

РОЛЬ ЛИТИЯ В ФОРМИРОВАНИИ ЭКСИТОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОКСИДА ЦИНКА

В. А. Никитенко*, С. М. Кокин, С. Г. Стоюхин, С. В. Мухин

УДК 535.37:(546.47+546.34)

Российский университет транспорта,
127994, Москва, Россия; e-mail: nikitenko100@mail.ru

(Поступила 14 мая 2020)

Проведена развернутая интерпретация экситонных линий, обусловленных присутствием примеси лития в кристаллах ZnO ($T = 4.2$ K): линии 368.5 нм — излучательная рекомбинация экситонов, связанных на нейтральных донорных состояниях Li_i^{\times} ; линии 371.2 нм, вызванной этим же процессом, но протекающим одновременно с переходом донора в возбужденное состояние; линии 368.2 нм, возникающей при излучении экситонов, связанных на ионизованных состояниях Li_i^+ ; линии 369.7 нм — излучение экситонов, связанных на акцепторных комплексах вида $(Zn_i^+Li_{Zn}^{\downarrow})$, $(In_{Zn}^+Li_{Zn}^{\downarrow})$, $(Li_i^+Li_{Zn}^{\downarrow})$, и т. д. Данные измерений позволяют рассчитать энергию ионизации мелких доноров Li_i^{\times} : $E_d = 0.033$ эВ. Разработан метод экситонной спектроскопии литиевых состояний, влияющих на оптические и электрофизические характеристики оксида цинка.

Ключевые слова: оксид цинка, люминесценция, экситон, монокристалл.

A detailed interpretation of exciton lines caused by the presence of a lithium impurity in ZnO crystals ($T = 4.2$ K) was carried out: the 368.5 nm line is caused by the radiative recombination of excitons bound on neutral donor states Li_i^{\times} ; the 371.2 nm line is caused by the same process, but occurring simultaneously with the transition of the donor to the excited state; the 368.2 nm line occurs when excitons bound on ionized Li_i^+ states emit, and finally, line 369.7 nm is the emission of excitons bound on acceptor complexes of the form $(Zn_i^+Li_{Zn}^{\downarrow})$, $(In_{Zn}^+Li_{Zn}^{\downarrow})$, $(Li_i^+Li_{Zn}^{\downarrow})$, etc. The measurement data also made it possible to calculate the ionization energy of shallow donors Li_i^{\times} : $E_d = 0.033$ eV. Thus, a method for exciton spectroscopy of lithium states affecting the optical and electrophysical characteristics of zinc oxide has been developed.

Keywords: zinc oxide, luminescence, exciton, single crystals.

Введение. Возможность получения высокой электронной и примесной дырочной проводимости при наличии широкой (3.2—3.4 эВ) прямой запрещенной зоны и большой (~60 мэВ) энергии связи свободных экситонов выводит оксид цинка в ряд особо перспективных материалов для создания полупроводниковых источников УФ и видимого излучения, в том числе лазерных [1—8]. Отдельное важное направление — использование этого материала в поляритонике [9].

Экситонная спектроскопия кристаллов ZnO играет доминирующую роль в выявлении точечных дефектов кристаллической структуры, ее общих трансляционных нарушений и оценки возможности генерации различных видов лазерного излучения [1—4, 7—12]. Ранее [2] были описаны результаты экспериментов, связанных с очувствлением УФ экситонной люминесценции оксида цинка. В настоящей работе показана важная роль лития в формировании экситонных свойств оксида цинка и представлена модель влияния различных зарядовых состояний, а также образования ассоциатов этой амфотерной примеси на экситонную структуру спектров излучения ZnO. Моделирование основано на данных исследований двухэлектронных переходов с участием связанных экситонов в монокристаллах ZnO-Li и анализе спектров их излучения при различных условиях возбуждения кристаллов ($T = 4.2$ K). Исследования подобного рода проводились неоднократно (см., например, [1, 4, 7, 8, 11]),

ROLE OF LITHIUM IN THE FORMATION OF EXCITON LUMINESCENCE OF ZINC OXIDE

V. A. Nikitenko*, S. M. Kokin, S. G. Stoyukhin, S. V. Mukhin (Russian University of Transport, Moscow, 127994, Russia; e-mail: nikitenko100@mail.ru)

но в основном касались изучения люминесценции экситонов, связанных на мелких донорах элементов третьей группы периодической таблицы. Люминесценция экситонов, связанных на примесных атомах щелочных металлов в ZnO изучена недостаточно, а ее анализ носит явно противоречивый характер [1, 3, 4, 8, 11].

Техника эксперимента. Объекты исследования — монокристаллы ZnO, полученные гидротермальным методом и легированные в процессе роста литием в концентрации 10^{17} — 10^{18} см $^{-3}$, и монокристаллы, синтезированные из газовой фазы в Институте физики полупроводников СО РАН [2—6]. Техника последующей термообработки кристаллов и исследования спектров фотолюминесценции представлена в [2, 3, 5, 6]. Фотолюминесценция наблюдалась при возбуждении образца излучением гелий-кадмиевого лазера ($\lambda = 325$ нм) с выходной плотностью мощности до 20 Вт/см 2 , а также азотного лазера ($\lambda = 337.1$ нм) до 100 кВт/см 2 . В отдельных случаях образцы возбуждались второй гармоникой квазинепрерывного синхронно накачиваемого лазера на красителе R6G [6], $\lambda_{\text{возб}} \approx 310$ нм, длительность импульсов 3 пс при частоте следования 82 МГц и пиковой мощности 2 Вт. Стационарные спектры свечения зарегистрированы методом счета фотонов [6].

Результаты и их обсуждение. Примесь лития (до концентраций $N_{\text{Li}} \approx 10^{19}$ см $^{-3}$) хорошо растворяется в кристаллах ZnO, без особых нарушений совершенства кристаллической структуры [3—5]. Наоборот, при гидротермальном синтезе литий добавляют в растворитель в виде LiOH, LiF для улучшения условий роста кристаллов [4]. При этом литий располагается в междоузлиях (Li_i) и узлах цинковой подрешетки (Li_{Zn}), выполняя роль мелкого донора с энергией ионизации $E_d = 0.03$ — 0.05 эВ или акцептора с оптической глубиной залегания уровня $\text{Li}_{\text{Zn}}^{\downarrow}$ относительно края валентной зоны $E_a(\text{опт}) \approx 1.0$ — 1.3 эВ и термической глубиной залегания $E_a(\text{терм}) = 0.2$ — 0.4 эВ [4, 5]. В невозбужденном кристалле ион лития, замещающий цинк, окружен четырьмя ионами кислорода O^{\parallel} , т. е. имеет место связь вида $(\text{Li}_i^+ - \text{O}^{\parallel})^{\downarrow}$. Соответствующие литиевые состояния обозначают $\text{Li}_{\text{Zn}}^{\downarrow}$. При захвате дырки (удалении электрона) одним из кислородных лигандов [5, 6] эти дефекты становятся парамагнитными: $\text{Li}_{\text{Zn}}^{\times}$, точнее $(\text{Li}_i^+ - \text{O}^{\parallel})^{\times}$, превращаясь в центры желто-оранжевой люминесценции оксида цинка, хорошо изученной методом фото-ЭПР [5].

Восстановительные условия получения гидротермальных монокристаллов оксида цинка обеспечивают их низкое удельное сопротивление $\rho \approx 1$ — 10^4 Ом · см. Типичный спектр фотолюминесценции таких образцов при низких температурах состоит из линий УФ излучения свободных и связанных (J_D) на нейтральных мелких донорах Zn_i^{\times} экситонов, которое происходит с участием продольных оптических фононов LO (рис. 1, а) [2, 4, 7, 8], а также характерных полос зеленой и желто-оранжевой люминесценции [1, 4, 5]. Виден сложный характер узкой полосы J_D , имеющей максимум при 369 нм. Вклад в формирование этой полосы могут давать линии излучения экситонов, связанных на примесях Al, In, Cl, а также других элементов третьей и седьмой групп периодической таблицы элементов Д. И. Менделеева (мелких доноров в оксиде цинка) [2, 4, 7, 8]. Сателлит узкой полосы J_D при 368.3 нм вызван излучательным распадом экситонов, связанных на ионизированных состояниях мелких доноров, формирующих эту полосу [4, 8].

Термообработка исходных кристаллов в Li_2CO_3 при 400—700 °С в течение 2—7 сут (продолжительность обработки зависит от объема образца) приводит к замещению части атомов цинка в узлах кристаллической решетки атомами лития и вызывает существенное увеличение удельного сопротивления кристаллов до $\rho = 10^8$ — 10^{10} Ом · см, которое связано с компенсацией типа $\text{Li}_i^+ = \text{Li}_{\text{Zn}}^{\downarrow}$ и сопровождается ионизацией мелких доноров, связывающих экситоны. Одновременно происходит заметное снижение уровня Ферми. Для этих образцов характерно некоторое выделение желто-оранжевой составляющей в спектре видимой люминесценции, уменьшение интенсивности линии излучения экситонов, связанных на нейтральном междоузельном цинке $J_D(\text{Zn}_i^{\times})$, и появление линии люминесценции $J_D(\text{Li}_i)$ с максимумом при 368.5 нм — экситонов, связанных на донорах междоузельного лития (рис. 1, б). В [3] эта линия приписана излучению экситонов, связанных на ионизированных состояниях примеси лития Li_i^+ . Однако обнаружение для линий $J_D(\text{Zn}_i)$ и $J_D(\text{Li}_i)$ двухэлектронных сателлитов при 373.2 и 371.2 нм (линий TES (two-electron satellite [8])) вынудило изменить данную точку зрения. По-видимому, линия 368.5 нм соответствует излучательной рекомбинации экситонов, связанных на нейтральных состояниях Li_i^{\times} , которая может происходить с одновременным переходом электрона донорного атома в возбужденное состояние ($1S-2P_{xy}$) — линия 371.2 нм. В этом случае набор энергий испускаемых фотонов описывается выражением

$$h\nu = E(J_D^1) - E_d(1 - 1/n^2), \quad (1)$$

где $E(J_D^1)$ — энергия, выделяемая при прямой аннигиляции связанного экситона; E_d — энергия связи электрона с донором; n — целое число (1, 2, 3, ...).

Расчеты для переходов вида $J_D^1(\text{Zn}_i^\times) \rightarrow J_D^2(\text{Zn}_i)$ и $J_D^1(\text{Li}_i^\times) \rightarrow J_D^2(\text{Li}_i)$ позволяют получить энергии ионизации соответствующих мелких доноров: $E_D(\text{Zn}_i^\times) = 0.052$ эВ и $E_D(\text{Li}_i^\times) = 0.033$ эВ (рис. 1). Энергетическое разделение линий связанных экситонов $J_D(\text{Li}_i^\times)$ и линии 371.2 нм составляет 24.47 мэВ и при этом удивительно хорошо соответствует энергии ионизации $E_d = 0.033$ эВ на экспериментальной зависимости аналогичных соотношений для других двухэлектронных аннигиляций связанных экситонов в оксиде цинка [8].

Согласно [4], интенсивность линий излучения связанных экситонов

$$I \sim n_{\text{eh}}N, \quad (2)$$

где n_{eh} — количество возбужденных светом электронно-дырочных пар; N — число центров, связывающих экситоны.

При оптическом межзонном возбуждении кристаллов происходит генерация свободных электронов и дырок, которые захватываются ионизированными примесями с образованием нейтральных состояний $\text{Li}_i^+ \rightarrow \text{Li}_i^\times$ и $\text{Li}_{\text{Zn}}^{\text{I}} \rightarrow \text{Li}_{\text{Zn}}^\times$ (центр желто-оранжевой люминесценции [4–6]). В этом плане появление нейтральных литиевых состояний Li_i^\times в высокоомных кристаллах ZnO-Li при интенсивном фотовозбуждении вполне реально, что объясняет возможность связывания ими в таких образцах свободных экситонов и развития двухэлектронных процессов (TES).

При повышении уровня возбуждения образца в таких случаях возрастает не только n_{eh} , но и N , что обуславливает сверхлинейный рост интенсивности люминесценции связанных экситонов. Действительно, снижение уровня фотовозбуждения до 429 мВт/см² приводит к полному исчезновению линии экситонов, связанных на нейтральных мелких донорах (J_D) в кристаллах, термообработанных в Li_2CO_3 (рис. 1, кривая 3) (для исходных кристаллов линия наблюдается). Этот факт подтверждает предполагаемую природу линии J_D^{Li} . Кроме того, на фоне тушения линий J_D хорошо проявляется линия J_D^* (368.2 нм), приписанная экситонам, связанным на мелких ионизированных центрах (в данном случае Li_i^+) и линия J_A (или J_{10} [8]) с $\lambda_{\text{max}} = 369.7$ нм. Последнее указывает на акцепторную природу центров, формирующих линию J_A (J_{10}).

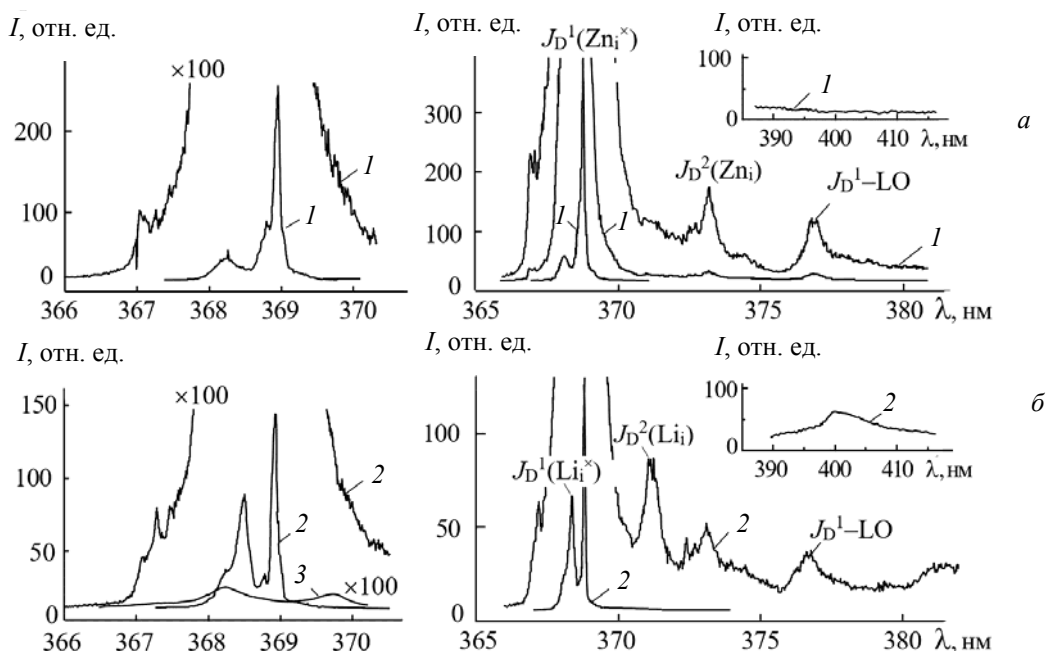


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции гидротермального монокристалла ZnO до (а) и после (б) отжига в Li_2CO_3 при 700 °С; $T = 4.2$ К; при возбуждении излучением: 1, 2 — лазера на красителе ($\lambda = 295$ нм), 3 — гелий-кадмиевого лазера ($\lambda = 325$ нм, выходная плотность мощности 429 мВт/см²)

Учитывая глубокое положение уровня акцепторного лития $\text{Li}_{\text{Zn}}^{\downarrow}$ относительно края валентной зоны ($E_a = 1\text{—}1.3$ эВ), центр, который формирует линию J_A экситонов, связанных на нейтральных акцепторных центрах с $E_a \approx 0.2$ эВ (расчет по правилу Хейнса [4]), мы приписали ассоциатам типа мелкий донор—литиевый акцептор $\text{D}^+\text{Li}_{\text{Zn}}^{\downarrow}$ ($\text{Li}_i^+\text{Li}_{\text{Zn}}^{\downarrow}$). При этом появление акцепторов с $E_a \approx 0.2$ эВ часто сопровождается разгоранием краевой фиолетовой люминесценции донорно-акцепторных пар [4, 6, 13], что и наблюдается на рис. 1, кривая 2, вставка.

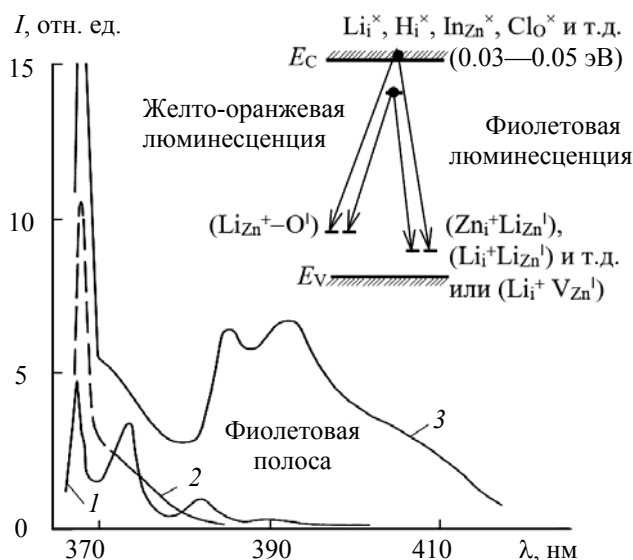


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции газофазного монокристалла ZnO: 1 — исходный; 2 — после термообработки при 1150 °С в парах цинка; 3 — после последующей термообработки в Li_2CO_3 при 400 °С в течение 2 сут; $T = 80$ К, возбуждение излучением азотного лазера ($\lambda = 337.1$ нм, плотность мощности возбуждения ~ 10 кВт/см²); на вставке — схема излучательных процессов

Если перед термообработкой в Li_2CO_3 кристаллы имели очень высокую концентрацию мелких доноров типа Zn_i , In_{Zn} , Ga_{Zn} и т. д. ($N_D 10^{18}$ см⁻³), получаемую путем предварительного высокотемпературного отжига кристаллов в парах соответствующего металла, то в спектрах люминесценции таких образцов обычно регистрируется сложная фиолетовая полоса (рис. 2), приписанная излучению донорно-акцепторных пар [4, 6]. Роль акцепторов в этом случае в отличие от желто-оранжевой люминесценции выполняют не простые дефекты $\text{Li}_{\text{Zn}}^{\downarrow}$ [3, 6], а их ассоциаты с мелкими донорами, например $(\text{Zn}_i^+\text{Li}_{\text{Zn}}^{\downarrow})$, $(\text{In}_{\text{Zn}}^+\text{Li}_{\text{Zn}}^{\downarrow})$ и т. д., которые способны связывать экситоны с формированием в спектре экситонного излучения линии J_A .

Заключение. На основе исследований двухэлектронных переходов с участием связанных экситонов в монокристаллах ZnO-Li и анализа спектров их излучения при различных условиях возбуждения ($T = 4.2$ К) проведена развернутая интерпретация экситонной структуры спектров излучения, связанной с присутствием примеси лития в кристаллах оксида цинка.

Авторы благодарны А. М. Фрейбергу (Институт физики НАН Эстонии) и Г. П. Яблонскому (Институт физики НАН Беларуси) за помощь в проведении исследований при низких температурах.

- [1] Н. Моркоч, Ü. Özgür. Zinc oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, Wiley-VCH (2009)
 [2] Е. Н. Будилова, В. А. Никитенко, С. М. Кокин. Изв. РАН. Сер. физ., **79**, № 2 (2015) 181—185
 [Е. N. Budilova, V. A. Nikitenko, S. M. Kokin. Bull. Russ. Acad. Sci. Phys., **79**, N 2 (2015) 160—164]
 [3] В. А. Никитенко, С. В. Мухин, И. П. Кузьмина, В. Г. Галстян, С. Г. Стояхин. Неорг. матер., **31**, № 10 (1995) 1364—1366
 [4] И. П. Кузьмина, В. А. Никитенко. Окись цинка. Получение и оптические свойства, Москва, Наука (1984)

- [5] **В. А. Никитенко.** Журн. прикл. спектр., **57**, № 5-6 (1992) 367—385 [**V. A. Nikitenko.** J. Appl. Spectr., **57** (1992) 783—798]
- [6] **С. Ф. Савихин, А. М. Фрейберг, В. В. Травников.** Письма в ЖЭТФ, **50**, № 3 (1989) 113—116
- [7] **Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogam, V. Avrutin, S. I. Chi, H. J. Morkos.** J. Appl. Phys., **98**, N 4 (2005) 1—103
- [8] **В. К. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A. V. Rodina.** Phys. Status Solidi B, **241**, N 2 (2004) 231—260
- [9] **M. Zamfirescu, A. Kavokin, B. Gil, G. Malpuech, M. Kaliteevski.** Phys. Rev. B, **65**, N 16 (2002) 1205—1209
- [10] **К. А. Chernenko, E. I. Gorokhova, S. B. Eronko, A. V. Sandulenko, I. D. Venevtsev, H. Wiczorek, P. A. Rodnyi.** IEEE Transact. Nucl. Sci., **65**, N 8 (2018) 2196—2202
- [11] **В. С. Hu, N. Zhang, C. Y. Ma.** Appl. Phys. Lett., **115**, 142103 (2019)
- [12] **В. А. Никитенко, С. М. Кокин, С. Г. Стоюхин.** Журн. прикл. спектр., **86**, № 4 (2019) 505—509 [**V. A. Nikitenko, S. M. Kokin, S. G. Stouyhin.** J. Appl. Spectr., **86**, N 4 (2019) 567—571]
- [13] **В. А. Никитенко, М. М. Малов, П. Г. Пасько, В. Д. Чёрный.** Журн. прикл. спектр., **21**, № 5 (1974) 835—839 [**V. A. Nikitenko, M. M. Malov, P. G. Pas'ko, V. D. Chernyi.** J. Appl. Spectr., **21** (1974) 1480—1484]