

ВИДИМАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОКСИДИ ЦИНКА

А.Н. Георгобиани, Т.В. Бутхузи, О.В. Александров, Т.Г. Хулордава

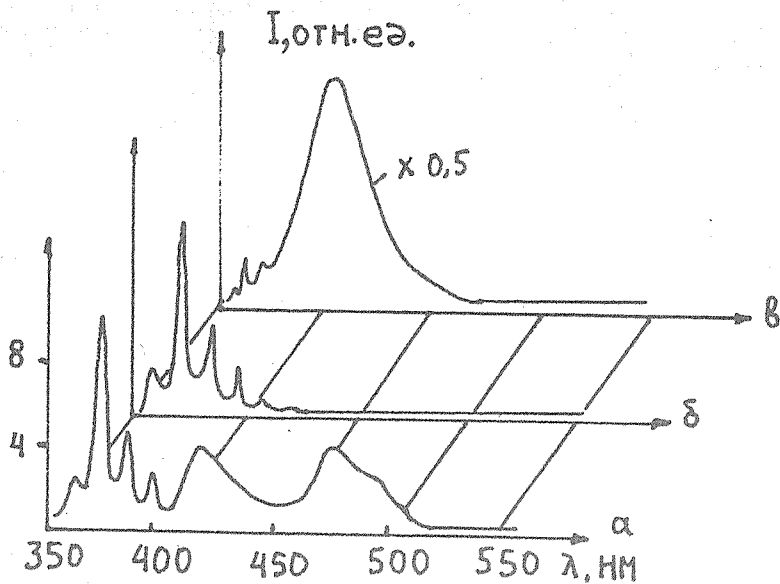
УДК 535.37

Получены и исследованы слои оксиды цинка различной стехиометрии и чистоты. На основании проведенного рентгенодифракционного анализа сделан вывод о монокристалличности полученных слоев. Впервые осуществлена инверсия типа проводимости в монокристаллических слоях ZnO.

Получение и исследование широкозонных полупроводниковых материалов, позволяющих на их основе создавать коротковолновые инжекционные излучатели света и фотоэлектрические приемники, представляет одну из важных задач современной оптоэлектроники. Однако выбор возможных для использования материалов ограничен из-за отсутствия эффективных способов управления их электрическими и оптическими свойствами.

Были получены и исследованы высокоомные ($10^7 - 10^{13}$ Ом·см) слои оксиды цинка с зеркальной поверхностью (толщиной 0,01–50 мкм) различной стехиометрии и чистоты. В качестве подложки использовались чистые "беспримесные" монокристаллы ZnS, полученные из газовой фазы.

Было проведено рентгенодифракционное исследование полученных структур. На дифрактограммах образцов, полученных в интервале углов дифракции $5^\circ \leq \Theta \leq 65^\circ$, помимо набора дифракционных линий от монокристаллической подложки ZnS, было зарегистрировано три дифракционных рефлекса, соответствующих межплоскостным расстояниям 2,599, 1,301 и 0,8675 Å, квадраты которых относятся как 1:4:9. На основании этого сделан вывод, что на подложке ZnS с ориентацией (111) в кубической установке или (0001) в гексагональной установке вышеописанным методом получена монокристаллическая планка с гексагональной структурой, базисная плоскость которой совпадает с плотноупакованной плоскостью подложки. Расчет параметра кристаллической решетки пленки с применением экстраполяции к $\Theta = 90^\circ$ по функции Нельсона-Рабли [1] дал значение $5,206 \pm 0,001$ Å, что хорошо согласуется с известной величиной параметра "с" гексагональной решетки ZnO [1,2].



Р и с. 1. Спектры ФЛ монокристаллических слоев ZnO с различным содержанием кислорода при возбуждении излучением N_2 -лазера с $\lambda = 337$ нм, $T = 80$ К

На рис. 1 представлены спектры фотолюминесценции ($\lambda_{ex} = 337$ нм, ЛГИ-21) полученных монокристаллических слоев окиси цинка, снятые при $T = 80$ К. Сравнительный анализ спектров фотолюминесценции показал многообразие как формы, так и энергетического положения максимумов исследуемых спектров, обусловленное степенью чистоты полученных слоев и различным содержанием кислорода. Как видно из рисунка, в УФ области спектра присутствуют полосы, характерные для низкотемпературной люминесценции окиси цинка, обусловленные связанным экситоном ($\lambda = 369$ нм) и фоновными повторениями свободного А-экситона. Содержание кислорода возрастает от (а) к (в).

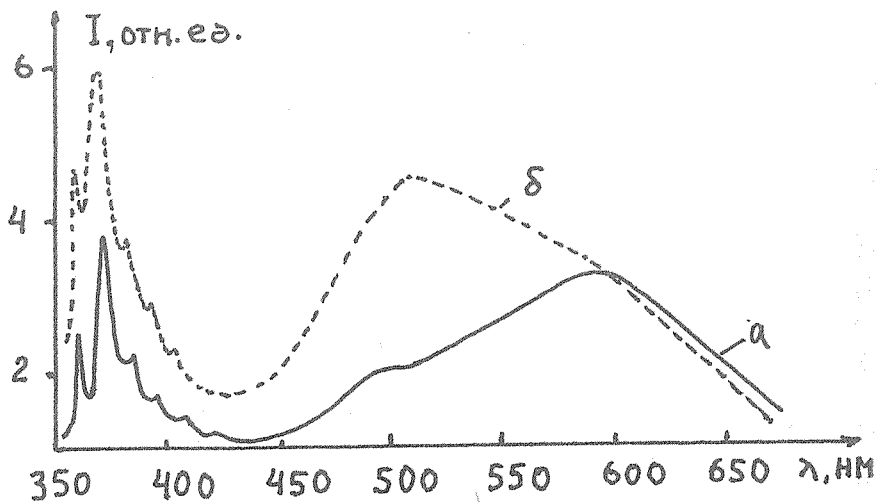
На рис. 1 (а) видимая область люминесценции представлена по крайней мере четырьмя перекрывающимися полосами, поскольку в спектре имеются максимумы при $\lambda = 430, 470, 485, 505$ нм, а желто-оранжевая область полностью отсутствует. По-видимому, центрами люминесценции наблюдаемой сложной полосы являются комплексы, включающие примеси и собственные дефекты /3-5/.

В спектре люминесценции рис. 1(б) присутствует только УФ область и полностью отсутствует видимая люминесценция.

Дальнейшее увеличение содержания кислорода приводит к появлению в спектре 1(в) широкой полосы с максимумом при $\lambda = 400$ нм. Эта полоса не элементарная и, по-видимому, обусловлена донорно-акцепторными примесями и положительно заряженным комплексом ($V_{Zn}^- + V_O^{++}$), по аналогии с ZnS [6], поскольку при обогащении кислородом сокращается концентрация его вакансий и поддержание электронейтральности ведет к перезарядке части этих вакансий до двухзарядного состояния. Этот комплекс однократно положительно заряжен и является акцепторным центром.

Полученные слои окиси цинка отличаются величиной и знаком термо-э.д.с., в соответствии с чем их можно разделить на три группы: обнаруживающие n-тип проводимости (спектры ФЛ на рис. 1(а)); стехиометричные, в которых не удалось обнаружить сигнал термо-э.д.с. (спектры ФЛ на рис. 1(б)); обнаруживающие p-тип проводимости (спектры ФЛ на рис. 1(в)).

Известно, что для окиси цинка характерен монополярный тип проводимости — n-тип. Нам удалось осуществить инверсию типа проводимости в монокристаллических слоях ZnO путем сдвига стехиометрии в сторону кислорода.



Р и с. 2. Спектры ФЛ монокристаллических слоев ZnO при возбуждении лазерным излучением N_2 -лазера с $\lambda = 337$ нм, легированных Li (а) и легированных Li и In (б), $T = 80$ К

На рис. 2 приведены спектры фотолюминесценции полученных монокристаллических слоев ZnO, легированных Li (кривая а) и Li и In (кривая б). Спектр ФЛ исходного монокристаллического слоя ZnO представлен на рис. 1 (б); в нем полностью отсутствует видимая люминесценция. Легирование щелочными металлами приводит к появлению в спектре ФЛ малоинтенсивной зеленой полосы с $\lambda = 505$ нм и более интенсивной желто-оранжевой с $\lambda = 590 - 620$ нм, что согласуется с результатами работ [7,8], где показана важная роль щелочных металлов в формировании желто-оранжевой люминесценции.

Легирование же исходного полученного слоя (рис. 1 (б)) донорно-акцепторными примесями (Li, In) приводит к появлению в видимой области спектра очень широкой полосы с максимумом при $\lambda = 515$ нм.

Поступила в редакцию 8 мая 1984 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Сваков, Рентгенографический и электроннооптический анализ. "Металлургия", М., 1970 г., с. 55.
2. Я.И. Герасимов, А.И. Крестовников, А.С. Шахов, Химическая термодинамика в цветной металлургии "Энергия", М., 1960 г., т. 1, с. 624.
3. F.A. Kröger, H.J. Vink, J. Chem. Phys., 22, 250 (1954).
4. E. Mollwo, Z. Phys., 162, 557 (1961).
5. N.J. Jechev, D.K. Gochev, K.D. Kynev, Bulgarian J. of Physics, 2, 247 (1975).
6. А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский, Труды ФИАН, 138, 79 (1983).
7. V.J. Pierce, R.L. Hegehold, J. Appl. Phys., 47, 644 (1976).
8. D. Zwingle, J. Luminescence, 5, 385 (1972).