

## МЕХАНИЗМЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СЛОЕВ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

© 2009 г. В. П. Махний, доктор физ.-мат. наук; М. М. Слетов, доктор физ.-мат. наук;  
С. В. Хуснутдинов

Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, г. Черновцы, Украина

E-mail: xystik@meta.ua

Исследованы люминесцентные свойства слоев оксида цинка, полученных термическим отжигом монокристаллических подложек нелегированного селенида цинка на воздухе. Установлено, что спектр фотолюминесценции при 300 К в диапазоне 1,6–3,2 эВ состоит из красной, зеленой, желтой и ультрафиолетовой (УФ) полос. Первые три обусловлены переходами через глубокие уровни, а УФ – межзонной рекомбинацией при взаимодействии носителей с LO-фононами.

**Ключевые слова:** оксид цинка, люминесценция, дифференциальные спектры, LO-фононы.

Коды OSIC: 1000.10000, 260.3800

Поступила в редакцию 19.01.2009

### Введение

Возросший в последние годы интерес к оксиду цинка вызван бурным развитием коротковолновой оптоэлектроники, солнечной энергетики и спинтроники [1]. Для удовлетворения их потребностей наряду с усовершенствованием и разработкой методов выращивания кристаллов ZnO большое внимание уделяется также способам получения тонких пленок и слоев этого соединения. Перспективным в этом плане может оказаться метод изовалентного замещения (ИВЗ), позволяющий создавать материалы с новыми уникальными свойствами. Этим способом, в частности, были синтезированы слои широкозонных II–VI соединений кубической ( $\beta$ ) и гексагональной ( $\alpha$ ) модификаций с эффективным краевым излучением и повышенной температурной стойкостью [2]. В данной работе описаны результаты исследований люминесцентных характеристик слоев оксида цинка, полученных методом ИВЗ на селениде цинка.

### Объекты и методики исследований

Исходными подложками служили пластинки размером  $4 \times 4 \times 1$  мм, вырезанные из кристалла селенида цинка кубической модификации. Базовые кристаллы были выращены методом Бриджмена из расплава стехиометрического состава под давле-

нием инертного газа. Слои создавались изотермическим отжигом подложек на воздухе, причем температура процесса  $T_a$  варьировалась в пределах 750–1050 °С, а время  $t_a$  – в интервале 5–30 мин. В результате отжига при  $T_a \geq 900$  °С поверхность подложек изменяет свой цвет с желто-зеленого на белый. Это свидетельствует об образовании нового химического соединения вследствие замещения атомов селена атомами кислорода, т. е. ZnO. Данный факт подтверждается существенными изменениями оптических спектров отожженных образцов, которые будут обсуждаться далее.

Спектры излучения  $N_\omega$  и отражения  $R_\omega$  объектов исследований измерялись на универсальной установке, допускающей два режима работы – обычный и  $\lambda$ -модуляции. Измерительный комплекс содержал дифракционный монохроматор МДР-23 и стандартную систему синхродетектирования. Спектры записывались автоматически с учетом нелинейностей оптических элементов измерительного тракта. Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась  $N_2$ -лазером с  $\lambda_m \approx 0,337$  мкм, а изменение уровня возбуждения  $L$  осуществлялось с помощью набора нейтральных светофильтров. Источником излучения при измерении спектров отражения служила ксеноновая лампа с “гладким” распределением в исследуемом спектральном диапазоне.

Поскольку для практики наибольший интерес представляет люминесценция образцов в

области комнатных температур, то исследования проведены именно в таких условиях. Связанное с температурными эффектами ухудшение структуры оптических спектров можно компенсировать методами модуляционной спектроскопии [3]. Они позволяют не только выделить элементарные полосы из широких бесструктурных спектров, но и легко получить зависимости максимумов и полуширин полос от уровня возбуждения, температуры и т. п. Последние дают возможность определить основные энергетические параметры рекомбинационных центров и механизмы излучательных переходов [4].

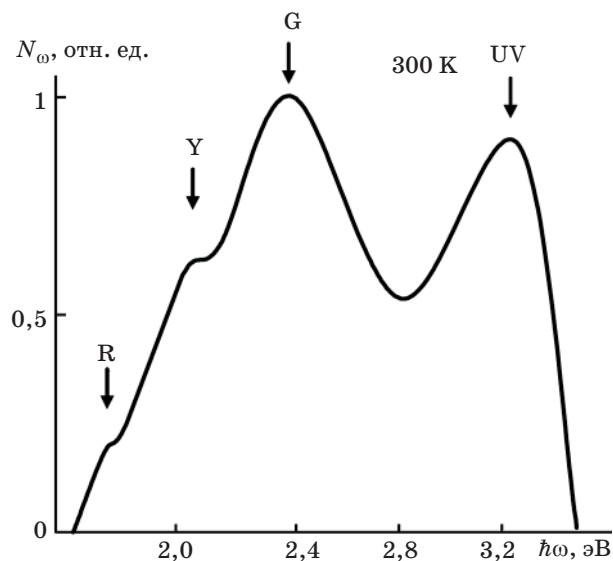
### Обсуждение результатов исследований

Обычный спектр ФЛ базовых подложек при 300 К представлен красной и голубой полосами с максимумами при 1,9 и 2,7 эВ соответственно, а механизмы их формирования описаны в работе [5]. Энергетическое положение минимума в дифференциальном спектре отражения  $R'_\omega$  этих образцов находится при  $\hbar\omega_{\min} = 2,7$  эВ и согласуется с шириной запрещенной зоны  $E_g$  кристаллов  $\beta$ -ZnSe [6]. Отжиг подложек на воздухе приводит к смещению минимума кривых  $R'_\omega$  в высокоэнергетическую область вплоть до 3,2 эВ, начиная с  $T_a \geq 900$  °С. Дальнейшее увеличение  $T_a$  до 1050 °С, как и вариация времени отжига, не изменяет величины  $\hbar\omega_{\min}$ . Это указывает на образование нового соединения с шириной запрещенной зоны 3,2 эВ, которая не согласуется с известной величиной  $E_g$  гексагонального ZnO. Вместе с тем этим соединением может быть оксид цинка кубической модификации, что подтверждается следующими фактами. Во-первых, в воздухе в достаточном количестве присутствует только один элемент (кислород), который является изовалентным по отношению к ZnSe. Во-вторых, одна из особенностей ИВЗ состоит в идентичности кристаллических структур подложки и образованного слоя [2]. В нашем случае это подтверждается тем, что  $E_g$  всех слоев ZnO, полученных на кристаллах халькогенидов цинка кубической модификации (ZnTe, ZnSe и ZnS), одинакова и составляет 3,2 эВ [7]. И, наконец, полученный результат также не противоречит тенденции уменьшения  $E_g$  в ряду халькогенидов цинка (ZnS и ZnSe) при переходе от гексагональной модификации к кубической [8]. Дополнительные подтверждения обсуждаемого вопроса будут приведены ниже при анализе тонкой структуры краевой полосы излучения.

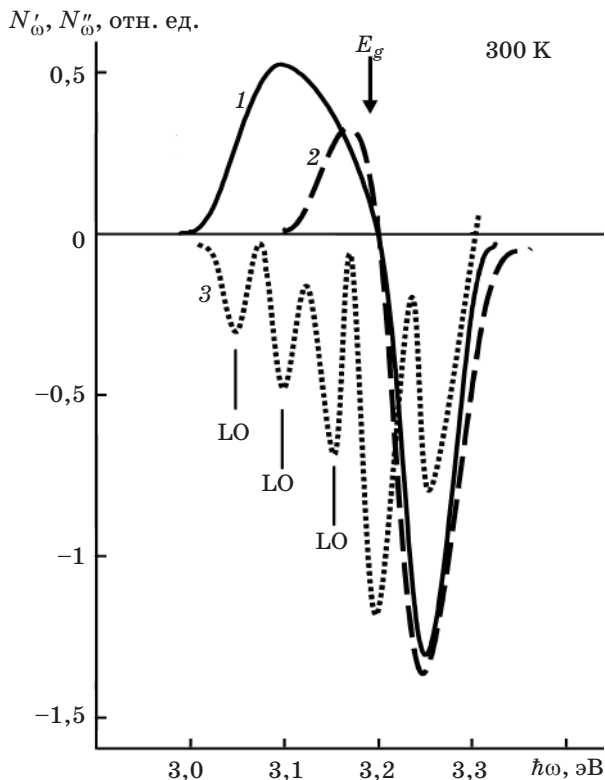
В отличие от отражения форма спектров люминесценции зависит не только от температуры,

но и от времени отжига. Анализ спектров ФЛ, полученных при различных значениях  $T_a$  и  $t_a$ , позволил установить технологические параметры, при которых кривая  $N_\omega$  является наиболее структурной. Это иллюстрирует рис. 1, из которого следует, что спектр излучения данного слоя состоит по крайней мере из четырех полос, условно обозначенных символами R (красная), Y (желтая), G (зеленая) и UV (ультрафиолетовая). В связи с этим именно такие образцы использовались в дальнейшем для исследования механизмов люминесценции.

**1. Краевое излучение.** Как видно из рис. 1, излучение вблизи края фундаментального поглощения представлено достаточно интенсивной UV полосой с максимумом  $\hbar\omega_{\max} \approx 3,2$  эВ. В дифференциальных ( $\lambda$ -модулированных) спектрах фотолюминесценции ему отвечает точка пересечения кривой  $N'_\omega$  с осью энергий (рис. 2). Независимость положения точки пересечения от уровня возбуждения при его изменении на два порядка, а также равенство  $\hbar\omega_{\max} \approx E_g$  указывают на межзонный характер излучательных переходов [4]. Увеличение доли низкоэнергетического излучения с ростом  $L$  свидетельствует о взаимодействии свободных носителей заряда с фононами. Наличие же фотонов с  $\hbar\omega_{\max} > E_g$  может быть вызвано переходами электронов из зоны проводимости в валентную подзону, отщепленную от основной за счет спин-орбитального взаимодействия. Сделанные предположения



**Рис. 1.** Обычный спектр ФЛ подложки ZnSe, прошедшей отжиг на воздухе при 1050 °С в течение 10 мин.



**Рис. 2.** Дифференциальные спектры краевого излучения слоев ZnO, измеренные на основной (1, 2) и удвоенной (3) частотах модуляции при разных уровнях возбуждения: 1 и 3 –  $10^{18}$ , 2 –  $2 \times 10^{16}$  кв/с.

подтверждаются  $\lambda$ -модулированным спектром UV полосы, измеренным на удвоенной частоте (который фактически является второй производной  $N''_{\omega}$  спектра излучения) – кривая 3 на рис. 2. На низкоэнергетическом “крыле” имеется ряд эквидистантных максимумов с энергетическим расстоянием 50 мэВ, которые можно связать с энергией LO-фонона. Высокоэнергетический максимум отстоит от основного с  $\hbar\omega_{\max} \approx 3,2$  эВ на 65 мэВ и, как уже отмечалось, вызван наличием отщепленной валентной зоны. Вместе с тем существенное отличие полученных значений энергий LO-фононов и спин-орбитального расщепления от аналогичных для  $\alpha$ -ZnO ( $\hbar\omega_0 = 72$  мэВ и  $\Delta_{so} = 48$  мэВ [9]) являются дополнительным свидетельством образования оксида цинка кубической модификации. Последнее также подтверждается отсутствием в спектре  $N''_{\omega}$  пика, обусловленного переходами свободных электронов в отщепленную за счет кристаллического поля валентную подзону.

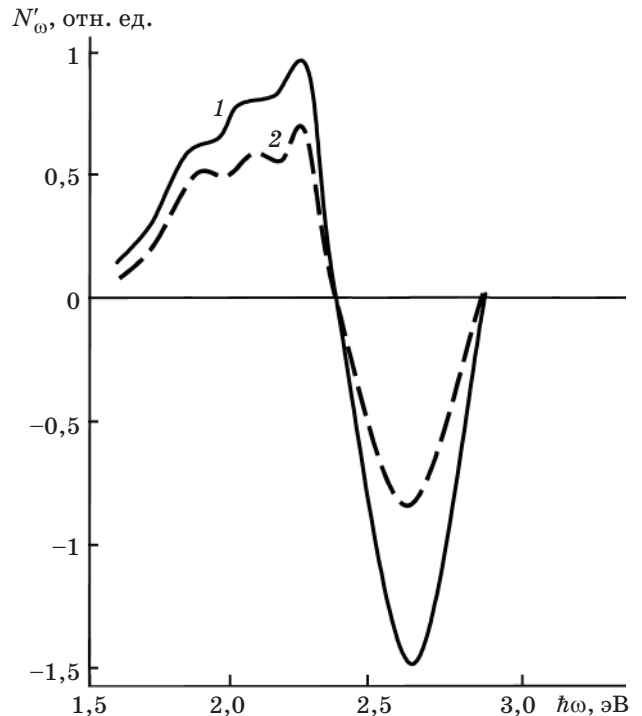
**2. Видимое излучение.** Рисунок 1 показывает, что наиболее интенсивной полосой в видимом

диапазоне спектра является зеленая. Перегибы на ее низкоэнергетическом “крыле”, которые более четко проявляются в дифференциальных спектрах (рис. 3), отвечают желтой и зеленой полосам. Рассмотрим каждую из них более детально.

а) G полоса. Независимость положения максимума от уровня возбуждения (рис. 3) свидетельствует об участии в ее формировании локальных центров. Кроме того, большая разность  $E_g - \hbar\omega_{\max} \approx 0,8$  эВ и полуширина полосы указывают на то, что эти уровни являются глубокими. В данном случае необходимо учитывать взаимодействие электронных состояний центра как с его локальными колебаниями, так и с фононами кристаллической решетки полупроводника. Согласно теории [10] константа электрон-фононного взаимодействия определяется выражением

$$a^* = \left( \frac{2\Delta E_c}{\hbar\omega_0} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\Delta E_c$  – смещение Стокса, а  $\hbar\omega_0$  – энергия продольного оптического фонона. Ширина полосы излучения на уровне  $1/e$  описывается формулой



**Рис. 3.** Дифференциальные спектры видимого излучения слоев ZnO, измеренные при разных уровнях возбуждения: 1 –  $10^{18}$ , 2 –  $2 \times 10^{16}$  кв/с.

$$\Delta\hbar\omega_{1/e} = 2a^*\hbar\omega_0 \left[ \operatorname{cth} \left( \frac{\hbar\omega_0}{2kT} \right) \right]^{1/2}, \quad (2)$$

а энергия активации рекомбинационного центра – выражением

$$E_a = E_g - \hbar\omega_{\max} - \Delta E_c. \quad (3)$$

Приведенные соотношения и полученные значения  $E_g = 3,2$  эВ,  $\hbar\omega_{\max} = 2,4$  эВ,  $\hbar\omega_0 = 0,05$  эВ и  $\Delta\hbar\omega_{1/e} = 0,2$  эВ позволяют рассчитать величины  $a^*$ ,  $\Delta E_c$  и  $E_a$ , которые оказались равными:  $a^* \approx 2,5$ ,  $\Delta E_c \approx 0,16$  эВ и  $E_a(G) \approx 0,64$  эВ. Согласно энергетической диаграмме собственных точечных дефектов в  $\alpha$ -ZnO [9] центрам с такой энергией активации отвечают однозарядные вакансии цинка, хотя в  $\beta$ -ZnO их энергетическое положение может быть иным.

б) Y и R полосы. Исследования показали, что положение максимумов этих полос не зависит от уровня возбуждения, а значит, они, как и G полоса, обусловлены рекомбинацией через локальные центры. Обратим внимание на то, что природа данных центров остается непонятной и для  $\alpha$ -ZnO, хотя подобные полосы наблюдаются также и в этом материале [9, 11]. Вместе с тем представляется интересным оценить энергии активации рассматриваемых центров, используя приведенную выше методику и принимая в первом приближении  $\Delta E_c \approx 0,16$  эВ. С учетом экспериментальных значений  $\hbar\omega_{\max}(Y) \approx 2,1$  эВ и  $\hbar\omega_{\max}(R) \approx 1,95$  эВ расчетные значения энергий оказались равными  $E_a(Y) \approx 0,94$  эВ и  $E_a(R) \approx 1,09$  эВ.

Поскольку слои ZnO, как и подложки ZnSe, в процессе изготовления специально не легировались, то все обнаруженные локальные уровни следует приписать собственным точечным дефектам. Отсутствие информации об энергетических параметрах таких дефектов в  $\beta$ -ZnO должно стимулировать расширение технологических условий получения слоев и привлечения других неразрушающих методов исследований.

## Выводы

Таким образом, приведенные результаты убедительно доказывают перспективность использования метода изовалентного замещения для получения слоев оксида цинка с хорошими люминесцентными свойствами на подложках селенида цинка. Применение методов модуляцион-

ной спектроскопии для измерения спектральных характеристик позволило установить доминирующие механизмы излучательной рекомбинации и основные энергетические параметры объектов исследований.

Работа частично поддержана грантом УНТЦ № 3098.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 1–103.
2. Махний В.П., Демич Н.В., Слетов М.М., Слетов А.М. Особенности физических свойств гетерослоев изовалентного замещения широкозонных II–IV соединений // Сб. докл. Междунар. научн. конф. “Актуальные проблемы физики твердого тела”. Минск, 2005. Т. 1. С. 385–387.
3. Махний В.П. Принципи та методи модуляційної спектроскопії. Чернівці: Рута, 2001. 101 с.
4. Makhniy V.P., Slyotov M.M., Stets E.V., Tkachenko I.V., Gorley V.V., Gorley P.P. Application of modulation spectroscopy for determination of recombination centres parameters // Thin Solid Films. 2004. V. 450. P. 222–225.
5. Махний В.П., Слетов М.М., Слетов А.М., Ткаченко И.В. Влияние сверхстехиометрических компонент на люминесценцию селенида цинка // Изв. ВУЗов. Физика. 2005. № 1. С. 222–225.
6. Физика соединений  $A^2B^6$  / Под ред. Георгобиани А.Н., Шейнкмана М.К. М.: Наука, 1986. 320 с.
7. Махний В.П., Слетов М.М., Хуснутдинов С.В. Получение слоев ZnO на подложках халькогенидов цинка // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 12. С. 1449–1451.
8. Калинин И.П., Муравьева К.К. Электролюминесцирующие пленки / Под ред. Фока М.В. Тарту: Изв. Университета, 1972. С. 7–87.
9. Бутхузи Т.В., Георгобиани А.Н., Зада-Углы Е., Эльтазаров Б.Т., Хулордава Т.Г. Люминесценция монокристаллических слоев окиси цинка *n*- и *p*-типа проводимости // Труды ФИАН. 1987. Т. 182. С. 140–187.
10. Копылов А.А., Пухтин А.И. Форма спектров поглощения и люминесценции на глубоких центрах в полупроводниках (кислород в фосфиде галлия) // ФТП. 1974. Т. 8. В. 12. С. 2390–2403.
11. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Окись цинка: Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1984. 165 с.