

# Оптические свойства ионно-легированных слоев ZnO(Se) с позиций теории антипересекающихся зон

© Н.К. Морозова<sup>¶</sup>, В.Г. Галстян\*, А.О. Волков, В.Е. Мащенко<sup>+</sup>

Национальный исследовательский университет, Московский энергетический институт,  
111250 Москва, Россия

\* Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,  
117333 Москва, Россия

<sup>+</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,  
Российской академии наук,  
119071 Москва, Россия

(Получена 12 января 2015 г. Принята к печати 5 февраля 2015 г.)

Изучение оптических свойств ZnO(Se) продолжает наши исследования систем ZnS(O), ZnSe(O), CdS(O) в контексте теории антипересекающихся зон. Имплантация ионами селена была проведена до концентрации  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  в кристаллы ZnO высокой чистоты. Спектры микрокатодолюминесценции, измеренные в растровом электронном микроскопе при температуре 100 К, давали информацию из объема имплантированного слоя. Выяснена природа оранжево-красной люминесценции слоев ZnO(Se)–Zn как результат образования HMAc системы, в которой ZnSe(O) возникает в процессе имплантации и радиационного отжига. Представлены данные, свидетельствующие о том, что природа зеленой люминесценции чистого „самоактивированного“ ZnO–Zn является SA свечением, которое детально изучено на других соединениях  $A^{II}B^{VI}$  (ZnS(O), ZnSe(O)) и определяется комплексами собственных дефектов — А-центрами.

## 1. Введение

Изучение оптических свойств ZnO(Se) продолжает выполненные ранее исследования систем ZnS(O), ZnSe(O), CdS(O) с привлечением теории антипересекающихся зон (ВАС) [1–5]. Эти работы были связаны с легированием кислородом, который является изоэлектронным акцептором (ИЭА) в соединениях  $A^{II}B^{VI}$ . Локализованные состояния кислорода, взаимодействуя с зонными состояниями зоны проводимости, приводят к реконструкции зоны проводимости этих соединений, не влияя существенно на валентную зону.

Для системы ZnO(Se) селен является изоэлектронным донором (ИЭД), который взаимодействует с зонными состояниями валентной зоны, не затрагивая зону проводимости. В этом отношении ZnO(Se) аналог хорошо изученного твердого раствора III–V GaN(As). Локализованные состояния Se в матрице ZnO в результате зонного антипересечения с состояниями валентной зоны определяют, согласно теории ВАС, повышение положения уровня  $E_V$ , что уменьшает ширину запрещенной зоны [6]. При этом переходы в пределах запрещенной зоны принципиально могут осуществляться. Действительно, ZnO(Se) с малыми концентрациями селена (до 0.3%) использовался как эффективный люминофор в оранжево-красной области, хотя природа полос излучения не была понята [7,8].

Основной целью данной работы было изучить изменения экситонного спектра вблизи края фундаментального поглощения ZnO при введении селена и природу свечения, возникающего в видимой области ионно-легированных слоев ZnO(Se). Сложность представлял вопрос о зеленом излучении ZnO, природа которого

менее изучена по сравнению с аналогичными полосами других соединений  $A^{II}B^{VI}$ .

## 2. Методика

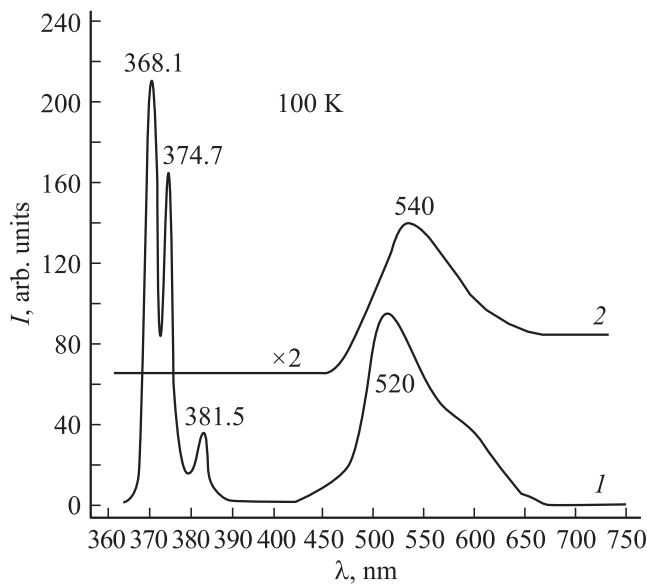
Исследовалась микрокатодолюминесценция (МКЛ) ионно-легированных селеном слоев ZnO в растровом электронном микроскопе (РЭМ). Подложками служили срезы (0001) монокристаллов ZnO, выращенных из газовой фазы по методу Маркова [9–12]. Имплантация ионов селена осуществлялась при энергии пучка 300 кэВ, максимальной дозе  $500 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$  при комнатной температуре. Глубина легированного слоя составляла  $\sim 0.6 \text{ мкм}$ , а концентрации примеси  $10^{20}$  и  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Съемка МКЛ в РЭМ при 100 К описана в [13]. Методика обеспечивала получение информации из центральной основной части объема ионно-легированного слоя при определенной энергии пучка электронов.

## 3. Эксперимент

В ранних работах к люминесценции ZnO, легированного селеном, была отнесена широкая спектральная область от 370 до  $\sim 700 \text{ нм}$ , которая связывалась с изолированными  $\text{Se}_0$  и парными  $\text{Se}_0\text{--Se}_0$  центрами [7,8,14,15]. Поэтому нами рассмотрена природа полос люминесценции для всей этой области.

МКЛ ионно-легированных слоев ZnO(Se) на подложках без предварительной термообработки кристаллов после выращивания зависела в основном от типа неоднородностей подложек. Экситонные полосы в МКЛ таких слоев полностью погашены (см., например, рис. 1, кривая 2).

<sup>¶</sup> E-mail: MorozovaNK@mail.ru



**Рис. 1.** Спектр МКЛ ионно-легированного слоя ZnO(Se) (2) и подложки ZnO (1).

В зеленой и оранжево-красной областях спектра ионно-легированных слоев наблюдались широкие полосы: (рис. 1, кривая 2 и рис. 3, кривая 3). Ранее полагали, что оранжево-красное излучение является следствием введения новых центров люминесценции, а зеленая полоса может быть присуща самой подложке — ZnO. В спектре ионно-легированного слоя большинства образцов полоса зеленой люминесценции является основной.

На рис. 2 представлены микрофотографии ионно-легированных слоев ZnO(Se) на разных подложках. На

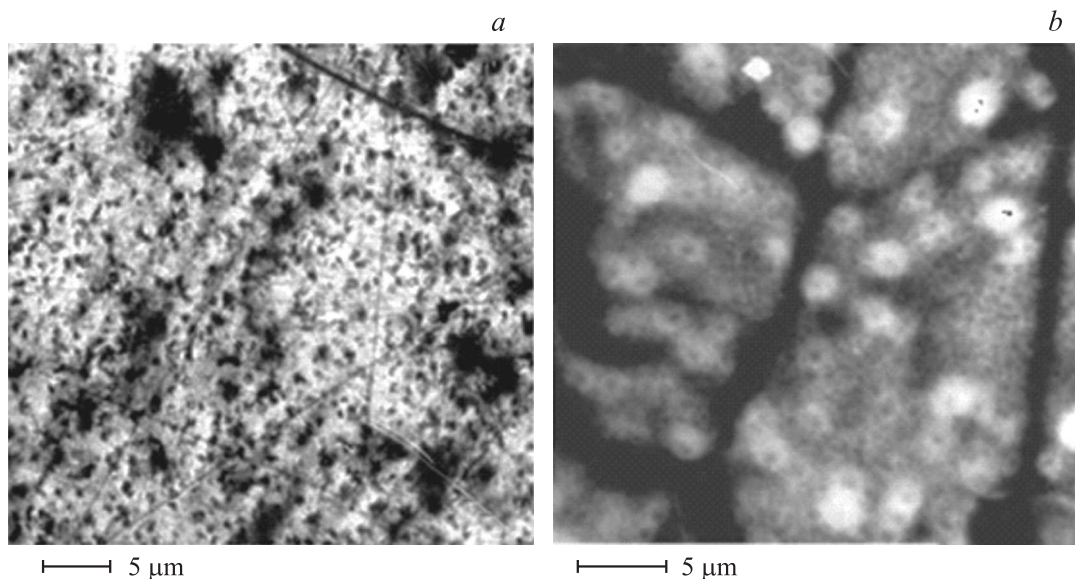
исходной подложке под пленкой ZnO(Se) не выявляется четкое разграничение блоков основы. После термообработки (в парах цинка 15 ч при 800°C) укрупняются и плотно срастаются моноблоки, видны межблочные границы подложки ZnO.

В спектрах МКЛ ионно-легированных слоев ZnO(Se) на подложках ZnO, прошедших перед ионным легированием отжиг, сохраняются экситонные полосы (рис. 3). Эти спектры снимались для однородных слоев в пределах крупных моноблоков (рис. 2). Экситонный спектр таких слоев ZnO(Se), смещенный в сторону меньших энергий, разрешается (рис. 3), что позволяет определить изменения отдельных полос и величину сдвига, зависящую от концентрации введенного селена.

Экспериментально полученное смещение экситона с концентрацией селена при уровне легирования  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  составило 26 мэВ. Такое изменение ширины запрещенной зоны ZnO(Se) при легировании селеном соответствует расчетам согласно теории антипересекающихся зон и величине смещения 120 мэВ на 1 мол% по данным работы [6].

В видимой области спектра ZnO(Se), как и на исходных подложках, наблюдались те же зеленая и оранжевая полосы. Из-за неоднородности подложек полосы могли испытывать небольшое смещение по длинам волн вследствие наложения отдельных составляющих от разных по составу участков образца.

Для имплантированных слоев был проведен радиационный отжиг. После отжига спектры представлены на рис. 4, кривыми 2 и 2' для разных исходных образцов (кривые 1 и 1'). Как видно, после термообработки оранжевые полосы усиливаются для всех образцов, в МКЛ которых до отжига оранжевое свечение наблюдалось или отсутствовало.



**Рис. 2.** Микрофотографии РЭМ в режиме КЛ слоев ZnO(Se) на газофазных подложках: *a* — исходной, *b* — термообработанной в парах цинка.

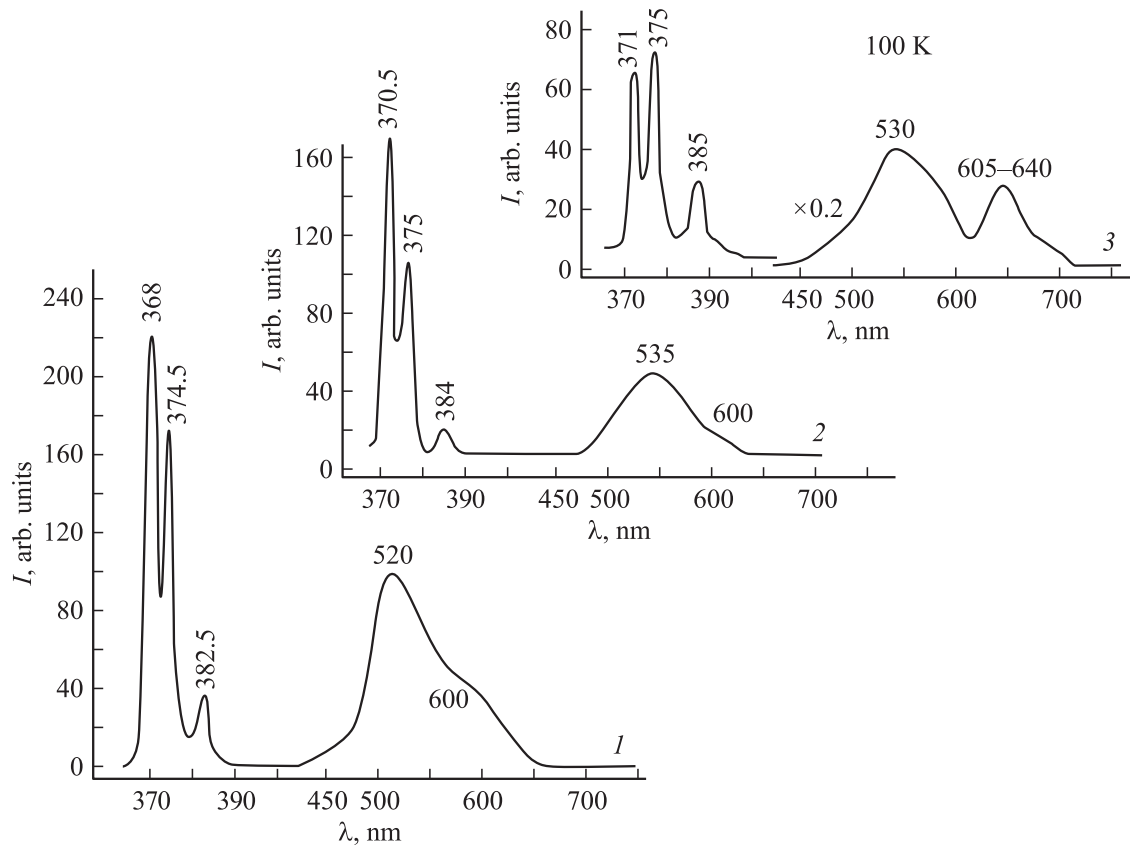


Рис. 3. Спектры МКЛ, измеренные при 100 К и 15 кВ: исходной газофазной подложки с однородными крупными моноблоками (1) и слоев ZnO, ионно-легированных селеном до  $10^{20}$  (2) и  $10^{18}$   $\text{см}^{-3}$  (3).

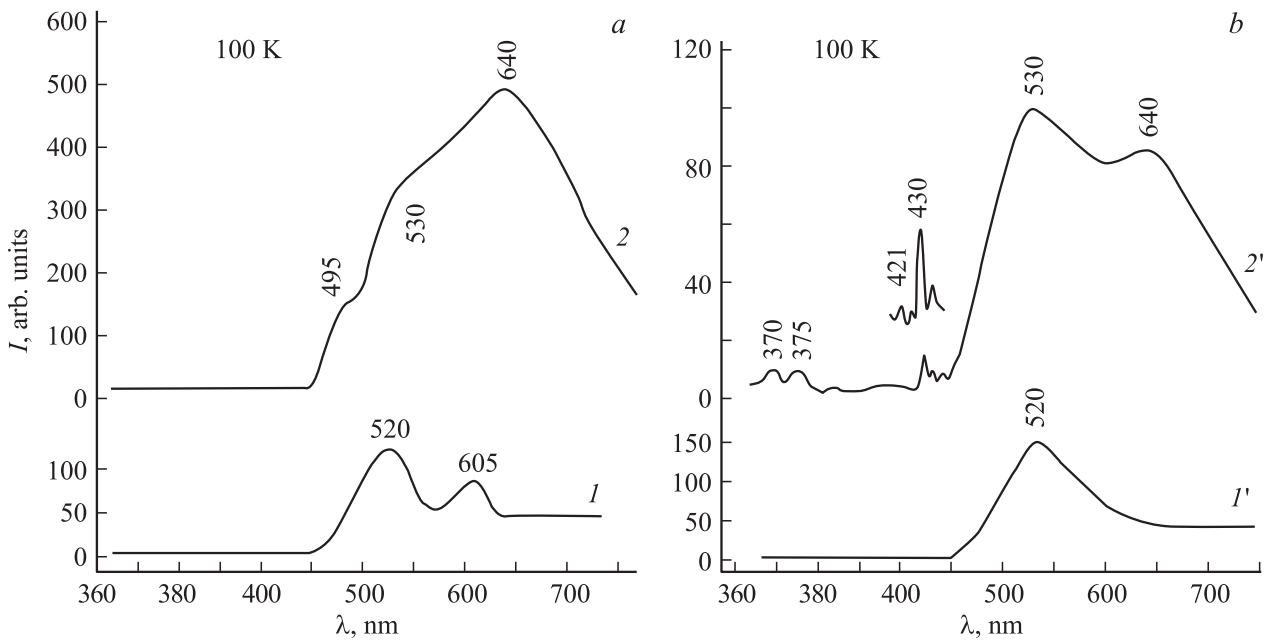


Рис. 4. Спектры МКЛ ионно-легированных слоев ZnO(Se) на подложках № 13 (a) и № 3 (b) до (1, 1') и после (2, 2') радиационного отжига на воздухе при  $400^\circ\text{C}$  1ч.

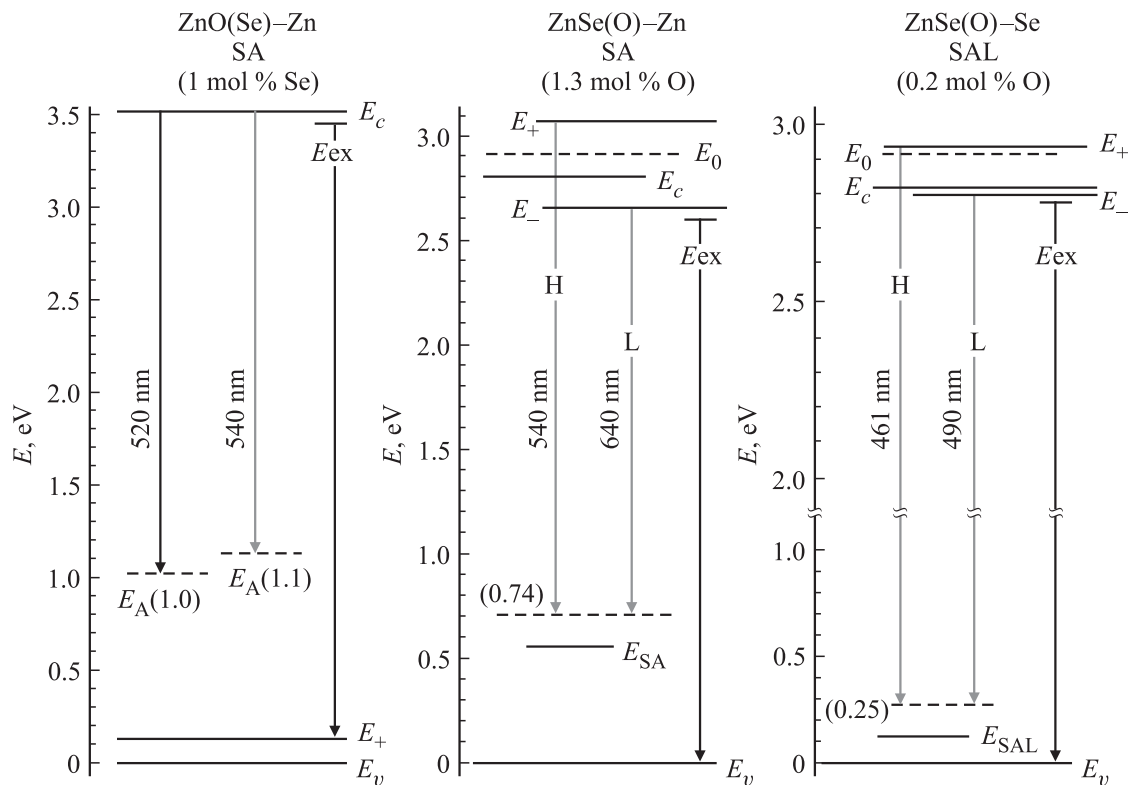


Рис. 5. Расчетные зонные модели, построенные согласно теории ВАС для  $\text{ZnO}(\text{Se})\text{-Zn}$ ,  $\text{ZnSe}(\text{O})\text{-Zn}$  и  $\text{ZnSe}(\text{O})\text{-Se}$ , разного состава для сопоставления типичным полосам МКЛ исследуемых при 100 К ионно-легированных слоев.

По спектрам отражения слоев  $\text{ZnO}(\text{Se})$  после ионной имплантации или отжига выявлен край дополнительного поглощения  $\sim 450$  нм при 80 К, что предполагает образование  $\text{ZnSe}$ , легированного кислородом. Образование селенида цинка после ионной имплантации подтверждается возникновением узких линий в синей области МКЛ спектра слоев. Они расположены несколько в более коротковолновой области, чем А-экситон кубического  $\text{ZnSe}$  — 445 нм при 100 К. Предполагалось, что наблюдаемые полосы могут определяться экситонами гексагонального селенида цинка.<sup>1</sup> Однако при проведении отжига образцов  $\text{ZnO}(\text{Se})$  и  $\text{ZnO}$  в парах селена для снятия радиационных дефектов, но предотвращения обеднения селеном обнаружено, что группа узких полос в синей области МКЛ, возникая почти во всех спектрах различных участков, испытывала существенное смещение по длинам волн. Это не позволяет считать полосы принадлежащими определенной кристаллической структуре. Спектральное положение этих экситонных полос  $\text{ZnSe}(\text{O})$ , по-видимому, определяется различными по размеру нанобразованиями в слоях после термообработки. Энергии связи — энтальпии соединений (в ккал/моль)  $\text{ZnO}$  (-83),  $\text{ZnSe}$  (-34),  $\text{SeO}_{\text{sol}}$  (-55) существенно разные, поэтому образование селенида цинка возможно, скорее всего, на поверхности слоев  $\text{ZnO}(\text{Se})$  при отжиге. Спектральное положение полос определяет

<sup>1</sup> А-экситон гексагонального  $\text{ZnSe}$  при 100 К соответствует 433 нм [15].

размер нанокристаллитов. Так, смещение А-экситона  $\text{ZnSe}(\text{O})$  до 400 нм, т.е. более чем на 300 мэВ, соответствует частицам  $\sim 4$  нм [16].

#### 4. Обсуждение результатов

Образование селенида цинка при ионной имплантации селена в  $\text{ZnO}$  позволяет объяснить полученные результаты, поскольку полосы спектра  $\text{ZnSe}(\text{O})$  идентифицированы в проведенных ранее работах [1–5]. Так, по данным [1,4]  $\text{ZnSe}(\text{O})$  с избытком цинка обладает самоактивированным SA свечением, которое состоит из широких полос люминесценции — оранжевой и зеленой (см. рис. 5).

Наблюдаемые экситонные полосы  $\text{ZnSe}(\text{O})$ , как и присутствие широкой оранжевой полосы в МКЛ ионно-легированных слоев  $\text{ZnO}(\text{Se})$ , отражают присутствие селенида цинка. Однако для отдельных образцов свечение селенида цинка в спектрах МКЛ слоев после ионного легирования могло не наблюдаться вследствие дефектности  $\text{ZnSe}(\text{O})$  фазы и ее локализации на поверхности.

Неотъемлемой составляющей всех спектров ионно-легированных слоев  $\text{ZnO}(\text{Se})$  является только широкая полоса зеленого свечения (рис. 1, кривая 2). Остановимся подробнее на этом вопросе. Природа зеленой люминесценции  $\text{ZnO}$  до сих пор обсуждается [6–8,17–21]. Ранее имевшиеся тенденции приписывать зеленую люминесценцию  $\text{ZnO}$  исключительно меди несостоятельны,

так как в настоящее время получены чистые образцы ZnO без примеси меди, но с тем же зеленым свечением. Доказано также, что свечение не может быть обязано  $F^+$ -центрам в ZnO [17].

Обзор современных исследований оптических свойств ZnO [19] предполагает, что зеленое свечение чистого ZnO определяется собственными дефектами решетки. Авторы всех анализируемых работ приходят к выводу, что зеленое излучение ZnO — это переходы внутри запрещенной зоны с участием глубокого собственного акцептора  $V''_{Zn}$  и мелкого донора  $Zn_i^\bullet$ . На рис. 6 представлена расчетная диаграмма равновесия собственных точечных дефектов в ZnO.

Зеленая люминесценция всегда возникает при небольшом избытке Zn в ZnO и уменьшается по интенсивности при значительном увеличении избытка цинка. Последнее возможно, в частности, при отжиге в парах цинка, хотя ZnO и в обычных условиях получения всегда содержит избыточный над стехиометрическим составом цинк (рис. 6).

Сопоставление этих результатов и данных предшествующих работ по ZnS, ZnSe [1–5] показывает, что в таких условиях наблюдается SA самоактивированное свечение соединений  $A^{II}B^{VI}$ , обусловленное А-центрами рекомбинации [23]<sup>2</sup>. Это — свечение кристаллов состава от точки стехиометрии ( $\Delta C = 0$ ) до точки, определяющей давление диссоциации ZnO ( $P_{dis}$ ). Кристаллы эти, как видно из диаграммы рис. 6, имеют незначительный избыток цинка и максимальную концентрацию хорошо известных глубоких А-центров, представляющих собой комплексы  $\{V''_{Zn}-Zn_i^\bullet\}'$ . На рис. 6 точка SA и соответствует равенству  $[V''_{Zn}] = [Zn_i^\bullet]$ , когда концентрация комплексов максимальна. Дефекты  $V''_{Zn}$  и  $Zn_i^\bullet$  в этой области присутствуют совместно также в наибольшей концентрации, а при значительном избытке цинка  $P_{Zn} \geq P_{dis}$  концентрации  $Zn_i^\bullet$  и  $V''_{Zn}$  резко уменьшаются (рис. 6). Последнее возможно, в частности, при отжиге в парах цинка.

Очевидно, что зеленая люминесценция ZnO обязана тем же А-центрам, т. е. является SA свечением.

По теории ВАС изоэлектронные примеси не дают уровней в запрещенной зоне, в частности центры  $Se_O$  в запрещенной зоне ZnO. Однако они приводят к уменьшению ширины запрещенной зоны ZnO, что должно влиять на некоторое смещение зеленой SA полосы излучения. По величине смещения возможно судить о концентрации растворенного селена в ZnO(Se)–Zn (рис. 5).

Образование селенида цинка при ионной имплантации или отжиге слоев усложняет спектр люминесценции слоев ZnO(Se). Для него, как показано выше, типична оранжевая полоса, которая является L-компонентой

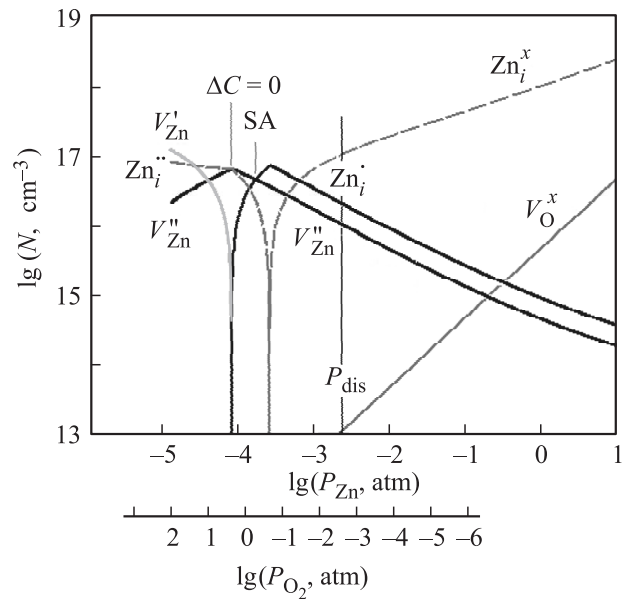


Рис. 6. Расчет равновесия собственных точечных дефектов в ZnO при температуре роста газозащитных кристаллов 1400°C (и закалке до 300 K) по методике [22]. Зарядовые состояния дефектов (–, –, 0, ++, +) обозначены как (", ', x, ••, •) соответственно.

SA люминесценции ZnSe(O)–Zn, и которой неизбежно должна сопутствовать H-составляющая SA свечения в зеленой области спектра [1–4] (рис. 5).

H-составляющая SA свечения ZnSe(O)–Zn, очевидно, накладывается на зеленое свечение ZnO(Se)–Zn (рис. 5). Термообработка при избытке селена может привести к обогащению селеном и потере кислорода селенидом цинка до состава ZnSe(O)–Se. В этом случае характерны уже другие центры рекомбинации — SAL комплексы  $\{V''_{Zn}-Zn_i^{••}\}^x$  [1,5] и соответствующее им самоактивированное свечение SAL (рис. 5). Свечение максимально по интенсивности для кристаллов, близких к стехиометрии, с меньшей концентрацией кислорода [1].

Длинноволновая L-компонента SAL свечения ZnSe(O)–Se в зелено-голубой области 490–500 нм, действительно, наблюдается в МКЛ после термообработок (см., например, рис. 4). Разное содержание кислорода и избытка Se в образующемся в процессе отжига и ионной имплантации селениде цинка приводит к усложнению спектра, наложению полос, что сопровождается спектральными сдвигами основных максимумов широких полос МКЛ в видимой области. Это ранее не получало объяснения.

Образующиеся сложные системы типа НМAs при введении Se в ZnO объясняют высокую эффективность люминофоров на основе ZnO(Se)–Zn [7,8]. Они более интенсивно поглощают свет благодаря сложной мультислое, связанной не только с изменением зонной структуры слоев ZnO(Se), но и присутствующей фазы ZnSe(O) переменного состава. Такие составы, очевидно, могут быть использованы как эффективные излучатели и перспективны для солнечных элементов.

<sup>2</sup> При описании полос самоактивированной люминесценции разной природы в соединениях  $A^{II}B^{VI}$  нами [1–4] используются обозначения: SA — для соединений  $A^{II}B^{VI}$  с избытком металла, которое обязано глубоким А-центрам [23]. Самоактивированное свечение соединений  $A^{II}B^{VI}$  с избытком металлоида — это более коротковолновая полоса SAL, обусловленная возникающими вблизи стехиометрии мелкими акцепторными комплексами собственных точечных дефектов.

## 5. Заключение

В качестве основных выводов по работе можно отметить следующее.

1. Расшифрованы сложные спектры люминесценции слоев ZnO(Se)–Zn, полученных при ионном легировании оксида цинка селеном.

2. По смещению экситонных полос этих слоев в ультрафиолетовой области подтверждена величина изменения ширины запрещенной зоны ZnO с концентрацией селена в соответствии с литературными данными и теорией ВАС.

3. Дано объяснение группе узких полос, резко смещенных в коротковолновую сторону по отношению к экситонному спектру ZnSe(O).

4. Выяснено, что оранжево-красная полоса в МКЛ слоев ZnO(Se)–Zn обязана L-компоненте самоактивированного SA свечения селенида цинка ZnSe(O)–Zn, возникающего при имплантации и радиационном отжиге.

5. Выявлено образование слоистой системы НМAs при ионном внедрении Se в ZnO и отжиге, что предполагает интенсивное поглощение и более эффективное излучение энергии сложной мультизонной.

6. При отжиге в парах селена в результате обогащения Se и частичной потери кислорода и цинка наблюдается SAL свечение ZnSe(O)–Se.

7. Уточнение природы полос позволяет использовать эти спектры как метод контроля состава слоев.

8. Получены новые данные о природе зеленой люминесценции оксида цинка ZnO–Zn, как SA свечения, аналогичного другим соединениям  $A^{II}B^{VI}$ , в которых рекомбинационный уровень определяется комплексом собственных точечных дефектов — А-центром.

## Список литературы

- [1] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, Н.Д. Данилевич. *Кислород в оптике соединений II–VI в свете теории антипересекающихся зон* (Saarbrücken, Germany, LAP, 2013).
- [2] Н.К. Морозова, Н.Д. Данилевич. *ФТП*, **44** (4), 458 (2010).
- [3] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, В.Г. Галстян, Е.М. Гавришук. *ФТП*, **42** (9), 1039 (2008).
- [4] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, Е.М. Гавришук и др. *ФТП*, **42** (2), 131 (2008).
- [5] Н.Д. Данилевич. Автореф. канд. дис. (М., МЭИ, 2011).
- [6] M.A. Mayer, T.S. Derrick, K.M. Yu, S.S. Mao, E.E. Halleret et al. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 022 104 (2010).
- [7] Н.С. Оршанская, Л.Я. Марковский. *Опт. и спектр.*, **9** (1), 77 (1960).
- [8] V.B. Singh. *Z. Phys.*, **208** (5), 441 (1967).
- [9] Е.В. Марков, А.А. Давыдов. *Неорг. матер.*, **11** (10), 1755 (1975).
- [10] В.И. Козловский, Е.В. Марков, А.С. Насибов и др. *Письма в ЖТФ*, **9**, 873 (1983).
- [11] И.В. Крюкова. *Физические процессы в полупроводниковых импульсных лазерах с накачкой электронными пучками* (М., МГТУ, 2009).
- [12] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. *Окись цинка. Получение и оптические свойства* (М., Наука, 1984).
- [13] Н.К. Морозова, В.Г. Галстян, А.А. Канахин, И.Н. Мирошникова. *ФТП*, **47** (8), 1014 (2013).
- [14] А.В. Морозов, О.Б. Морозова, В.Г. Галстян. *Сб.: Физ. процессы в полупроводниковых материалах* (М., МЭИ, 1989) № 224, с. 22.
- [15] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов, В.Г. Галстян, В.Д. Рыжиков и др. *Селенид цинка* (М., Наука, 1992).
- [16] S. Sapra, D.D. Sarma. *Phys. Rev. B*, **69**, 125 304-1 (2004).
- [17] V.A. Nikitenko, K.E. Tarkpea, I.V. Pykanov, S.G. Stoyuhin. *J. Appl. Spectrosc.*, **68** (3), 1 (2001).
- [18] В.А. Никитенко. Автореф. канд. дис. (М., МЭИ, 1975).
- [19] P.A. Rodnyi, I.V. Khodyuk. *Opt. Spectrosc.*, **111** (5), 776 (2011).
- [20] И.В. Ходюк. Автореф. канд. дис. (М., МЭИ, 2011).
- [21] А.Н. Грузинцев, Е.Е. Якимов. *Неорг. матер.*, **41** (7), 828 (2005).
- [22] В.А. Никитенко, С.А. Стенли, Н.К. Морозова. *Неорг. матер.*, **24** (11), 1830 (1988).
- [23] *Физика и химия соединений  $A^{II}B^{VI}$* , под ред. М. Авен, Д. Пренер (М., Мир, 1970).

Редактор А.Н. Смирнов

## Optical properties of implanted ZnO(Se) layers in the context of the band anticrossing theory

N.K. Morozova, V.G. Galstyan\*, A.O. Volkov, V.E. Mashchenko<sup>†</sup>

National Research University,  
Moscow Power Engineering Institute,  
111250 Moscow, Russia

\* Shubnikov Institute of Crystallography,  
Russian Academy of Sciences,  
117333 Moscow, Russia

† Frumkin Institute of Physical-Chemistry and  
Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
119071 Moscow, Russia

**Abstract** This present study of ZnO(Se) optical properties continues our research of the systems ZnS(O), ZnSe(O), CdS(O) in the context of the band anticrossing theory. Implantation of Se ions up to  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  into ZnO high-purity crystals has been carried out. MCL spectra provides information on central part of the main volume of doped layers of ZnO(Se) at 100 K. The nature of the orange-red luminescence in ZnO(Se)–Zn layers has been found as a result of НМAs system formation, where ZnSe(O)–Zn appears as a result of of implantation and annealing. The nature of the green luminescence of pure „self-activated“ ZnO–Zn has been proved to be SA emission. This emission had been studied in detail for other  $A^{II}B^{VI}$  compounds (ZnS(O), ZnSe(O)), where it is determined by intrinsic defect complexes (A-centers).