

08,09,13

## Спектры фотолюминесценции внутрицентровых 4f-переходов легирующих примесей редкоземельных металлов в кристаллических пленках ZnO

© М.М. Мездрогина<sup>1</sup>, М.В. Еременко<sup>1</sup>, С.М. Голубенко<sup>2</sup>, С.Н. Разумов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технических институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: margaret.m@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 15 июня 2011 г.)

Исследовано влияние отжига в среде ионизированного азота, дополнительно введенных примесей, режимов постростового отжига на спектры фотолюминесценции внутрицентровых 4f-переходов легирующих примесей редкоземельных металлов (Ce, Eu, Sm, Er, Tm, Yb) в кристаллических пленках ZnO. Пленки получены методами молекулярно-лучевого эпитаксиального роста и магнетронного распыления. По данным рентгеноструктурного анализа пленки были монокристаллическими. Показано, что отжиг в среде ионизированного азота вне зависимости от метода получения пленок ZnO приводит к существенным изменениям спектра фотолюминесценции: уменьшению интенсивности излучения, сдвигу максимума излучения в длинноволновую область спектра. Концентрация азота определялась методом ядерных реакций.

Обнаружены интенсивные линии излучения внутрицентровых 4f-переходов редкоземельных элементов (Sm, Er, Tm, Yb) в кристаллических пленках ZnO, полученных методом магнетронного распыления, интенсивность излучения линий увеличивается при введении ко-допантов — Ce, Er.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН „Сильно коррелированные системы“.

### 1. Введение

ZnO — широкозонный прямозонный полупроводник ( $E_g = 3.34$  eV) с энергией связи свободного экситона  $E = 60$  meV.

Легиrowание данного полупроводника ионами редкоземельных металлов открывает перспективы создания светоизлучающих приборов, рассчитанных на заданную длину волны как в видимой (при легиrowании Tm, Er, Eu), так и в ближней инфракрасной (при легиrowании Yb, Sm, Er) области спектра. Такие приборы могут работать при повышенных температурах и при повышенных воздействиях ионизирующих излучений [1–3].

При легиrowании редкоземельными ионами (РЗИ) и азотом возможна реализация резонансного механизма передачи возбуждения от матрицы ZnO к РЗИ, а также достижение значительной сенсбилизации излучения внутрицентровых 4f-переходов в заранее заданном диапазоне спектральной области [4]. Другим резонансным механизмом является передача возбуждения от матрицы ZnO к внутрицентровым состояниям РЗИ, что возможно при дополнительном легиrowании (в случае легиrowания двумя РЗИ от одного редкоземельного иона к другому).

Такой процесс имел место при эффективном энергопереносе от  $Ce^{3+}$  к  $Er^{3+}$  и от  $Ce^{3+}$  к  $Nd^{3+}$  в матрице алюмоиттриевых гранатов (YAG), что отражалось на виде спектров фотолюминесценции (ФЛ) [5]. При введении

Ce интенсивность линий излучения, характерных для внутрицентровых переходов Er, Nd, увеличивалась. При объяснении наблюдаемого явления целесообразно отметить уникальность электронной структуры Ce. Переходы из возбужденного 5d-состояния в основное 4d-состояние  $Ce^{3+}$  разрешены и не требуют специальных условий, например наличия внутрикристаллических полей, которые могут снять запрет на 4f-переходы, одним из которых является, в частности, переход  $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$  ( $\lambda = 1540$  nm) для Er. Таким образом, можно рассмотреть возможность реализации процессов энергопереноса от возбужденных d-уровней  $Ce^{3+}$  к уровню  $^4F_{9/2}$  ( $E = 1.89$  eV) в  $Er^{3+}$  при совместном легиrowании Ce и Er полупроводниковой матрицы ZnO, предполагая, что реализуются перечисленные выше процессы миграции возбуждения [6,7].

Совместное легиrowание ZnO элементами V группы в анионной подрешетке (N, P), ко-допантом в катионной подрешетке (Ce, Eu, Sm, Er), а затем Eu, Sm, Er, определение оптимального соотношения концентраций, последовательности технологических операций введения допантов и постростовых отжигов позволят реализовать интенсивное излучение внутрицентровых 4f-переходов РЗИ в матрице ZnO. Это дает возможность создания светодиодов для заданной области спектра, а также создания светодиодов белого света. Кроме того, такая реализация процессов последовательного легиrowания может способствовать оптимальному и устойчивому положению акцепторного уровня в запрещенной зоне ZnO.

Актуальность решения поставленной задачи связана с нахождением управляющего параметра, определяющего эффективность легирования широкозонной матрицы ZnO, с целью увеличения интенсивности излучения в видимой и ИК-областях спектра, а также увеличения квантового выхода излучения внутрицентровых  $4f$ -переходов РЗИ с перспективой создания новых оптоэлектронных приборов.

Известно, что РЗИ образуют особый класс излучательных центров в полупроводниковых матрицах: излучательные переходы могут быть реализованы в пределах замкнутой электронной оболочки  $4f$ , экранированной внешними  $5s^2$ -,  $5p^6$ -оболочками от полупроводниковой матрицы. Результатом экранировки является формирование узких линий излучения  $4f$ -переходов, практически не зависящих от температуры.

В настоящей работе были исследованы спектры ФЛ внутрицентровых переходов легирующих примесей РЗИ: Eu, Sm, Er, Tm, Yb, целесообразность выбора которых обоснована далее.

Детальное исследование Eu, Er связано с возможностью создания светоизлучающих приборов для зеленой ( $\lambda = 537\text{--}558\text{ nm}$ ) и красной ( $\lambda = 615\text{--}622\text{ nm}$ ) областей спектра. Кроме того, для Er имеется также линия излучения в ИК-области спектра ( $\lambda = 1540\text{ nm}$ ), соответствующая минимальным потерям в оптическом волокне SiO<sub>2</sub>.

Tm имеет интенсивную линию излучения в синезеленой и ближней ИК-области спектра ( $\lambda = 477$  и  $801\text{ nm}$ ), Sm — в красной, ИК-областях спектра ( $\lambda = 720, 1170, 1200\text{ nm}$ ), Yb имеет наиболее интенсивную из всех исследованных РЗИ линию излучения в ближней ИК-области спектра ( $\lambda = 1060\text{ nm}$ ), которая совпадает с длиной волны излучения лазера на YAG.

Се, Yb используются как ко-допанты, активаторы излучения других РЗИ [5]. Используемые в настоящей работе примеси РЗИ являются одновременно и объектом, и инструментом исследований — оптическим зондом параметров исследуемых пленок ZnO. В частности, исследования кристаллических пленок ZnO, легированных РЗИ, позволяют качественно оценить влияние пространственных неоднородностей дефектов и определяемых ими параметров транспорта носителей на интенсивность излучения внутрицентровых переходов РЗИ.

Последнее может быть реализовано при следующих условиях: 1) частичное снятие квантовых правил запрета на электронные переходы в пределах замкнутой электронной оболочки; 2) обеспечение эффективных путей переноса энергии возбуждения от матрицы к РЗИ; 3) высокая концентрация оптически активных центров РЗИ.

Частичное снятие правил запрета достигается путем подбора необходимой симметрии и силы кристаллического поля, в котором помещается РЗИ в матрице ZnO. Обеспечение высокой концентрации оптически активных центров РЗИ достигается подбором ее оптимального значения, поскольку может иметь место концентрационное гашение излучения внутрицентровых  $4f$ -переходов.

Для реализации наибольшей оптической активности РЗИ используются различные режимы отжига, параметры которых определяются методом получения пленок ZnO [8]. В работе [9] было показано, что оптимальное поле лигандов реализуется при наличии кластеров Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с псевдооктаэдромной точечной группы  $S_{4v}$ . Концентрация ионов Er, при которой наблюдается максимальная интенсивность излучения с  $\lambda = 1540\text{ nm}$ , равна  $5 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ . В ряде работ отмечалась способность Er к сегрегации [10].

Известно, что среди всех РЗИ Eu, Ce обладают высокой химической активностью, вследствие чего формируют локальное окружение путем присоединения ионов O<sub>2</sub> из вакансии кислорода в полупроводниковой матрице ZnO.

Zm, Tm, Yb по сравнению с Er, Eu обладают меньшей способностью к сегрегации, что обусловлено, по всей видимости, меньшей химической активностью и большей величиной поверхностной энергии.

Целью настоящей работы является исследование влияния концентрации РЗИ, дополнительно введенных примесей, режимов отжига на спектры излучения внутрицентровых  $4f$ -переходов РЗИ в кристаллических пленках ZnO, легированных Ce, Eu, Sm, Er, Tm, Yb.

## 2. Эксперимент

Монокристаллические пленки ZnO были получены двумя различными методами: методом молекулярно-лучевого эпитаксиального роста — пленки типа I и методом магнетронного распыления мишени ZnO — пленки типа II. Монокристаллическая структура всех пленок была подтверждена данными рентгеноструктурного анализа (установка УРС-59).

Определение концентрации металлических примесей в исследуемых пленках проводилось с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа на установке XR-1Apt при температуре  $T = 300\text{ K}$ .

Относительное содержание газовых примесей (азота, кислорода, углерода) в пленке ZnO определялось методом спектрометрии ядерных реакций с дейтронами на аналитическом комплексе ПИЯФ РАН, созданном на электростатическом ускорителе ЭСУ-2 [11]. Энергия дейтронов была  $0.9\text{ MeV}$ , диаметр пучка —  $2\text{ nm}$ .

Оптические измерения спектров ФЛ проводились на дифракционном спектрометре СДЛ-2 с обратной линейной дисперсией  $1.3\text{ nm/mm}$  в областях краевой и примесной люминесценции кристаллических пленок ZnO. Спектральное разрешение щели при записи спектров равно  $2.6\text{ \AA}$ .

В качестве источника излучения, возбуждающего ФЛ в стационарном режиме, использовались два типа лазеров.

1. Непрерывный He–Cd-лазер с длиной волны излучения  $\lambda = 325\text{ nm}$  и мощностью излучения  $15\text{ nW}$  (межзонное возбуждение ZnO).

2. Непрерывный аргоновый лазер типа ЛГ-106М с мощностью излучения 0.5 W и селекцией длины волны излучения с помощью поворотной призмы, установленной на месте глухого зеркала, что позволяло получать генерацию на длине волны  $\lambda = 488 \text{ nm}$  (для подсветки внутрицентровых переходов РЗИ).

Для корректного сравнения спектров излучения различных пленок ZnO контролируемые параметры — угол падения луча, интенсивность возбуждающего света, температура — были постоянными.

### 3. Экспериментальные результаты

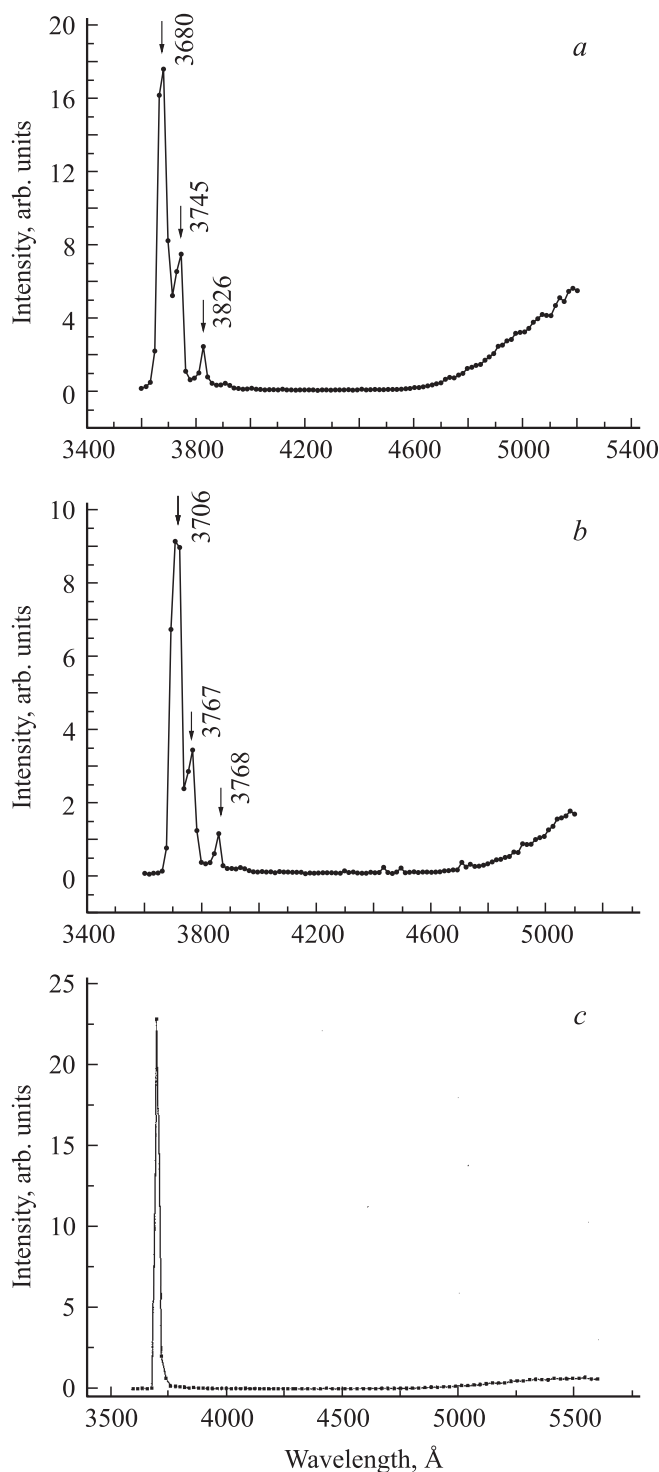
Спектры ФЛ исходных пленок типа I при  $T = 78 \text{ K}$ ,  $\lambda = 325 \text{ nm}$  приведены на рис. 1, *a*. Спектры однородно уширены, с большой интенсивностью излучения  $I$ , максимум длины волны излучения  $\lambda_{\text{max}} = 368 \text{ nm}$ , что соответствует положению  $B$ -экситона, связанного на нейтральном доноре ( $D^0, X_B$ ), в объемных кристаллах ZnO [12]. Ширина линии на полувысоте (FWHM) равна 40 meV. Имеются полосы излучения с меньшей интенсивностью при  $\lambda_1 = 374.5 \text{ nm}$  и  $\lambda_2 = 382.6 \text{ nm}$ , что, вероятно, связано с наличием фоновых повторений  $B$ -экситона ( $D^0, X_B$ ). Имеется также полоса излучения в длинноволновой области спектра с  $\lambda_{\text{max}} = 520\text{--}540 \text{ nm}$ .

На рис. 1, *b* ( $T = 78 \text{ K}$ ,  $\lambda = 325 \text{ nm}$ ) приведен спектр ФЛ пленки типа I после обработки в среде ионизированного азота в высокочастотном разряде газовой смеси аргона с азотом. Обработка в среде ионизированного азота была использована для уменьшения концентрации безызлучательных рекомбинационных центров. Известно, что азот, замещая кислород в анионной подрешетке, является акцептором в ZnO. Поскольку исходные пленки имели  $n$ -тип проводимости, введение акцепторной примеси компенсирует влияние примесей и дефектов, приводящих к существованию проводимости  $n$ -типа. Согласно данным анализа концентрации азота в пленках с помощью метода ядерных реакций, атомное отношение N к O составляло  $C_N/C_O = 0.035$ , т.е. концентрация азота  $C_N > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Распределение азота по глубине в пленке ZnO равномерное, поскольку спектр  $\alpha$ -частиц, возникших в результате реакции дейтронов с азотом пленки ( $^{14}\text{N} + d \rightarrow ^{12}\text{C} + \alpha_1$ ), имеет плоскую вершину в диапазоне энергий от 4.5 до 5 MeV [11].

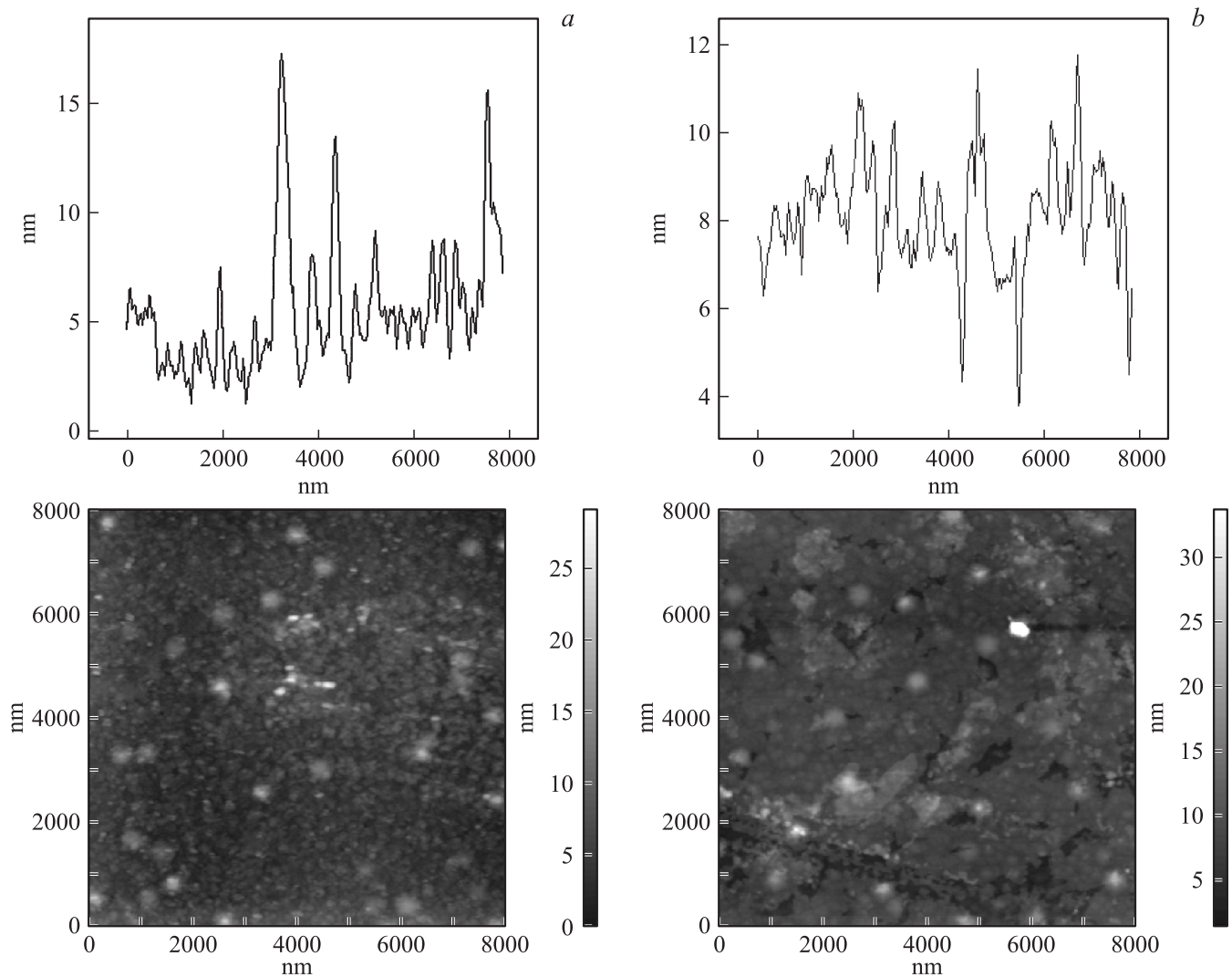
Для пленок типа I постростовая обработка в среде ионизированного азота приводит к уменьшению интенсивности излучения в длинноволновой (зеленой) и в коротковолновой областях, в области близкрасовой ФЛ (БКФЛ), а также к сдвигу максимума интенсивности излучения  $\lambda_{\text{max}}$  в длинноволновую область на 2.6 nm ( $\lambda_{\text{max}} = 370.6 \text{ nm}$ ). Изменения величины FWHM на наблюдалось; как и до отжига, величина FWHM = 40 meV. После отжига линии фоновое повторения сместились: одна линия — в длинноволновую область ( $\lambda_1 = 376.7 \text{ nm}$ ), другая — в коротковолновую область ( $\lambda_2 = 376.8 \text{ nm}$ ).

На рис. 1, *c* приведен вид спектра ФЛ пленки типа I, обработанной в среде ионизированного азота,

при  $T = 15 \text{ K}$ ,  $\lambda = 325 \text{ nm}$ . По сравнению со спектром ФЛ, измеренным при  $T = 78 \text{ K}$ , максимум длины волны излучения незначительно сместился в коротковолновую область ( $\lambda_{\text{max}} = 370.1 \text{ nm}$ ) со сравнени-ми для той же пленки при  $T = 78 \text{ K}$ . Несущественно



**Рис. 1.** Спектры ФЛ пленок ZnO типа I: исходных (*a*) и отожженных в среде ионизированного  $\text{N}_2$  (*b, c*) при  $\lambda = 325 \text{ nm}$ . *a, b* —  $T = 78 \text{ K}$ , FWHM = 40 meV; *c* —  $T = 15 \text{ K}$ , FWHM = 21.2 meV.



**Рис. 2.** Морфология поверхности и поперечное сечение пленок ZnO типа I: исходной (а) и обработанной в среде ионизированного  $N_2$  (b).  $T = 300$  K.

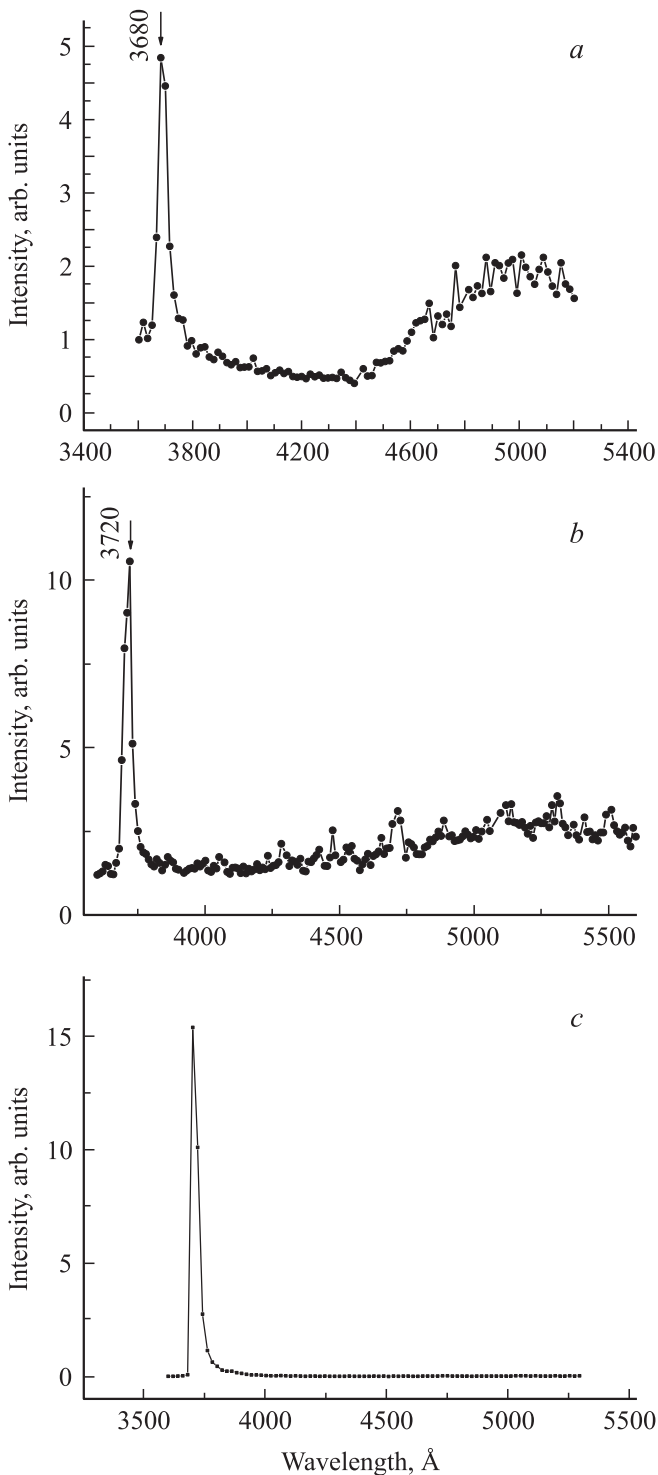
изменилось положение  $B$ -экситона, величина FWHM уменьшилась до 21.2 meV, интенсивность излучения существенно увеличилась.

С помощью атомной силовой микроскопии исследовалось влияние отжига на вид морфологии поверхности (рис. 2). Видно, что исходная пленка имеет более развитую морфологию поверхности, чем отожженная, что, вероятно, и является причиной большей величины интенсивности излучения исходной пленки.

В спектрах рентгеновской флуоресценции пленок ZnO типа I до и после отжига виден пик  $K_{\alpha}$ , соответствующий наличию Al (с не изменяющейся в результате отжига концентрацией  $C < 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), чем, вероятно, и объясняется наличие линий излучения с  $\lambda_1 = 374.5 \text{ nm}$  и  $\lambda_2 = 382.6 \text{ nm}$  в исходных пленках и  $\lambda_1 = 376.7 \text{ nm}$  и  $\lambda_2 = 376.8 \text{ nm}$  в пленках, отожженных в среде ионизированного азота. Сдвиг излучения пика с  $\lambda_2 = 382.6 \text{ nm}$  в коротковолновую область спектра до  $\lambda_2 = 376.8 \text{ nm}$ , возможно, связан с образованием соединения Al-O-N с малой концентрацией в матрице ZnO.

Спектры ФЛ пленок ZnO типа I, исходных и после отжига, можно рассматривать как неоднородно уширенные, величины FWHM (до и после отжига) равны 40 meV. Неоднородное уширение возникает, как известно, вследствие того, что длины волн излучения, отвечающие излучательной рекомбинации носителей, локализованных на разных мелких центрах, несколько различаются. Причиной различия является дисперсия энергии термализации мелких уровней  $\Delta E_{DT}$  (и, следовательно, связанных на них экситонов) вследствие различных значений локального потенциала  $V_{loc}$  в местах расположения мелких дефектов.

Спектр ФЛ исходных пленок ZnO типа II приведен на рис. 3, а. Как и для пленок ZnO типа I, спектр ФЛ уширен в области БКФЛ ( $\lambda_{max} = 368 \text{ nm}$ ), т. е. соответствует положению  $B$ -экситона ( $D^0, X_B$ ), связанного на нейтральном доноре, что совпадает с данными по положению  $B$ -экситона ( $D^0, X_B$ ) для пленок типа I. Интенсивность излучения  $I$  меньше, чем для пленок типа I, величина FWHM = 37 meV, имеется полоса излучения в



**Рис. 3.** Спектры ФЛ пленок ZnO типа II: исходных (a) и отожженных в среде ионизированного N<sub>2</sub> (b, c) при  $\lambda = 325$  nm. a —  $T = 78$  K, FWHM = 37 meV; b —  $T = 78$  K, FWHM = 35 meV; c —  $T = 15$  K, FWHM = 36.9 meV.

длинноволновой области спектра с  $\lambda_{\max} = 520\text{--}540$  nm. В спектре ФЛ пленок типа II нет линий излучения, характерных для линий фоновнного повторения B-экситона ( $D^0$ ,  $X_B$ ).

Таким образом, с точки зрения характеристик параметров спектров ФЛ исходных пленок ZnO спектры ФЛ пленок типа I подобны спектрам пленок типа II.

По данным рентгеноструктурного анализа пленки ZnO типов I и II являются монокристаллическими, ось Z(111) перпендикулярна плоскости пленок. Рентгеновский флуоресцентный анализ позволяет сделать вывод, что в пленках ZnO типа II имеется примесь Fe, что, согласно данным работ [12,13], может приводить к уменьшению интенсивности излучения в области БКФЛ, наблюдаемому в этом случае.

Рис. 3, b иллюстрирует влияние отжига в ионизированном азоте на вид спектров ФЛ пленок типа II ( $T = 78$  K,  $\lambda = 325$  nm). При сопоставлении данных рис. 1, 3 видно, что обработка в ионизированном азоте по-разному влияет на вид спектров ФЛ исследуемых пленок. Для пленок типа II наблюдается больший, чем для пленок типа I, сдвиг максимума  $\lambda_{\max} = 372$  nm, соответствующего положению A-экситона, связанного на нейтральном доноре ( $D^0$ ,  $X_A$ ), в длинноволновую область спектра — на 4 nm вместо 2.6 nm для пленок типа I. Также наблюдается уменьшение величины FWHM = 35 meV и существенное уменьшение интенсивности излучения в длинноволновой области спектра. Концентрация азота в пленках типа II значительно меньше, чем в пленках типа I, поскольку было уменьшено время обработки в ионизированном азоте.

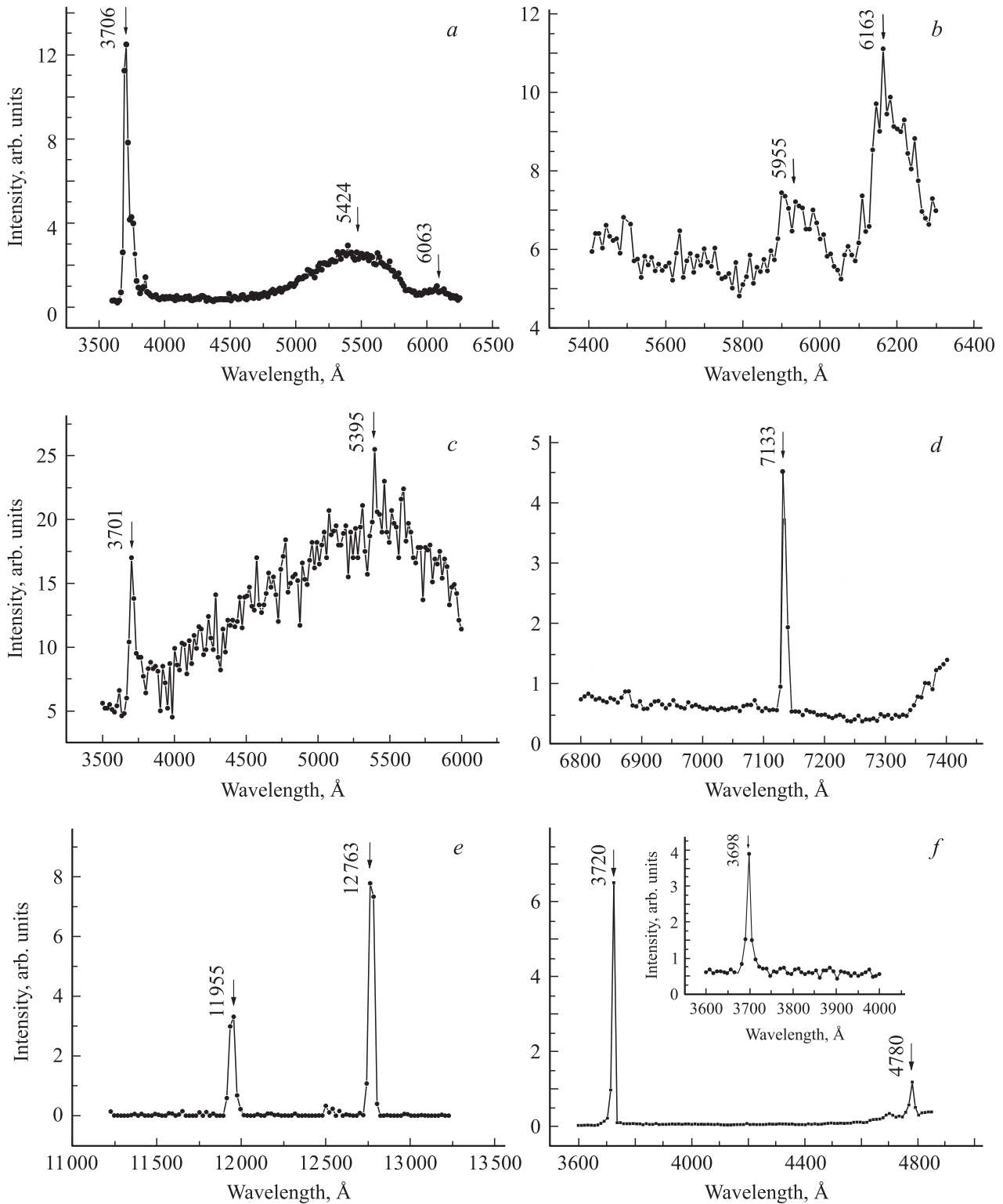
Предполагается, что существенные изменения вида спектров ФЛ пленок ZnO в результате отжига определяются не только концентрацией введенного азота, но и перестройкой кристаллической структуры, вероятно уменьшением напряжений несоответствия, о чем свидетельствует смещение положения  $\lambda_{\max}$  после отжига в длинноволновую область спектра. Следует отметить, что в качестве подложек для пленок ZnO типа I использовали сапфир (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а для пленок типа II — Si с нанесенным на него методом твердофазных реакций 6H-SiC, что и определяет разницу в величинах напряжений несоответствия, а следовательно, и в величинах сдвигов  $\lambda_{\max}$  в длинноволновую область спектра для пленок типов I и II после отжига.

Спектр ФЛ пленок типа II после отжига в азотной плазме при  $T = 15$  K представлен на рис. 3, c. Видно, что уменьшение температуры измерений по сравнению с  $T = 78$  K привело к уменьшению  $\lambda_{\max} = 370.1$  nm, FWHM = 36.9 meV, увеличению интенсивности излучения и практически полному отсутствию излучения в длинноволновой области спектра, что сопоставимо с ранее рассмотренными данными по влиянию уменьшения температуры измерения на пленки ZnO типа I.

Для легирования РЗИ пленок ZnO, как и в случае введения РЗИ в пленки GaN, а также в структуры с квантовыми ямами на основе InGaN/GaN [14], использовали метод диффузии.

На рис. 4 приведены спектры ФЛ пленок ZnO типов I и II при легировании Eu, Sm, Er и Tm.

На рис. 4, a приведен спектр ФЛ пленок ZnO типа I, легированных Eu, которые до легирования не были отожжены в ионизированном азоте.



**Рис. 4.** Спектры ФЛ пленок ZnO типов I (*a, c*) и II (*b, d-f*) при  $T = 78$  K,  $\lambda = 325$  nm. Пленки легированы Eu (ZnO(Eu)) (*a, b*), Er (ZnO(Er)) (*c*), Sm (ZnO(Sm)) (*d, e*), Tm (ZnO(Tm)) (*f*);  $\text{FWHM}_{4f} = 4.5$  (*d*), 3.14 (*e*), 11 meV (*f*); *d* и *f* — в видимой области спектра, *e* — в ближней ИК-области. Спектра на части *e* получен с подсветкой аргоновым лазером ( $\lambda = 488$  nm). На вставке — спектр ФЛ нелегированной исходной пленки.



На рис. 4, *b* приведен спектр ФЛ при  $T = 78$  К,  $\lambda = 325$  нм в области, характерной для  $4f$ -переходов Eu в пленках ZnO типа II. Для полосы излучения, соответствующей внутрицентровым  $4f$ -переходам Eu, величина FWHM = 42 meV; для линии излучения  $\lambda \approx 590$  нм (переход  ${}^5D_0 - {}^7F_1$ ) величина FWHM = 42 meV, для линии  $\lambda \approx 620$  нм (переход  ${}^5D_1 - {}^7F_1$ ) FWHM = 38 meV.

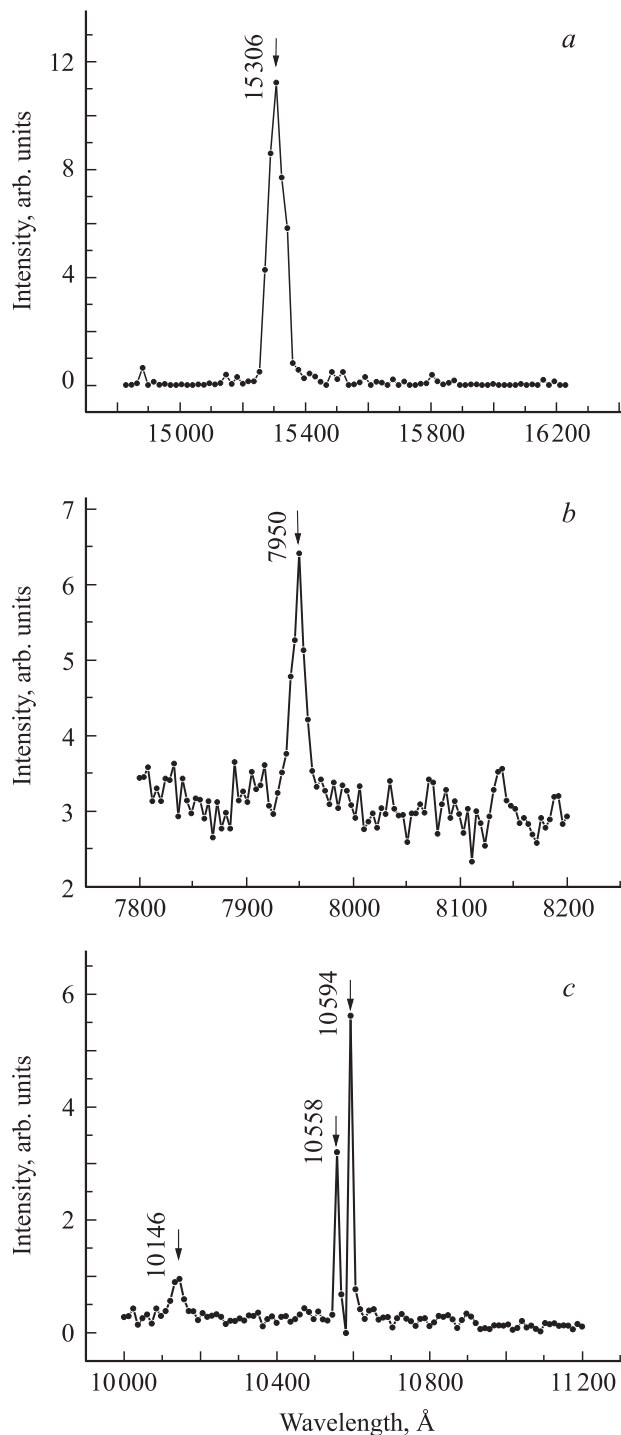
На рис. 4, *c* приведен спектр ФЛ для легированных Er пленок ZnO типа I, исходная пленка не была отожжена в среде ионизированного азота. Интенсивность внутрицентровых  $4f$ -переходов PЗИ (Eu, Er) при легировании одной примесью пленок ZnO типов I и II мала, что может быть обусловлено как малой величиной концентрации легирующих примесей (рис. 4, *a-c*), так и сегрегацией примесей Eu, Er и неоптимальным локальным кристаллическим (лигандным) окружением. Ранее в работе [12] также были обнаружены линии излучения малой интенсивности, характерные для внутрицентровых переходов Er, но пленки ZnO не подвергались постростовой обработке, а концентрация ( $C_{Er} < 10^{17}$  см $^{-3}$ ) была недостаточной для реализации интенсивного излучения, характерного для внутрицентровых  $4f$ -переходов Er. По сравнению с интенсивностью излучения внутрицентровых переходов Eu, Er интенсивность внутрицентровых  $4f$ -переходов Sm, Tm в пленках ZnO типа II достаточно велика (рис. 4, *d-f*). Ранее на примере вюртцитных кристаллов *n*-GaN, легированных Sm, Tm, было показано наличие интенсивного излучения, характерного для внутрицентровых  $4f$ -переходов этих PЗИ. Интенсивное излучение объяснялось малой сегрегационной способностью Sm, Tm и малой концентрацией примесно-дефектных комплексов в кристаллах [14]. В видимой области спектра ФЛ пленок ZnO, легированных Sm или Tm, происходит увеличение интенсивности излучения в области БКФЛ по сравнению с интенсивностью излучения нелегированной пленки, т.е. наблюдается эффект геттерирования. Интенсивность излучения пленок ZnO типа II в области БКФЛ увеличивается в результате легирования Sm, Tm.

На рис. 4, *d* представлен спектр ФЛ пленок ZnO типа II, легированных Sm, в видимой области спектра.

В видимой области спектра интенсивность излучения внутрицентровых  $4f$ -переходов Sm (рис. 4, *d*,  $\lambda = 713.3$  нм, величина FWHM = 4.5 meV), как и в *n*-GaN [14], свидетельствует о достаточно высокой концентрации оптически активных ионов, оптимальном локальном окружении Sm и слабой способности примеси к сегрегации.

В то же время интенсивность излучения внутрицентровых  $4f$ -переходов Sm, введенного в структуры с квантовыми ямами на основе InGaN/GaN, была незначительна, несмотря на то что легирующая примесь была расположена в барьерном слое *n*-GaN [14]. Таким образом, при введении PЗИ в качестве оптического зонда по интенсивности излучения внутрицентровых  $4f$ -переходов можно оценивать параметры полупроводниковой матрицы [14]. Дополнительная подсветка аргоновым лазером ( $\lambda = 488$  нм) использовалась для идентификации положения примесной полосы PЗИ в ZnO.

Рис. 4, *e* иллюстрирует влияние подсветки на интенсивность излучения  $4f$ -переходов Sm в ближней ИК-области спектра ( $\lambda = 1195.5, 1276.3$  нм), для которых величина FWHM = 3.14 meV.



**Рис. 5.** Спектры ФЛ-пленок ZnO типа II при  $T = 78$  К,  $\lambda = 325$  нм в ближней ИК-области спектра. Пленки легированы Ce, Er (ZnO(Ce,Er)) (*a*), Ce, Tm (ZnO(Ce,Tm)) (*b*), Er, Yb (ZnO(Er,Yb)) (*c*); FWHM $_{4f}$  = 10 (*a*), 3.14 (*b*), 1.2 meV (*c*). Спектр на части *a* получен с подсветкой аргоновым лазером ( $\lambda = 488$  нм).

На рис. 4, *f* приведен спектр ФЛ пленки ZnO типа I, легированной Tm, в видимой области спектра. Видна полоса излучения в области БКФЛ, а также полоса излучения с  $\lambda = 478$  nm, для которой FWHM = 11 meV, характерная для внутрицентровых 4*f*-переходов Tm (переход  $^1G_4 - ^3H_6$ ). На вставке к рис. 4, *f* представлен спектр ФЛ исходной нелегированной пленки ZnO (FWHM = 40 meV), интенсивность излучения которой в области БКФЛ невелика. В результате легирования Tm в области БКФЛ величина FWHM стала равной 16 meV, интенсивность излучения увеличилась более чем на два порядка (в 150 раз), что свидетельствует о геттерировании РЗИ дефектов полупроводниковой матрицы [15]. Положение  $\lambda_{\max} = 372$  nm осталось прежним, т. е. таким же, как в нелегированной пленке ZnO.

Дополнительное введение ко-допантов, как было показано ранее для *n*-GaN, InGaN/GaN, приводит к существенному увеличению интенсивности внутрицентровых переходов РЗИ [14].

На рис. 5, *a* представлены спектры ФЛ внутрицентровых 4*f*-переходов Er в ИК-области при дополнительном введении ко-допанта Ce, а также дополнительной подсветке Ar-лазером ( $\lambda = 488$  nm). Видна полоса излучения  $\lambda = 1530.6$  nm (FWHM = 10 meV), характерная для перехода  $^4I_{15/2} - ^4I_{13/2}$ .

На рис. 5, *b* представлен вид ФЛ пленки ZnO типа II, легированной ко-допантами Ce и Tm, в длинноволновой области спектра,  $\lambda = 795$  nm (переход  $^1G_4 - ^3H_5$ ), FWHM = 3.14 meV.

На рис. 5, *c* показано влияние другого РЗИ-активатора Er на вид спектра ФЛ пленки ZnO типа II, легированной Er и Yb, в ближней ИК-области спектра ( $\lambda = 1059.4$  nm, FWHM = 1.2 meV) и при  $\lambda = 105.58$  nm (FWHM = 1.2 meV).

В результате исследований влияния различных режимов отжига на вид спектров ФЛ внутрицентровых переходов РЗИ оказалось, что при температуре отжига  $T > 800$  K наблюдается отшелушивание пленок ZnO от подложек. Температура отжига пленок ZnO типа II, равная температуре напыления пленок, была оптимальной для реализации процессов диффузии РЗИ в матрицу ZnO.

#### 4. Обсуждение результатов

Спектры излучения монокристаллических пленок ZnO типов I и II подобны спектрам пленок объемных кристаллов ZnO, исследованных авторами ранее [12]. Исследованные спектры сравниваются по величинам интенсивности излучения *I*, ширины на полувысоте FWHM, положению максимума линии излучения  $\lambda_{\max}$ .

Ранее было показано, что интенсивность излучения внутрицентровых переходов РЗИ, введенных в полупроводниковую матрицу, определяется концентрацией примесно-дефектных комплексов матрицы [14].

Для реализации эффективного излучения внутрицентровых 4*f*-переходов кроме достаточно высокой концентрации оптически активных РЗИ необходимо обеспечить эффективные пути переноса энергии возбуждения от матрицы к ионам и минимальную концентрацию примесно-дефектных комплексов.

Формирование спектров ФЛ внутрицентровых переходов РЗИ в пленках ZnO определяется в том числе и параметрами полупроводниковой матрицы, особенностями ее структуры. Известно, что РЗИ могут занимать положение примеси, расположенной по границам зерен ZnO. Наличие дефекта — вакансии ионизированного кислорода  $V_O$  — делает вероятным вхождение РЗИ в качестве примеси замещения в комплекс РЗИ- $V_O$ . Процесс возбуждения РЗИ с передачей энергии возбуждения вне зависимости от его положения (на границе зерен в качестве примеси замещения) может быть реализован как с переносом, так и без переноса заряда с различной интенсивностью излучения. Согласно литературным данным, вероятнее всего, реализуется механизм возбуждения с переносом заряда [16], поскольку в матрице всегда имеется соответствующий примесный уровень с помощью которого реализуется передача энергии на первом этапе. В работе [16] рассматривается передача энергии от полупроводниковой матрицы ZnO редкоземельному иону Eu. Ион может находиться в двух различных зарядовых состояниях ( $Eu^{3+}$  и  $Eu^{2+}$ ), и передача энергии идет с переносом заряда через ловушечный уровень с  $E = 3.02$  eV. Несмотря на рассмотрение механизма с переносом заряда, в случае легирования Eu [16] полосы излучения, характерной для  $Eu^{2+}$ , не наблюдается, а имеются линии излучения, характерные для  $Eu^{3+}$ .

В ряде работ [7,17] предполагается, что РЗИ, как правило, находятся на поверхности кристаллитов ZnO и интенсивность излучения внутрицентровых переходов в основном определяется концентрацией ловушек  $V_O$ , в которых кислород может быть не в нейтральном, а в ионизованном состоянии. В таком случае, по мнению авторов перечисленных выше работ, наличие окислов РЗИ-О будет источником излучения внутрицентровых 4*f*-переходов РЗИ. В то же время вследствие малой концентрации примесей РЗИ, находящихся на поверхности кристаллитов, интенсивность излучения 4*f*-переходов невелика, что и констатируется в работах [7,16,17].

Влияние РЗИ как ко-допантов подробно рассматривается на примере передачи возбуждения от Yb к Er [7], приводится схема переходов.

Особенности пленок типа II по сравнению с пленками типа I обусловлены различиями концентрации введенного азота, а также материалом подложек. Сапфир, используемый для нанесения пленок типа I, имеет, согласно данным рентгеновского флуоресцентного анализа, примесь Fe, которая, как показано в работе [12], приводит к уменьшению интенсивности ФЛ. Кроме того, в пленках типа I имелась примесь Al. В пленках типа II в качестве подложки использовалась композиция Si с нанесенным на него SiC, в котором не было обнаружено



примеси Fe; кроме того, концентрация введенного N в пленках типа II была значительно меньше, чем в пленках типа I. Можно с некоторой долей вероятности предположить, что в подложке Si/SiC имеют место включения тетраэдрической кристаллической решетки с симметрией  $C_{4v}$  точечной группы. По всей вероятности, именно различиями материалов подложки пленок типов I и II, а также концентраций введенного азота и фоновых примесей обусловлено интенсивное излучение внутрицентровых  $4f$ -переходов РЗИ в матрице пленок ZnO типа II и весьма незначительная интенсивность излучения в пленках типа I. Все спектры ФЛ внутрицентровых  $4f$ -переходов РЗИ в монокристаллических пленках ZnO являются неоднородно уширенными. Неоднородное уширение линии излучения, которое характеризуется величиной FWHM, возникает вследствие того, что длины волн излучения, отвечающего излучательной рекомбинации носителей, локализованных на разных центрах, несколько различаются. Причиной этого различия является дисперсия энергии термоактивации уровней  $\Delta E_{DT}$  вследствие различных значений локального потенциала  $V_{loc}$  в местах расположения связанных с РЗИ дефектов. Следовательно, чем больше величина FWHM линий, характерных для внутрицентровых  $4f$ -переходов, тем больше вероятность различного положения примеси в матрице. Поэтому по виду спектров ФЛ, в частности по величине FWHM полосы излучения внутрицентровых переходов, оценивалась вероятность различных положений РЗИ в легированных монокристаллических пленках ZnO. По всей вероятности, полупроводниковая матрица пленок ZnO типа II на подложке Si/SiC дает возможность реализации внутрицентровых  $4f$ -переходов РЗИ для сенсibilизации излучения.

## 5. Выводы

1. Изучены спектры ФЛ внутрицентровых  $4f$ -переходов легирующих примесей РЗИ в кристаллических пленках ZnO, полученных различными методами.

2. Исследовано влияние отжига в среде ионизированного азота на формирование спектров ФЛ пленок ZnO, полученных разными методами. Вне зависимости от метода нанесения пленок влияние отжига сводится к сдвигу максимума излучения в длинноволновую область спектра, уменьшению интенсивности излучения в коротко- и длинноволновых областях спектра.

3. Определены концентрация азота и его распределение по толщине пленки ZnO с помощью метода ядерных реакций.

4. Обнаружены интенсивные линии излучения внутрицентровых  $4f$ -переходов РЗИ (Sm, Er, Tm, Yb) в матрице ZnO для пленок, полученных методом магнетронного распыления. Интенсивность излучения линий увеличивается при введении ко-допантов — Ce, Er.

Наиболее интенсивная линия излучения в ближней ИК-области наблюдалась в случае легирования Yb пленок ZnO.

Авторы выражают благодарность Н.Н. Сырниковой за рентгеноструктурные исследования пленок ZnO.

## Список литературы

- [1] Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures processing, properties and applications / Ed. C. Jagadish, S. Pearton. Elsevier, Amsterdam, (2006). 589 p.
- [2] D.C. Look. J. Electron. Mater. **35**, 1299 (2006).
- [3] P.M. Parthangal, R.E. Cavicchi, M.R. Zachariah. Nanotechnology **17**, 3786 (2006).
- [4] Z. Zhou, T. Komori, M. Yoshino, M. Morinaga, N. Matsunami, A. Koizumi, Y. Takeda. Appl. Phys. Lett. **86**, 041 107 (2005).
- [5] А.А. Каминский. Лазерные кристаллы. Наука, М. (1975).
- [6] Y. Iqbal, X. Liu, H. Zhu, Ch. Pan, Y. Zhang, D. Yu, R. Yu. J. Appl. Phys. **106**, 083 515 (2009).
- [7] J. Lang, Q. Ham, C. Li, J. Yang, X. Li, L. Yang, Y. Zhang, M. Gao, D. Wang, J. Cao. J. Appl. Phys. **107**, 074 302 (2010).
- [8] X.M. Teng, H.T. Fan, S.S. Pan, C. Ye, G.H. Li. J. Appl. Phys. **100**, 053 507 (2006).
- [9] M. Ishi, Sh. Komura, T. Morikawa, Y. Aoyagi. J. Appl. Phys. **89**, 3679 (2001).
- [10] S.O. Kuchehev, J.E. Brandby, S. Ruffel, C.P. Li, T.E. Felner, A.V. Hamzo. Appl. Phys. Lett. **90**, 221 901 (2007).
- [11] В.М. Лебедев. Сб. тр. IV Междунар. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“. СПб. (2004). 329 с.
- [12] М.М. Мездрогина, В.В. Криволапчук, Н.А. Феоктистов, Э.Ю. Даниловский, Р.В. Кузьмин, С.В. Разумов, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТП **42**, 7, 782 (2008).
- [13] М.М. Мездрогина, Э.Ю. Даниловский, Р.В. Кузьмин, Н.К. Полетаев, А.В. Марченко, Г.А. Бордовский, М.В. Чукичев, М.В. Еременко. ФТП **44**, 4, 445 (2010).
- [14] М.М. Мездрогина, Э.Ю. Даниловский, Р.В. Кузьмин. ФТП **44**, 3, 338 (2010).
- [15] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина, О.В. Кожанова. ФТП **40**, 9, 1033 (2006).
- [16] J. Peterson, Ch. Brimont, M. Gallart, P. Gillot, G. Schrenber, C. Ulpag-Bullet, C. Collins, A. Dinia. J. Appl. Phys. **107**, 123 522 (2010).
- [17] S. Soumahoro, G. Schmerber, D. Danayar, S. Colis, M. Abd-Lefdie, N. Nassanain, A. Berrada, D.-H. Hiller, A. Slaouri, H. Rinner, A. Dinia. J. Appl. Phys. **109**, 033 708 (2011).