырок в электронно-дырочной плазме оксида цинка при сильном возбуждении (более 32 МВт/см²). Низкое кристаллическое качество материала мешало в том случае получению большой концентрации экситонов, необходимой для возникновения P -полосы. Следовательно, высокая кристалличность структуры материала существенна для наблюдения экситонного характера стимулированной люминесценции при азотной и комнатной температурах.

Уменьшение числа кристаллических дефектов в образцах ZnO:N в процессе высокотемпературного отжига позволило наблюдать M -полосу излучательной рекомбинации биэкситонов при $T = 77$ К. Эта полоса превалировала при средних интенсивностях оптической накачки. Малая интенсивность возбуждения приводила к появлению в краевой области свечения линий свободных и связанных на точечных дефектах экситонов, а также EA -полосы, обусловленной рекомбинационными переходами электронов из зоны проводимости на акцепторный уровень примеси азота. Экспериментально определена оптическая глубина акцепторного уровня азота по отношению к валентной зоне: $E_N = 0.123$ эВ.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Программы РАН „Квантовые вычисления“, грантов РФФИ (проекты № 04-02-16437 и № 04-02-16942) и ИИТАС (проект № 2002-0796).

Список литературы

- [1] D.M. Bagnal, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao. Appl. Phys. Lett., **73**, 1038 (1998).
- [2] D.M. Bagnal, Y.F. Chen, M.Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, Y. Yao. J. Cryst. Growth, **184/185**, 605 (1998).
- [3] M. Joseph, H. Tanaba, H. Soeki, K. Ueda, T. Kawai. Physica B, **302/303**, 140 (2001).
- [4] A.N. Gruzintsev, V.T. Volkov, C. Barthou, P. Benallou, J.M. Frigerio. Thin Sol. Films, **459**, 262 (2004).
- [5] A.N. Georgobiani, A.N. Gruzintsev, V.T. Volkov, M.O. Vorobiev, V.I. Demin, V.A. Dravin. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A, **514**, 117 (2003).
- [6] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera. J. Appl. Phys., **84**, 2287 (1998).
- [7] S.A. Studenikin, M. Cocivera, W. Kellner, H. Pascher. J. Luminesc., **91**, 223 (2000).
- [8] H.J. Ko, Y.F. Chen, T. Yao, K. Miyajima, A. Yamamoto, T. Goto. Appl. Phys. Lett., **77**, 537 (2000).
- [9] P. Zu, Z.K. Tang, G.K. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, T. Koinuma. Sol. St. Commun., **103**, 459 (1997).

[10] C. Klingshirn, H. Haug. Phys. Reports, **70**, 315 (1981).

[11] W.Y. Liang, A.D. Yoffe. Phys. Rev. Lett., **20**, 59 (1968).

Редактор Л.В. Шаронова

Spontaneous and stimulated ultraviolet luminescence of the ZnO:N at temperature 77 K

A.N. Georgobiani, A.N. Gruzintsev*, E.E. Yakimov*, C. Barthou[†], P. Benallou^{††}

P.N. Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

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

[†] Université P. et M. Curie,
75252 Paris Cedex 05, France

Abstract The investigations of the spontaneous and stimulated ultraviolet luminescence spectra of the ZnO:N samples with different nitrogen concentration were carried out at temperature 77 K. The emission peaks, related to the recombination of the bound and free excitons, of the biexcitons and of the electrons on a nitrogen acceptor level, have been detected. The optical depth (123 meV) of the impurity acceptor N_O level has been determined. The stimulated ultraviolet emission due to the inelastic exciton–exciton scattering process, was observed by increasing the optical pumped power.