

03,08

Проявления спин-зависимой рекомбинации в послесвечении кристаллов оксида цинка

© А.С. Гурин, Н.Г. Романов, Д.О. Толмачев, П.Г. Баранов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nikolai.romanov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2014 г.)

Методом высокочастотного (94 GHz) оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) исследовано длительное послесвечение при гелиевых температурах монокристаллов ZnO, выращенных гидротермальным методом. Регистрация по интенсивности послесвечения гигантских (до 30%) сигналов электронного парамагнитного резонанса мелких доноров и глубоких акцепторов, представляющих собой атомы лития, замещающие цинк в решетке ZnO, однозначно указывает на спин-зависимый характер донорно-акцепторной рекомбинации. Обнаружены изменения формы зарегистрированных по послесвечению спектров ОДМР акцепторов лития в зависимости от интервала времени, прошедшего после прекращения облучения, которые связаны с различием рекомбинации мелких доноров с аксиальными и неаксиальными центрами Li_{zn} и изменением характера рекомбинации со временем.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 14-12-00859).

1. Введение

ZnO — прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3.3 eV и большой энергией связи экситона (60 meV), представляющий существенный интерес для многочисленных приложений, в том числе в электронике и оптоэлектронике [1]. Простота выращивания больших монокристаллов ZnO и близость параметров решетки ZnO и GaN позволяют использовать пластины ZnO в качестве подложек при выращивании эпитаксиальных структур. Такие подложки получают обычно гидротермальным методом и содержат большое количество примесных дефектов, которые оказывают существенное влияние на электрические, оптические и магнитные свойства материала.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является наиболее надежным методом идентификации дефектов в конденсированных средах. Большое число работ было посвящено изучению ЭПР, спинового эха и двойного электронно-ядерного резонанса дефектов в объемных кристаллах и нанокристаллах ZnO [2,3]. Оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР) наряду с гигантским повышением чувствительности дает возможность исследовать природу спин-зависимых рекомбинационных процессов и процессов передачи энергии [4–7].

Возможность использования туннельного послесвечения предварительно облученных кристаллов для оптической регистрации ЭПР была впервые продемонстрирована в работе [8], в которой в облученных рентгеновским излучением кристаллах KCl с примесью серебра был зарегистрирован ЭПР рекомбинирующих радиационных электронных и дырочных центров. Поскольку рекомбинация запрещена для центров с параллельно ориентированными спинами, туннельное реком-

бинационное послесвечение является спин-зависимым процессом. Ориентация спинов рекомбинирующих центров в магнитном поле при низкой температуре, вызванная бальмовским распределением населенностей магнитных подуровней, приводит к увеличению числа центров со спином, ориентированным в направлении поля, и соответственно к уменьшению интенсивности рекомбинационного излучения. Переориентация спинов при электронном парамагнитном резонансе вызывает резонансное возрастание интенсивности послесвечения. Метод регистрации магнитного резонанса по послесвечению использовался для идентификации рекомбинирующих центров и исследования процессов передачи энергии в ряде ионных кристаллов с примесями [5,9,10].

В ионных кристаллах волновые функции электронных и дырочных центров сильно локализованы, их перекрытие, приводящее к туннельной рекомбинации, мало, и послесвечение может наблюдаться в течение длительного времени (до нескольких часов). В полупроводниках волновые функции электронных и дырочных центров перекрываются значительно сильнее, и характерные времена рекомбинации лежат обычно в области микро- и миллисекунд [11]. Исключением являются кристаллы ZnO с примесью лития, в которых было обнаружено длительное послесвечение [12]. После прекращения межзонного возбуждения интенсивность люминесценции в этих кристаллах быстро падает, однако туннельное рекомбинационное послесвечение в некоторых образцах могло наблюдаться в течение часа. Длительное послесвечение было обнаружено и исследовано методом ОДМР в коллоидных нанокристаллах ZnO размером несколько нанометров, в которых методом ОДМР были идентифицированы участвующие в рекомбинации мелкие доноры и глубокие акцепторы разных типов [13,14].

Сообщалось также о регистрации ЭПР по послесвечению в широкозонных кристаллах GaN [15]. В объемных кристаллах ZnO эффект ОДМР по послесвечению был обнаружен [14], однако зарегистрированные на частоте 35 GHz спектры были очень слабыми и не позволяли надежно идентифицировать рекомбинирующие центры. Насколько нам известно, до сих пор не наблюдались изменения в спектрах ОДМР, зарегистрированных по послесвечению в разные промежутки времени после прекращения облучения.

В настоящей работе приведены результаты исследования высокочастотного магнитного резонанса, зарегистрированного по длительному послесвечению предварительно облученных УФ-светом кристаллов оксида цинка.

2. Методика эксперимента

Исследовались монокристаллы ZnO, выращенные гидротермальным методом и предназначенные для использования в качестве подложек для роста эпитаксиальных структур методом молекулярно-пучковой эпитаксии.

Образцы представляли собой пластинки размером $2 \times 4 \times 0.5$ mm, вырезанные в плоскости m (аксиальная ось c в плоскости образца) или в плоскости, перпендикулярной оси c . Для предварительной характеристики образцов измерялись их спектры ЭПР и ОДМР по фотолюминесценции. Такие измерения показали наличие в образцах примесных ионов Mn, Fe, Co, а также Li, что является типичным для выращенных таким образом кристаллов [2]. Исследовались образцы двух типов, различающиеся концентрацией примесных ионов железа примерно на порядок: I — с меньшей, II — с большей концентрацией Fe^{3+} .

Облучение образцов осуществлялось УФ-светом дуговой дейтериевой лампы 400 W. Послесвечение после прекращения облучения регистрировалось при помощи решеточного монохроматора и фотоумножителя. Для коррекции формы спектров использовался спектр излучения калибровочной ленточной лампы с известной цветовой температурой. В ряде экспериментов для записи спектров ОДМР регистрировался полный свет послесвечения.

Образцы на держателе, обеспечивающем их вращение вокруг вертикальной оси и тем самым изменение ориентации в магнитном поле, находились в жидком гелии при температуре 1.8–2 K в центре сверхпроводящей магнитной системы (максимальное поле 4.5 T). Для создания микроволнового поля на образце использовались твердотельный генератор с умножением частоты (94 GHz, максимальная мощность 200 mW) и квазиоптическая микроволновая система, описанная в [16]. В экспериментах по ОДМР на частоте 35 GHz образец помещался в цилиндрический резонатор.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

После облучения образцов УФ-светом дейтериевой лампы при температуре 1.8–2 K во всех исследованных образцах наблюдалось длительное послесвечение, которое в образцах типа I с меньшей концентрацией железа могло регистрироваться в течение часа после прекращения облучения. В образцах типа II послесвечение затухало значительно быстрее. Спектры послесвечения образцов I и II, зарегистрированные через 10 min после прекращения облучения, показаны на рис. 1 кривыми 1 и 2 соответственно. В спектрах присутствует широкая полоса с максимумом при 620 nm, которая совпадает со спектром послесвечения, наблюдавшимся ранее в кристаллах ZnO:Li [12]. Кроме того, в спектре послесвечения образцов типа II наблюдается полоса в области 690–760 nm, совпадающая со спектром фотолюминесценции, обусловленная переходами ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ изолированных ионов Fe^{3+} , замещающих цинк в решетке ZnO [16]. Спектр фотолюминесценции Fe^{3+} , записанный с увеличенным спектральным разрешением, показан на рис. 1 для сравнения (кривая 3).

В образцах ZnO типа I наблюдалось магнитное тушение послесвечения, и по его интенсивности были зарегистрированы мощные сигналы ОДМР, принадлежащие мелким донорам с типичным g -фактором 1.96 и глубоким акцепторам лития (рис. 2). Тушение послесвечения в магнитном поле и регистрация по его интенсивности ОДМР рекомбинирующих доноров и акцепторов являются проявлением их спин-зависимой рекомбинации. В акцепторах лития, детально исследованных методом ЭПР [17], дырка локализована главным образом на

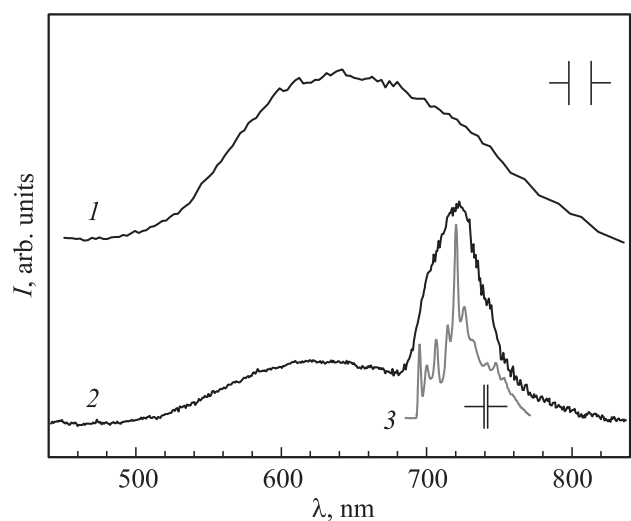


Рис. 1. Спектры послесвечения выращенных гидротермальным методом кристаллов ZnO, зарегистрированные при температуре 1.8 K через 10 min после прекращения УФ-облучения, в образцах типа I (1) и типа II (2). Для сравнения приведен спектр фотолюминесценции ионов Fe^{3+} (3).

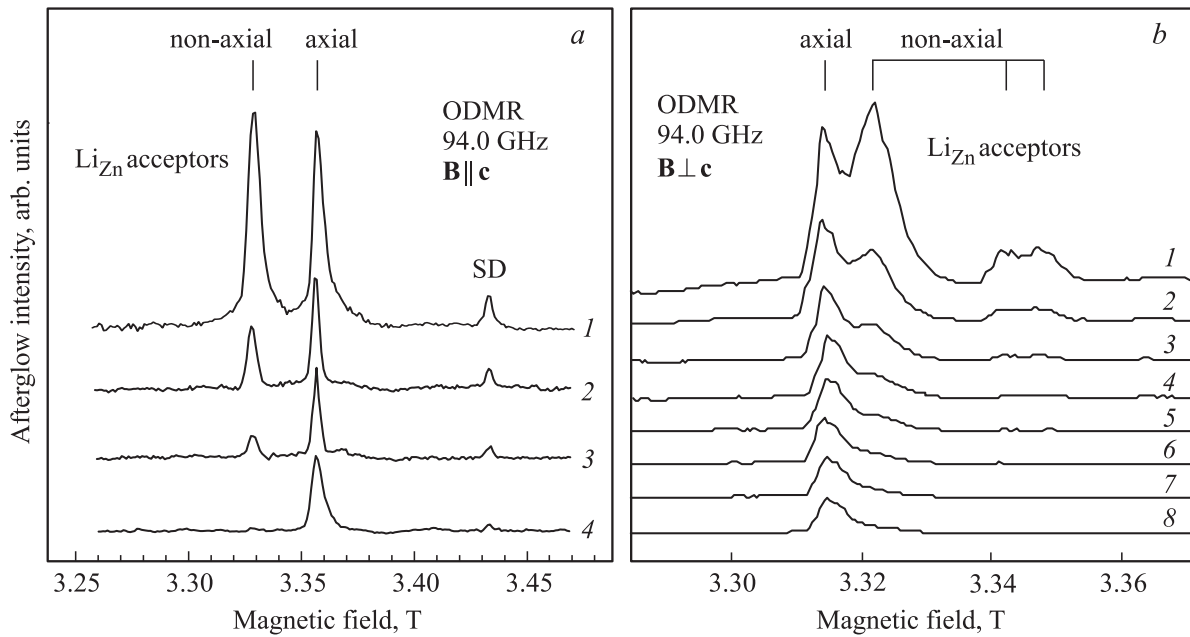


Рис. 2. Спектры ОДМР на частоте 94.00 GHz, зарегистрированные при температуре 1.8 K по послесвечению кристаллов ZnO типа I в ориентациях $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ (a) и вблизи $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ (b) в различные интервалы времени после прекращения УФ-облучения. Спектры на части (a) записаны через 2 (1), 6 (2), 15 (3) и 27 min (4) после выключения возбуждающего света, спектры 1–8 на части b записаны последовательно (начиная с третьей минуты). Время записи каждого спектра 2 min, каждая последующая запись начиналась через 20 s после окончания предыдущей. Спектры ОДМР исправлены с учетом базовой линии, обусловленной временным и магнитным тушением послесвечения. SD — мелкие доноры.

p -орбите одного из ионов O^{2-} , расположенного в ближайшем окружении Li, который замещает Zn в решетке ZnO; g -фактор таких центров имеет симметрию, близкую к аксиальной, с осью, ориентированной вдоль направления связи кислород–литий даже для ориентаций связи, не совпадающей с осью c кристалла. Для центра с осью симметрии вдоль оси c кристалла (аксиальных центров) $g_{\parallel} = 2.0028$, $g_{\perp} = 2.0253$, для неаксиальных центров $g_z = 2.004$, $g_x = 2.0223$, $g_y = 2.0254$ [17], ось z направлена вдоль линии связи, отклоненной от оси c на 113° .

Приведенные на рис. 2, a спектры ОДМР зарегистрированы на частоте 94 GHz при температуре 1.8 K и ориентации магнитного поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ по полному послесвечению кристаллов ZnO (образец I) через 2, 6, 15 и 27 min после прекращения УФ-облучения. Наряду с общим уменьшением интенсивности линий ОДМР доноров и акцепторов со временем, связанным с понижением концентрации центров из-за их рекомбинации, наблюдается изменение относительных интенсивностей сигналов аксиальных и неаксиальных центров Li_{Zn}. Изменения спектров ОДМР акцепторов лития Li_{Zn} во времени для ориентации кристалла вблизи $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ показаны на рис. 2, b. Время записи одного спектра составляло примерно 2 min, спектры 1–8 записывались последовательно начиная с третьей минуты после выключения УФ-возбуждения, интервал между записями примерно 20 s.

Зависимости амплитуд сигналов ОДМР от времени после прекращения облучения показаны на рис. 3, a для аксиальных (кружки) и неаксиальных (треугольники) центров Li_{Zn}. Как видно из рис. 2 и рис. 3, a, сигналы ОДМР неаксиальных акцепторов лития, интенсивность которых превышает интенсивность сигналов аксиальных центров в начале измерений, исчезают намного быстрее. Они не наблюдаются уже через 15 min после облучения, тогда как сигналы аксиальных центров остаются достаточно интенсивными.

Регистрация ОДМР по послесвечению дает возможность непосредственно измерять время спин-решеточной релаксации рекомбинирующих центров, наблюдая восстановление интенсивности послесвечения после выключения резонансного микроволнового поля. Оценка времени T_1 может быть сделана также с помощью измерений ОДМР с увеличенной скоростью сканирования поля. На рис. 3, b приведены спектры ОДМР на частоте 35.1 GHz, зарегистрированные по послесвечению в образце типа I через 10 min после облучения. Спектры записывались при сканировании магнитного поля со скоростью 0.5 mT/s в противоположных направлениях, показанных на рисунке стрелками. Из таких измерений следует, что T_1 при температуре 1.8 K в магнитном поле 1.23 T для аксиальных центров Li_{Zn} составляет 35 s, а для неаксиальных центров Li_{Zn} оно не превышает 3 s, т. е. наблюдается существенное различие спин-решеточной релаксации аксиальных и неаксиаль-

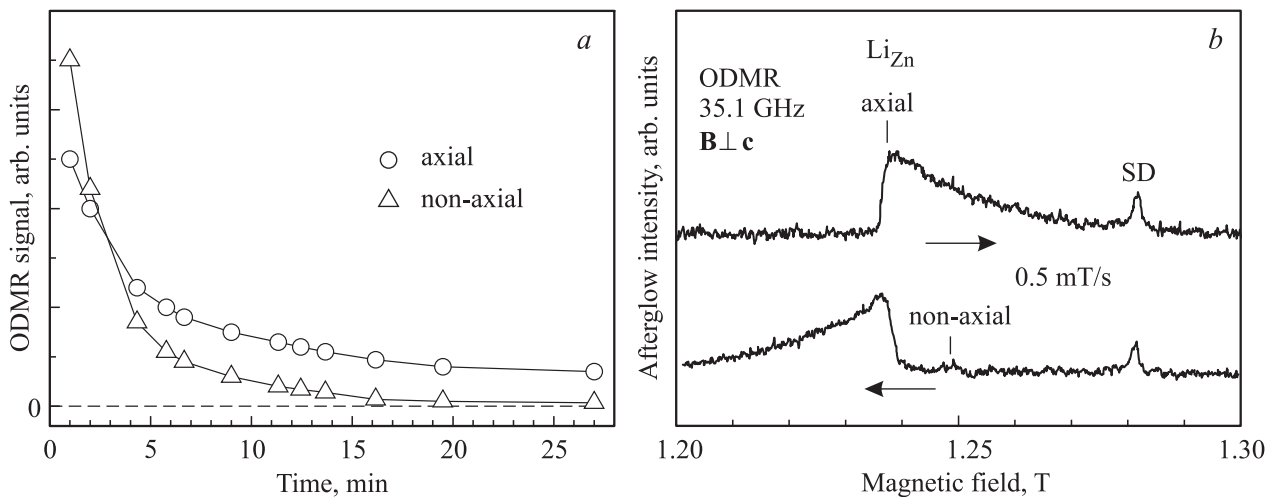


Рис. 3. *a)* Зависимости амплитуд зарегистрированных по послесвечению сигналов ОДМР на частоте 94 GHz для аксиальных и неаксиальных центров Li_{Zn} в кристалле ZnO от времени после прекращения облучения. $T = 1.8 \text{ K}$. *b)* Спектры ОДМР на частоте 35.1 GHz, записанные через 10 min после выключения УФ-возбуждения при различных направлениях сканирования магнитного поля со скоростью 0.5 mT/s. $T = 1.8 \text{ K}$.

ных центров. Для мелких доноров время T_1 менее 1 s. В магнитном поле около 3.2 T, соответствующем ЭПР на частоте 94 GHz, при той же температуре время T_1 для аксиальных акцепторов лития уменьшается на порядок.

В образцах типа II спектры ОДМР, зарегистрированные по послесвечению, были качественно такими же, однако более слабое и быстрее затухающее послесвечение затрудняло их детальное исследование. В этих образцах спектр послесвечения состоял из широкой полосы, обусловленной рекомбинацией мелких доноров и акцепторов Li_{Zn} , а также из линий излучения ${}^4T_1(G) - {}^6A_1(S)$ изолированных ионов Fe^{3+} , замещающих цинк в решетке ZnO . Наблюдение излучения примесных ионов в отсутствие внешнего возбуждения свидетельствует о том, что оно возбуждается за счет передачи энергии донорно-акцепторной рекомбинации примесным ионам железа.

При межзонном возбуждении кристаллов ZnO с примесью лития электроны из зоны проводимости захватываются на мелкие доноры, а дырки — на акцепторы лития, причем в процессе облучения дырки могут быть захвачены с примерно одинаковой вероятностью на каждый из четырех ионов кислорода, находящихся в ближайшем окружении иона лития, замещающего Zn^{2+} в гексагональной вюрцитной решетке ZnO . Однако вследствие полярности структуры аксиальные центры, в которых ионы лития и кислорода расположены вдоль оси c , более стабильны, чем неаксиальные центры. Они имеют более глубокий уровень, который расположен примерно на 15 meV ниже по энергии, чем уровень неаксиальных акцепторов. В результате дырка, захваченная на неаксиальные центры, может релаксировать на энергетически более выгодные аксиальные центры. Эти процессы наблюдались при изучении ЭПР и линейной поляризации

люминесценции после прекращения УФ-облучения. Было показано, что при температуре 40 K для установления равновесия требуется примерно 10 min [12]. Измерения ОДМР по послесвечению кристаллов ZnO позволили непосредственно наблюдать динамику участвующих в рекомбинации аксиальных и неаксиальных центров лития. Эксперименты проводились при низкой температуре 1.8–2 K, время исчезновения сигналов ОДМР участвующих в рекомбинации неаксиальных акцепторов лития составляло примерно 15 min. Можно предположить, что наряду с релаксацией центров Li_{Zn} в более выгодное энергетическое состояние, соответствующее аксиальным центрам, имеет место различие в скорости рекомбинации аксиальных и неаксиальных центров с мелкими донорами.

4. Заключение

В кристаллах ZnO , выращенных гидротермальным методом, исследовано послесвечение, наблюдаемое при гелиевых температурах длительное время (до одного часа) после прекращения облучения межзонным УФ-светом и вызванное спин-зависимой рекомбинацией мелких доноров и глубоких акцепторов лития. В кристаллах, содержащих значительную концентрацию примесного железа, в спектрах послесвечения обнаружено излучение примесных ионов Fe^{3+} , возбуждаемое за счет передачи энергии донорно-акцепторной рекомбинацией. В спектрах ОДМР, зарегистрированных по интенсивности послесвечения, обнаружены и исследованы изменения в зависимости от времени после прекращения облучения, связанные с различием свойств аксиальных и неаксиальных центров Li_{Zn} и, вероятно, различием скорости их рекомбинации с мелкими донорами.

Список литературы

- [1] M.D. McCluskey, S.J. Jokela. *J. Appl. Phys.* **106**, 071 101 (2009).
- [2] L.S. Vlasenko. In: *Zinc oxide the future material for electronics: a comprehensive review on ZnO physics and defects* / Ed. F. Selim. Research Signpost (2011). P. 141–177.
- [3] P.G. Baranov, S.B. Orlinskii, C. de Mello Donega, J. Schmidt. *Appl. Magn. Res.* **39**, 151 (2010).
- [4] B.C. Cavenett. *Adv. Phys.* **30**, 475 (1981).
- [5] P.G. Baranov, N.G. Romanov. *Appl. Magn. Res.* **2**, 361 (1991); **21**, 165 (2001).
- [6] R.T. Cox, D. Block, A. Herve, R. Picard, C. Santier. *Solid State Communs.* **25**, 77 (1978).
- [7] L.S. Vlasenko, G.D. Watkins. *Phys. Rev. B* **71**, 125 210 (2005).
- [8] П.Г. Баранов, Ю.П. Вещунов, Н.Г. Романов. *ФТТ* **22**, 3732 (1980).
- [9] Р.А. Бабунц, Н.Г. Романов, Д.О. Толмачев, А.Г. Бадалян, В.А. Храпцов, П.Г. Баранов, D. Rauh, V. Dyakonov. *ФТТ* **51**, 12, 2296 (2009).
- [10] D.O. Tolmachev, A.G. Badalyan, R.A. Babunts, V.A. Khrantsov, N.G. Romanov, P.G. Baranov, V.V. Dyakonov. *J. Phys.: Cond. Matter* **22**, 295 306 (2010).
- [11] D.G. Thomas, J.J. Hopfield, W.M. Augustyniak. *Phys. Rev.* **140**, A202 (1965).
- [12] D. Zwingel. *J. Lumin.* **5**, 385 (1972).
- [13] П.Г. Баранов, Н.Г. Романов, Д.О. Толмачев, Ц. Мелло Донега, А. Мэяринг, С.Б. Орлинский, Я. Шмидт. *Письма в ЖЭТФ* **84**, 7, 475 (2006).
- [14] N.G. Romanov, D.O. Tolmachev, A.G. Badalyan, R.A. Babunts, P.G. Baranov, V.V. Dyakonov. *Physica B* **404**, 23–24, 4783 (2009).
- [15] U. Rogulis, S. Schweizer, J.-M. Spaeth. *Physica B* **308–310**, 66 (2001).
- [16] Р.А. Бабунц, А.Г. Бадалян, Н.Г. Романов, А.С. Гурин, Д.О. Толмачев, П.Г. Баранов. *Письма в ЖТФ* **38**, 19, 37 (2012).
- [17] F. Schirmer. *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1407 (1968).