

© 2011 р. М.М. Сльотов, С.В. Хуснутдінов, О.М. Сльотов,
В.В. Косоловський

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, Чернівці

ОСОБЛИВОСТІ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ГЕТЕРОШАРІВ ZnO:Mg, ОТРИМАНИХ ІЗОВАЛЕНТНИМ ЗАМІЩЕННЯМ

Методом ізовалентного заміщення отримано гетерошари ZnO:Mg на ZnSe. Досліджено їх люмінесцентні властивості і проаналізовано природу рекомбінаційних процесів. Показано, що у формуванні люмінесценції відіграють важливу роль нанокристали ZnO:Mg.

Ключові слова: гетерошар, нанокристал, люмінесценція, рекомбінація.

Методом ізовалентного замещения были получены гетерошары ZnO:Mg на ZnSe. Изучены их люминесцентные свойства та проанализировано природу рекомбинационных процессов. Показано, что в формировании люминесценции важную роль играют нанокристаллы

Ключевые слова: гетерослой, нанокристалл, люминесценция, рекомбинация.

ZnO:Mg heterolayers on ZnSe were obtained by isovalent substitution method. The ZnO:Mg heterolayers luminescence properties were investigated. Analyse of recombination process nature were carried out and it was shown that in the luminescence formation ZnO:Mg nanocrystals plays and important role.

Keywords: heterolayer, nanocrystal, luminescence, recombination.

Оксид цинку є однією з найбільш активних досліджуваних A^2B^6 сполук [1]. Це зумовлено можливістю його широкого використання у різного типу приладах твердотільної електроніки. Зважаючи на прямозонність і велику ширину забороненої зони ($E_g \approx 3,2-3,4$ eV при 300 K) діодні структури на основі ZnO можуть бути ефективними детекторами і джерелами короткохвильового випромінювання, включаючи мало опановану ультрафіолетову область.

Для отримання ZnO найбільш широко використовуються катодне і магнетронне розпилення, хімічний транспорт і молекулярно-променева (МВЕ) та газофазна епітаксія, особливо за участю металоорганічних сполук (MOVPE) [2]. Вони впливають на кристалічну структуру матеріалу, склад його власних точкових дефектів, а, відповідно, і область домінуючого випромінювання [3]. Як правило, у ZnO його максимум припадає на зелену область з незначною за інтенсивністю блакитною смугою. Тому отримання ефективної люмінесценції в УФ спектральному діапазоні залишається актуальним

завданням. Оскільки шари виготовляються на підкладках інших матеріалів, то важливим також є пошук більш доступного методу отримання гетерошарів. Їх властивості можна цілеспрямовано змінювати легуванням іншими матеріалами. Серед них на особливу увагу заслуговують ізовалентні домішки (ІВД), оскільки вони формують випромінювання у крайовій області [4]. Відповідно до викладеного у праці [4], нами розглядаються результати досліджень структури і люмінесценції шарів оксиду цинку, легованих ІВД магнію.

Гетерошари ZnO вирощувались на підкладках селеніду цинку при їх відпалі на повітрі. При цьому відбувалося заміщення аніонів селену атомами кисню. Вказані елементи належать до однієї групи періодичної системи елементів. Саме у такому снесі вони є ізовалентними, оскільки співпадають за формальними валентностями. Зазначимо, що обраний технологічний процес дозволяє вирощувати гетерошари кубічної і гексагональної модифікації, які характеризуються високою стабільністю фізичних властивос-

тей у часі для всіх A^2B^6 сполук [4]. У випадку шарів ZnO це дозволяє вивчити вплив легуючих домішок на їх властивості і визначити характеристики, які можуть відрізнятися від аналогічних на шарах, отриманих іншими технологічними методами.

Отриманим нами гетерошарам ZnO властива інтенсивна фотолюмінесценція (ФЛ) при 300 К. Ефективність випромінювання складає ~15%. Спектр ФЛ характеризується домінуючим випромінюванням в ультрафіолетовій (УФ) і фіолетовій області. Дослідження стану поверхні за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) дозволили виявити, що поверхня шару ZnO є набором згладжених пірамідальних зерен. Їх розміри і середньоквадратична шорсткість поверхні складають відповідно 50–300 нм і 70 нм. У такому випадку можливо характеризувати гетерошари, як сукупність нанокристалів. Дослідження скануючим електронним мікроскопом (СЕМ) дозволили встановити, що вони розташовуються перпендикулярно до поверхні підкладки. Це візуально спостерігається на фотографіях, отриманих при збільшенні $\times 15000$. Результати X-променевих досліджень показали, що типові дифракційні спектри мають низку рефлексів, які є наслідком відбивання від різних кристалографічних площин. Визначені постійні ґратки складають $a=3,2506\pm 0,0002$ Å, $c=5,2063\pm 0,0003$ Å. Знайдені величини a і c близькі до відомих значень параметрів гексагональної модифікації ZnO. Аналіз АСМ-топограм, X-дифракційних досліджень, а також результати СЕМ-фотографій показали, що гетерошари складаються з нанокристалів з розмірами 50–300 нм і є сильно деформованими гексоїдами.

Як відомо, при ІВЗ у більшості випадків дифузія елемента, який заміщує, зумовлює повторення отриманим шаром характеру будови кристалічної ґратки підкладки (до прикладу, на кубічній утворюється кубічна структура). У даному випадку на β -ZnSe утворюється гексагональний шар ZnO. Неузгодженість кубічної і гексагональної кристалічних ґраток може істотно зменшувати

ся саме утворенням нанокристалів.

Наноструктуровані гетерошари ZnO характеризуються інтенсивною фотолюмінесценцією при 300 К. Її спектр охоплює УФ-область, є безструктурним і характеризується максимумом на енергіях фотонів $\hbar\omega \approx 3,24$ еВ (рис 1). Такий спектр складається з декількох смуг, про що свідчить величина його півширини. Такі результати підтверджуються дослідженнями λ -модульованого оптичного відбивання. У крайовій області спостерігаються дві складові, умовно позначені символами A і E .

Проаналізуємо їх можливу природу. Смуга A характеризується властивостями, які є типовими для міжзонної рекомбінації. Відповідний спектр у такому випадку можна розрахувати за відомим аналітичним виразом [5]:

$$N_{\omega} = (\hbar\omega)^2 \sqrt{\hbar\omega - E_g} \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g}{kT}\right). \quad (1)$$

Співставлення розрахунків і експериментальної кривої показують їх добру узгодженість в області енергій квантів $\hbar\omega > E_g$. Величина ширини забороненої зони гетерошару ZnO визначена з досліджень λ -модульованого оптичного відбивання і складає 3,285 еВ.

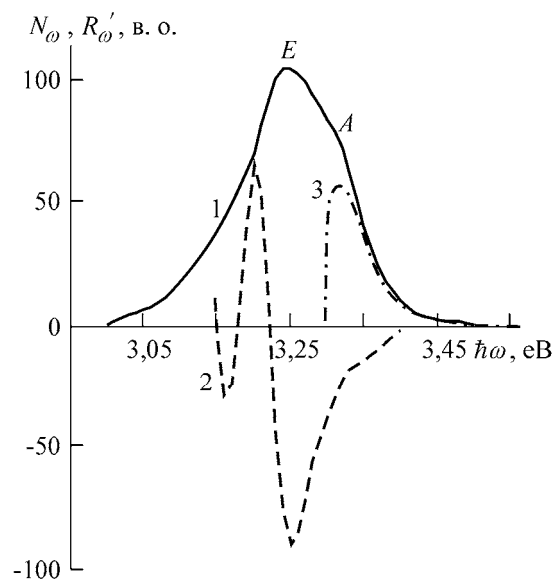


Рис. 1. Спектри люмінесценції шарів ZnO (1) і λ -модульованого оптичного відбивання (2) та складова смуга міжзонного випромінювання (3). $T=300$ К.

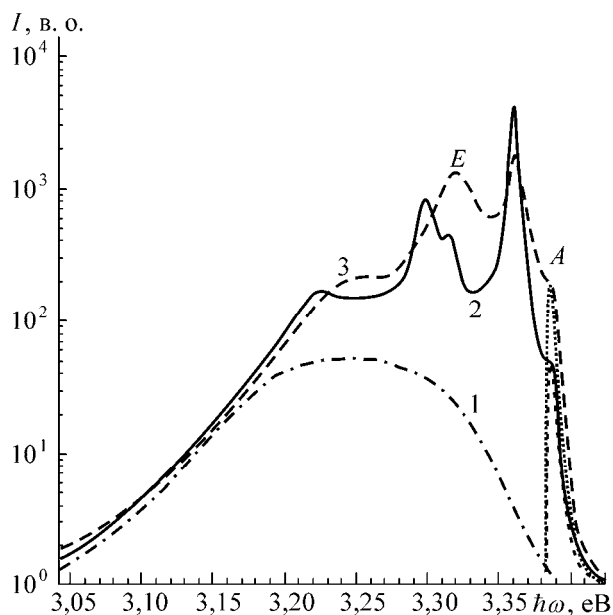


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції гетерошарів ZnO отриманих на ZnSe. $T=300$ К (1), $T=4,2$ К нелегованого ZnO (2) та легovanого магнієм (3).

Крім вказаної смуги міжзонної рекомбінації в області енергій фотонів $\hbar\omega < E_g$ домінує складова, позначена символом E . Для неї характерними є такі основні властивості: 1) збільшення рівня збудження призводить до зсуву максимуму спектра ФЛ в область менших енергій; 2) інтенсивність випромінювання залежить від рівня збудження за ступеневим законом $I \sim L^{1,5}$. Це свідчить про участь екситонів у формуванні випромінювання смуги E . При цьому, вони зв'язуються на центрах Mg_{Zn} , утворених внаслідок заміщення домішкою Mg катіонів кристалічної ґратки ZnO. Ізовалентний характер Mg зумовлює домінуючу роль екситонного випромінювання при високих температурах [6].

Вказані складові можливо спостерігати при 4,2 К (рис 2).

Для встановлення ролі ІВД магнію також досліджувалися спектри ФЛ нелегованого ZnO. У них спостерігаються домінуючі лінії зв'язаних А-екситонів на іонізованому ($D_1^+ X_A$) і нейтральних ($D_2^0 X_A$, $D_3^0 X_A$) донорах [7]. З досліджень температурної залежності їх інтенсивності, згідно відомого співвідношення [5]:

$$I(T) = \frac{I_0}{\left[1 + C \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)\right]}, \quad (2)$$

визначено енергії зв'язку екситонів на центрі. Вони становлять 9,1 меВ, 10,2 меВ і 9,8 меВ для комплексів D_1^+ , D_2^0 , D_3^0 , відповідно.

Спеціальне легування ізовалентною домішкою магнію зумовлює формування інтенсивної домінуючої смуги з $\hbar\omega_m \approx 3,32$ еВ замість вказаної вище системи А-екситонів. Експериментальне значення відповідної енергії зв'язку за величиною $G_0 = E_g - \hbar\omega_m$ становить ~ 49 меВ. При ефективних масах електронів $m_n^* = 0,28m_0$, дірок $m_p^* = 0,78m_0$ і діелектричній сталій $\epsilon = 7,9$, згідно відомого аналітичного співвідношення

$$G_0^{theor} = m_n^* m_p^* / (m_n^* + m_p^*) \cdot \epsilon^{-2},$$

отримується значення $G_0^{theor} \sim 44,8$ меВ. Воно добре узгоджується з експериментом. Як показано вище, найбільш ймовірним процесом при легуванні Mg є утворення енергетичних станів Mg_{Zn} донорного типу. Саме на них локалізуються екситони, які формують випромінювання з максимумом при $\hbar\omega_m \approx 3,32$ еВ.

Зауважимо, що також при 4,2 К у спектрах ФЛ спостерігається особливість при $\hbar\omega \approx 3,377$ еВ. Отримане значення узгоджується з $\hbar\omega_m$ смуги А, зумовленої міжзонною рекомбінацією вільних носіїв заряду. Спектр випромінювання в області $\hbar\omega > E_g$ добре апроксимується кривою, розрахованою за аналітичним співвідношенням (1). Це свідчить про формування люмінесценції гетерошарів ZnO:Mg також міжзонними переходами вільних носіїв заряду. До того ж, експериментально спостерігається істотне зростання інтенсивності випромінювання даної смуги на порядок величини при легуванні ізовалентною домішкою Mg.

Висновки

На отриманих методом ізовалентного заміщення гетерошарах ZnO:Mg спостерігається інтенсивна фотолюмінесценція у кра-

йовій області. Вона зумовлена рекомбіаційними процесами у гексагональних нанокристалах розмірами 50-300 нм, з яких формується гетерошар. Нелеговані шари ZnO характеризуються інтенсивною фотолюмінесценцією в УФ-області. Їх спектр визначається зв'язаними А-екситонами.

Легування ізовалентною домішкою магнію зумовлює формування домінуючого випромінювання, природа якого визначається рекомбінацією зв'язаних на Mg_{Zn} -донорах. У формуванні випромінювання важливу роль також відіграє міжзонна рекомбінація вільних носіїв заряду, інтенсивність якої зростає внаслідок легування ізовалентною домішкою Mg.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Özgür Ü., Alivov Ya. I., Lili C. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices // J. Appl. Phys. – 2005. – **98**. – P. 041301.
2. Кульмина И.П., Никитенко В.А. Окись цинка: Получение и оптические свойства. – М.: Наука, 1984.
3. Георгобидани А.Н., Грузинцев А.Н., Якимов Е.Е., Спонтанная и стимулированная ультрафиолетовая люминесценция ZnO:N при температуре 77 К // ФТП. – 2005. – **39**(6). – С.692-694.
4. Махний В.П., Слётков М.М., Демич Н.В., Слётков А.М. Особенности физических свойств гетерослоев изовалентного замещения широкозонных II-VI соединений // Тез. докл. Междунар. конф. "Актуальные проблемы физики твердого тела", 26-28 октября 2005. – Минск, 2005. – **1**. – С.385-387.
5. Грибковский В.П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. – Минск: Наука и техника, 1975.
6. Слётков М.М., Махний Е.В. Высокотемпературная краевая люминесценция слоев селенида кадмия кубической модификации // Письма в ЖТФ. – 2000. – **26**(4). – С.71-75.
7. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1987.