

КРАЕВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИКРОПЛЕНОК ZnO

М. В. Рыжков, С. И. Румянцев, В. М. Маркушев,
Ч. М. Брискина*, А. П. Тарасов

УДК 535.37:546.47

Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской АН,
125009, Москва, ул. Моховая, 11, стр. 7; e-mail: chara@cplire.ru

(Поступила 24 января 2014)

В спектрах люминесценции некоторых пленок оксида цинка вблизи экситонной полосы имеется очень широкая длинноволновая полоса, интенсивность которой с увеличением уровня возбуждения растет значительно быстрее интенсивности экситонной полосы, которая для некоторых пленок даже уменьшается. Экспериментально показано, что вторая полоса не является P-линией и обусловлена, скорее всего, собственным дефектом или случайной примесью в ZnO. Предложена интерпретация наблюдаемого явления, основанная на учете эффекта Бурштейна—Мосса. С целью приближенного моделирования данного явления составлена система скоростных уравнений, в которую входит ряд параметров. Показано, что возможен такой подбор параметров, при котором численное решение этой системы дает близкую к эксперименту зависимость отношения интенсивностей изучаемых полос от уровня возбуждения и (в некоторых случаях) падение интенсивности экситонной полосы с ростом уровня возбуждения.

Ключевые слова: оксид цинка, эффект Бурштейна—Мосса, скоростные уравнения, мелкие уровни.

There is a very wide long-wavelength band in the luminescence spectra of some zinc oxide films near the excitonic band. The increasing of photo pumping entails a much faster growth of the luminescence intensity of this band than the intensity of the excitonic band. Moreover, the intensity of excitonic band even decreases in some film samples. The experiment shows that the long-wavelength band is not the so-called P-line. The long-wavelength band is caused most probably by an unintentional impurity in ZnO structure. The observed phenomenon is suggested to be interpreted based on the Burstein—Moss effect. The system of rate equations containing a set of parameters was generated and solved numerically for approximate modeling of this phenomenon. It is demonstrated that it is possible to choose such parameters which give the luminescence intensity close to the experiment. In some cases they give a decrease in the excitonic band intensity with the rise in photo pumping.

Keywords: zinc oxide, Burstein—Moss effect, rate equations, shallow levels.

Спектр люминесценции в ближней УФ области некоторых пленок ZnO состоит из двух полос. В данной работе проведено исследование зависимости интенсивности этих полос от уровня возбуждения. Коротковолновая полоса (~380 нм) соответствует экситонному излучению, происхождение длинноволновой полосы (~395 нм) до конца не ясно. Экспериментально установлено, что с ростом уровня возбуждения интенсивность длинноволновой полосы растет значительно быстрее интенсивности коротковолновой полосы, а для некоторых пленок экситонное излучение при этом ослабевает не только относительно, но даже абсолютно. Насколько нам известно, этот эффект никем не регистрировался и, соответственно, не исследовался.

Цель настоящей работы — выяснить причину обнаруженной нами аномальной зависимости интенсивностей от уровня возбуждения.

Исследованы пленки оксида цинка двух типов: столбчатые, полученные методом импульсного лазерного осаждения на кремниевые подложки, и тонкие (~40 нм), полученные методом магнетронного распыления на кварцевые подложки и отожженные при 750 °С в атмосфере кислорода.

Фотовозбуждение образцов осуществлялось излучением третьей гармоники Nd:YAG-лазера с модулированной добротностью (длина волны 355 нм, длительность импульса ~10 нс, частота повторений 15 Гц). Люминесценция регистрировалась монохроматором МДР-23 с фотоумножителем ФЭУ-79, сигнал с которого подавался на компьютер. Изучалась зависимость вида спектров люминесценции от плотности энергии возбуждающего излучения.

LUMINESCENCE OF MICROFILMS ZnO

M. V. Ryzhkov, S. I. Rumyantsev, V. M. Markushev, Ch. M. Briskina*, and A. P. Tarasov (V. A. Kotel'nikov Institute of Radioengineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, 11/7 Mokhovaya Str., Moscow, 125009, Russia; e-mail: chara@cplire.ru)

Сделана попытка выяснить происхождение длинноволновой полосы. Показано экспериментально, что длинноволновая полоса в спектрах люминесценции исследуемых пленок не может быть *P*-линией, так как отсутствует температурная зависимость спектрального расстояния между изучаемыми полосами. Также обнаружено, что спектральное положение длинноволновой полосы не зависит от уровня возбуждения, т. е. эта полоса не может быть обусловлена рекомбинацией в электронно-дырочной плазме. Отсюда следует, что длинноволновая полоса, скорее всего, связана с собственными дефектами или случайными примесями в ZnO. Однозначное представление о том, какие именно дефекты или примеси ответственны за наблюдаемую длинноволновую полосу, отсутствует. Предполагаем, что эта длинноволновая полоса, скорее всего, обусловлена наличием в исследуемых пленках ZnO случайной акцепторной примеси — атомов азота на месте кислорода (N_O) [1, 2], создающей мелкие уровни вблизи валентной зоны (ВЗ). Однако, как показано в [3], положение и поведение уровней в запрещенной зоне ZnO сильно зависят от метода и условий выращивания. Не исключено, что такой уровень создают вакансии цинка (V_{Zn}). Этот уровень расположен на ~ 0.2 эВ выше ВЗ [4].

На рис. 1 приведены спектры люминесценции исследуемых пленок с разложением их на гауссовы компоненты, а также со значениями площадей под коротковолновой (I_2) и длинноволновой (I_3) компонентами и их отношения I_3/I_2 (I_1 — плотность энергии возбуждения). Видно, что для столбчатой пленки с ростом плотности энергии возбуждения интенсивность полосы, связанной, вероятно, со случайной примесью, растет заметно сильнее интенсивности экситонной полосы. Особенно удивительным кажется поведение спектра люминесценции тонкой пленки, изготовленной магнетронным распылением. В этом случае с ростом уровня возбуждения интенсивность экситонной полосы совсем не растет, а ослабевает и практически исчезает при высоком уровне возбуждения (рис. 2, табл. 1).

Для интерпретации экспериментальных результатов предлагается модель, основанная на учете эффекта Бурштейна—Мосса (БМ) [5], который сводится к эффективному увеличению ширины запрещенной зоны за счет заполнения электронами состояний в нижней части зоны проводимости (ЗП). При импульсном возбуждении люминесценции в процессе нарастания интенсивности в импульсе сначала идет возбуждение как из ВЗ в ЗП, так и с мелкого уровня в ЗП. Затем в результате срабатывания эффекта БМ возбуждение из ВЗ может прекратиться, а с мелкого уровня оно продолжится, и суммарное возбуждение длинноволновой полосы повысится. В соответствии с такими представлениями составлена система скоростных уравнений, содержащая ряд параметров, подбором которых удается качественно моделировать экспериментальные результаты.

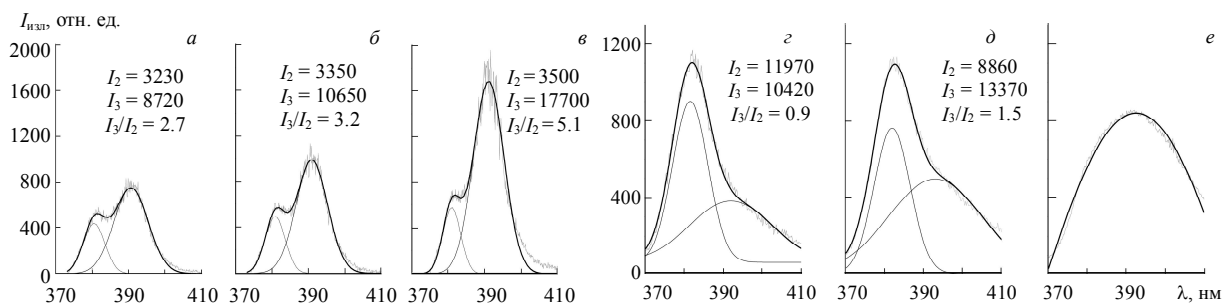


Рис. 1. Спектры люминесценции столбчатой пленки № 76 (а—в) и тонкой пленки, полученной методом магнетронного распыления и отожженной при 750 °С (г—е), с разложением на гауссовы компоненты: $I_1 = 1.7$ (а), 2.2 (б), 2.6 (в), 0.9 (г), 1.2 (д) и 3.4 мДж/см² (е)

Т а б л и ц а 1. Результаты эксперимента

I_1 , мДж/см²	I_2	Полуширина, нм	I_3	Полуширина, нм	I_3/I_2
<i>Столбчатая пленка № 76</i>					
1.7	3230	7	8720	11	2.7
2.2	3350	6	10650	10	3.2
2.6	3500	6	17700	9	5.1
<i>Магнетронное распыление (отжиг при 750 °С)</i>					
0.9	11970	10	10420	20	0.9
1.2	8860	10	13370	20	1.5
3.4	~0	—	~18200	~25	—

Для моделирования эффекта предлагается приближенное описание временного хода рассматриваемого излучения с помощью приведенной ниже системы из четырех скоростных уравнений для концентрации электронов в ЗП (n_1), концентрации дырок на мелком акцепторном уровне (n_2), концентрации дырок в ВЗ (n_3) и концентрации экситонов (n_4):

$$\begin{aligned} dn_1/dt &= Pe^{-(t-10)^2/26.4}(h_1 + \alpha(N_0 - n_2)/N_0) - W_{\text{ЗП-МУ}}n_1n_2 - (W_{\text{ЗП-ВЗ}} + W_x)n_1n_3, \\ dn_2/dt &= \alpha Pe^{-(t-10)^2/26.4}(N_0 - n_2)/N_0 + W_{\text{ЗП-МУ}}n_1n_2 + W_{\text{МУ-ВЗ}}(N_0 - n_2)n_3, \\ dn_3/dt &= h_1 Pe^{-(t-10)^2/26.4} - (W_{\text{ЗП-ВЗ}} + W_x)n_1n_3 - W_{\text{МУ-ВЗ}}(N_0 - n_2)n_3, \\ dn_4/dt &= W_x n_1 n_3 - R n_4 - DF n_2 n_4 - DE(N_0 - n_2)n_4. \end{aligned}$$

Здесь t — время, нс; n_i — концентрации, 10^{18} см^{-3} ; $Pe^{-(t-10)^2/26.4}$ — накачка (временной множитель приближенно соответствует эксперименту), параметр P соответствует уровням возбуждения в диапазоне от долей до нескольких мДж/см²; N_0 — полное число мелких уровней; $W_{\text{ЗП-ВЗ}}$, $W_{\text{МУ-ВЗ}}$, $W_{\text{ЗП-МУ}}$ — величины, определяющие скорость перехода электрона из ЗП в ВЗ, с мелкого уровня (МУ) в ВЗ и из ЗП на мелкий уровень соответственно; W_x — величина, определяющая скорость образования экситонов; R — скорость рекомбинации экситонов; DF и DE — величины, определяющие скорость рекомбинации экситонов на случайной примеси; α — коэффициент, учитывающий различие эффективности поглощения накачки в ЗП с мелкого уровня и из ВЗ; коэффициент $h_1 = 1$ до тех пор, пока концентрация электронов в ЗП такова, что эффективная ширина запрещенной зоны меньше энергии кванта ($h\nu$) возбуждающего излучения (порог эффекта БМ $n_1 = Q$), и $h_1 = 0$ в противоположном случае.

Предложенная система уравнений решена методом Рунге—Кутты. Для этого составлена программа в системе Mathcad. Программа рассчитывает временные зависимости n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , а также величины, пропорциональной интенсивности излучения экситонов $I_2 = \sum_i n_4^i$ и излучения на переходе из ЗП на мелкий

уровень $I_3 = \sum_i n_2^i n_1^i$. В этих выражениях суммирование ведется по всем микроинтервалам, на которые разбивается при расчете весь временной интервал. Расчеты выполнены для множества наборов параметров. Установлено, что отношение I_3/I_2 растет с увеличением накачки, только если в ходе импульса накачки превышает порог эффекта БМ Q .

При $\alpha = 0.85$, $Q = 0.84$, $N_0 = 1$ и начальных условиях $(n_1)_0 = 0.49$, $(n_2)_0 = 0.42$, $(n_3)_0 = 0$, $(n_4)_0 = 0$ получены результаты расчета: $W_{\text{ЗП-МУ}} = 3.4$, $W_{\text{ЗП-ВЗ}} = 155$, $W_{\text{МУ-ВЗ}} = 4.5$, $W_x = 230$, $R = 2.5$, $DF = 250$, $DE = 120$, $P = 10/20$, $I_2 = 3031/1577$, $I_3/I_2 = 25.557/65.981$. Как видно, при выбранных параметрах увеличение уровня возбуждения в два раза приводит к росту отношения интенсивностей длинноволновой и экситонной полос в ~ 2.6 раза и падению интенсивности экситонной полосы в ~ 1.9 раза. Такие результаты качественно соответствуют эксперименту.

Таким образом, показано, что аномальная зависимость от накачки интенсивностей рассматриваемых полос излучения пленок ZnO обусловлена эффектом Бурштейна—Мосса.

Авторы благодарны А. А. Лотину (Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской АН, Шатура, Московская обл.) и Ye Tian (Университет Жежианг, Ханьжоу, Китай) за предоставление образцов, А. А. Бородкину (Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской АН) за участие в составлении компьютерной программы.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума Российской академии наук.

- [1] G. Xiong, K. B. Ucer, R. T. Williams, J. Lee, D. Bhattacharyya, J. Metson, P. Evans. J. Appl. Phys., **97** (2005) 043528
- [2] J. W. Sun, Y. M. Lu, Y. C. Liu, D. Z. Shen, Z. Z. Zhang, B. Yao, B. H. Li, J. Y. Zhang, D. X. Zhao, X. W. Fan. J. Appl. Phys., **102** (2007) 043522
- [3] C. H. Ahn, Y. Y. Kim, D. C. Kim, S. K. Mohanta, H. K. Cho. J. Appl. Phys., **105** (2009) 013502
- [4] D. C. Look, K. D. Leedy, D. B. Thomson, B. Wang. J. Appl. Phys., **115** (2014) 012002
- [5] E. Burstein. Phys. Rev., **93** (1954) 632—633