Известия НАН Армении, Физика, т.43, №3, с.224-232 (2008)

УДК 535.37

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ZnO:Er

Н.Р. АГАМАЛЯН[1], Р.К. ОВСЕПЯН[1], Е.А. КАФАДАРЯН[1],
Р.Б. КОСТАНЯН[1], С.И. ПЕТРОСЯН[1], Г.О. ШИРИНЯН[1],
М.Н. НЕРСИСЯН[1], А.Х. АБДУЕВ[2], А.Ш. АСВАРОВ[2]

[1] Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак

[2] Институт физики, Дагестанский научный центр РАН, Махачкала

(Поступила в редакцию 12 декабря 2007 г.)

Исследовано влияние концентрации примеси и отжига в окислительной атмосфере на структурные, оптические и электрические свойства пленок ZnO:Er, полученных методом вакуумного электронно-лучевого напыления на сапфировых подложках. Оптические характеристики этих пленок исследованы в УФ, видимом и ИК диапазонах методами абсорбционно-отражательной и излучательной спектроскопии. Проведены также измерения удельного сопротивления полученных пленок. Экспериментальные результаты показали, что изначально пленки ZnO:Er имеют высокую прозрачность в видимой области, низкое удельное сопротивление и могут быть использованы как эффективные прозрачные проводящие оксиды (TCOs). В то же время эти пленки после отжига в окислительной атмосфере имеют видимую полосу излучения, что может быть использовано при изготовлении светодиодов.

1. Введение

Оксид цинка (ZnO) является широкозонным (E_g - 3.3 эВ) полупроводником $A^{II}B^{VI}$ с проводимостью *n*-типа, имеющим потенциально важное применение в качестве прозрачных электродов, газовых сенсоров, светоизлучающих и оптоэлектронных устройств. Легированные эрбием пленки ZnO (ZnO:Er) являются важным материалом для светодиодов, лазерных диодов и оптических усилителей на ~1.54 мкм из-за их высокой электрической проводимости и прозрачности [1-5]. Увеличение числа излучающих центров эрбия достигается посредством отжига и дополнительного легирования кислородом. Термическая обработка не только улучшает кристаллическое качество пленок, но также приводит к взаимодействию между пленкой и примесью, особенно при высоких температурах [5-9].

В данной работе исследовано влияние температуры и длительности окислительного отжига на структурные, оптические и электрические характеристики чистых и легированных эрбием пленок ZnO. Измерены оптическое пропускание (T), отражение (R), коэффициент поглощения α, ширина запрещенной зоны (E_g), удельное сопротивление (ρ), концентрация (N) и подвижность (μ) электронов в чистых и легированных пленках до и после термического

отжига на воздухе.

2. Методика эксперимента

Чистые и легированные эрбием пленки ZnO были изготовлены методом вакуумного электронно-лучевого напыления [10,11] на подложках из сапфира с ориентацией (0001). Синтезированные керамические таблетки ZnO и ZnO:Er использовались в качестве мишеней для напыления. После напыления пленки отжигались на воздухе для оптической активации ионов Er. Кристаллическое качество и ориентация полученных пленок устанавливались методом рентгеновской дифракции. Концентрация примеси в пленках определялась электронным сканирующим микроскопом с системой микроанализа, основанного на возбуждении характеристического рентгеновского излучения. Порог чувствительности этого измерения $\approx 10^{-2}$ ат%. Точность измерения отношения концентраций Er/Zn $\approx 10^{-5}$, это означает точность определения концентрации эрбия $\approx$0.1 ат%. Спектры пропускания и отражения регистрировались при комнатной температуре с использованием УФ, видимого и ИК спектрофотометров. Источником возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) служила ртутная лампа с выходной мощностью 50 Вт. Спектры ФЛ регистрировались при комнатной температуре спектрометром ДФС-12. Электрическое сопротивление пленок измерялось стандартным четырехзондовым методом.

3. Обсуждение результатов

Спектры оптического пропускания T и отражения R исследованных пленок в зависимости от энергии фотонов $\hbar\omega$, измеренные в диапазоне длин волн 300-5000 нм, показывают более чем 80% пропускания в видимой и ближней ИК областях с несколькими интерференционными полосами и резким УФ краем. Измеренные значения пропускания T и отражения R превращались в коэффициенты поглощения α с помощью соотношения

$$\alpha(\lambda) = 1/d \ln[(1-R)^2/T] , \qquad (1)$$

где d – толщина пленки, которая определялась с помощью интерференционных полос в оптических спектрах [12].

Ширина запрещенной зоны E_g может быть оценена в предположении прямозонных переходов между валентной зоной и зоной проводимости. Коэффициенты поглощения α в зависимости от энергии фотонов могут быть выражены как

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) , \qquad (2)$$

где A - некая константа. Ширина запрещенной зоны получалась экстраполяцией линейной части кривых $(\alpha h\nu)^2$ как функций фотонной энергии $h\nu$ падающего излучения до пересечения с осью энергии (при $\alpha = 0$). Зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от энергии $h\nu$ для различных концентраций ионов Er в пленках ZnO показаны на рис.1. Согласно этим данным, E_g составляет изначально 3.35 эВ и 3.43 эВ для концентраций 0.49 ат% и 0.64 ат% Er в пленках ZnO, а затем уменьшается вплоть до 3.28 эВ и 3.29 эВ для отожженных пленок с теми же концентрациями. Для сравнения отметим, что E_g чистых пленок ZnO, полученных тем же методом, составляет 3.3 эВ и уменьшается до 3.29 эВ после отжига на воздухе [10].

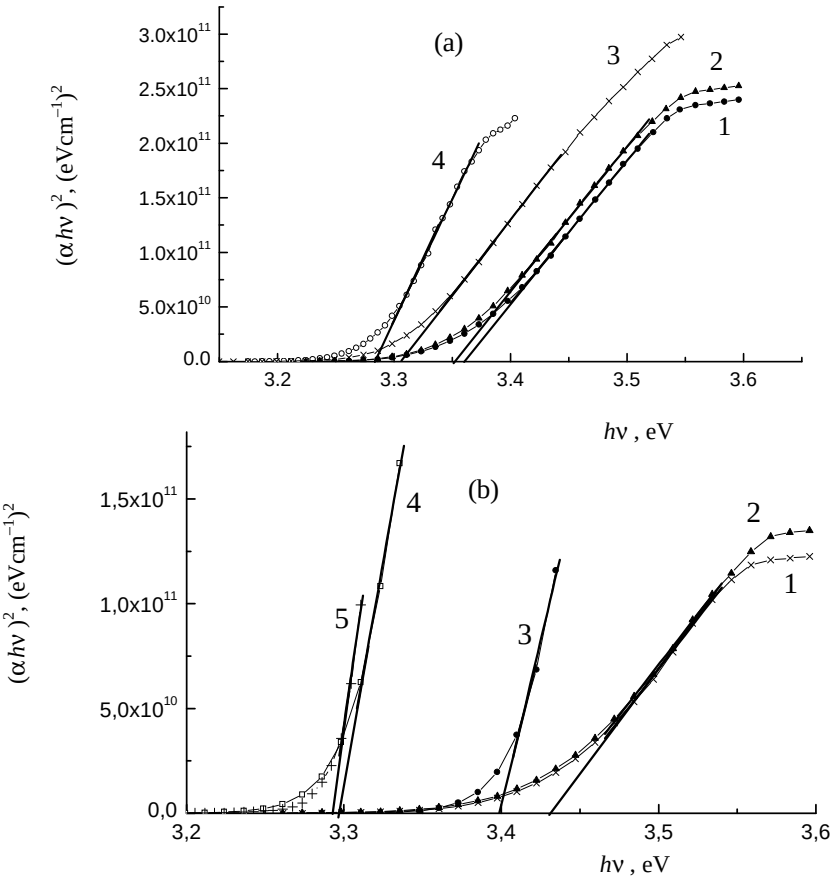

Рис.1. Зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов $h\nu$ для определения ширины зоны E_g пленок: (a) ZnO:Er с 0.49 ат% примеси, 1 - as-dep., E_g = 3.36 эВ; 2 - as-dep., E_g = 3.35 эВ; 3 - отжиг 500°C/1ч, E_g = 3.31 эВ; 4- отжиг 650°C/7мин, E_g = 3.28 эВ, (b) ZnO:Er с 0.64 ат% примеси, 1 - as-dep., E_g = 3.43 эВ; 2 - as-dep., E_g = 3.43 эВ; 3 - отжиг 600°C/1ч, E_g = 3.40 эВ; 4 - отжиг 650°C/1ч, E_g = 3.30 эВ; 5 - отжиг 800°C/1ч, E_g = 3.29 эВ.

Обычно голубой сдвиг края поглощения (сдвиг Бурштейна(Мосса) [13,14] с увеличением ширины зоны связывается с увеличением концентрации носителей. Эти результаты показывают, что атомы Er в ZnO авляются донорами и увеличивают концентрацию электронов в зоне проводимости.

Коэффициенты поглощения α вблизи края поглощения следуют экспоненциальному закону, т.е. урбаховскому краю, задаваемому выражением $\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu / E_0)$. Здесь α_0 – постоянная и E_0 – эмпирический параметр, обычно слабо зависящий от температуры и описывающий ширину локализованных состояний в запрещенной зоне, но не их энергетические позиции. Величина E_0 рассматривается как параметр, который включает влияние всех возможных дефектов. Из наклона линейной части кривой зависимости коэффициента поглощения в полулогарифмическом масштабе как функции фотонной энергии $h\nu$ рассчитывается величина E_0. На рис.2 показаны зависимости α от $h\nu$ для различных

концентраций Er в пленках ZnO до и после отжига. Уменьшение параметра E_0 из-за термической обработки от 156 мэВ до 71 мэВ для ZnO:Er (0.64 ат%) и от 134 мэВ до 102 мэВ для ZnO:Er (0.49 ат%) показывает, что в отожженных пленках имеется лучшая стехиометрия. Данные рентгеновской дифракции, а именно, уменьшение ширины пика (0002) пленок ZnO от 19.5' до 15' и от 20' до 17.5' соответственно для концентраций 0.64 ат% и 0.49 ат% примеси Er при отжиге свидетельствуют об улучшении кристаллического качества.

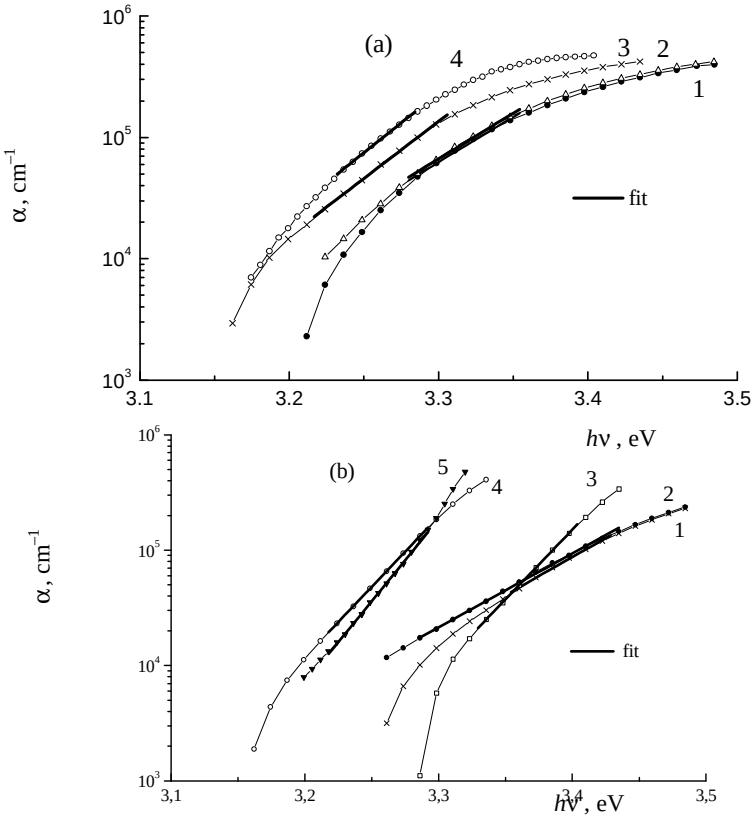

Рис.2. Зависимость коэффициента поглощения α в близи УФ края поглощения от энергии фотонов $h\nu$ для определения параметра E_0 пленок: (a) ZnO:Er: с 0.49 ат% примеси, 1 - as-dep., E_0 = 134 мэВ; 2 - as-dep., E_0 = 134 мэВ; 3 - отжиг 500°C/1ч, E_0 = 106 мэВ; 4 - отжиг 650°C/7мин, E_0 = 102 мэВ. (b) ZnO:Er 0.64 ат% примеси, 1 - as-dep., E_0 = 151 мэВ; 2 - as-dep. E_0 = 156 мэВ; 3 - отжиг 600°C/1ч, E_0 = 83 мэВ; 4 - отжиг 650°C/1ч, E_0 = 82 мэВ; 5 - отжиг 800°C/1ч, E_0 = 71 мэВ.

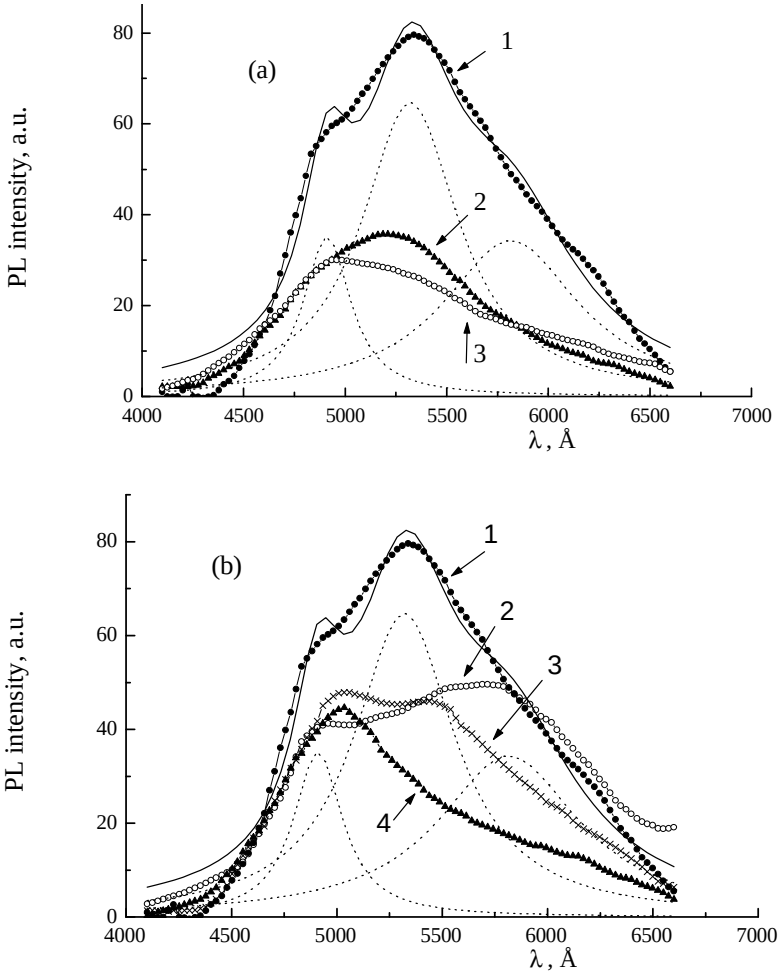

Рис.3. Спектры ФЛ при комнатной температуре для пленок: (a,b) 1 - чистый ZnO, отжиг 800°C/4ч и (a) ZnO:Er с 0.49 ат%, 2 - отжиг 650°C/7мин; 3 - отжиг 500°C/1ч и (b) ZnO:Er: с 0.64 ат%, 2 - отжиг 800°C/1ч; 3 - отжиг 650°C/1ч; 4 - отжиг 600°C/1ч.

Обычно спектры ФЛ чистых и примесных пленок ZnO имеют только интенсивную полосу излучения вблизи края поглощения (near-band emission – NBE) с пиком на 380 нм. Однако спектры фотолюминесценции отожженных пленок имеют две излучательные полосы: NBE около 380 нм и широкую полосу в видимой области от 450 до 680 нм, приписываемую излучению глубоких уровней (deep-level emission – DLE). Полоса NBE приписывается экситонам кристалла ZnO, в то время как полоса DLE приписывается дефектам и примеси [5-9]. На рис.3 приведены спектры ФЛ до и после отжига пленок ZnO:Er, а также (для сравнения) чистых пленок ZnO, выращенных при тех же условиях. Пунктирными линиями показаны результаты гауссовского разложения полосы излучения для чистых пленок ZnO. Полоса NBE не могла наблюдаться, поскольку использовался фильтр, срезающий свет с длиной волны меньше, чем 400 нм. Отжиг на воздухе приводит к значительному увеличению

эффективности переходов на глубокие уровни, т.е. активации DLE. Увеличение DLE является более существенным для пленок ZnO:Er, чем для чистых пленок ZnO, как видно из рис.3. Следовательно, примесь Er играет заметную роль в увеличении полосы DLE. Можно предположить, что вхождение ионов Er в решетку ZnO увеличивает энергию дефектных состояний из-за различия валентных состояний и ионных размеров Er и Zn.

Термический отжиг мог перестроить кислородное окружение ионов и сделать оптически активными состояния глубоких уровней. Передача энергии между экситонами и ионами Er^{3+} также могла иметь место, однако мы не наблюдали излучательные линии ионов Er^{3+} в видимой области. Возможно, слабые излучательные линии ионов Er^{3+} включены в сильную полосу DLE.

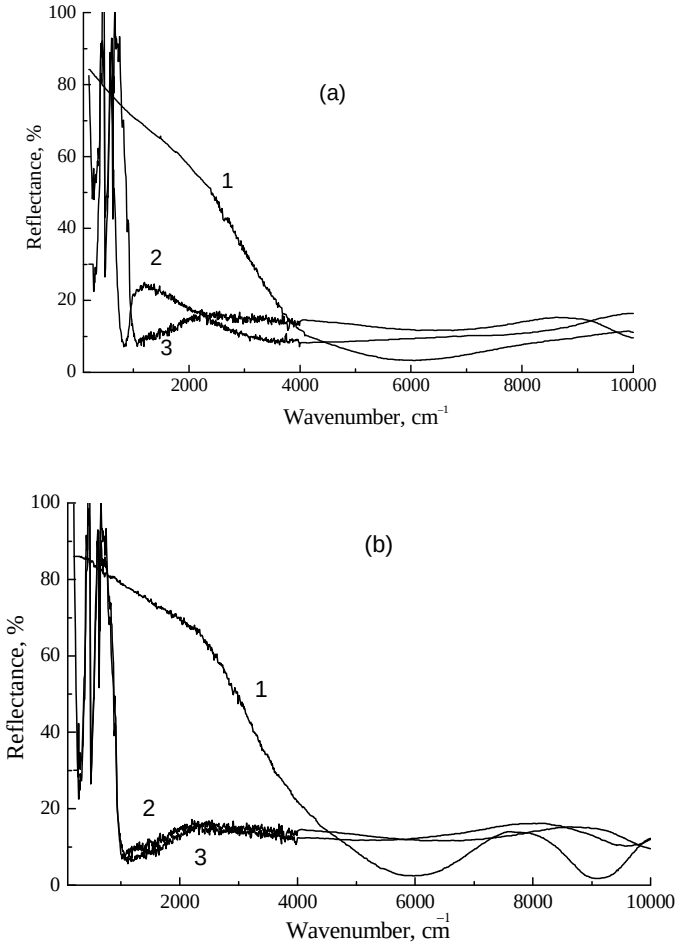

Рис.4. Плазменный край, наблюдаемый в спектрах отражения пленок ZnO:Er: (a) с 0.49 ат% примеси, 1 - as-dep., μ = 47 cm^2/Vs, N=5.4x10^{20} cm^{-3}, ρ=0.003 Ohm cm; 2 - отжиг 650°C /7мин., 3 - 500°C/1h, и (b) 0.64 ат% примеси 1 - as-dep. μ = 21 cm^2/Vs, N=7.2x10^{20} cm^{-3}, ρ=0. 0056 Ohm cm; 2 - отжиг 800°C /1ч; 3 - отжиг 650°C/1ч.

На рис.4 представлены спектры отражения для пленок ZnO с содержанием Er 0.49 ат% и 0.64 ат% до и после отжига в частотной области 10000-800 см$^{-1}$. Спектры пленок ZnO:Er до отжига являются типичными для полупроводников, имеющих высокое отражение (~ 80%) в области ω < 3000 см$^{(1}$ и наблюдается плазменный край вблизи 6000 см$^{-1}$, обусловленный влиянием свободных носителей. Из спектров отражения, на основе модели Друде, методом Крамерса(Кронига были рассчитаны концентрация носителей *N*, подвижность электронов μ и оптическое удельное сопротивление ρ_{dc} (см. рис.4) [11]. Для отожженных образцов отражение не дает плазменного резонанса в исследуемой частотной области (10000-3000 см$^{-1}$), и отражение не меняется в пределах этой спектральной области. Такое поведение обусловлено уменьшением концентрации носителей.

Величина удельного электрического сопротивления, измеренная оптическими методами, находится в хорошем согласии с удельным электрическим сопротивлением, измеренным стандартным четырехзондовым методом (рис.5). Электрическое удельное сопротивление для концентраций 0.49 ат% и 0.64 ат% Er в пленках ZnO до и после отжига приведено на рис.5. Электрическое удельное сопротивление увеличивается от ~4x10^{-3} Ом см и ~5.5x10^{-3} Ом см для неотожженных пленок вплоть до ~10^{5} Ом см и ~10^{3} Ом см для отожженных пленок для содержания примеси Er 0.64 ат% и 0.49 ат%, соответственно. Сопротивление увеличивается в процессе термической обработки в основном из-за уменьшения концентрации носителей.

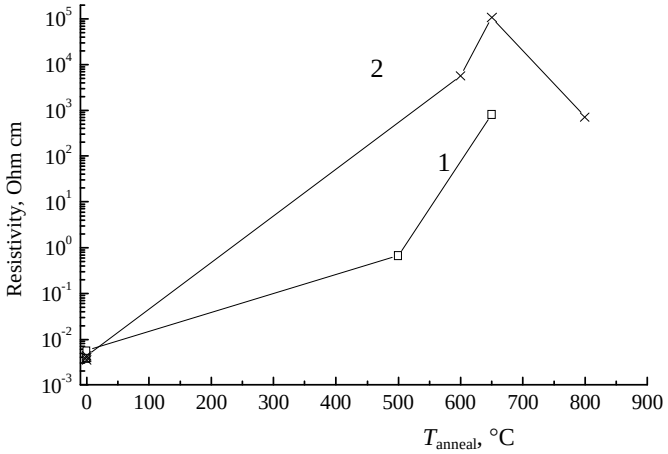

Рис.5. Удельное сопротивление пленок ZnO:Er как функция температуры отжига для пленок с различным содержанием Er: 1 – 0.49 ат% Er, 2 – 0.64 ат% Er.

4. Заключение

Таким образом, исследование пленок ZnO:Er, полученных методом электронно-лучевого напыления в вакууме, показало, что изначально они имеют высокую прозрачность (~80%) и низкое удельное сопротивление (~$10^{(3}$ Ом см) и могут быть использованы как прозрачные проводящие электроды. Последующий термический отжиг пленок ZnO:Er в окислительной среде приводит к улучшению кристаллического качества и активации излучательных центров в видимой области, что представляет интерес при создании светодиодов.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда ANSEF (грант No PS-condmatex-785).

ЛИТЕРАТУРА

1. **X.T.Zhang, Y.C.Liu, J.G.Ma, Y.M.Lu, D.Z.Shen, W.Xu, G.Z.Zhong, X.W.Fan**. Thin Solid Films, **413,** 257 (2002).
2. **J. L.Bubendorff, J.Ebothйa, A.El Hichou, R.Dounia, M.Addou**. J. Appl. Phys., **100**, 014505 (2006).
3. **Siguo Xiao, Xiaoliang Yang, Zhengwei Liu, X.H. Yan**. Optical Materials, **28**, 285 (2006).
4. **A.K.Pradhan, L.Douglas, H.Mustafa, R.Mundle, D.Hunter, C.E.Bonner.** Proc. SPIE, **90**, 072108 (2007).
5. **Z.Pan, S.H.Morgan, A.Ueda, R.Aga Jr., A.Steigerwald, A.B.Hmelo, R.Mu**. J. Phys.: Condens. Matter, **19**, 266216 (2007).
6. **D.C.Agarwal, R.S.Chauhan, A.Kumar, D.Kabiraj, F.Singh, S.A.Khan, D.K.Avasthi, J.C.Pivin, M.Kumar, J.Ghatak, P.V.Satyam**. J. Appl. Phys., **99**, 123105 (2006).
7. **H.S.Kang, J.S.Kang, J.W.Kim, S.Y.Lee.** J. Appl. Phys., **95**, 1246 (2004).
8. **F.K.Shan, G.X.Liu, W.J.Lee, G.H.Lee, I.S.Kim, B.C.Shin**. Appl. Phys. Lett., **86**, 221910 (2005).
9. **X.M.Teng, H.T.Fan, S.S.Pan, C.Ye, G.H.Li**. J. Appl. Phys., **100**, 53507 (2006).
10. **N.R.Aghamalyan, I.A.Gambaryan, E.Kh.Goulanian, R.K.Hovsepyan, R.B.Kostanyan, S.I.Petrosyan, E.S.Vardanyan, A.F.Zerrouk**. Semicond. Sci. Technol., **18**, 525 (2003).
11. **N.R.Aghamalyan, E.A.Kafadaryan, R.K.Hovsepyan**. Chapter in book “Trends in Semiconductor Science”, New York, Nova Science Publishers, 2005, pp.81-110.
12. **C.Manifacier, J.Gasoit, J.P. Fillard**. J. Phys. **E** (Sci. Instrum.), **9**, 1002 (1976).
13. **E.Burstein**. Phys. Rev., **93**, 632 (1954).
14. **T.S.Moss**. Proc. Phys. Soc. (London), **B 67**, 775 (1954).

EFFECT OF ANNEALING ON THE OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF ZnO: Er FILMS

N.R. AGHAMALYAN, R.K. HOVSEPYAN, E.A. KAFADARYAN,
R.B. KOSTANYAN, S.I. PETROSYAN, G.H. SHIRINYAN,
M.N. NERSISYAN, A.KH.ABDUEV, A.SH. ASVAROV

The effect of dopant concentration and annealing in an oxidizing atmosphere on the structure, electrical and optical properties of ZnO:Er thin films deposited on the sapphire substrates by the e-beam evaporation method is investigated. The optical and electrical properties of these films were studied by UV-VIS-IR absorption and reflection spectroscopy, photoluminescence and resistivity measurements. Experimental results reveal that as-deposited ZnO:Er thin films have both high transmittance in the visible range and low electrical resistivity and can be used as efficient transparent conducting oxides (TCOs). At the same time these films annealed in an oxidizing atmosphere show visible band emission that could be used to fabricate light emitting diodes.