

Г.О. Сукач<sup>1</sup>, В.В. Кідалов<sup>2</sup>, Ю.І. Яценко<sup>3</sup>  
**Шари ZnO:P р-типу з ультрафіолетовою фотолюмінесценцією,  
отримані методом радикало-променевої епітаксії**

<sup>1</sup>Державний університет інформаційно-комунікаційних технологій

<sup>2</sup>Бердянський державний педагогічний університет

<sup>3</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

Показано, що іонна імплантація фосфору в монокристали ZnO і наступний постімплантаційний відпал у потоці атомарного кисню сприяють формуванню поверхневих шарів ZnO р-типу з інтенсивним ультрафіолетовим ексітонним випромінюванням з максимумом 3,3 еВ. Рухливість дірок виміряна холловським методом склала  $15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

**Ключові слова:** ZnO р-типу провідності, атомарний кисень, ультрафіолетове випромінювання.

*Стаття постуила до редакції 05.09.2006; прийнята до друку 10.10.2006.*

## Вступ

Результати, досягнуті в останні роки [1-5] по одержанню ZnO р-типу провідності, з концентрацією дірок  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  при легуванні акцепторними домішками п'ятої групи (N, P, As), дозволяють вважати цей матеріал, таким же перспективним як і GaN, для створення напівпровідникових лазерів і світлодіодів які працюють в ультрафіолетовій області спектра. Однак світлодіоди отримані на основі ZnO при легуванні домішками п'ятої групи [6], мають слабку електролюмінесценцію. Тому, для одержання інтенсивної ультрафіолетової електролюмінесценції, як показано в роботі [5], необхідно активувати легуючу домішку таким чином, щоб вона давала не тільки необхідну величину й тип провідності але й не зменшувала ультрафіолетове випромінювання (яке спостерігається в нелегованих вихідних монокристалах ZnO).

Нелегований оксид цинку володіє n-типом провідності завдяки перевазі дефектів донорного типу: міжвузлового цинку -  $\text{Zn}_i$  і вакансії кисню -  $\text{V}_o$ , зв'язаних з надлишком цинку [3]. Для покращення стехіометрії застосовується метод радикало-променевої епітаксії [7], що складається у відпалі вихідних зразків ZnO у потоці атомарного кисню.

У роботі [4] досліджений вплив відпалу в потоці атомарного кисню на властивості плівок ZnO:N, отриманих методом магнетронного високочастотного напилювання на аморфні підкладки термічно окисленого кремнію  $\text{SiO}_2$ .

Мета цієї роботи активувати домішки P у монокристалах ZnO шляхом зміни сполуки власних дефектів (у при поверхневих шарах), за

допомогою методу радикало-променевої епітаксії.

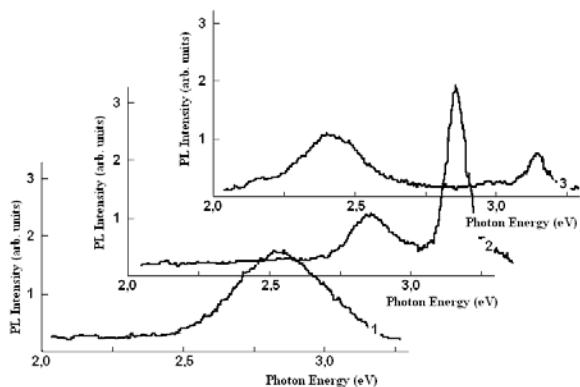
## I. Експеримент

Домішки P вводили шляхом іонної імплантації в монокристали ZnO. Енергія імплантованих іонів була 180 кеВ, доза  $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Розподіл імплантованого фосфору вивчався за допомогою SIMS-методу. Для усунення радіаційних дефектів у поверхневих шарах монокристалів ZnO використовувався постімплантаційний відпал у потоці атомарного кисню. Атомарний кисень одержували у ВЧ розряді потужністю 90 Вт при тиску 0,1 Па, потік якого складав порядку  $10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  [7]. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) досліджувались в рідкому азоті при збудженні імпульсним азотним лазером ЛПІ-505. Тип провідності контролювався методом термоерс, рухливість носіїв заряду вимірялася методом Холла. Величина провідності вимірялася методом чотирьох контактів. Для плівок з р-типом провідності наносилися контакти із золота.

## II. Експериментальні результати і їх аналіз

На рисунку представлені спектри ФЛ (виміряні при температурі рідкого азоту) монокристалів ZnO:P відпалених при різних температурах.

При температурі відпалу  $550^\circ\text{C}$  у спектрі ФЛ переважає синя смуга з максимумом 2,8 еВ (крива 1). При температурі відпалу  $650^\circ\text{C}$  крім смуги з максимумом 2,8 еВ з'являється інтенсивне



**Рисунок.** Спектри фотолюмінесценції шарів ZnO:P які відпалені при температурах: 550<sup>0</sup>C (крива 1); 650<sup>0</sup>C (крива 2); 850<sup>0</sup>C (крива 3).

ультрафіолетове випромінювання з максимумом 3,3 еВ (крива 2). При температурі відпалу 850<sup>0</sup>C з'являється смуга з максимумом 2,4 еВ і слабка ультрафіолетова смуга (крива 3).

Розглянемо залежність електропровідності плівок ZnO:P від умов відпалу (таблиця). При збільшенні температури відпалу до 650<sup>0</sup>C відбувається збільшення питомого опору до 2·10<sup>8</sup> Ом·см. Найменшим питомим опором мають плівки ZnO:P, отримані при температурі 450<sup>0</sup>C, рухливість дірок виміряна холлівським методом склала 15 см<sup>2</sup>/В·с. При температурі відпалу до 650<sup>0</sup>C плівки мають р-тип провідності. При збільшенні температури до 850<sup>0</sup>C плівки мають n-тип провідності.

**Таблиця**

Питомий опір і тип провідності плівок ZnO:P відпалених у різних умовах

Зразок	Температура відпалу			
	450 <sup>0</sup> C	550 <sup>0</sup> C	650 <sup>0</sup> C	850 <sup>0</sup> C
ZnO:P	р-тип 2·10 <sup>3</sup> Ом·см	р-тип 7·10 <sup>6</sup> Ом·см	р-тип 2·10 <sup>8</sup> Ом·см	n-тип 5·10 <sup>3</sup> Ом·см

Отримані результати дозволяють установити залежність фотолюмінесцентних і електричних властивостей плівок ZnO:P від температури відпалу в

поточі атомарного кисню. Зміни в спектрах фотолюмінесценції й в електричних властивостях у процесі відпалу свідчать про зміну власних і домішкових точкових дефектах.

Переважає синього випромінювання (яке пов'язане з акцепторами – вакансіями цинку), до температури відпалу 850<sup>0</sup>C у потоці атомарного кисню, свідчить про надлишок кисню в складі плівки. Надлишок кисню призводить до малої концентрації власних вакансійних дефектів V<sub>o</sub> донорного типу. Отож провідність зразків визначається власними акцепторними дефектами V<sub>Zn</sub>. Знак термоедс підтверджує це припущення – провідність плівок визначається власним акцепторним дефектом V<sub>Zn</sub>. Ультрафіолетове світіння з максимумом 3,3 еВ обумовлено рекомбінацією зв'язаних екситонів [4].

Якщо температура відпалу вище 850<sup>0</sup>C то плівки мають n-тип провідності й у спектрах ФЛ присутня смуга 2,4 еВ, що пов'язана з вакансіями кисню, які являються донорами [4].

У такий спосіб при температурі вище 850<sup>0</sup>C одержання р-типу провідності для плівок ZnO:P, отриманих на монокристалічному ZnO не можливо. Як показано в роботі [8], температура вище якої неможливо одержати р-тип провідності називається критичною. Для плівок ZnO:N, отриманих методом магнетронного високочастотного напилювання [4] на аморфній підкладці SiO<sub>2</sub>, ця температура становить 600-700<sup>0</sup>C.

Таким чином у результаті відпалу в потоці атомарного кисню монокристалів ZnO імпантованих фосфором, при певних технологічних режимах виникають тонкі плівки ZnO:P, інтенсивністю ультрафіолетовою люмінесценцією та типом провідності яких можна управляти з допомогою температурних обробок.

*Робота виконана за фінансовою підтримкою ДФФД України, проект 04.07/256.*

**Сукач Г.О.** – доктор фіз.-мат. наук, професор, проректор з наукової роботи;  
**Кідалов В.В.** – кандидат фіз.-мат. наук, завідувач кафедри фізики;  
**Яценко Ю.І.** – аспірант.

- [1] T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida. Solution Using a Codoping Method to Unipolarity for the Fabrication of p-Type ZnO // *Japan. J. Appl. Phys.*, 38, p. L166-L169 (1999).
- [2] M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai. p-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping // *Japan. J. Appl. Phys.*, 38, p. L1205-L1207 (1999).
- [3] K. Minegishi, Y. Kowai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga, A. Shimizu. Growth of p-type Zinc Oxide Films by Chemical Vapor Deposition // *Japan. J. Appl. Phys.*, 36, p. L1453-L1455 (1997).
- [4] А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев В.Т. Волков, М.О. Воробьев. Влияние отжига в радикалах кислорода на люминесценцию и электропроводность пленок ZnO:N // *ФТП*, 36(8), сс. 284-288 (2002).
- [5] А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, Е.Е. Якимов, С. Barthou, Р. Benallol. Спонтанная и стимулированная ультрафиолетовая люминесценция ZnO:N при температуре 77 К // *ФТП*, 39(6), сс. 692-696 (2005).
- [6] X. Guo, J. Choi, H. Tabata, T. Kawai. Fabrication and Optoelectronic Properties of a Transparent ZnO Homostructural Light-Emitting Diode // *Japan. J. Appl. Phys.*, 40, p. L177-L180 (2001).

- [7] А.Н. Георгобiani, М.В. Котляревський, В.В. Кидалов, Л.С. Лепнев, И.В. Рогозин. Люминесценция ZnO с собственно- дефектной проводимостью р-типа // *Неорганические материалы*, **37**(11), сс. 1287-1291 (2001).
- [8] N. Georgobiani, M.V. Kotlyarevskyy Radical beam gettering epitaxy of II-VI compounds // *Nucl. Phys. B*, B61, pp. 341-346 (1998).

G.A. Sukach<sup>1</sup>, V.V. Kidalov<sup>2</sup>, Y.I. Yatsenko<sup>3</sup>

## **Ultraviolet Luminescence of ZnO:P Layers of p-Type Grown by Radical-Beam Gettering Epitaxy**

<sup>1</sup>*State University of Information and Communication Technologies, 7, Solomyanska str., Kyiv, 03110,*

<sup>2</sup>*Berdyansk State Pedagogical University, 4, Shmidt str., Berdyansk, 71100, Ukraine*

<sup>3</sup>*Odessa National I.I. Mechnikov University, 2, Dvoryanska str., Odessa, Ukraine*

In the works it is shown, that ion implantation of phosphorus in ZnO monocrystal with postimplantation annealing in the flow of atomic nitrogen promote formation of p-type ZnO surface layers characterized by intensive ultraviolet excitonic luminescence with maximum at 3.3. eV. The hole mobility is 15 cm<sup>2</sup>/V\*s (determined by Hall method).