

Люминесцентные свойства тонких пленок $Cd_xZn_{1-x}O$

© А.А. Лотин, О.А. Новодворский, Л.С. Паршина, О.Д. Храмова,
Е.А. Чербыло, В.А. Михалевский

Институт проблем лазерных и информационных технологий —
филиал ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ Российской академии наук,
140700 Шатура, Россия,

E-mail: lotin_82@mail.ru

(Получена 11 мая 2017 г. Принята к печати 22 мая 2017 г.)

Методом импульсного лазерного осаждения синтезированы тонкие пленки $Cd_xZn_{1-x}O$ в диапазоне концентраций кадмия от 0 до 35 ат% на подложках сапфира *c*-среза. Достигнут рекордный предел растворимости Cd 30 ат% в пленках $Cd_xZn_{1-x}O$ со структурой вюрцита. В низкотемпературных спектрах фотолюминесценции (при 10 К) пленок $Cd_{0.15}Zn_{0.85}O$ и $Cd_{0.3}Zn_{0.7}O$ помимо экситонного наблюдались дополнительные пики, природой которых является неоднородное распределение кадмия в образцах. Мы наблюдали немонотонную (*S*-образную) температурную зависимость спектрального положения экситонного пика фотолюминесценции пленок $Cd_xZn_{1-x}O$, связанную с эффектом локализации носителей заряда.

DOI: 10.21883/FTP.2018.02.45455.8638

1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется широкозонным полупроводникам $A^{II}B^{VI}$, так как оптоэлектронные устройства на их основе способны работать в видимом и ультрафиолетовом диапазонах длин волн [1–4]. Большой интерес представляет прямозонный полупроводник оксид цинка благодаря широкой запрещенной зоне, $E_g = 3.37$ эВ, и рекордной среди полупроводников энергии связи экситонов 60 мэВ, что обеспечивает эффективную экситонную эмиссию при более высоких температурах по сравнению с оптическими полупроводниками $A^{III}B^V$ [5].

Возможность получения люминесценции в видимой области спектра обеспечивает тройной раствор $Cd_xZn_{1-x}O$. В этом случае частичное замещение катиона Zn на Cd приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны E_g тройного раствора $Cd_xZn_{1-x}O$ [6]. Однако достаточно большая разница между ионными радиусами Cd^{2+} (0.97 Å) и Zn^{2+} (0.6 Å) не позволяет ожидать высокой растворимости кадмия в оксиде цинка с кристаллической структурой вюрцита. Более того, оксид цинка имеет гексагональную кристаллическую структуру вюрцита, а оксид кадмия кубическую, поэтому рост тонких пленок тройного раствора $Cd_xZn_{1-x}O$ со структурой вюрцита во всем диапазоне значений x не представляется возможным [7].

Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных получению и исследованию физических свойств тонких пленок $Cd_xZn_{1-x}O$, температурная динамика люминесценции данного оптического материала почти не изучалась. Поэтому целью нашей работы было получение тонких пленок тройного раствора $Cd_xZn_{1-x}O$ в широком диапазоне концентраций кадмия и исследование их люминесцентных свойств в диапазоне температур от 10 до 325 К.

2. Методика эксперимента

Тонкие пленки $Cd_xZn_{1-x}O$ (толщиной 300 нм) были получены методом импульсного лазерного осаждения из керамических мишеней. Для изготовления керамических мишеней использовались порошки ZnO и CdO высокой чистоты (99.999%). Была изготовлена серия смесей порошков (CdZn)O с содержанием CdO до 35 ат%. Полученные смеси порошков прессовались в таблетки и затем отжигались в течение 2 ч при температуре 800°C в атмосфере кислорода. В качестве подложек был использован сапфир с ориентацией (00.1) и эпитипировкой рабочей поверхности. Рост пленок осуществлялся при температуре подложки 450°C и давлении кислорода в рабочей камере $5 \cdot 10^{-3}$ Торр. Детали синтеза пленок $Cd_xZn_{1-x}O$ описаны нами ранее в работе [8].

Содержание Cd (x) в пленках определялось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на установке ESCA 5700 (Physic Electronics). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) пленок возбуждались непрерывным He–Cd-лазером HCCL-15UM „Плазма“ (длина волны $\lambda = 325$ нм, мощность $W = 20$ мВт) в температурном интервале от 10 до 325 К. Охлаждение образцов осуществлялось криогенной установкой замкнутого цикла CCS-150 „Janis“. Регистрация спектров ФЛ проводилась с помощью спектрометра MS3504 фирмы „SOL Instruments“ (спектральная погрешность $\Delta\lambda = 0.06$ нм). Исследования морфологии, структурных и электрических характеристик пленок $Cd_xZn_{1-x}O$ были проведены нами ранее и подробно описаны в работе [8].

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Известно, что уширение линии излучения в твердом теле может быть как однородным, так и неоднородным, и к его возникновению приводят различные факторы.

Например, однородное уширение возникает за счет взаимодействия атомов с фононами решетки и описывается функцией Лоренца. Неоднородное уширение возникает за счет случайного распределения частот атомных переходов. Например, если локальное электрическое поле кристалла случайным образом изменяется от точки к точке вследствие дефектов кристаллической решетки, то благодаря эффекту Штарка [9] возникнут локальные сдвиги энергетических уровней, а вместе с ними и частот атомных переходов. Поскольку в настоящей работе обсуждаются преимущественно низкотемпературные спектры фотолюминесценции, то механизмом уширения пиков излучения, вызванного фононами решетки, можно пренебречь. Поэтому далее мы будем рассматривать только неоднородное уширение, которое хорошо описывается функцией Гаусса:

$$I(\lambda) = I(\lambda_0) \exp \left[-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (1)$$

где I — интенсивность, $I(\lambda_0)$ — интенсивность излучения в максимуме, σ — дисперсия.

На рис. 1 приведены низкотемпературные (10 К) спектры фотолюминесценции пленок $Cd_xZn_{1-x}O$, содержащих кадмий в интервале концентраций $x = 0.05-0.3$. Для сравнения приведен спектр ФЛ пленки оксида цинка. Каждый спектр ФЛ был аппроксимирован функцией Гаусса (штриховые кривые). Было установлено, что пик связанного на доноре экситона (D_0X) в пленке чистого (неразбавленного) оксида цинка при низких температурах хорошо аппроксимируется одной кривой Гаусса, в то время как аппроксимация спектров ФЛ пленок $Cd_xZn_{1-x}O$ ($x = 0.05-0.3$) возможна только суммой нескольких кривых Гаусса. Это связано как с более высоким кристаллическим совершенством пленки ZnO по сравнению с пленками $Cd_xZn_{1-x}O$, так и с неоднородным распределением концентрации кадмия. Поэтому в спектре ФЛ пленки оксида цинка наблюдается только один „основной“ пик, вызванный рекомбинацией экситона D_0X . Введение любой примеси (в данном случае кадмия) в полупроводник приводит к неизбежному возникновению дефектов и формированию дополнительных энергетических уровней вблизи дна зоны проводимости. По этой причине в спектрах ФЛ пленок $Cd_xZn_{1-x}O$ помимо экситонного пика наблюдаются несколько дополнительных. Рентгеноструктурный анализ образцов показал, что пленка $Cd_{0.35}Zn_{0.65}O$ была аморфной, и спектр ФЛ не наблюдался во всем диапазоне исследуемых температур.

Как видно из рис. 1, увеличение содержания кадмия в диапазоне от 0 до 30 ат% приводит к монотонному сдвигу экситонного пика ФЛ пленок $Cd_xZn_{1-x}O$ в красную область спектра от 369.36 нм (3.357 эВ) до 540.86 нм (2.293 эВ), что свидетельствует о смещении фундаментального края поглощения. В спектрах ФЛ пленок $Cd_xZn_{1-x}O$ с $x = 0.15$ и 0.3 наблюдались пики с энергиями, превышающими энергию экситонного пика. Это связано с неоднородным распределением кадмия в объеме этих пленок и, как следствие, с наличием участков

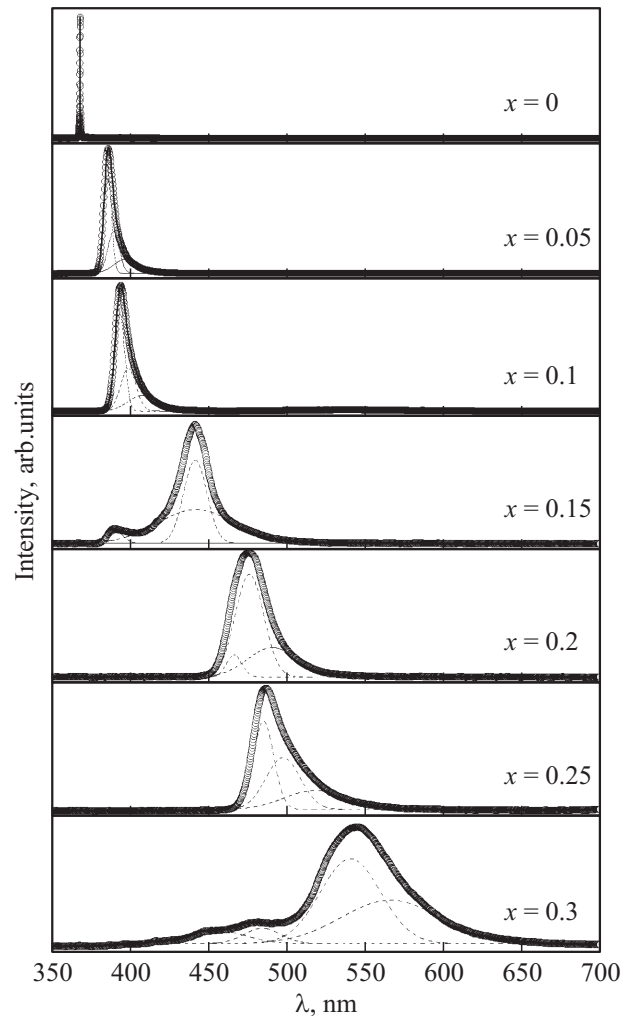


Рис. 1. Спектры ФЛ пленок $Cd_xZn_{1-x}O$ с содержанием кадмия от 0 до 30 ат%, полученные при температуре 10 К. Штриховые кривые — аппроксимация функциями Гаусса (1) экспериментального спектра ФЛ.

с меньшими концентрациями Cd. Необходимо отметить, что эти пики не наблюдались при комнатной температуре, а рентгеноструктурный анализ образцов [8] не позволяет выявить наличие других фаз. Возможно, постструктурный высокотемпературный отжиг позволит достичь большей однородности по составу пленки $Cd_xZn_{1-x}O$.

Было установлено, что увеличение концентрации кадмия в пленках $Cd_xZn_{1-x}O$ приводит к росту полуширины пиков люминесценции от 3.1 мэВ для пленки ZnO до 242 мэВ для пленки с содержанием Cd $x = 0.3$. Данный результат хорошо коррелирует со значениями полуширины пиков отражения $\theta-2\theta$ и ω -сканов, полученных методом рентгеновской дифрактометрии в геометрии параллельного пучка [8], что подтверждает прямую связь уширения пиков ФЛ со структурным совершенством образцов. Зависимости спектрального положения (E_{ex}) и полуширины (ΔE_{ex}) экситонного пика в низкотемпературных спектрах ФЛ пленок $Cd_xZn_{1-x}O$ от содержания кадмия приведены на рис. 2.

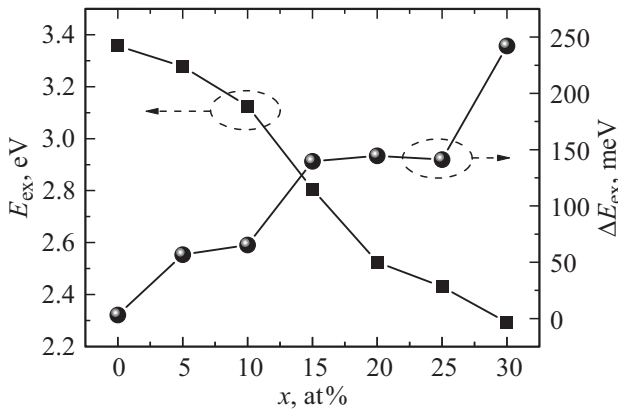


Рис. 2. Зависимости спектрального положения E_{ex} и полуширины ΔE_{ex} экситонного пика в спектрах ФЛ пленок $Cd_xZn_{1-x}O$ от содержания кадмия x .

Температурную зависимость спектрального положения экситонного пика в прямозонном полупроводнике можно описать с помощью выражения на основе статистического распределения Бозе–Эйнштейна [9]:

$$E_{ex}(T) = E_0 - \frac{2\alpha}{\exp(\Theta_E/T) - 1}, \quad (2)$$

где E_0 — значение ширины запрещенной зоны полупроводника при температуре $T = 0$ К, α — постоянная, отвечающая за экситон-фононное взаимодействие, $\Theta_E = hf_E k_B^{-1}$ — характеристическая температура Эйнштейна, а $E = k_B \Theta_E$ — является усредненной энергией фононов, h — постоянная Планка, k_B — постоянная Больцмана, f_E — частота фононных колебаний. В приближении этой модели все атомы в кристаллической решетке твердого тела колеблются с одинаковой частотой f_E и ширина запрещенной зоны изменяется монотонно с ростом температуры.

При исследовании температурно-зависимых спектров фотолюминесценции тонких пленок $Cd_xZn_{1-x}O$ было обнаружено, что положение экситонного пика ФЛ имеет немонотонную (S -образную) зависимость от температуры в диапазоне от 50 до 150 К (рис. 3). Такое температурное поведение экситонного пика вызвано эффектом локализации носителей заряда [10].

Красный сдвиг экситонного пика в области низких температур ранее был обнаружен в спектрах люминесценции InGaN, схожего по характеристикам с исследуемым нами материалом $Cd_xZn_{1-x}O$ [11]. Авторы этой работы предложили следующую модель на основе модифицированного уравнения Варшни для описания S -образной зависимости спектрального положения пика ФЛ:

$$E_{ex}(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} - \frac{\sigma^2}{k_B T}, \quad (3)$$

где β — характеристическая температура, связанная с температурой Дебая Θ_D . Позднее теми же авторами

было показано, что стоксов сдвиг между гауссовым пиком поглощения и квазиравновесным низкоинтенсивным пиком ФЛ равен $\sigma^2 k_B^{-1} T^{-1}$ [12]. Подобная зависимость определяется кулоновски связанными флуктуациями в сильно легированных полупроводниках или в полупроводниках с изменяющимся химическим составом. Параметр уширения σ может быть получен из спектральных измерений. Стоит отметить, что в спектрах ФЛ тонких пленок ZnO и $Cd_{0.3}Zn_{0.7}O$ зависимости экситонного пика от температуры были монотонными.

Интенсивность фотолюминесценции пленок $Cd_xZn_{1-x}O$ с понижением температуры существенно возрастает (рис. 4). Это вызвано затуханием амплитуды

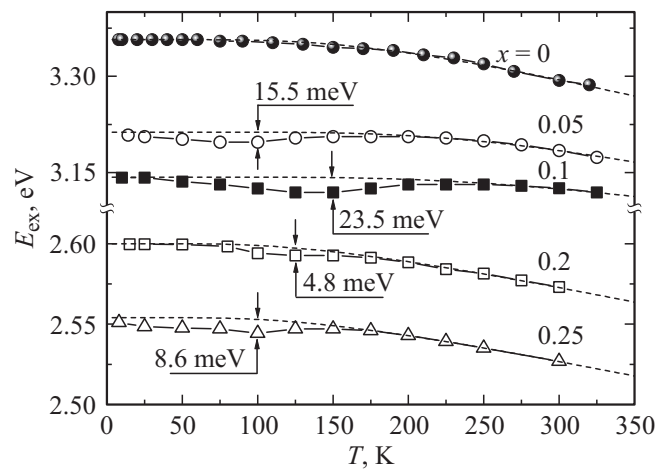


Рис. 3. Зависимости спектрального положения E_{ex} экситонного пика пленок $Cd_xZn_{1-x}O$ от температуры T в диапазоне от 10 до 325 К. Штриховые линии — теоретические аппроксимации, полученные с помощью уравнения (2).

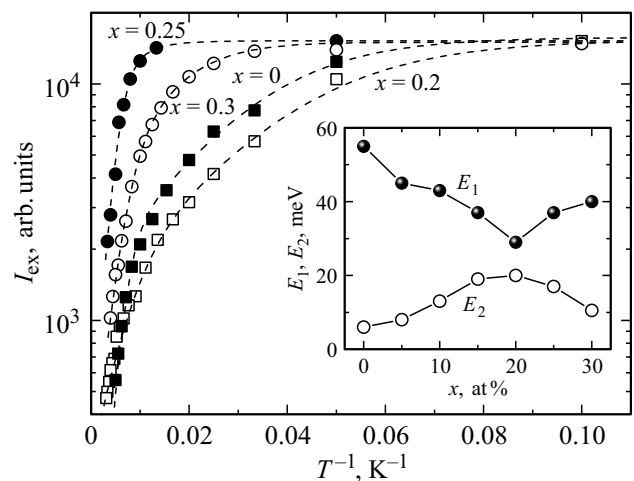


Рис. 4. Зависимости интенсивности экситонного пика I_{ex} пленок $Cd_xZn_{1-x}O$ от температуры T в диапазоне от 10 до 325 К. Штриховые линии — теоретические аппроксимации, полученные с помощью уравнения (4). На вставке — зависимости энергий активации экситона в области высоких, E_1 , и низких, E_2 , температур для пленок $Cd_xZn_{1-x}O$ от концентрации кадмия x в них.

тепловых колебаний кристаллической решетки и, как следствие, ослаблением фонон-электронного взаимодействия. В результате внутренняя квантовая эффективность исследуемых образцов увеличивается. Температурная зависимость интенсивности экситонного пика может быть описана двухэкспонентным выражением Аррениуса [13]:

$$I_{ex}(T) = \frac{I_0}{1 + Ae^{-E_1/k_B T} + Ee^{-E_2/k_B T}}, \quad (4)$$

где I_0 — интенсивность экситонного пика в абсолютном температурном нуле ($T = 0\text{ K}$), A и B — константы, E_1 и E_2 — термические энергии активации экситонов в области высоких и низких температур соответственно.

В результате аппроксимации температурных зависимостей интенсивности пиков ФЛ были получены термические энергии активации экситона в области высоких и низких температур. На вставке к рис. 4 приведены зависимости энергий активации E_1 и E_2 для пленок $Cd_xZn_{1-x}O$ от концентрации кадмия. Из рисунка видно, что зависимости имеют ярко выраженный экстремум вблизи значения $x = 0.2$.

4. Заключение

Методом импульсно-лазерного осаждения были синтезированы тонкие пленки $Cd_xZn_{1-x}O$ в диапазоне концентраций кадмия от 0 до 30 ат% на подложках сапфира c -среза. Достигнут рекордный предел растворимости Cd 30 ат% в пленках $Cd_xZn_{1-x}O$ со структурой вюрцита. В низкотемпературных спектрах фотолюминесценции (при 10 K) пленок $Cd_{0.15}Zn_{0.85}O$ и $Cd_{0.3}Zn_{0.7}O$ помимо экситонного пика наблюдались дополнительные пики, вызванные неоднородным распределением кадмия в образцах. Мы наблюдали немонотонную (S -образную) температурную зависимость спектрального положения экситонного пика фотолюминесценции пленок $Cd_xZn_{1-x}O$, связанную с эффектом локализации носителей заряда. Максимальное значение энергии локализации электронов 23.5 мэВ наблюдалось для образца $Cd_{0.1}Zn_{0.9}O$.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 15-07-03331, 15-29-01171, 15-07-03580, 16-29-05385, 16-07-00842, 17-07-00615.

Список литературы

- [1] K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu. *Wide Bandgap Semiconductors. Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices* (N. Y., Springer, 2007) p. 460.
- [2] Ф. Шуберт. *Светодиоды* (М., Физматлит, 2008).
- [3] Y.R. Ryu, T.-S. Lee, J.A. Lubguban, H.W. White, B.-J. Kim, Y.S. Park, C.J. Youn. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 241108 (2006).
- [4] О.А. Новодворский, А.А. Лотин, В.Я. Панченко, Л.С. Паршина, Е.В. Хайдуков, Д.А. Зуев, О.Д. Храмова. *Квант. электрон.*, **41** (1), 4 (2011).

- [5] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, H. Koinuma. *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, S78 (2005).
- [6] A. Schleife, C. Rödl, J. Furthmüller, F. Bechstedt. *New J. Phys.*, **13**, 085012 (2011).
- [7] W.-J. Yin, L. Dai, L. Zhang, R. Yang, L. Li, T. Guo, Y. Yan. *J. Appl. Phys.*, **115**, 023707 (2014).
- [8] А.А. Лотин, О.А. Новодворский, В.Я. Панченко, Л.С. Паршина, Е.В. Хайдуков, Д.А. Зуев, В.В. Рочева, О.Д. Храмова, К.Д. Щербачев. *ФТТ*, **53** (3), 438 (2011).
- [9] P. Lautenschlager, M. Garriga, S. Logothetidis, M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **35**, 9174 (1987).
- [10] Y.H. Cho, G.H. Gainer, A.J. Fischer, J.J. Song, S. Keller, U.K. Mishra, S.P. Den Baars. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1370 (1998).
- [11] P.G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee, M. Osinski. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 569 (1997).
- [12] P.G. Eliseev. *J. Appl. Phys.*, **93**, 5404 (2003).
- [13] Y.-H. Wu, K. Arai, T. Yao. *Phys. Rev. B*, **53**, R10485 (1996).

Редактор А.В. Шаронова

Luminescent properties of thin $Cd_xZn_{1-x}O$

A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky, L.S. Parshina,
O.D. Khramova, E.A. Cherebylo, V.A. Mikhalevsky

IPLIT RAS, Branch of the Federal Scientific Research Center „Crystallography and Photonics“, Russian Academy of Sciences, 140700 Shatura, Russia

Abstract The thin $Cd_xZn_{1-x}O$ films with cadmium concentration from 0 to 35 at% have been synthesized on the c -cut sapphire substrates by the pulsed laser deposition method. The record limit of cadmium solubility (30 at%) in wurtzite $Cd_xZn_{1-x}O$ films has been reached. Besides the exciton peak, additional peaks which are inherently caused by non-uniform distribution of cadmium impurity in the samples were noted in the low-temperature (10 K) photoluminescence spectra of $Cd_{0.15}Zn_{0.85}O$ and $Cd_{0.3}Zn_{0.7}O$ films. We observed the nonmonotonic (S -shaped) temperature dependence of the exciton peak spectral position in the photoluminescence spectra of the $Cd_xZn_{1-x}O$ films which is due to the effect of charge carriers localization.