

Н.О. КОРСУНЬСЬКА,¹ І.В. МАРКЕВИЧ,¹ Т.Р. СТАРА,¹ Л.В. БОРКОВСЬКА,¹
С. ЛАВОРИК,¹ Л.Ю. МЕЛЬНИЧУК,² О.В. МЕЛЬНИЧУК²

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028)

² Ніжинський державний університет ім. Миколи Гоголя
(Вул. Графська, 2, Ніжин 16600; e-mail: tov310310@gmail.com))

КОРЕЛЯЦІЯ МІЖ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНИМИ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ZnO, ЛЕГОВАНОГО Mn

УДК 539

Досліджено кераміку ZnO, нелеговану та леговану марганцем. Концентрація марганцю змінювалась від 10^{19} до 10^{21} см⁻³. Вимірювались спектри фотолюмінесценції (ФЛ), дифузного відбивання та фотопровідності (ФП). У легованих зразках спостерігалось гасіння самоактивованого випромінювання, а також поява поглинання світла та ФП у спектральній області 400–600 нм. Одночасно спостерігалась поява смуги слабкої ФЛ з положенням 645 нм, пов'язаної з внутрішньоцентровими переходами в центрах Mn_{Zn}²⁺. На підставі аналізу одержаних результатів ефект гасіння було приписано перепоглинанню самоактивованого випромінювання ZnO йонами Mn. Запропоновано схему електронних переходів, що дозволяє пояснити низьку інтенсивність випромінювання, пов'язаного з Mn.

Ключові слова: оксид цинку, Mn²⁺, фотолюмінесценція, фотопровідність.

1. Вступ

Оксид цинку, легований марганцем, нині привертає велику увагу дослідників внаслідок можливості його застосування у приладах спінтроніки. Очікується, що на основі цього матеріалу можуть бути виготовлені речовини з властивостями феромагнетиків за кімнатної температури [1]; обговорюється вплив різних дефектів на магнітну взаємодію в ZnO:Mn [2]. В той самий час, положення енергетичних рівнів, пов'язаних з Mn, а також механізм процесів збудження та рекомбінації в ZnO:Mn не були остаточно визначені. Для з'ясування цих питань досить ефективно використовуються ФЛ та ФП.

Як відомо, легування Mn завжди призводить до різкого гасіння самоактивованого випромінюван-

ня ZnO, яке, як правило, пояснюється зменшенням концентрації власних дефектів [3–6] або формуванням центрів безвипромінювальної рекомбінації [6, 7]. Що стосується випромінювання, пов'язаного з Mn, його існування досі є предметом дискусій. Деякі автори стверджували, що таке випромінювання взагалі відсутнє, тоді як у [8] та [9] після легування ZnO марганцем, спостерігалась поява смуги слабкої ФЛ з положенням 636 та 650 нм відповідно. В той самий час, в легованих марганцем ZnS, ZnSe, CdS та CdSe спостерігається інтенсивне випромінювання в спектральній області 580–600 нм, пов'язане з внутрішньоцентровими переходами ⁴T₁–⁶A₁ в йонах Mn²⁺. Оскільки дані електронного парамагнітного резонансу свідчать про те, що після легування в ZnO формуються центри Mn_{Zn}²⁺ в достатній концентрації [8], для пояснення відсутності подібного ефекту в ZnO:Mn припускається домінування безвипромінювальних електронних переходів, пов'язаних з цими центрами [3, 5,

© Н.О. КОРСУНЬСЬКА, І.В. МАРКЕВИЧ, Т.Р. СТАРА,
Л.В. БОРКОВСЬКА, С. ЛАВОРИК,
Л.Ю. МЕЛЬНИЧУК, О.В. МЕЛЬНИЧУК, 2018

10]. Для з'ясування походження цього явища необхідні подальші дослідження.

У даній роботі виконані паралельні дослідження ФЛ, дифузного відбивання, ФП у кераміці ZnO:Mn та на підставі одержаних результатів запропоновано схему електронних переходів у цьому матеріалі.

2. Експеримент

Зразки були одержані з суміші порошку ZnO (99,99% чистоти) та дистильованої води чи водного розчину MnSO₄, висушені при кімнатній температурі, відпалені на повітрі при температурі 1000 °C протягом трьох годин та охолоджені разом з піччю. Концентрація марганцю (N_{Mn}) змінювалась від 10^{19} до 10^{21} см⁻³. Рентгенівська дифракція не виявила у зразках присутності фаз, пов'язаних з Mn. Спектри дифузного відбивання були зареєстровані по відношенню до еталона BaSO₄ на двопробневому спектрометрі UV-3600 UV-VIS NIR (Shimadzu Company), оснащеним інтегральною сферою ISP-3100. Отримані спектри трансформувались у поглинання за допомогою стандартної програми, що використовує співвідношення Кубелки–Мунка. Джерелом збудження випромінювання при дослідженні ФЛ та ФП було світло Хе-лампи, пропущене через ґратковий монохроматор. Для вимірювань ФП на зразки були нанесені індієві електроди, що забезпечували омичні контакти.

3. Результати та їх обговорення

На рис. 1 показані спектри ФЛ (а), дифузного відбивання (b) та ФП (c) зразків з різною концентрацією Mn, одержані при кімнатній температурі.

Як можна бачити, легування зразків Mn призводить до гасіння самоактивованого випромінювання ZnO [11] та його зміщення у довгохвильову сторону. Зі збільшенням N_{Mn} обидва ефекти посилюються і гасіння поступово поширюється від синьої до червоної області спектра. Одночасно в спектрі дифузного відбивання, поряд з екситонним піком з положенням 380 нм, з'являється неструктурований "хвіст" у видимій області. Спочатку цей хвіст має вигляд плеча, потім його інтенсивність зростає, положення зміщується від 400 до 600 нм, і він перетворюється на окрему смугу. Подібний ефект спостерігався в ZnO:Mn кількома дослідниками і

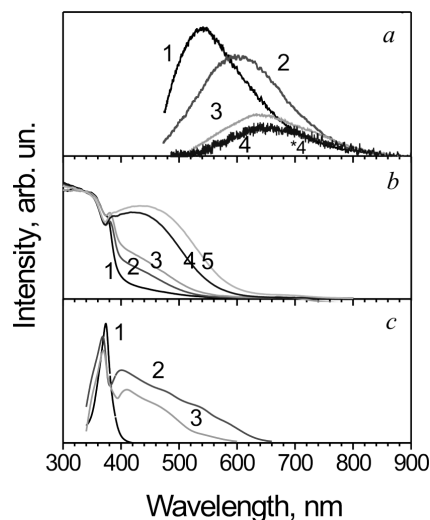


Рис. 1. Спектри ФЛ (а), дифузного відбивання (b) та ФП (c) кераміки ZnO:Mn з різним вмістом Mn, виміряні при температурі 300 К. ФЛ збуджувалась світлом з $\lambda = 365$ нм. (а): 1 – чистий ZnO; 2 – 10^{19} ; 3 – 10^{20} ; 4 – 10^{21} см⁻³, (b): 1 – 10^{19} ; 2 – $5 \cdot 10^{19}$; 3 – 10^{20} ; 4 – $5 \cdot 10^{20}$; 5 – 10^{21} см⁻³, (c): 1 – чистий ZnO; 2 – $5 \cdot 10^{20}$; 3 – $1 \cdot 10^{20}$ см⁻³

був пояснений поглинанням падаючих фотонів іонами Mn²⁺ в процесі внутрішньоцентрових переходів від основного до збуджених станів [12–14]. Відсутність будь-якої структури в спектрах поглинання, а також великі коефіцієнти екстинкції дозволяють припустити, що цей ефект зумовлений переходами електронів з енергетичних рівнів, пов'язаних з Mn, до зони континууму [10]. Це припущення підтверджується вимірюваннями ФП. Дійсно, спектр ФП нелегованого ZnO демонструє один вузький пік, положення якого відповідає положенню смуги поглинання вільного екситона, тоді як при легуванні Mn з'являється додаткова смуга ФП у тій самій спектральній області, де має місце поглинання Mn. Такий ефект спостерігався також у роботі [14]. Таким чином, у результаті поглинання світла центрами, пов'язаними з Mn, з'являються вільні електрони.

Оскільки спектральна область відбивання, пов'язаного з Mn, збігається з областю, в якій спостерігається гасіння ФЛ, і вони обидві змінюються аналогічно при збільшенні N_{Mn} , можна зробити висновок про те, що зменшення інтенсивності ФЛ при легуванні відбувається внаслідок перепоглинання самоактивованого випромінювання ZnO центрами, пов'язаними з Mn. Зроблений у робо-

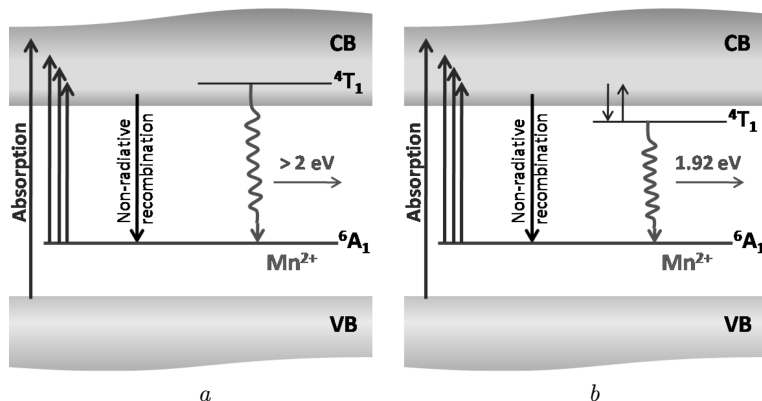


Рис. 2. Схеми електронних переходів, пов'язаних з центрами Mn_{Zn}^{2+} , для випадків, коли рівень 4T_1 знаходиться в зоні провідності (а) або нижче краю с-зони провідності (b)

ті [15] розклад спектрів випромінювання подібної кераміки $ZnO:Mn$ на окремі смуги у вигляді гаусіанів показав, що поряд з гасінням самоактивованого випромінювання у спектрах ФЛ з'являється нова смуга з положенням 645 нм. При збільшенні концентрації Mn ця смуга поступово зростала за інтенсивністю і ставала домінуючою в спектрі ФЛ при $N_{Mn} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [15]. Збільшення інтенсивності випромінювання з довжиною хвилі 645 нм, що супроводжується пригніченням інтенсивності інших смуг ФЛ, дозволяє приписати його випромінювальним електронним переходам на центрах, пов'язаних з Mn [15]. Абсолютна інтенсивність цієї смуги однак є досить низькою.

Мала інтенсивність смуги ФЛ з положенням 645 нм свідчить про те, що інтенсивність випромінювальної рекомбінації електронів, пов'язаної з йонами Mn, є досить низькою. Отже, можна припустити можливість деяких процесів, що перешкоджають випромінювальному захопленню вільних електронів на основний стан центрів Mn_{Zn}^{2+} . Один з таких процесів ґрунтується на припущенні, що оптичне поглинання зумовлене переходом електронів з рівня 6A_1 у зону провідності [14]. У цьому випадку наступне захоплення збудженого електрона йоном Mn_{Zn} відбувається в притягуючому полі позитивного заряду і має бути швидким і безвипромінювальним [14]. З іншого боку, смуга ФЛ з положенням близько 650 нм, що спостерігалась у роботах [8, 9, 15] та даній роботі, може бути приписана випромінювальним електронним переходам у центрах, пов'язаних з Mn. Таким чином,

можна думати, що існує два шляхи захоплення фотоелектронів центрами Mn_{Zn}^{2+} , одним з яких є пряма рекомбінація вільного електрона на рівень 6A_1 , а іншим – захоплення електронів через рівень 4T_1 . Тому інтенсивність випромінювання, пов'язаного з Mn, повинна визначатися конкуренцією цих каналів рекомбінації. Як правило, передбачається, що рівень 4T_1 знаходиться в зоні провідності [10, 14] (рис. 2, а). У цьому випадку випромінювальний внутрішньоцентровий перехід може відбуватися в результаті термічного збудження вільного екситона на рівень 4T_1 і таким чином, інтенсивність випромінювання, пов'язаного з Mn, повинна зменшуватись при зниженні температури. Однак, можна також розглядати положення рівня 4T_1 нижче дна зони провідності, коли цей рівень діє як мілка пастка (рис. 2, б). У цьому випадку інтенсивність смуги ФЛ, пов'язаної з Mn, буде зростати при зниженні температури внаслідок уповільнення термічного викиду електрона, захопленого рівнем 4T_1 .

Щоб перевірити, яка з двох схем, показаних на рис. 2, реалізується, порівнювалися спектри ФЛ зразків $ZnO:Mn$ з концентрацією $N_{Mn} = 1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, одержані за температур відповідно 300 та 77 К. Було знайдено, що при охолодженні зразків має місце значний ріст інтенсивності смуги ФЛ з положенням 645 нм (рис. 3).

Необхідно зазначити, що коли рівень 4T_1 локалізований у зоні провідності, ймовірність внутрішньоцентрового переходу повинна бути дуже низькою, оскільки час рекомбінації внаслідок пря-

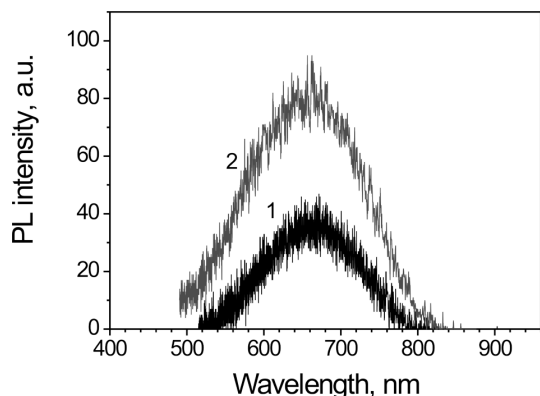


Рис. 3. Спектри ФЛ зразків ZnO : Mn з $N_{Mn} = 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при температурі 300 (1) та 77 К (2)

мого захоплення вільного електрона повинен бути набагато коротший за час рекомбінації при внутрішньоцентровому переході. Крім того, енергія кванта випромінювання в цьому випадку буде перевищувати енергетичну відстань між краєм s -зони та рівнем 6A_1 , яка вважається дещо більшою за 2 еВ [14]. У той самий час, експериментально отримана енергія випромінювання, пов'язаного з Mn, є меншою, ніж 2 еВ, що відповідає схемі, зображеній на рис. 2, *b*. Таким чином, можна припустити, що рівень 4T_1 розміщений під дном зони провідності.

4. Висновки

Було одержано спектри фотолюмінесценції, дифузного відбивання та фотопровідності кераміки ZnO : Mn. Концентрація марганцю змінювалась від 10^{19} до 10^{21} см^{-3} . При легуванні Mn спостерігалось гасіння самоактивованого випромінювання ZnO, а також поява поглинання та фотопровідності в спектральній області 400–600 нм, що пояснюється електронними переходами з центрів Mn_{Zn} до s -зони. Одночасно у спектрі ФЛ з'являлась нова смуга з положенням 645 нм з досить низькою інтенсивністю. При збільшенні концентрації Mn ця смуга зростає за інтенсивністю і при $N_{Mn} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ стає домінуючою, що дозволяє приписати її внутрішньоцентровим переходам 4T_1 – 6A_1 у центрах Mn_{Zn}^{2+} . Для пояснення слабкої інтенсивності випромінювання, пов'язаного з Mn, припускаються два шляхи рекомбінації фотоелектронів на Mn-центрах. Перший з них полягає у безвипромінювальному захопленні вільного електрона безпосередньо на рівень 6A_1 . Другий шлях

полягає у захопленні вільного електрона на збуджений рівень 4T_1 з подальшою рекомбінацією на рівень 6A_1 . Останній перехід є випромінювальним з довжиною хвилі 645 нм. Зростання інтенсивності цієї смуги при охолодженні до 77 К свідчить про те, що рівень 4T_1 є локалізованим нижче дна зони провідності і діє як мілка пастка. На основі співставлення спектрів поглинання та люмінесценції припускається, що гасіння самоактивованого випромінювання ZnO при легуванні Mn пов'язано з перепоглинанням цього випромінювання центрами марганцю.

Ця робота виконувалась в рамках теми № ПП-41-16 “Фізика та технологія багатofункціональних матеріалів та структур на основі оксидів металів, кремнію, сполук A_3B_5 та A_2B_6 , призначених для використання на новітніх приладах оптоелектроніки, мікроелектроніки та НВЧ техніки” при фінансовій підтримці Національної академії наук України, а також в рамках теми № 89452 “Вплив легування на структурні, оптичні та електрон-фононні властивості та стабільність анізотропних кристалів” при фінансовій підтримці Міністерства освіти і науки України.

1. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science* **287**, 1019 (2000).
2. D. Iuean, B. Sanyal, O. Eriksson. Influence of defects on the magnetism of Mn-doped ZnO. *J. Appl. Phys.* **101** 09H101 (1) (2007).
3. M. Liu, A.h. Kitai, P. Mascher. Point defects and luminescence centers in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese. *J. Lumin.* **54**, 35 (1992).
4. X.T. Zhang, Y.C. Liu, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, X.W. Fan, X.G. Kong. Structure and photoluminescence of Mn-passivated nanocrystalline ZnO thin films. *J. Crystal Growth* **254**, 80 (2003).
5. U. Llyas, R.S. Rawat, Y. Wang, T.L. Tan, P. Lee, R. Chen, H.D. Sun, F. Li, S. Zhang. Alteration of Mn exchange coupling by oxygen interstitials in ZnO:Mn thin films. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 6373 (2012).
6. M. Sima, L. Mihut, E. Vasile, Ma. Sima, C. Logofatu. Optical properties of Mn-doped ZnO films and wires synthesized by thermal oxidation of ZnMn alloy. *Thin Solid Films* **590**, 141 (2015).
7. M. Godlewski, A. Wojcik-Glodowska, E. Guziewicz, S. Yatsunenko, A. Zakrzewski, Y. Dumont, E. Chikoidze, M.R. Phillips. Optical properties of manganese doped wide band gap ZnS and ZnO. *Optical Materials* **31**, 1751 (2009).

8. A.J. Reddy, M.K. Kokila, H. Nagabhushana, J.L. Rao, B.M. Nagabhushana, C. Shivakumara, R.P.S. Chacradhar. EPR and photoluminescence studies on ZnO:Mn nanophosphors prepared by solution combustion route. *Spectrochimica Acta (A)* **79**, 476 (2011).
9. Th.L. Plan. Structural, optical and magnetic properties of polycrystalline $Zn_{1-x}Mn_xO$ ceramics. *Sol. St. Commun.* **151**, 24 (2011).
10. R. Beaulac, P.I. Archer, D.R. Gamelin. Luminescence in colloidal Mn^{2+} -doped semiconductor nanocrystals. *J. Sol. St. Chemistry* **181**, 1582 (2008).
11. I. Markevich, T. Stara, L. Khomenkova, V. Kushnirenko, L. Borkovska. Photoluminescence engineering in polycrystalline ZnO and ZnO-based compounds. *AIMS Materials Science* **3**, 486 (2016).
12. E. Chikoidze, Y. Dumont, F. Jomard, O. Gorochoy. Electrical and optical properties of ZnO:Mn thin films grown by MOCVD. *Thin Solid Films* **515**, 8519 (2007).
13. Q. Ma, X. Lv, Y. Wang, J. Chen. Optical and photocatalytic properties of Mn doped flower-like ZnO hierarchical structures. *Opt. Mater.* **60** 86 (2016).
14. C.A. Johnson, K.R. Kittilstved, T.C. Kaspar, T.C. Droubay, S.A. Chambers, G.M. Salley, D.R. Gamelin. Mid-gap electronic states in $Zn_{1-x}Mn_xO$. *Phys. Rev. B* **82**, 115202 1 (2010).
15. T.R. Stara, I.V. Markevich. Influence of Mn doping on ZnO defect-related emission. *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics* **20**, 137 (2017).

Одержано 18.02.18

N.O. Korsunskaya, I.V. Markevich,
T.R. Stara, L.V. Borkovska, S. Lavoryk,
L.Yu. Melnichuk, O.V. Melnichuk

CORRELATION BETWEEN PHOTOLUMINESCENT AND PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF Mn-DOPED ZnO

S u m m a r y

ZnO ceramics undoped and doped with manganese are investigated. The Mn content N_{Mn} is varied from 10^{19} to 10^{21} cm^{-3} . The photoluminescence (PL), diffuse reflection, and photoconductivity (PC) spectra are measured. The quenching of the self-activated ZnO emission and the appearance of the light absorption and PC are observed in the same spectral region (400–600 nm) under the doping. Simultaneously, a weak PL band peaked at 645 nm arose and was assigned to intra-shell transitions in Mn_{Zn}^{2+} centers. Based on the analysis of obtained results, the quenching effect is attributed to the re-absorption of the self-activated ZnO emission by Mn ions. A scheme of electron transitions that allows an explanation of the low intensity of the Mn-related emission is proposed.