

# CONTROLE DES CENTRES $F^+$ DANS LES COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC

Reçu le 26/07/1999 - Accepté le 06/11/2000

Dans cette étude, l'importance a été donnée à la variation de la luminescence verte dans les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en fonction du traitement ultérieur dans une atmosphère d'hydrogène. Le défaut responsable de la luminescence verte dans ZnO est la lacune oxygène ( $V_O^+$ ) sous la forme de centres  $F^+$ .

Il est établi que la concentration des lacunes peut être régulée à la limite de l'ordre deux pour des températures ne dépassant pas 980 K. Au-delà de cette température, se crée un autre type de défaut dans les couches de ZnO, qui est le zinc interstitiel.

**Mots clés:** Couches minces, Photoluminescence, Luminescence verte, Centre  $F^+$ .

In this study, the interested was focused on the variation of the green luminescence in thin films of ZnO according to the prior processing in an atmosphere of hydrogen. The green luminescence is induced by the singly ionised oxygen vacancy in the form of centre  $F^+$ .

It is established that the concentration of the vacancies could be regularised in the limit of order two for temperatures less than 980 K. For temperatures over 980 K an other defect created in the layers of ZnO which is called interstitial zinc.

**Keywords:** Thin Films, Photoluminescence, Green luminescence,  $F^+$  Centre.

**A. DJELLOUL**

Institut des Sciences Exactes

Centre universitaire Larbi Ben Mhidi

Oum El Bouaghi, Algérie

## ملخص

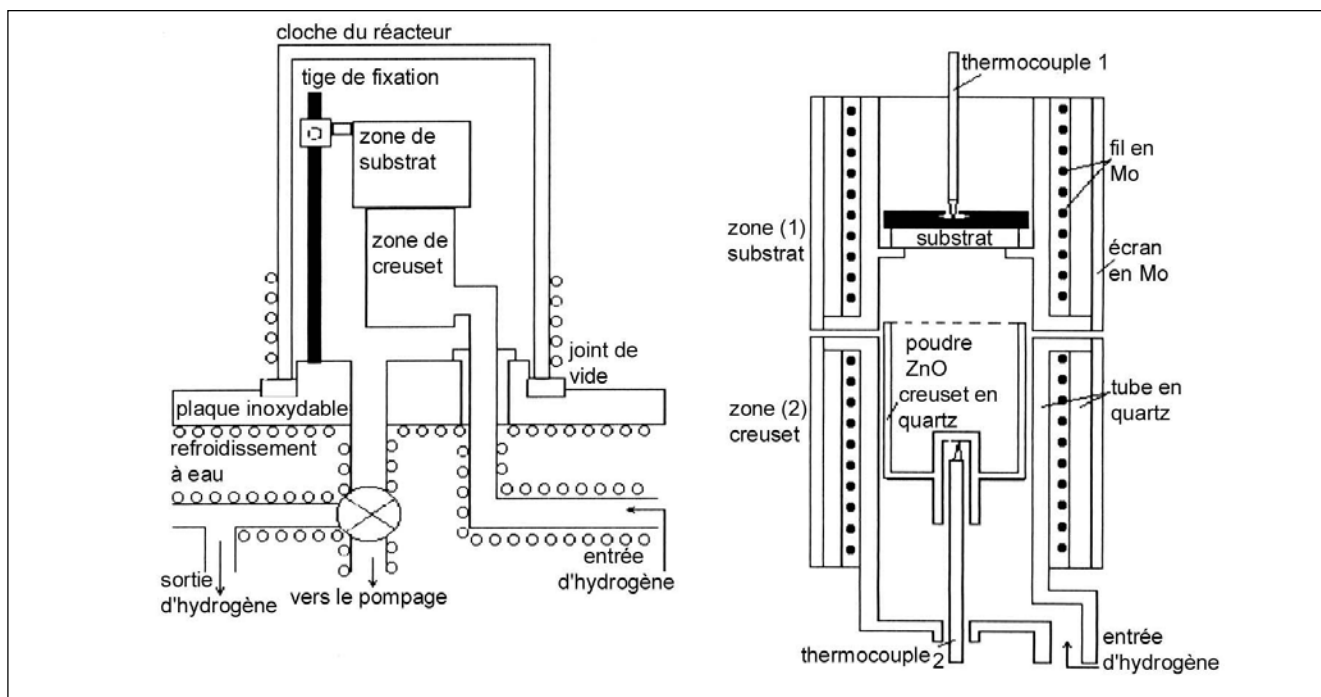
نهتم في هذه الدراسة بتغير شدة الضياء الأخضر في الأفلام الرقيقة طبقاً لمعالجة في جو الهيدروجين. إن فجوات الأكسجين ( $V_O^+$ ) (في رقائق ZnO) يشكلون أغلبية العيوب وهم على شكل مراكز  $F^+$  و يتسببون في حدوث الضياء الأخضر.

كما تبين أن تركيز الفجوات  $V_O^+$  يمكن تنظيمها في حدود اثنين من رتبة العظم عند درجات الحرارة التي تكون أقل من 980 K. أما أكبر من ذلك فإنه ينشأ نوع آخر من العيوب في رقائق ZnO وهو الزنك بين العقد.

**الكلمات الأساسية:** الأفلام الرقيقة. تألق ضوئي. ضيائية خضراء. مركز  $F^+$ .

ZnO est un matériau présentant des caractéristiques intéressantes du fait de son gap large ( $E_g=3.3$  eV) [1]. Il a une structure cristalline où les liaisons sont à caractère ionique dominant (caractère ionique partiel 63 %). Il est caractérisé par une conduction de type  $n$ .

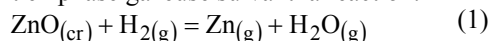
La confrontation des conditions d'obtention de ZnO, de l'intensité de la luminescence verte aux propriétés électriques et les spectres RPE montre que le défaut responsable de la luminescence verte est la lacune oxygène dans le réseau ZnO sous la forme de centre  $F^+$  [2, 3]. L'étude des spectres de RPE des centres  $F^+$  dans les monocristaux de ZnO indique, que la lacune oxygène  $V_O$  dans le réseau peut être neutre et représente un donneur profond avec une énergie d'ionisation égale à 2,72 eV [4]. Les mesures récentes de RPE, des poudres commerciales de ZnO et les poudres préparées par S P (pulvérisation par pyrolyse) à la température comprise entre 973 et 1173 K, montrent la relation entre les lacunes d'oxygène une fois ionisées et la luminescence verte [5, 6]. Ces lacunes se raréfient tout en pénétrant profondément dans les cristallites [7]. Il apparaît que la nature des centres de luminescence verte n'est pas encore claire et exige d'autres recherches. A notre avis, les études les plus importantes sont celles qui utilisent des échantillons obtenus dans des conditions contrôlées et exposés à des traitements appropriés (nous avons eu la possibilité d'élaborer des couches monocristallines de ZnO dans des conditions contrôlées). Il y a un intérêt scientifique et pratique de connaître le caractère de variation de la luminescence verte en fonction des conditions du traitement ultérieur dans une atmosphère d'hydrogène.



**Figure 1:** Schéma de réacteur et structure du four à réchauffer le substrat et le creuset.

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La figure 1 montre le schéma de réacteur. La paroi du réacteur est refroidie à l'eau tandis que la chambre du réacteur peut atteindre facilement des températures supérieures à 1100 K. La température de travail est comprise entre 800 K et 1100 K. Les couches minces ZnO sont élaborées à partir de la poudre et cela par la technique de transport en phase gazeuse suivant la réaction:



Il est établi que des conditions d'obtention, dépend directement la microstructure de la couche élaborée. Les couches monocristallines de ZnO proches de la perfection cristallographique sont obtenues sur les substrats ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mica) quand le gradient de température entre la zone du creuset et la zone du substrat est compris entre 100 – 120 K (ce gradient correspond à un rendement de 3.5% du zinc dans la phase gazeuse, la pression totale dans le système étant égale à 0.166 MPa). Les calculs montrent que les couches minces ZnO, proches de la stœchiométrie, sont obtenues si la pression partielle de la vapeur d'eau dans le mélange (hydrogène - vapeur d'eau), ne peut être inférieure à 13 - 14 % de la pression partielle de la vapeur de Zinc attendue à la température de creuset.

Les échantillons ont été recuits à l'air à la température de 1200 K pendant deux heures au moins. Un tel recuit a permis de débarrasser les échantillons des propriétés individuelles de départ. Le recuit (300 – 1000 K), dans une atmosphère d'hydrogène, est réalisé par induction à l'aide d'une bobine placée à l'extérieur du tube en quartz.

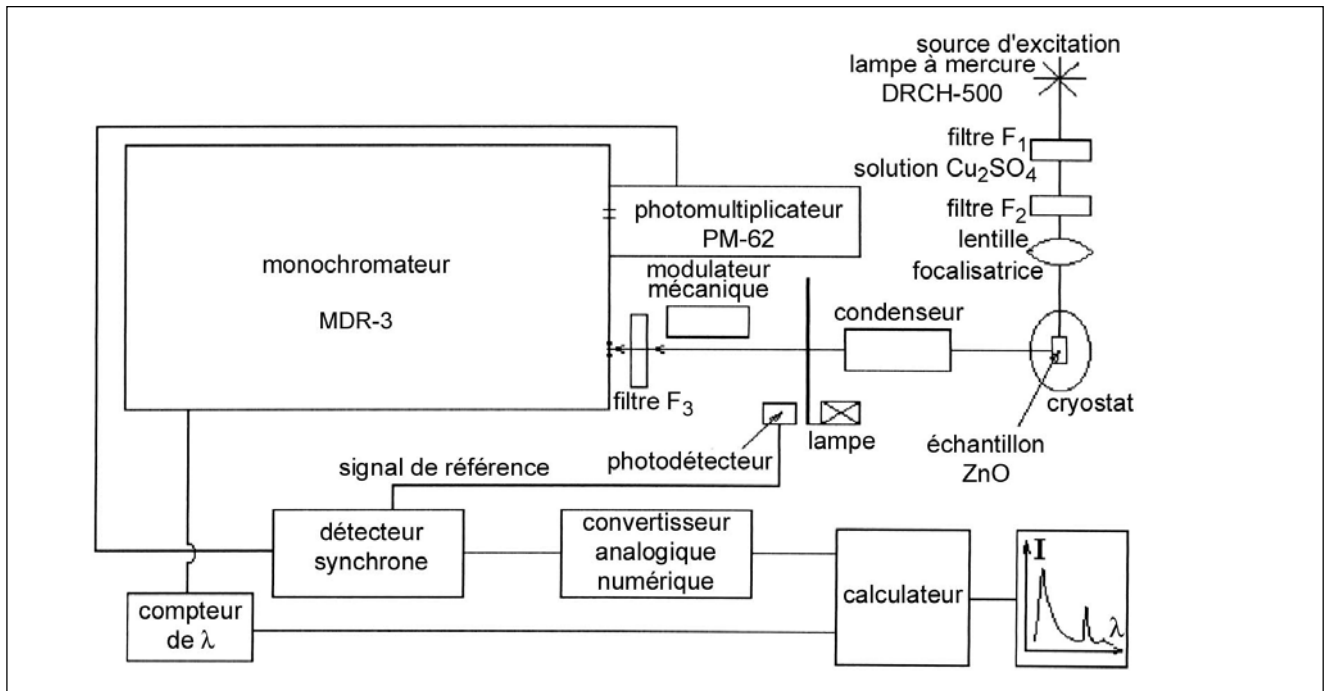
L'appareillage, dont le schéma synoptique est donné sur la figure 2, permet de mesurer des spectres de photoluminescence. La source d'excitation est une lampe à mercure DRCH-500. Le faisceau d'excitation arrive sur l'échantillon à analyser sous incidence quasirnormale. La

luminescence émise par l'échantillon est focaliser sur la fente d'entrée d'un monochromateur MDR-3. Le jeu de filtres  $F_3$  permet de sélectionner l'ordre souhaité. L'intensité de photoluminescence est détectée par un photomultiplicateur (PM-62). Le signal de photoluminescence, après amplification par un détecteur synchrone, est numérisé et traité par un ordinateur, à qui son également fournies les valeurs successives de la longueur d'onde.

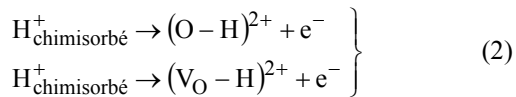
Dans les couches ZnO qui sont obtenues par la réaction (1), l'intensité de la luminescence est maximale pour  $\lambda_{\text{max}} = 510$  nm, non seulement après l'obtention mais aussi après un recuit à l'air. L'excitation stationnaire par la lumière de la lampe à vapeur de mercure ( $\lambda \pi 400$  nm) des couches minces ZnO obtenues par la réaction (1) donne une photoluminescence d'une bande spectrale large sans structure qui s'étend de 440 nm jusqu'à 680 nm avec un maximum de rayonnement centré sur  $\lambda = 510$  nm. La demi-largeur de cette bande est égale à 0.4 eV.

## RESULTATS ET DISCUSSION

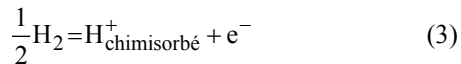
Les couches minces de ZnO obtenues à la température de substrat 880 K avec la vitesse de  $6\mu\text{m}/\text{mn}$  possèdent la luminescence verte la plus intense. Ainsi, le degré d'influence du recuit dans l'atmosphère d'hydrogène sur ZnO est contrôlé pour cette longueur d'onde. L'expérience montre que la diminution d'intensité de luminescence verte de ZnO est possible après un maintien dans une atmosphère d'hydrogène à la température de 605 K. Avec augmentation ultérieure de la température de recuit, l'intensité de la luminescence verte est diminuée et, pour la température de 820 K, elle est minimale. D'après ces résultats, on peut dire en toute assurance que, dans l'intervalle de température de 605 à 820 K, les conditions de réactions sont vérifiées:



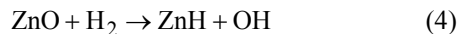
**Figure 2:** Schéma synoptique de l'appareillage de photoluminescence.



Il est évident que les réactions (2) sont initiales. La première étape de l'interaction de l'hydrogène avec ZnO commence par sa chimisorption de dissociation d'après la réaction:

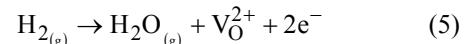


A température relativement basse (300 K), l'hydrogène s'absorbe par les atomes d'oxygène qui se trouvent à la surface de ZnO aussi bien que par les atomes de zinc avec une concentration des atomes superficiels de  $1.1 \times 10^{15}$  atome/cm<sup>2</sup> d'après la réaction:



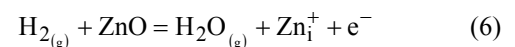
Ainsi, l'hydrogène peut s'absorber jusqu'à 4 cm<sup>3</sup>/g, c'est-à-dire que sur un centimètre carré de ZnO peut se trouver environ  $7.7 \times 10^{13}$  atomes d'hydrogène. Avec une augmentation de la température des échantillons jusqu'à 370 K, l'existence du groupe ZnH devient peu probable du point de vue thermodynamique (l'énergie de liaison ZnH  $\approx 0.21$  eV). En outre, la concentration des liaisons OH augmente lentement avec l'augmentation de la température puisque leur énergie (0.44 eV) est deux fois plus grande que celle des liaisons ZnH. Au-delà de 580 K, le processus prédominant devient la diffusion de l'hydrogène chimisorbé dans ZnO. Pour cette étape, qui est l'interaction de l'hydrogène avec ZnO, les réactions (2) sont vérifiées. Les complexes du type (V<sub>O</sub>-H) dans ZnO sont non rayonnants ce qui provoque la diminution de l'intensité relative de la luminescence verte des échantillons maintenus dans l'hydrogène à la température 820 K d'un facteur cinq par rapport aux échantillons de départ.

L'expérience montre aussi que le recuit ultérieur des échantillons à l'air et sous vide ne permet pas de rétablir leur luminescence de départ. Donc, on peut considérer que la dissolution de l'hydrogène dans l'oxyde de zinc est un processus partiellement irréversible. Au-delà de 820 K, commence la libération sensible de l'oxygène du réseau ZnO avec formation de lacune d'oxygène (V<sub>O</sub>) non seulement sur la surface mais aussi en volume. Cette étape du processus d'interaction de l'hydrogène avec l'oxyde de zinc peut être représentée sous la forme d'une équation symbolique:



Dans l'intervalle des températures de 820 à 980 K, la réaction (5) est prédominante, et la concentration des lacunes d'oxygène dans le réseau ZnO augmente suivant une loi exponentielle. L'intensité de la luminescence verte des échantillons ZnO qui sont recuits dans l'hydrogène augmente selon la même loi. L'intensité de la luminescence verte des échantillons recuits à la température 980 K est 43 fois plus intense que les échantillons recuit à la température 820 K.

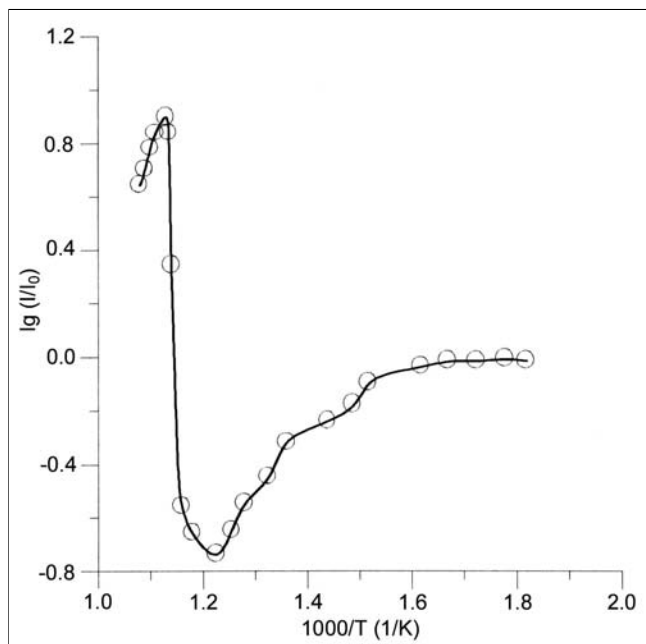
Après cela, quand la concentration des défauts atteindra une valeur déterminée dont l'étape est conditionnée par la réaction (5), les défauts prédominants dans ZnO deviennent d'abord les ions de zinc interstitiels (Zn<sub>i</sub><sup>+</sup>) (une deuxième ionisation du zinc interstitiel s'observe au-delà de 1000 K):



Ce processus se déroule intensivement au-delà de 870 K. Le résultat de ce processus (6) est que les ions de zinc et les électrons commencent à se déplacer dans la région de la couche limite et des défauts linéaires de ZnO. La coalescence des ions de zinc dans cette région est

accompagnée par la croissance des germes de zinc métallique.

Pendant l'expérience et au début de ce processus, un changement de la couleur des échantillons a été observé, qui prennent d'abord une nuance grise et au-delà de 980 K ces derniers noircissent.



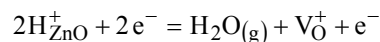
**Figure 3:** Variation de l'intensité de la luminescence verte des couches minces ZnO ( $\lambda = 510$  nm ou  $E = 2.42$  eV) en fonction de la température de recuit dans  $H_2$ .

Une diminution exponentielle de l'intensité de la luminescence depuis le moment où l'échantillon commence à se colorer a été constaté. Cet effet augmente avec la température de recuit. La figure 3 montre le caractère de l'influence des processus énumérés plus haut sur l'intensité de la luminescence de ZnO ( $\lambda = 510$  nm) relevé à la température 300 K. La valeur de ces données permet de choisir les conditions technologiques pour la synthèse des couches et des cristaux pour la fabrication de scintillateurs avec un maximum d'intensité de rayonnement centré sur  $\lambda = 510$  nm ou sur  $\lambda = 390$  nm. Si on utilise l'extinction de la

luminescence en fonction de la température, on peut fabriquer des scintillateurs sur la base de ZnO qui sont capables d'exclure le fond de rayonnement gamma qui accompagne les réactions nucléaires de décomposition et de synthèse.

## CONCLUSION

Dans les couches ZnO obtenues dans un intervalle de températures du substrat allant de 850 à 980 K, les lacunes d'oxygène sont le défaut prédominant. Elles se créent suivant la réaction:



L'étude de la photoluminescence des couches d'oxyde de zinc a permis de proposer un procédé de régulation de la concentration des centres de rayonnement de luminescence dans ZnO. Ce procédé permet, sur la base des couches d'épaisseur de 2 à 3 nm, de fabriquer un scintillateur qui présente une efficacité quantique de 20% plus grande que celle du scintillateur standard NaI(Tl).

## REFERENCES

- [1]- Srikant V. and Clarke D.R., "On the optical band gap of zinc oxide", *J. Appl. Phys.*, Vol. 83, N.10 (1998), p. 5447.
- [2]- Kasai P.H., "Electron spin resonance studies of donors and acceptors in ZnO", *Phys. Rev.*, Vol. 130 (1963), pp. 989-995.
- [3]- Kroger F.A., Vink H.I., "The origin of the fluorescence in self-activated ZnS, CdS and ZnO", *J. Chem. Phys.*, Vol.22 (1954), pp. 250-252.
- [4]- Soriano V., Galland D., "Photosensitivity of the EPR spectrum of the  $F^+$ -center in ZnO", *J. Status solidi* (b), N°2 (1976), pp.739-743.
- [5]- Vanheusden K., Warren W.L., Seager C. H., Tallant D. R., Voigt J.A., and Gnade B.E., *J. Appl. Phys.*, Vol. 79 (1996), p. 7983.
- [6]- Vanheusden K., Seager C.H., Warren W.L., Tallant D.R., Caruso J., Hampden-Smith M.J., and Kodas T.T., *J. Lumin.* Vol. 75, N°11 (1997).
- [7]- Studenikin S.A., Nickolay Golego, and Michael Cocivea, "Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis", *J. Appl. Phys.*, Vol. 84, N°4 (1998), pp. 2287-2294.