

# Интенсивность излучения в УФ- и ИК-областях спектра в пленках, наностержнях, объемных монокристаллах ZnO, легированных Er и дополнительно введенными примесями

© М.М. Мездрогина\*, А.Я. Виноградов\*, Р.В. Кузьмин\*, В.С. Левицкий\*+, Ю.В. Кожанова\*, Н.В. Лянгузов\*■, М.В. Чукичев\*♦

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

+ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376 Санкт-Петербург, Россия

• Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

■ Южный федеральный университет, 344006 Ростов-на-Дону, Россия

♦ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет), 119991 Москва, Россия

E-mail: Margaret.m@mail.ioffe.ru

(Получена 17 февраля 2016 г. Принята к печати 23 марта 2016 г.)

Для ZnO пленок, наностержней, монокристаллов, легированных Er<sup>+</sup>, показано, что влияние дополнительно введенных примесей в катионную, анионную подрешетки, реализация интенсивного излучения полосы с  $\lambda_{\max} = 1535$  нм определяется концентрацией и локальным окружением иона.

Легирование пленок, монокристаллов с помощью метода диффузии Er<sup>+</sup> приводит к излучению в ИК-области спектра с малой интенсивностью вследствие недостаточной концентрации примесного иона. Увеличение интенсивности излучения данной полосы может быть достигнуто введением дополнительных примесей Ag, Au, N<sup>+</sup> в пленки ZnO. Интенсивность излучения в УФ-области для пленок, монокристаллов, легированных Er, с  $\lambda_{\max} = (368-372)$  нм такая же, как для нелегированных пленок.

В наностержнях ZnO, легированных только Er или дополнительно введенными примесями Al, Ga, имеется полоса излучения в ИК-области (с  $\lambda_{\max} = 1535$  нм), интенсивность которой уменьшается при введении ко-допантов. Легирование наностержней в процессе роста ( $930 < T < 960^\circ\text{C}$ ) газовой примесью N<sup>+</sup>, затем Er<sup>+</sup> методом диффузии не приводит к существенному увеличению интенсивности излучения в ИК-области по сравнению с интенсивностью излучения данной полосы для нелегированных N<sup>+</sup> наностержней. Для наностержней, легированных Er, в спектрах ФЛ которых в ИК-области имеется интенсивная полоса излучения с  $\lambda_{\max} = 1535$  нм, практически отсутствует излучение в УФ-области с  $\lambda_{\max} = 372$  нм.

## 1. Введение

Интенсивные исследования широкозонного полупроводника ZnO могут привести к успешному решению проблем по созданию лазеров для коротковолновой и длинноволновой областей спектра в случае легирования данного полупроводника редкоземельными ионами (РЗИ).

В настоящее время исследованиям пленок, наностержней, монокристаллов ZnO — полифункционального перспективного материала для создания различных приборов на его основе посвящен целый ряд работ [1–6].

Основное внимание в публикациях уделяется решению ряда проблем, нереализованных в настоящее время при исследованиях ZnO:

1) получение воспроизводимых результатов в материале с дырочным типом проводимости,

2) увеличение интенсивности излучения внутрицентровых 4f переходов РЗИ для получения светоизлучающих диодов белого цвета.

Цель данной работы заключается в исследовании влияния дополнительно введенных примесей (ко-

допантов) на интенсивность излучения в ИК- и УФ-областях спектра пленок, наностержней, монокристаллов ZnO, легированных Er (основной примесью). Исследовалось также влияние варьирования технологических параметров роста пленок, наностержней, методов выращивания монокристаллов, легированных Er<sup>+</sup>, на интенсивность излучения внутрицентровых 4f переходов иона.

В качестве объектов исследований выбраны пленки, полученные при помощи магнетронного распыления на переменном токе, формирующиеся по механизму пар—кристалл, наностержни, а также объемные монокристаллы ZnO, полученные различными методами. Рост наностержней и объемных монокристаллов происходит по механизму пар—жидкость—кристалл. Различия в механизмах роста исследуемых материалов определяют их параметры, вид спектров фотолюминесценции.

Наностержни ZnO — наноразмерные монокристаллические массивы с большим отношением длины к диаметру являются не только предметом интенсивных исследований в области физики конденсированного состояния, но и перспективным материалом для создания на их основе различных типов сенсоров, зондов для

электронных микроскопов. В то же время имеются проблемы с нанесением металлических контактов на наностержни и, следовательно, с нестабильными результатами измерений вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур, сформированных на наностержнях ZnO. В данной работе для получения наностержней использовался карботермический метод [5] при варьировании температуры синтеза.

Для получения пленок и кристаллов ZnO с дырочным типом проводимости используется легирование азотом. Азот, занимая в кристаллической решетке место вакансий кислорода ( $V_O$ ), может быть акцепторной примесью в ZnO, поскольку величина электроотрицательности у азота (3.0) меньше, чем у кислорода (3.5), ионный радиус  $N^+$  почти равен ионному радиусу  $O^+$  [7].

## 2. Эксперимент

В данной работе легирование металлическими примесями в катионной подрешетке — Al, Ga, газовой примесью — азотом ( $N^+$ ) в анионной подрешетке производилось в процессе синтеза стержней ZnO при различных температурах  $800 < T < 960^\circ\text{C}$ . Введение примеси ( $N^+$ ) в анионную подрешетку производилось при легировании пленок и кристаллов в высокочастотном разряде  $f = 13.56$  МГц в смеси азота и аргона. Как было показано ранее с помощью анализа методом ядерных реакций такой метод легирования пленок ZnO газовой примесью дает возможность получения однородного концентрационного профиля азота по поверхности пленки [4]. При легировании Er исследуемых материалов: пленок, наностержней, объемных кристаллов ZnO использовался метод диффузии, что позволяло минимизировать вносимые в кристаллическую структуру изменения в исходные полупроводниковые матрицы.

После введения металлической примеси Er производился отжиг пленок в атмосфере аргона при температуре  $T = 530\text{--}650^\circ\text{C}$ , кристаллов и наностержней при  $T = 950^\circ\text{C}$  в аргоне в течение 1 ч.

Концентрация фоновых металлических примесей (Fe, Cu) в пленках ZnO, монокристаллах, полученных гидротермальным методом, варьировалась от  $5 \cdot 10^{17}$  до  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , в объемных кристаллах *c*-ZnO, полученных газозольным методом, концентрация Fe, Cu менее предела чувствительности метода рентгеновской флуоресценции, т.е. менее  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Чтобы исследовать влияние типа возбуждения (резонансное, нерезонансное) на интенсивность излучения внутрицентровых  $4f$  переходов  $Er^{3+}$ , при измерении спектров фотолюминесценции (ФЛ) исследуемых материалов использовались следующие типы лазеров:

1) лазер с  $\lambda = 532$  нм. Диаметр пятна  $\sim 5$  мкм, мощность 1 мВт, плотность возбуждения  $W = 4.74 \cdot 10^{23} \text{ фот/с} \cdot \text{см}^2$ ,

2)  $Ar^+$ -лазер с удвоением частоты ( $\lambda = 244$  нм).

Температура измерений  $T = 77\text{--}300$  К.

Основными дефектами пленок, полученных методом магнетронного распыления на переменном токе, при

реализации механизма роста пар-кристалл являются протяженные дефекты, появление которых связано с наличием напряжений несоответствия, диффузия примесей как из подложки, так и из реагентов в процессе осаждения, в частности, примесей (ОН) группы, ответственных за увеличение концентрации дефектов донорного типа, как было показано на примере объемных кристаллов *c*-ZnO в работе [6]. Точечные дефекты: вакансии  $V_{Zn}$ ,  $V_O$  обусловлены нарушением стехиометрического состава, неоднородностью состава вследствие процессов временной или пространственной самоорганизации на поверхности пленки [5]. Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $Er^{169}$  ( $Tm^{169}$ ) было показано, что излучающими центрами являются кластеры  $Er_2$ ,  $O_3$  в различных полупроводниковых матрицах: *a*-Si:H, GaN, ZnO [8], что подтверждалось также данными, полученными с помощью метода XAFS в работах [9,10].

## 3. Экспериментальные результаты

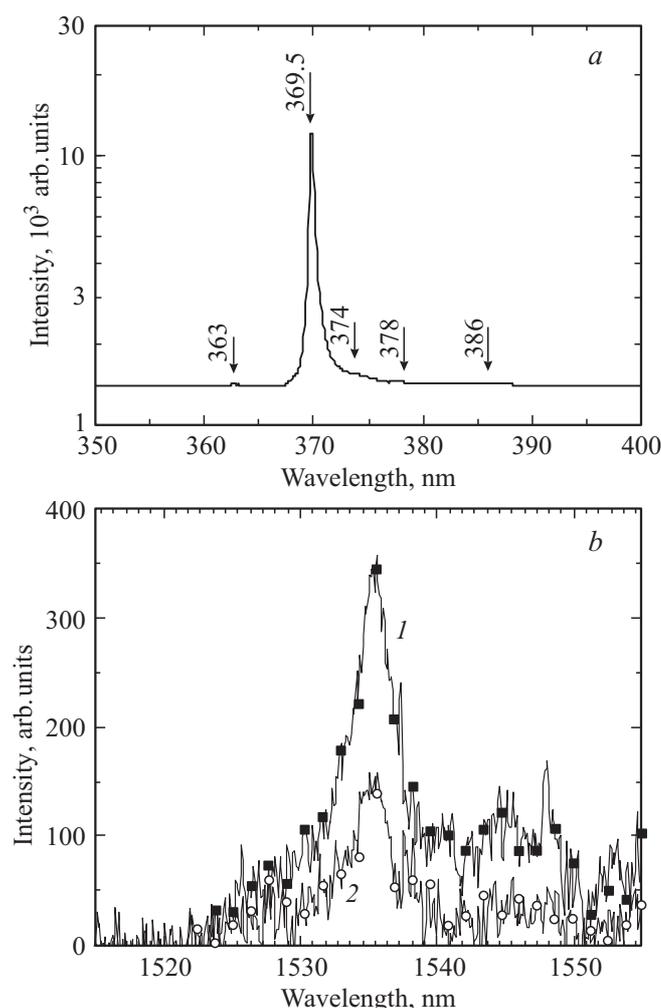
Пленки ZnO — наиболее перспективный объект исследований при создании LED — светоизлучающих приборов, поэтому уменьшение концентрации дефектов, подбор ко-допантов является необходимым условием для решения проблемы увеличения интенсивности излучения внутрицентровых  $4f$  переходов РЗИ.

Известно, что интенсивность излучения внутрицентровых  $4f$  переходов РЗИ в полупроводниковой матрице обратно пропорциональна концентрации дефектов в ней при прочих равных условиях. Увеличение интенсивности излучения в ИК-области может быть достигнуто как путем уменьшения концентрации дефектов, оптимизации технологических параметров роста, введением примеси в монокристаллы ZnO, так и увеличением концентрации примеси, т.е. в частности, при исследовании наностержней, при увеличении концентрации дефектов за счет большой концентрации дефектов на поверхности стержней.

Кроме того, увеличение интенсивности излучения, характерного для внутрицентрового  $4f$  перехода  $Er^+$  при введении ко-допантов в пленки ZnO, может быть достигнуто при оптимизации механизма передачи энергии от полупроводниковой матрицы к дополнительно введенной примеси (ко-допанту), а затем к  $Er^{3+}$  [11].

Вопрос о том, где располагается ион  $Er^+$  — на поверхности или внутри ZnO кристаллов, а следовательно, о механизме передачи энергии от полупроводниковой матрицы к РЗИ, может быть выяснен при различном легировании (в катионную или анионную подрешетки в процессе роста) в наностержнях, в пленках ZnO варьированием параметров роста при реализации процессов самоорганизации.

Для пленок, полученных методом магнетронного распыления на переменном токе, варьировали скорость роста от 0.1 до 1.2 нм/с, температуру подложки  $500 < T < 670^\circ\text{C}$ . Использовали различный материал



**Рис. 1.** *a* — спектр ФЛ в УФ-области нелегированных, легированных Er пленок ZnO, полученных при малой скорости роста ( $0.1 < S < 0.2$ ) нм/с,  $T = 300$  К. *b* — спектр ФЛ в ИК-области тех же пленок, легированных Er: 2 — без введения ко-допантов, 1 — при введении Ag, Au,  $N^+$ .

подложек:  $Al_2O_3$  — сапфир, объемные кристаллы  $c$ -ZnO для уменьшения влияния напряжений несоответствия на параметры спектров ФЛ пленок из-за разницы размеров кристаллических решеток подложек и пленок. Все металлические примеси в пленки, объемные кристаллы, вводились методом диффузии. Методом диффузии вводился ион  $Er^{3+}$  в наностержни ZnO.

На рис. 1, *a* представлен спектр ФЛ пленок ZnO, осажденных при  $T = 670^\circ C$  на сапфире, со скоростью  $0.1$ – $0.2$  нм/с, нелегированных и легированных Er. В УФ-области спектра (БКФЛ) имеется интенсивное излучение с  $\lambda_{max} = 369.5$  нм.

Спектр ФЛ пленок, легированных Er, с незначительной интенсивностью в длинноволновой области  $1525$ – $1545$  нм, представлен на рис. 1, *b*. Спектр однородно уширен, с  $\lambda_{max} = 1535$  нм (рис. 1, *b*, кривая 2), что обусловлено малой интенсивностью бомбардировки ионами Ag поверхности осаждаемой пленки. В спектре

имеется дополнительный пик с  $\lambda = 1545$  нм. Ранее было показано [8], что интенсивность излучения линии с  $\lambda_{max} = 1535$  нм в пленках ZnO, полученных магнетронным распылением, мала и лишь при использовании дополнительной подсветки Ag-лазером ее можно обнаружить. Существенное увеличение интенсивности излучения линии с  $\lambda_{max} = 1535$  нм наблюдается в пленках ZnO, нанесенных при  $T = 670^\circ C$ , предварительно легированных Ag, Au, а затем Er (рис. 1, *b*, кривая 1).

Увеличение интенсивности излучения при введении Ag, Au, как было показано, происходит вследствие того, что адатомы Ag, Au, имея способность к пространственному перемещению и малые величины межфазного поверхностного натяжения, при реализации поверхностного плазмонного резонанса увеличивают интенсивность излучения [7,8] вследствие коллективного возбуждения электронов проводимости наночастиц металла электромагнитной волной.

Для увеличения интенсивности излучения в ИК-области с  $\lambda_{max} = 1535$  нм, характерного для излучения внутрицентрового  $4f$  перехода  $Er^{3+}$ , необходимо увеличить концентрацию Er в пленках ZnO. Увеличение концентрации легирующей примеси может быть достигнуто путем увеличения концентрации дефектов, в частности увеличением скорости роста пленок ZnO.

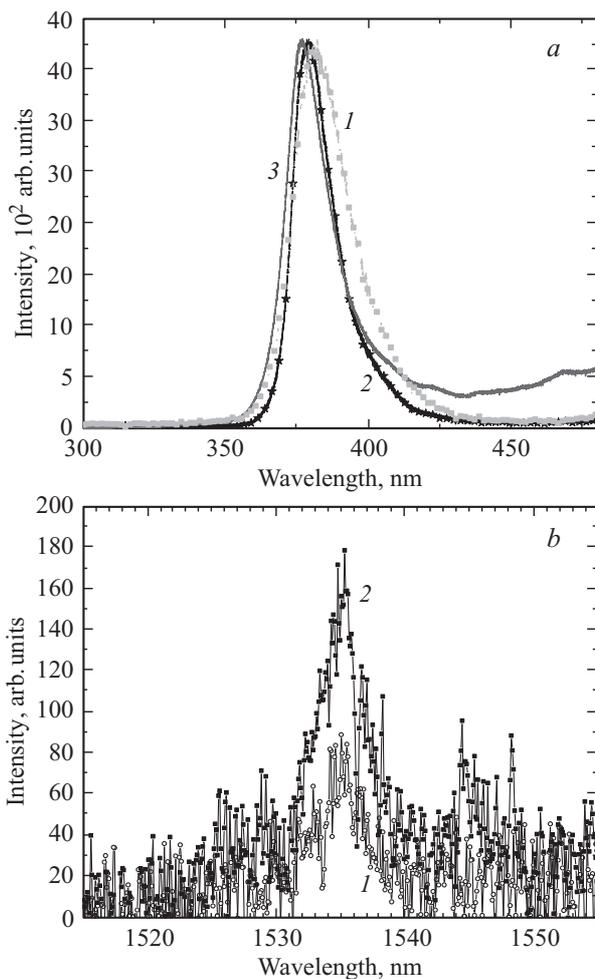
В УФ-области спектра ФЛ пленок ZnO, легированных Er, полученных при увеличении скорости роста  $1$ – $1.2$  нм/с, при дополнительном введении примесей Li, N наблюдается сдвиг полосы излучения в длинноволновую область спектра  $\lambda_{max} = 378$ – $380$  нм (рис. 2, *a*, кривые 1, 2) по сравнению с полосой излучения с  $\lambda_{max} = 368$ – $372$  нм (рис. 2, *a*, кривая 3) без введения примеси при малой скорости роста пленок.

При увеличении скорости и постоянной максимальной для данного процесса ( $T = 670^\circ C$ ) температуре роста пленок, при использовании в качестве подложек объемных кристаллов  $c$ -ZnO и введении дополнительной примеси — азота наблюдается с незначительной интенсивностью полоса излучения в ИК-области с  $\lambda = 1535$ – $1540$  нм (рис. 2, *b*), в то время как легирование ZnO пленок Li не приводит к появлению излучения в ИК-области.

Исследовалось влияние Er на спектры БКФЛ в УФ- и в ИК-областях наностержней ZnO, легированных Al, Ga,  $N^+$ .

Вид спектров ФЛ наностержней (положение  $\lambda_{max}$ , интенсивность излучения  $I$ , величина FWHM, зависимость вида спектра от плотности возбуждения) коррелируют с геометрическим фактором (отношения длины стержней к их диаметру), хотя эта закономерность и не в полной мере является определяющей, поскольку необходимо учитывать влияние легирующих примесей Al, Ga [5]. Исследовано влияние изменения концентрации ко-допантов Al, Ga (т.е. примесей в катионной подрешетке ZnO) на интенсивность излучения в ИК- и УФ-областях спектра ФЛ наностержней.

Показано, что введение газовой примеси  $N^+$  в анионную подрешетку в процессе синтеза наностержней ZnO



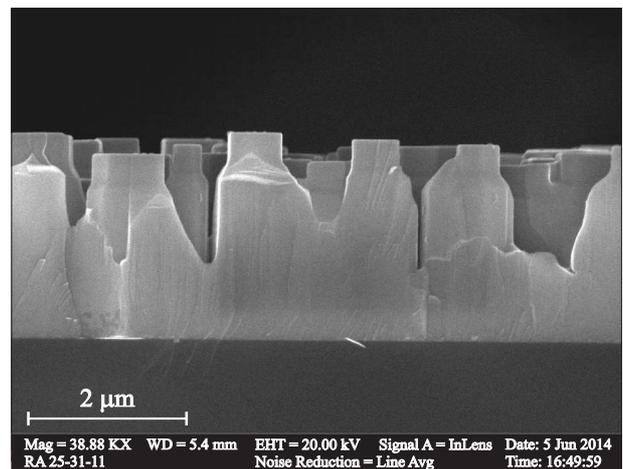
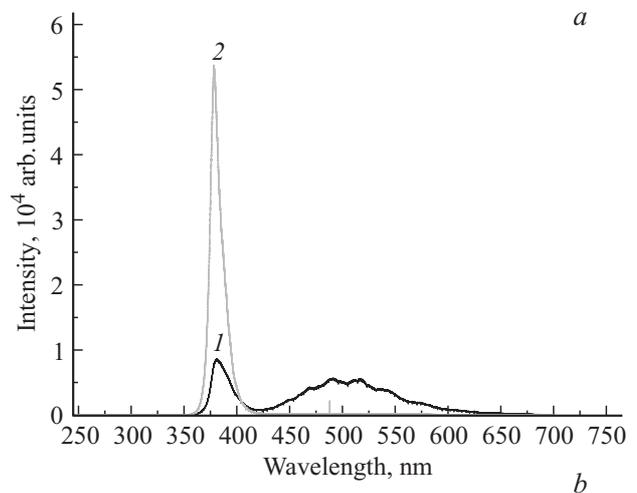
**Рис. 2.** *a* — спектр ФЛ в УФ-области пленок ZnO, полученных при увеличении скорости роста ( $1 < S < 1.2$ ) нм/с, легированных Er,  $T = 300$  К. *1* — спектр БКФЛ пленок ZnO, легированных  $N^+$ , *2* — спектр БКФЛ пленок ZnO, легированных Li, *3* — спектр БКФЛ нелегированных пленок ZnO. *b* — спектр ФЛ в ИК-области тех же пленок ZnO, легированных Er,  $T = 300$  К. *1* — без введения примесей, *2* — при введении примесей.

приводит к наличию в спектре БКФЛ полосы излучения, положение  $\lambda_{\max}$  которой определяется температурой синтеза стержней.

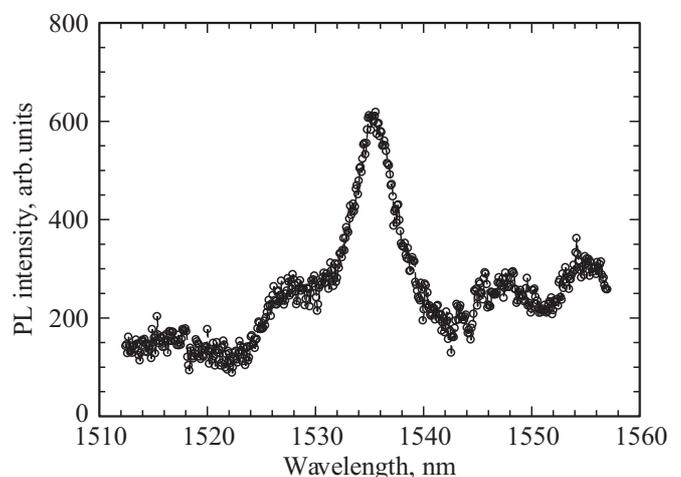
Спектры ФЛ наностержней, легированных Er, в УФ-, ИК-областях, после введения ко-допантов Al, Ga, представлены на рис. 3, 4. В спектре ФЛ в УФ-области нелегированных наностержней имеется полоса излучения с  $\lambda_{\max} = 376$  нм (рис. 3, *a*), а также интенсивная полоса излучения в длинноволновой области с  $\lambda_{\max} = 520$  нм, что связано с наличием дефектов в пленках [11]. Морфология (форма) нелегированных ZnO наностержней: диаметр 50–60 нм, высота 6 мкм, т.е. величина геометрического фактора (отношения высоты к диаметру стержней) 100–120, т.е. такая же, как для стержней, морфология которых представлена в работе [5].

Влияние введения металлической примеси Al в катионную подрешетку на вид спектров ФЛ при изменении процесса роста наностержней ZnO представлено на

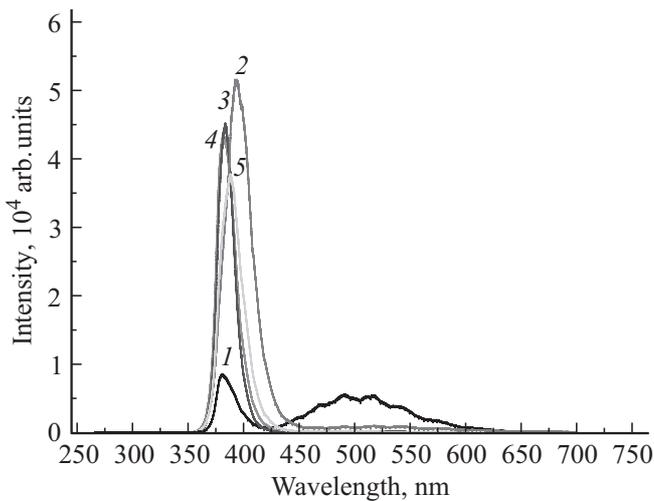
рис. 3, *a*, кривой 2:  $\lambda_{\max} = 368$  нм, интенсивность излучения *I* увеличилась примерно в  $\sim 5$  раз по сравнению с видом спектра нелегированных стержней (рис. 3, *a*,



**Рис. 3.** *a* — спектр ФЛ стержней ZnO в УФ-области, легированных Al в процессе роста. *1* — спектр БКФЛ нелегированных стержней, *2* — спектр стержней, легированных Al. *b* — морфология легированных Al наностержней ZnO.



**Рис. 4.** Спектры ФЛ в ИК-области для наностержней, легированных последовательно Ga, Er.



**Рис. 5.** Спектры ФЛ в УФ-области нелегированных и легированных азотом стержней ZnO, синтезированных при различных температурах. 1 — спектр ФЛ для нелегированных стержней ZnO, 2 — то же для легированных N при температуре синтеза  $T = 830^\circ\text{C}$ , 3–5 — спектры ФЛ в УФ-области для наностержней ZnO, легированных  $\text{N}^+$  при температурах синтеза  $T = 940\text{--}950^\circ\text{C}$ .

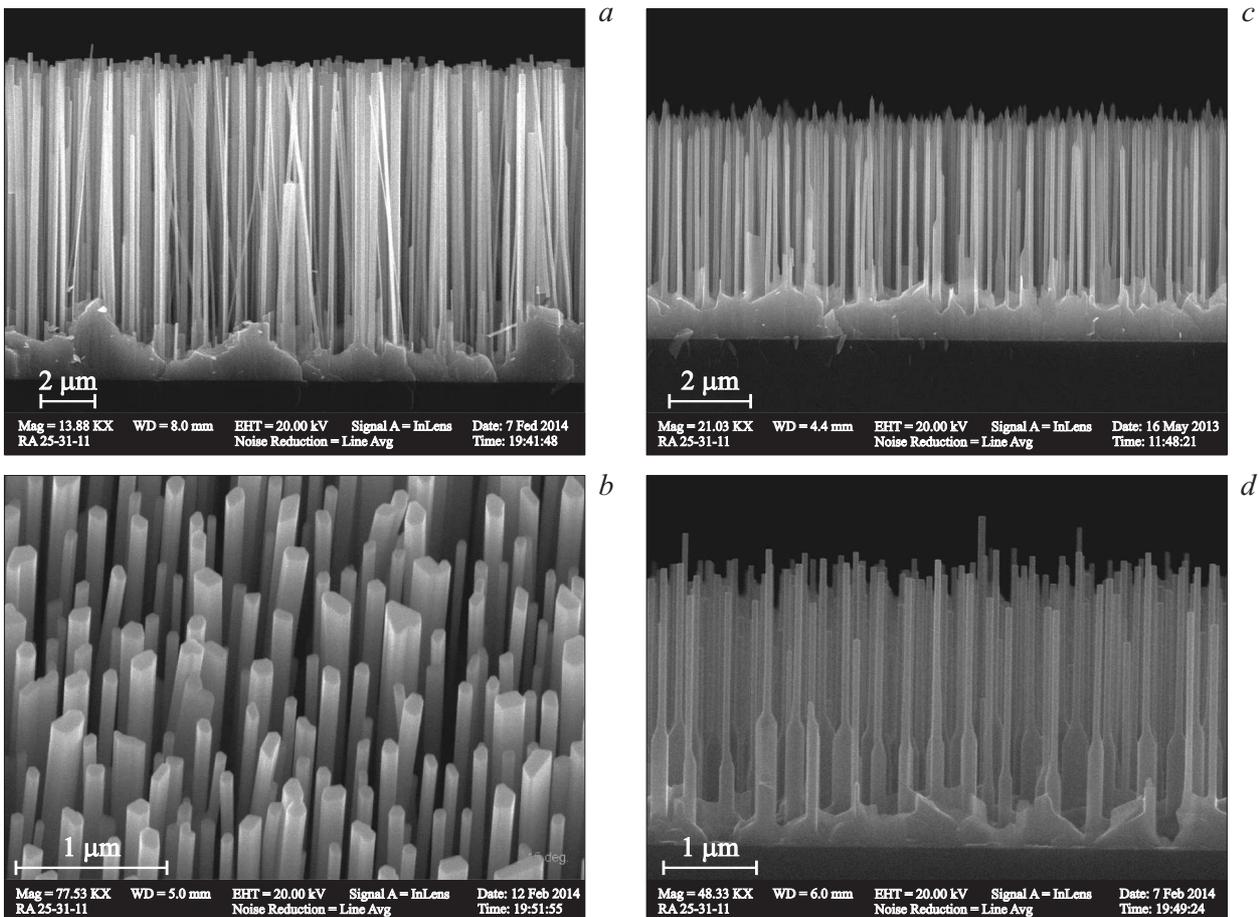
кривая 1 — с  $\lambda_{\text{max}} = 376$  нм). Имеется сдвиг максимума излучения  $\lambda_{\text{max}}$  в коротковолновую область спектра (ср.  $\lambda_{\text{max}} = 368$  нм для легированных с  $\lambda_{\text{max}} = 376$  нм для нелегированных стержней).

По всей вероятности, причиной данного сдвига  $\lambda_{\text{max}}$  в исследуемых стержнях в УФ-область спектра является присутствие напряжений сжатия, поскольку при изменении параметров роста увеличился диаметр стержней до 500 нм. Полоса излучения в длинноволновой области спектра с  $\lambda_{\text{max}} = 520$  нм отсутствует.

На рис. 3, а показана морфология легированных Al наностержней: стержни неправильной формы, размер в плоскости рисунка 500–700 нм, высота 1600 нм, величины отношения 3.2–2.3.

Легирование Er данных стержней ( $\text{ZnO}(\text{Al}, \text{Er})$ ) не привело к появлению линии излучения с  $\lambda_{\text{max}} = 1535$  нм, характерной для внутрицентровых  $4f$  переходов, поскольку из-за наличия напряжений не реализуется локальное окружение иона в виде псевдооктаэдронов  $\text{C}_{4v}$  [7,8].

В работе [5] легирование Al наностержней, полученных тем же карботермическим методом, не привело к изменению положения с  $\lambda_{\text{max}} = 378$  нм. Увеличение



**Рис. 6.** а — морфология N-легированных стержней при температуре синтеза  $T = 830^\circ\text{C}$ . б–д — морфология стержней, легированных N при температурах синтеза  $T = 940\text{--}950^\circ\text{C}$ .

геометрического фактора, уменьшение диаметра стержней, влияет на интенсивность излучения полосы с  $\lambda_{\max} = 1535$  нм. При легировании Al, концентрация которого не превышает  $10^{18}$  см $^{-3}$ , а затем Er в ИК-области спектра ФЛ наностержней имеется полоса излучения с  $\lambda_{\max} = 1535$  нм с дополнительными пиками с незначительной интенсивностью  $\lambda = 1528$  и  $1548$  нм, как в работе [5].

Ранее на примере пленок аморфного гидрированного кремния, легированного Er (*a*-Si : H(Er)), было показано, что уменьшение размеров микрокристаллитов приводит к увеличению интенсивности излучения полосы с  $\lambda_{\max} = 1535$  нм [9].

На рис. 4 представлены спектры ФЛ в ИК-области для наностержней, легированных последовательно Ga, Er при варьировании концентрации Ga от  $10^{17}$  до  $10^{18}$  см $^{-3}$ . В спектре имеет место полоса излучения с  $\lambda_{\max} = 1535$  нм и пики  $\lambda = 1526$  и  $1546$  нм с незначительной интенсивностью.

Исследовано влияние легирования азотом в анионную подрешетку на вид спектров ФЛ наностержней ZnO при варьировании температуры синтеза.

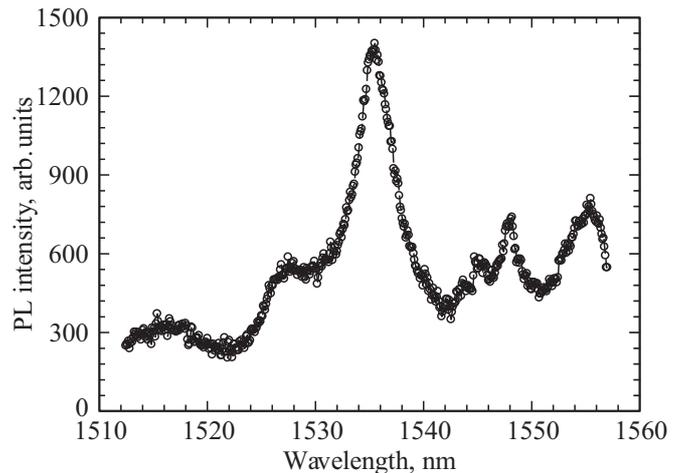
Спектры ФЛ в УФ-области стержней (нелегированных и легированных азотом) представлены на рис. 5, морфология — на рис. 6, *a–d*.

Спектры ФЛ в УФ-области ZnO наностержней, легированных азотом (ZnO(N)), полученных при различных температурах роста *T*, представлены на рис. 5, кривая 1 — спектр ФЛ нелегированных стержней, кривая 2 — легированных азотом при синтезе с  $T = 810^\circ\text{C}$ , с  $\lambda_{\max} = 390$  нм, т.е. по сравнению с положением  $\lambda_{\max}$  для стержней, легированных Al, произошел сдвиг полосы излучения в длинноволновую область спектра.

Спектры ФЛ для наностержней, легированных азотом при увеличении температуры синтеза в УФ-области, представлены на рис. 5, кривые 3–5 —  $T = 940–950^\circ\text{C}$ . Величины *I*, FWHM, с  $\lambda_{\max} = 377–378$  нм такие же, как и при легировании Al наностержней ZnO в работе [5]. Полоса излучения с  $\lambda_{\max} = 520$  нм отсутствует во всех вышеприведенных спектрах ФЛ наностержней. Морфология наностержней, выращенных при  $T = 940$  и  $950^\circ\text{C}$ , приведена на рис. 6, *b–d*. Стержни ZnO, выращенные при  $T = 940^\circ\text{C}$  (рис. 6, *c*), имеют гексагональную, четкую огранку, высота их 2–3 мкм. Стержни, выращенные при  $T = 950^\circ\text{C}$  наклонены к плоскости подложки, не имеют огранки, различных размеров в плоскости подложки, различной высоты.

Влияние ко-допанта  $\text{N}^+$  на интенсивность излучения полосы с  $\lambda_{\max} = 1535$  нм в спектрах ФЛ наностержней ZnO, легированных Er, представлено на следующем рисунке.

На рис. 7 представлены спектр ФЛ в ИК-области для ZnO наностержней, легированных только Er, с наличием полосы излучения с  $\lambda_{\max} = 1535$  нм и, как и в предыдущих случаях, при легировании Al, Ga, с наличием пиков  $\lambda = 1526$  и  $1546$  нм. Вид спектра ФЛ в УФ-области: для наностержней, легированных Er, аналогичен виду



**Рис. 7.** Спектр ФЛ в ИК-области для наностержней, легированных только Er,  $T = 300$  К.

спектров, представленных на рис. 1, но интенсивность излучения пика с  $\lambda_{\max} = 378$  нм незначительна еще меньше интенсивность пика с  $\lambda = 390$  нм.

В спектре ФЛ в ИК-области для наностержней, синтезированных при  $T = 810^\circ\text{C}$ , легированных N, затем Er, отсутствуют линии излучения с  $\lambda_{\max} = 1535$  нм. Наличие сдвига максимума излучения с  $\lambda_{\max} = 390$  нм в длинноволновую область спектра, свидетельствует об увеличении концентрации дефектов и увеличении концентрации Er. Увеличение концентрации Er, по всей вероятности, приводит к концентрационному тушению излучения полосы с  $\lambda_{\max} = 1535$  нм. В подтверждение предположения о концентрационном тушении приводится вид спектра ФЛ в УФ-области для выше упомянутых стержней, в которых имеется с незначительной интенсивностью полоса излучения с  $\lambda = 340$  нм.

Спектры ФЛ в ИК-области для стержней ZnO(N, Er), т.е. предварительно легированных азотом в процессе роста, а затем Er с помощью метода диффузии, аналогичны спектрам, представленным на рис. 7. Температура роста стержней  $T = 940–950^\circ\text{C}$ . После легирования Er вне зависимости от вида спектра БКФЛ для нелегированных или легированных азотом стержней наблюдается полоса излучения с  $\lambda_{\max} = 1535$  нм и с почти одинаковой интенсивностью пики с  $\lambda = 1526$  и  $1546$  нм.

Таким образом, введение ко-допантов не изменяет вида спектров ФЛ для наностержней, синтезированных при  $T = 940–950^\circ\text{C}$ , ни в УФ, ни в ИК-областях по сравнению с видом спектров ФЛ стержней, легированных только Er. Спектры ФЛ в УФ-области для наностержней, легированных N, а затем Er, подобны виду спектров, представленных на рис. 1.

Исследованы монокристаллы ZnO, полученные двумя методами: гидротермальным и газофазным, т.е. отличающиеся по концентрации фоновых примесей (Fe, Cu). В спектрах ФЛ в УФ-области объемных ZnO монокристаллов, полученных гидротермальным методом, имеют

ся, как правило, линии излучения с  $\lambda_{\max} = 369\text{--}370$  нм и полосы с  $\lambda_{\max} = 520\text{--}540$  нм, интенсивность которой определяется концентрацией фоновых примесей: Cu, Fe [6].

После отжига ZnO объемных кристаллов, полученных газовой фазой методом, в азотной плазме интенсивность излучения линии  $\lambda_{\max} = 369\text{--}370$  нм не меняется.

Введение примеси Er с помощью метода диффузии в объемные кристаллы ZnO не приводит к появлению интенсивной полосы излучения с  $\lambda_{\max} = 1535$  нм, по всей вероятности, вследствие малого коэффициента диффузии, а следовательно, и малой концентрации примеси Er.

#### 4. Обсуждение экспериментальных результатов

В работе [8] подробно исследовались механизмы передачи возбуждения от полупроводниковой матрицы пленок ZnO к РЗИ. Показано, что реализация локальной симметрии РЗИ с псевдооктаэдром точечной группы  $C_{4v}$  происходит вследствие напряжений, вызываемых встраиванием в узлы ZnO кристаллической решетки комплекса РЗИ-О с радиусом, большим, чем замещаемые ими ионы исходной решетки.

Механизм оже-рекомбинации, передача возбуждения от ZnO полупроводниковой матрицы к РЗИ предполагает наличие дефектов в матрице, обеспечивающих необходимую концентрацию центров излучательной рекомбинации.

В данной работе приведены два крайних случая влияния концентрации дефектов в полупроводниковой матрице и концентрации  $Er^{3+}$  на интенсивность излучения полосы с  $\lambda_{\max} = 1535$  нм: малой концентрации дефектов в случае объемных кристаллов ZnO, пленок ZnO, полученных с малой скоростью роста [6,8], и большой концентрации дефектов и ионов Er в случае наностержней, синтезированных при  $T = 810^\circ\text{C}$ .

При легировании РЗИ кристаллитов ZnO [6] предполагается, что РЗИ располагаются на границах кристаллитов, вследствие этого интенсивность излучения в ИК-области спектра мала. Исследование легирования наностержней с развитой площадью поверхности по сравнению с площадью поверхности кристаллитов позволяет считать, что РЗИ действительно располагаются на поверхности стержней.

Легирование Er наностержней при введении кодопантов Al, Ga,  $N^+$  или без кодопантов приводит к реализации интенсивного излучения в ИК-области спектра лишь при температуре синтеза  $T = 940\text{--}950^\circ\text{C}$ . Уменьшение температуры синтеза до  $T = 810^\circ\text{C}$ , увеличение концентрации дефектов и примеси Er приводит к подавлению излучения полосы с  $\lambda_{\max} = 1535$  нм вследствие концентрационного тушения. Введение Er в матрицу пленок монокристаллов ZnO методом диффузии не приводит к существенному увеличению концентрации

РЗИ и увеличению интенсивности излучения в ИК-области спектра ФЛ.

Введение кодопантов в катионную подрешетку, как было показано, не способствует оптимальному лигандному окружению иона Er при введении Ga, Al, интенсивность излучения полосы с  $\lambda_{\max} = 1535$  нм меньше, чем для нелегированных (Al, Ga) наностержней. В таком случае можно предположить, что ион Er расположен внутри объема стержней, поскольку в нелегированных стержнях, по всей вероятности, имеет место оптимальное лигандное окружение иона и, как следствие, полоса излучения в ИК-области, интенсивность которой не меняется при введении азота.

Как было показано в работе [13], для широкозонных полупроводников имеются четыре основных типа передачи возбуждения от матрицы к РЗИ.

В случае ZnO в отличие от GaN примеси РЗИ не являются примесями замещения. В GaN примеси РЗИ замещают ионы 3-валентного  $Ga^{3+}$ . В ZnO примеси РЗИ могут быть примесями замещения  $Zn^{2+}$  лишь в случае образования комплекса (РЗИ + примесь) $^{2+}$ .

Рассматривая различные типы механизмов передачи возбуждения от полупроводниковой матрицы к РЗИ, необходимо отметить, что эффективность их определяется расстоянием между рекомбинирующими дыркой и электроном, т.е. расстоянием между соответствующими примесями в кристалле. Чем больше расстояние между электроном и дыркой (между ними есть кулоновское взаимодействие, определяемое расстоянием), тем ниже вероятность их рекомбинации с последующей передачей энергии к РЗИ. В случае легирования Er следует к тому же учитывать склонность к сегрегации примеси Er, что также приводит к изменению механизма передачи энергии, к изменению механизма возбуждения.

Все процессы передачи энергии возбуждения от матрицы к РЗИ могут быть реализованы лишь при малой вероятности обратных процессов передачи энергии, т.е. при правильном подборе времен жизни носителей на донорных и акцепторных примесных уровнях, участвующих в процессах передачи энергии.

При рассмотрении основных механизмов гашения возбужденных внутрицентровых  $4f$  состояний  $Er^{3+}$  следует прежде всего обратить внимание на резонансную миграцию возбуждения на стороннюю примесь, в том числе на другой РЗИ. В то же время необходимо принять во внимание оже-процесс безызлучательной рекомбинации, оже-процесс гашения с участием свободных носителей, который может быть реализован при относительно высоких температурах измерения, многофонные процессы релаксации, определяемые энергетическим зазором до ближайшего низлежащего уровня, на резонансную миграцию возбуждения на стороннюю примесь, в том числе на другой РЗИ. Этот механизм ответствен за концентрационное тушение излучения внутрицентровых  $4f$  переходов РЗИ, что имеет место при легировании Er наностержней ZnO, полученных при уменьшении температуры синтеза.

## 5. Заключение

Для ZnO пленок, наностержней, монокристаллов, легированных Er<sup>+</sup>, показано, что влияние дополнительно введенных примесей в катионную, анионную подрешетки, реализация интенсивного излучения полосы с  $\lambda_{\max} = 1535$  нм определяется концентрацией и локальным окружением иона.

Легирование пленок, монокристаллов с помощью метода диффузии Er<sup>+</sup> приводит к излучению в ИК-области спектра с малой интенсивностью вследствие недостаточной концентрации примесного иона. Увеличение интенсивности излучения данной полосы может быть достигнуто введением дополнительных примесей Ag, Au, N<sup>+</sup> в пленки ZnO. В наностержнях ZnO, легированных только Er или дополнительно введенными примесями Al, Ga, имеется полоса излучения в ИК-области (с  $\lambda_{\max} = 1535$  нм) интенсивность которой уменьшается при введении ко-допантов.

Легирование наностержней в процессе роста  $930 < T < 960$ °С газовой примесью N<sup>+</sup>, затем Er<sup>+</sup> методом диффузии не приводит к существенному увеличению интенсивности излучения в ИК-области по сравнению с интенсивностью излучения полосы для нелегированных N<sup>+</sup> наностержней.

Для наностержней, легированных Er, в спектрах ФЛ которых в ИК-области имеется интенсивная полоса излучения с  $\lambda_{\max} = 1535$  нм, практически отсутствует излучение в УФ-области с  $\lambda_{\max} = 372$  нм.

Интенсивность излучения в УФ-области для пленок, монокристаллов, легированных Er, с  $\lambda_{\max} = 368-372$  нм такая же, как для нелегированных пленок, монокристаллов ZnO.

## Список литературы

- [1] Z.L. Wang. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Processing (2007) DOI: 10.1007/s00339-007-3942-8.
- [2] P.M. Parthangal, R.E. Cavicchi, M.R. Zachariah. Nanotechnology, **17**, 3786 (2006).
- [3] H.J. Lozukowski, W.M. Jadwisieniczak. Phys. Status. Solidi (b), **118** (2007).
- [4] М.М. Мездрогина, М.В. Еременко, А.Н. Смирнов, В.Н. Петров, Е.И. Теруков. ФТП, **49** (8) 1016 (2015).
- [5] М.М. Мездрогина, М.В. Еременко, В.С. Левицкий, В.Н. Петров, Е.И. Теруков, Н.М. Лянгузов, Е.М. Кайдашев. ФТП, **49** (11), 1521 (2015).
- [6] М.М. Мездрогина, Э.Ю. Даниловский, Р.В. Кузьмин, Н.К. Полетаев, И.Н. Трапезникова, М.В. Чукичев, Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, М.В. Еременко. ФТП, **44** (4), 445 (2010).
- [7] Ж.П. Сюше. *Физическая химия полупроводников* (М., Металлургия, 1969).
- [8] Н.М. Лядов, А.И. Гумаров, В.Ф. Валеев, Н.И. Нуждин, В.В. Базаров, И.А. Файзрахманов. ЖТФ, **54** (5), 62 (2014).
- [9] М.М. Мездрогина, Г.Н. Мосина, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова. ФТП, **35** (6), 714 (2001).
- [10] M. Ishi, Sh. Kamuro, T. Morikawa, Y. Aoyagi. J. Appl. Phys., **89** (7), 3679 (2001).
- [11] М.М. Мездрогина, М.В. Еременко, А.Н. Смирнов, В.Н. Петров, Е.И. Теруков. ФТП, **49** (8), 1016 (2015).
- [12] C.W. Cheng, E.J. Sie, B. Liu, C.H.A. Huan, T.C. Sum, H.D. Sun, H.J. Fan. Appl. Phys. Lett., **97**, 107 (2010).
- [13] М.М. Мездрогина, Е.Ю. Даниловский, Р.В. Кузьмин. Inorganic Mater., **47** (13), 1450 (2011).

Редактор Г.А. Оганесян

## Intensity of illumination in UF, IR areas of spectrum in films, nano rods, single crystals ZnO doped with Er and co-doped impurities

M.M. Mezdrogina\*, A.Ja. Vinogradov\*, R.V. Kuzmin\*, V.S. Levitskiy\*, Ju.V. Kozanova\*, N.V. Lianguzov\*, M.V. Chukichev\*

\* Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

+ St. Petersburg Uljanov Lenin State Electrotechnical University,

197376 St. Petersburg, Russia

• State Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,

195251 St. Petersburg, Russia

■ South Federal University,

344006 Rostov-na-Donu, Russia

♦ Lomonosov Moscow State University, Physics Department,

119991 Moscow, Russia

**Abstract** It was investigated the influence co-doping in ZnO semiconductors matrix in cation and anion sub lattice in under examination of films, nano rods, single crystals (*c*-ZnO). It was shown the realization of intensity illumination in IR-area spectrum with  $\lambda_{\max} = 1535$  nm depend on concentration and local surrounding of ion Er<sup>+</sup> in these objects.

There is small intensity in IR area of spectrum with  $\lambda_{\max} = 1535$  nm in single crystal and films ZnO under doping of Er with diffusion method because small concentration impurity Er ions. Under co-doping with Ag, Au, N<sup>+</sup> take place the increasing of illumination with  $\lambda_{\max} = 1535$  nm in the ZnO films. The intensity of illumination in UF area of spectrum for ZnO films, single crystals with  $\lambda_{\max} = (368-372)$  is equal of intensity for un doping films and single crystals.

In doped nano rods of Er the intensity in IR spectrum with  $\lambda_{\max} = 1535$  nm is decreased in the case of co-doping of Al, Ga in comparison with intensity of un doped these impurities (Al, Ga) of nano rods. Doping of gaseous impurity-N<sup>+</sup> in anion sub lattice ZnO was in process of rate nano rods under various temperature of process: ( $930 < T < 960$ )°C after that was doping of Er ion with diffusion method. Intensity in IR spectrum with  $\lambda_{\max} = 1535$  nm was undepended in the case for doping and un doping (N) nanorods and depended only of temperature of nano rods growth.

The intensity in UF area of spectrum for nano rods, which demonstrated the intensive illumination in IR-area, was very small, but for *c*-ZnO was equal for un doped crystals.