

Зависимость фотолюминесценции от температуры отжига поликристаллических слоев ZnO:Te/Si(111)

© А.К. Омаев, А.М. Багамадова, М.Е. Зобов

Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, 367003 Махачкала, Россия

e-mail: omaev.67@mail.ru

Поступила в редакцию 08.09.2021 г.

В окончательной редакции 08.11.2021 г.

Принята к публикации 08.11.2021 г.

Поликристаллические пленки ZnO:Te/Si(111) получены методом газовой фазной эпитаксии в водороде в проточном реакторе пониженного давления. Свойства пленок ZnO:Te/Si(111) исследованы с помощью фотолюминесценции, рентгеновской дифракции и атомной силовой микроскопии. Фотолюминесцентные измерения показали, что в спектре излучения пленок ZnO:Te/Si(111) наблюдается весь диапазон видимой части спектра. Изучение спектра пленок ZnO:Te/Si(111) при 77 К показывает, что люминесценция смещается в красную область. Отжиг пленок при различных температурах (300–500 °С) приводит к общему уменьшению интенсивности и к смещению излучения в длинноволновую область спектра.

Ключевые слова: оксид цинка, люминесценция, структура, морфология.

DOI: 10.21883/OS.2022.03.52172.2721-21

Введение

Известно, что оксид цинка является перспективным материалом для создания эффективных полупроводниковых источников света в сине-голубой и ультрафиолетовой областях спектра. Широкая запрещенная зона (3.37 eV) и высокая энергия связи экситона (60 meV) в оксиде цинка позволяют использовать данный материал для изготовления прозрачных контактов и оптоэлектронных устройств на его основе [1–5]. Спектры слоев нелегированного оксида цинка, снятые при температурах 77–300 К, обычно состоят из интенсивной экситонной полосы в районе 390 нм со сдвигом в коротковолновую область при 77 К, а также из дефектной полосы с максимумом в зеленой области (505–515 нм) в зависимости от кристаллической структуры, состава дефектов и технологических условий роста [6]. Ранее в [7] нами была показана возможность получения высококачественных слоев ZnO:Te/GaN/Al₂O₃, что подтверждается рентгеноструктурными и морфологическими исследованиями. Выявлены особенности ультрафиолетовой фотолюминесценции (ФЛ) и обнаружено появление дополнительного пика в голубой области спектра на длине волны 458 нм при комнатной температуре. Анализируя спектры гетероэпитаксиальных структур (ГЭС) ZnO:Te/GaN/Al₂O₃, авторами сделан вывод, что голубая линия (458 нм) является результатом легирования оксида цинка теллуrom [7]. Также представляет интерес изучить влияние примеси теллура на оптические свойства поликристаллических слоев оксида цинка и их использование в качестве светоизлучающих устройств. Как следует из вышеизложенного, наиболее важным применением оксида цинка являются оптоэлектронные

устройства, излучающие в сине-голубой области спектра, УФ детекторы и прозрачные проводящие контакты. Все это приводит к необходимости изучения как оптических свойств, так и способов их оптимизации.

В настоящей работе изучено влияние примеси теллура на ФЛ-свойства поликристаллических слоев ZnO, полученных методом химических транспортных реакций (ХТР) в проточном реакторе пониженного давления (ПРПД). Также рассмотрено влияние температурного отжига на пленки ZnO:Te. Подробное описание методики получения и способа оптимизации температурных и газодинамических режимов дано в [8].

Методика эксперимента

В работе использовались образцы, полученные методом ХТР при пониженном давлении в потоке водорода [8]. В качестве источника использовался порошок оксида цинка марки ОСЧ с добавлением 1% мелкодисперсного порошка металлического Те. Подложки Si(111) предварительно погружались в 4.5% раствор HF в спирте и выдерживались в течение 1 min, затем подвергались двукратному кипячению в дистиллированной воде. Слой ZnO:Te/Si(111) осаждался при температурах 700–750 °С на источнике (спеченная при 600 °С таблетка порошка ZnO с 1% теллура) и 600–650 °С на поверхности подложки. Остаточное давление водорода в ПРПД-реакторе составляло 20–100 Torr.

Поверхность полученных образцов исследовалась с помощью сканирующего микроскопа LeO-1450. На рис. 1 представлена микрофотография поверхности ZnO:Te/Si(111). Из рельефа поверхности видно, что это обычная поликристаллическая пленка. Пленки

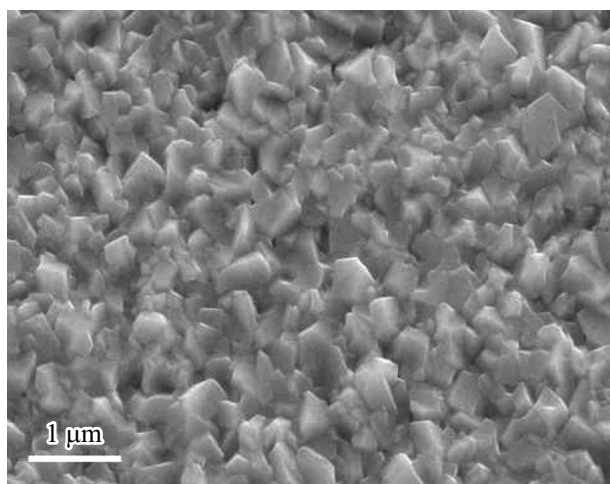


Рис. 1. Микрофотография поверхности ZnO:Te/Si(111).

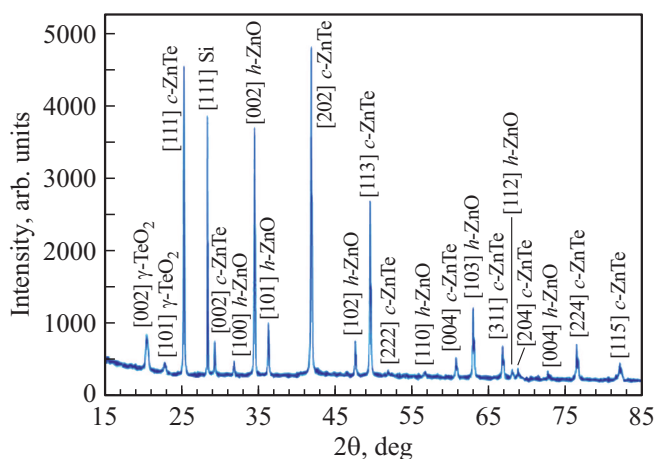


Рис. 2. Дифрактограмма пленки ZnO:Te/Si(111).

ZnO:Te/Si(111) имели толщину $\sim 0.5 \mu\text{m}$, размер зерна кристаллитов составлял $0.3\text{--}0.5 \mu\text{m}$.

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре X'PERT PRO (PANalytical, Нидерланды) в геометрии „на отражение“ методом Брэгга–Брентано, излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), использовался Ni β -фильтр.

Дифракционные исследования (рис. 2) показали, что пленки ZnO:Te/Si(111) имели поликристаллическую структуру без преимущественной ориентации роста кристаллитов. Из рентгенограммы видно, что пленка состоит из трех фаз: ZnO, ZnTe и TeO₂.

Следует отметить, что особенностью теллура при легировании ZnO является двуполярность, т.е. при замещении теллуrom цинка валентность Te –2, а при замещении вакансий кислорода +4. Причем при замещении теллуrom междуузельного цинка после отжига пленки остаются прозрачными, а если теллур замещает кислородные вакансии, то пленки имеют рыжеватую окраску [9]. В нашем случае наличие фазы ZnTe, сравнимой с ZnO, и рыжеватый оттенок пленки после

отжига указывают на замещение теллуrom кислорода в кристаллической решетке ZnO.

При исследовании ФЛ возбуждение образца, помещенного в криостат и закрепленного на хладопроводе, осуществлялась светом УФ лазера KLM-F360-40. Длина волны возбуждения лазера составляла 360 nm , диаметр пучка 0.942 mm , расходимость излучения 0.9 mrad . Излучение образца фокусировалось на входную щель монохроматора МДР-23. В качестве детектора излучения использовался фотоумножитель типа ФЭУ фирмы Hamamatsu H10721-20 (спектральный диапазон чувствительности $230\text{--}920 \text{ nm}$), а затем сигнал поступал на вход блока управления и регистрации. Управление установкой и обработка экспериментальных данных осуществлялась ЭВМ.

На рис. 3 представлен исходный спектр ФЛ слоев ZnO:Te/Si, полученный при температуре 300 K (кривая 1), который состоит из линий 483 , 490 и 520 nm , а также полос 608 и 626 nm в желто-оранжевой части спектра. Следует отметить, что дефектная полоса, обычно присутствующая в спектрах ФЛ ZnO с максимумом $505\text{--}520 \text{ nm}$, разрешилась на линии 483 nm в синей области спектра и 490 , 520 nm в зеленой области спектра. Появление пика 483 nm обусловлено акцепторными вакансиями цинка, образующимися при избытке теллура в кристаллической решетке ZnO и приводящими к появлению фазы $\text{ZnTe}_x\text{O}_{1-x}$ [7,9]. Линии 490 и 520 nm в спектре люминесценции связаны с вакансиями кислорода и цинка соответственно [10].

Следует отметить, что желто-оранжевая люминесценция в пленках ZnO, полученных методом ХТР в потоке водорода и не прошедших специальную обработку, обычно отсутствует. Данная полоса излучения в области $565\text{--}626 \text{ nm}$ обусловлена избыточным кислородом или вакансией цинка, локализованных возле каких-либо дефектов структуры [11,12]. В нашем случае люминесценция с максимумами 608 и 626 nm связана с Te, замещающим междуузельный цинк и междуузельный кислород. Это также подтверждается тем, что последующий отжиг ($300\text{--}500^\circ\text{C}$) приводит к ослаблению данных полос [13,14].

Отжиг исходных пленок ZnO:Te приводит к длинноволновому смещению спектра люминесценции и уменьшению интенсивности в 2–3 раза (рис. 3, кривые 2, 3, 4). Полоса 546 nm , едва заметная в спектре исходных пленок, после отжига при 300°C разрешилась. Из вышесказанного можно сделать вывод, что после отжига образцов влияние собственных донорных дефектов на ФЛ незначительно.

Спектр ФЛ пленок ZnO:Te/Si, полученный при температуре 77 K , для различных температур отжига представлен на рис. 4. На кривой 1 (рис. 4) показан исходный спектр ФЛ ZnO:Te/Si, состоящий из дефектной и красной полос люминесценции. Дефектная полоса, как уже выше отмечалось, состоит из трех максимумов: в синей (483 nm) и зеленой (490 , 520 nm) областях.

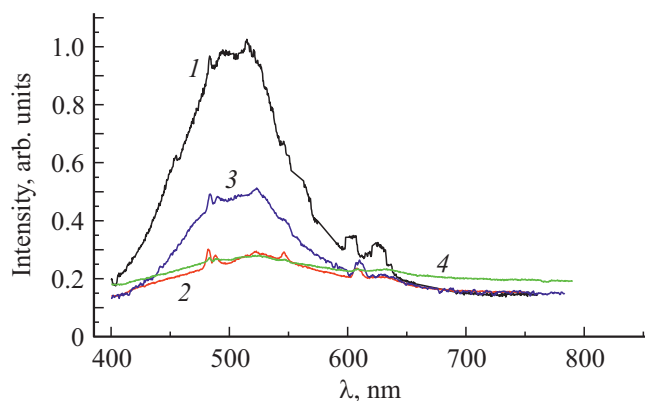


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции ZnO:Te/Si при 300 К (1) до отжига, (2) 300°C, (3) 400°C, (4) 500°C.

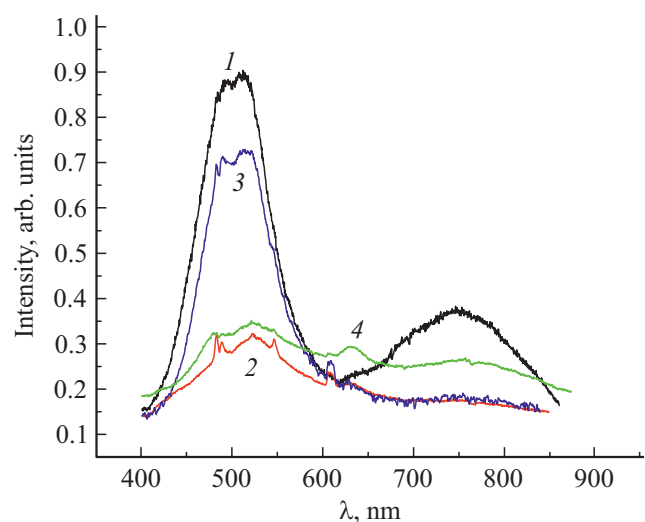


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции ZnO:Te/Si при 300 К (1) до отжига, (2) 300°C, (3) 400°C, (4) 500°C.

Особый интерес представляет полоса красной люминесценции (в исходных пленках ZnO:Te/Si) с максимумом в области 745 nm. Появление красной полосы люминесценции связано с замещением теллуром кислорода и появлением фазы ZnO_xTe_{1-x} . Подтверждением данного утверждения является то, что после отжига идет уменьшение интенсивности, т.е. происходит обратный процесс.

Отжиг пленок ZnO:Te при температуре 300–500°C (кривые 2, 3, 4 на рис. 4) приводит к уменьшению интенсивности и небольшому смещению пиков в длинноволновую область спектра. Также происходит разгорание желто-оранжевой люминесценции в области 605 и 630 nm.

Заключение

Изучены ФЛ-свойства тонких поликристаллических пленок ZnO:Te/Si. Выявлены отличия люминесцентных

свойств, измеренных при температурах 300 и 77 К в пленках ZnO:Te, и исследовано влияние отжига на излучающие характеристики. Легирование оксида цинка теллуrom приводит к появлению синей, желто-оранжевой и красной люминесценции. Показано, что в пленках ZnO может существовать желто-оранжевая и красная люминесценция без постростовой обработки. Такая цветовая гамма излучения позволяет использовать оксид цинка для разработки матриц полноценных дисплеев, индикаторных панелей и светоизлучающих устройств.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.M. Bagnal, Y.F. Chen, M.Y. Shen, Z. Zhu, T. Goro. *J. Grist. Growth*, **185**, L605 (1998).
- [2] Y.R. Ray, W.J. Kim, H.W. White. *J. Grist. Growth*, **219**, L. 419 (2000).
- [3] X. Guo, J. Choi, H. Tabata, T. Kawai. *Japan. J. Appl. Phys.*, **40**, L177 (2001).
- [4] A.B. Ashrafi, B.P. Zhang, N.T. Binh et. al. *Japan. J. Appl. Phys.*, **40**, L1114 (2004).
- [5] Р.А. Родный, И.В. Ходюк. *Опт. и спектр.*, **111** (5), 79-83 (2011).
- [6] А.Х. Абдуев, А.Д. Адуков, Б.М. Атаев. *Опт. и спектр.*, **50**, 1137 (1981).
- [7] А.М. Багамадова, А.Ш. Асваров, А.К. Омаев, М.Е. Зобов. *Письма в ЖТФ*, **44** (24), 52-58 (2018).
- [8] А.Х. Абдуев, Б.М. Атаев, А.М. Багамадова, Г.А. Красулин. *Изв. АН СССР. Неорг. Мат.*, **23** (11), 1928-1930 (1987).
- [9] R. Suhu, K. Dileep, D.S. Negi, K.K. Nagaraja, R. Datta. *Phys. Stat. Solidi B*, **252** (8), L1743-L1748 (2015).
- [10] P. Camarda, F. Messina, L. Vaccaro et al. *Phys. Chem.*, **18**, 16237 (2016).
- [11] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. *Оксид цинка* (Наука, М., 1984).
- [12] А.М. Багамадова, Е.М. Зобов, А.К. Омаев. *ЖТФ*, **84** (24), 78-81 (2014).
- [13] L. Cabral, V. Lopez-Richard, L.F. Juarez Da Silva, G.E. Marques et. al. *J. Lumin.*, **227**, L1-L28 (2020).
- [14] П.А. Родный, К.А. Черненко, И.Д. Веневцев. *Опт. и спектр.*, **125** (3), 357-363 (2018).