

Проявление переходов с переносом заряда в спектрах фотолюминесценции оксидных материалов $Zn_{1-x}Me_xO$ (Me — Mn, Ni, Co)

В.И. Соколов, Н.Б. Груздев

Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620990, Россия
E-mail: visokolov@imp.uran.ru

В.А. Пустоваров, В.Н. Чурманов

Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина
ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002, Россия

Статья поступила в редакцию 10 октября 2012 г.

Исследованы кристаллы $Zn_{1-x}Co_xO$ и $Zn_{1-x}Ni_xO$ методом фотолюминесценции при температурах 8 и 90 К. Принимая во внимание разложения полученных спектров на суммы функций распределения Гаусса, а также известные положения донорных и акцепторных уровней $3d$ -примесей относительно краев разрешенных зон, проводилась интерпретация наблюдаемых пиков в спектрах фотолюминесценции как результатов излучательной рекомбинации через донорные и акцепторные уровни ионов никеля и кобальта. Полученные результаты сравниваются с наблюдаемыми ранее особенностями в спектрах фотолюминесценции кристаллов $Zn_{1-x}Mn_xO$.

Досліджено кристали $Zn_{1-x}Co_xO$ та $Zn_{1-x}Ni_xO$ методом фотолюмінесценції при температурах 8 та 90 К. Зважаючи на розкладання отриманих спектрів на суми функцій розподілу Гауса, а також відомі положення донорних і акцепторних рівнів $3d$ -домішок відносно країв дозволених зон, проводилася інтерпретація піків, які спостерігалися в спектрах фотолюмінесценції, як результатів випромінювальної рекомбінації через донорні та акцепторні рівні іонів нікелю і кобальту. Отримані результати порівнюються із особливостями, що спостерігалися раніше в спектрах фотолюмінесценції кристалів $Zn_{1-x}Mn_xO$.

PACS: 71.35.Cc Собственные свойства экситонов, оптические спектры поглощения;
71.55.-i Уровни дефектов и примесей;
78.55.-m Фотолюминесценция, свойства и материалы.

Ключевые слова: фотолюминесценция, p - d -гибридизация, оксид цинка, $3d$ -примеси.

Введение

В последние годы выявилось существенное различие в оптических свойствах оксида цинка, легированного марганцем, по сравнению с другими соединениями II–VI:Mn. Во-первых, в спектре оптического поглощения данного соединения наблюдается широкая интенсивная бесструктурная полоса в области 2–3 эВ и нет линий внутрицентровых переходов [1]. Во-вторых, в спектре фотолюминесценции (ФЛ) соединения $ZnO:Mn$ отсутствует пик в области 2,1 эВ, соответствующий внутрицентровому переходу из первого возбужденного состояния 4T_1 иона Mn^{2+} в основное состояние 6A_1 [2].

Причина состоит в сильной гибридизации d -состояний ионов марганца с p -состояниями ионов кислорода. В соединении $ZnO:Mn$ такая гибридизация проявляется сильнее из-за меньшего катион-анионного расстояния по сравнению с другими соединениями II–VI:Mn. Увеличение степени гибридизации приводит к антиферромагнитному p - d -обменному взаимодействию. Вследствие этого возникает глубокое антисвязывающее состояние в запрещенной щели, для которого характерна локализация дырки на ионах ближних координационных сфер. В результате междононного возбуждения дырка валентной зоны локализуется на антисвязывающей

вающем состоянии, и ее аннигиляция с электроном в зоне проводимости проявляется в спектре ФЛ кристаллов $ZnO:Mn$ в виде пика при энергии 2,9 эВ [3,4]. В валентной же зоне вследствие $d-p$ -гибридизации возникают широкие полосы связывающих локализованных состояний, проявляющихся в спектре возбуждения ФЛ в виде пиков при энергиях 3,9; 4,5 и 5,3 эВ [3,4].

Было бы интересно проверить, проявляется ли сильная гибридная в кристаллах оксида цинка, легированных другими $3d$ -элементами, и если да, то в чем именно. В данной работе приводятся результаты исследования спектров ФЛ кристаллов $Zn_{1-x}Co_xO$ и $Zn_{1-x}Ni_xO$. Наблюдалась ФЛ, обусловленная излучательными переходами с переносом заряда, практически отсутствующая в других соединениях II–VI:3d. В спектрах оптического поглощения эти переходы проявляются в виде широких интенсивных полос значительно сильнее по сравнению с другими соединениями II–VI, легированными никелем и кобальтом.

Эксперимент

Спектры ФЛ при температуре 90 К были измерены на установке с двумя монохроматорами ДМР-4 (обратная линейная дисперсия 10 Å/мм в области 5 эВ). Регистрация спектров осуществлялась фотоумножителем Hamamatsu R6358-10. В качестве источников возбуждения применяли дейтериевую лампу ДДС-400 мощностью 400 Вт со сплошным спектром излучения в УФ области. При температуре 8 К спектры ФЛ были зарегистрированы на синхротроне DESY (станция SUPERLUMI, Гамбург, Германия) с использованием монохроматора ARC Spectra Pro-308i и фотоэлектронного умножителя R6358P Hamamatsu при импульсном характере возбуждения. Длительность импульсов составляла 1 нс, период 96 нс.

Результаты и их обсуждение

Спектры ФЛ кристаллов $Zn_{1-x}Co_xO$ при $x = 0,0007$ и $x = 0,007$, зарегистрированные при температуре $T = 90$ К, представлены на рис. 1, а на рис. 2 представлены спектры ФЛ кристаллов $Zn_{0,993}Co_{0,007}O$ и $Zn_{0,998}Ni_{0,002}O$ при $T = 8$ К. Измерения при температуре 8 К были выполнены с целью получения более надежной информации о люминесценции кристаллов оксида цинка с примесями никеля и кобальта при более интенсивном возбуждении. При понижении температуры до 8 К, как видно на рис. 1 и 2, для кристаллов $Zn_{0,993}Co_{0,007}O$ пик ФЛ наблюдается при той же энергии 2,8 эВ, что и при температуре 90 К, но излучение за счет глубоких примесных центров выражено слабее, чем для кристаллов $Zn_{0,9993}Co_{0,0007}O$. В случае примеси никеля при $T = 8$ К наблюдаются (рис. 2) два пика люминесценции. На рис. 1 при концентрации кобальта $x = 0,0007$ широкий пик ФЛ наблюдается при энергии

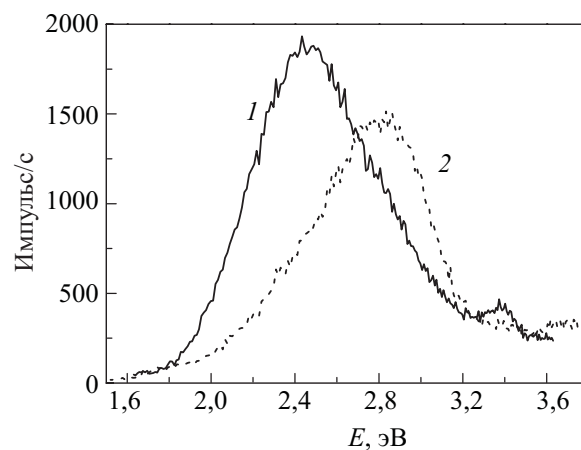


Рис. 1. Спектры ФЛ кристаллов $Zn_{0,9993}Co_{0,0007}O$ (1) (энергия возбуждения 4,13 эВ) и $Zn_{0,993}Co_{0,007}O$ (2) (энергия возбуждения 4,47 эВ). $T = 90$ К.

$E = 2,4$ эВ, этот пик обусловлен излучательной рекомбинацией через глубокие примесные центры. При повышении концентрации кобальта до значения $x = 0,007$ эта люминесценция гасится и возникает люминесценция, связанная с примесью кобальта, вследствие этого происходит смещение максимума до энергии 2,8 эВ. Кроме того, при низкой концентрации имеется дополнительный пик при энергии 3,3 эВ, который при высокой концентрации не наблюдается. Таким образом, на рис. 1 видно, что примесь кобальта обладает способностью гасить люминесценцию. В спектрах ФЛ для кристаллов $Zn_{0,993}Co_{0,007}O$ и $Zn_{0,998}Ni_{0,002}O$ наблюдаются пики, обусловленные переходами через донорные и акцепторные уровни ионов Ni^{2+} и Co^{2+} , эти пики хорошо соответствуют полосам переноса заряда, четко наблюдаемым в спектрах поглощения данных соединений. Высокоэнергетические края широких полос в спектре ФЛ определяются положением донорных ($0/+$) и акцепторных ($0/-$) уровней $3d$ -примесей относительно краев разрешенных зон. Фактически эти уровни

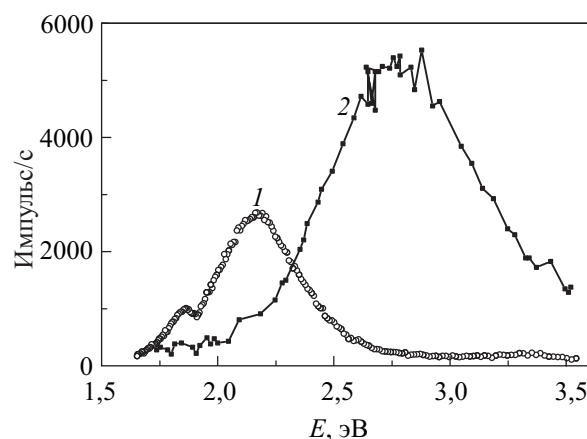


Рис. 2. Спектры ФЛ кристаллов $Zn_{0,998}Ni_{0,002}O$ (1) и $Zn_{0,993}Co_{0,007}O$ (2). Энергия возбуждения 6,2 эВ, $T = 8$ К.

представляют собой антисвязывающие состояния, возникающие за счет гибридизации *d*-состояний ионов примеси с *p*-состояниями ионов ближнего окружения. На рис. 3 представлены два возможных канала излучательных переходов через донорные или акцепторные уровни. Механизм этих переходов следующий. При междоузном возбуждении (процесс 1 на рис. 3) образуются свободные электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне. Возможно также образование свободного носителя за счет примесного поглощения (процесс 2). После захвата дырки на донорный уровень или электрона на акцепторный (процесс 3) система может вернуться в основное состояние в результате электронно-дырочной рекомбинации. Возможны два варианта такой рекомбинации. Во-первых, это может быть излучательная рекомбинация с испусканием кванта света (процесс 4) и, во-вторых, Оже-процесс, представляющий собой безызлучательный переход носителя с передачей энергии возбуждения в *d*-оболочку (переход 5, называемый DAR (Defect of Auger Recombination)) [5], в результате которого ион *3d*-примеси оказывается в одном из возбужденных состояний.

Обсудим спектры люминесценции кристаллов $Zn_{1-x}Co_xO$ и $Zn_{1-x}Ni_xO$ с учетом реального положения донорных ($0/+$) и акцепторных ($0/-$) уровней кобальта и никеля относительно краев разрешенных зон. Для этого обратимся к рис. 4 и 5, в верхних частях которых представлено разложение полученных спектров ФЛ при температуре 8 К на ряд составляющих, представляющих собой функции распределения Гаусса, а в нижних для сравнения показаны спектры оптического поглощения этих соединений из работы [6] и головные

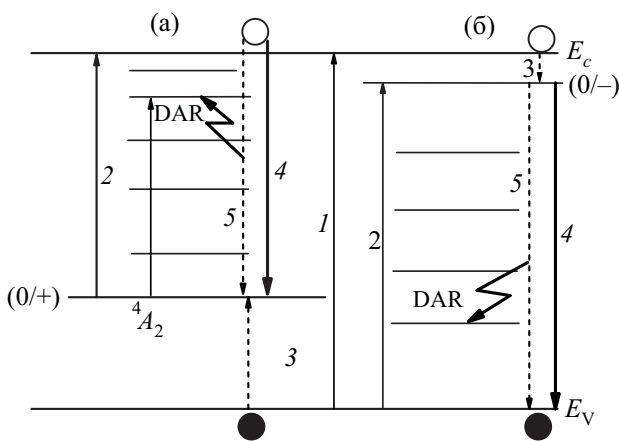


Рис. 3. Варианты излучательной рекомбинации через донорный (а) и акцепторный (б) примесные уровни иона Co^{2+} (конфигурация d^7). Условные обозначения: (●) — дырки; (○) — электроны. 1 — междоузное возбуждение; 2 — примесное поглощение; 3 — захват зонного носителя на примесный уровень; 4 — излучательная рекомбинация; 5 — безызлучательная рекомбинация или оже-процесс. Зигзагообразная стрелка показывает переход иона Co^{2+} в одно из возбужденных внутрицентровых состояний.

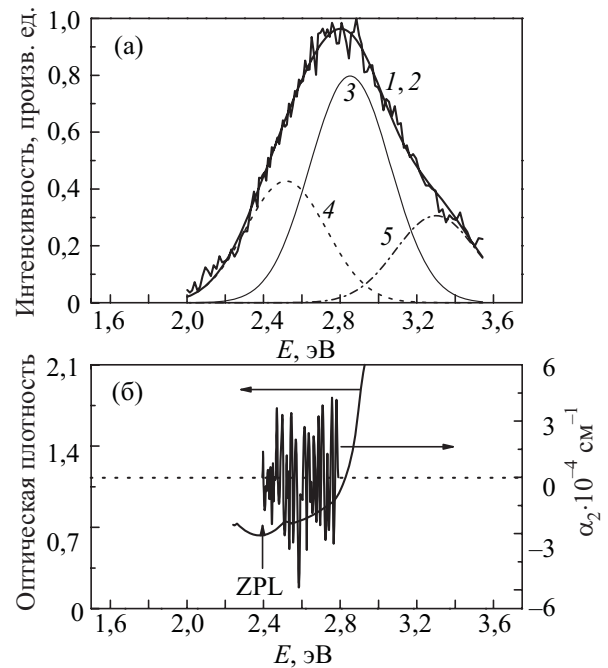


Рис. 4. Разложение спектров ФЛ кристаллов $Zn_{0,993}Co_{0,007}O$ при температуре 8 К и энергии возбуждения 6,2 эВ на гауссовы составляющие. 1 — эксперимент; 2 — расчет; 3, 4 и 5 — гауссовы составляющие (а). Спектры оптического поглощения [6] и электропоглощения [7] кристаллов $ZnO:Co$ (б). Указано положение головной линии ZPL (zero phonon line)

линии ZPL (zero phonon line) спектров электропоглощения из работ [7,8]. Согласно работе [7], донорный уровень кобальта, определенный методом электропоглощения, отстоит от дна зоны проводимости на величину 2,47 эВ. Там же указывается, что в этом соединении может существовать и акцепторный уровень, который, согласно универсальной тенденции расположения глубоких уровней *3d*-элементов, должен находиться на расстоянии примерно 3,3 эВ от вершины валентной зоны, т.е. вблизи дна зоны проводимости. Ферромагнитное упорядочение в $Zn_{1-x}Co_xO$ свидетельствует о существовании такого уровня. Примерно при такой величине расположен высокоэнергетический край гауссовой составляющей 3 спектра ФЛ $Zn_{0,993}Co_{0,007}O$ при температуре 8 К (рис. 4(а)). Гауссиан 4 соответствует излучению через глубокий примесный центр с максимумом 2,4 эВ (кривая 1 на рис. 1). В области 2,5 эВ ни у одного гауссиана высокоэнергетический край не наблюдается. Таким образом, фотолюминесценция $Zn_{0,993}Co_{0,007}O$ с максимумом в районе 2,75 эВ происходит, вероятно, через акцепторный уровень, как это показано на рис. 3(б), донорный же уровень вклада в нее не дает. Это и понятно. Вероятность перехода через донорный уровень значительно меньше, поскольку при захвате первого носителя на этот уровень должна быть потрачена значительно большая энергия, чем в случае акцепторного уровня. (последний лежит совсем близко к дну зоны проводимости, от которой отстоит

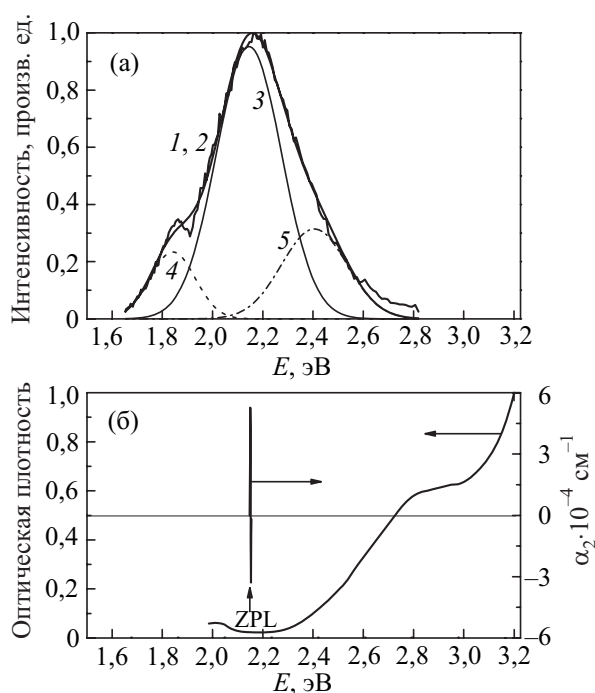


Рис. 5. Разложение спектров фотолюминесценции кристаллов $Zn_{0,998}Ni_{0,002}O$ при температуре 8 К и энергии возбуждения 6,2 эВ на гауссовы составляющие. 1 — эксперимент; 2 — расчет; 3, 4 и 5 — гауссовы составляющие (а). Спектр оптического поглощения [6] и головная линия ZPL (zero phonon line) спектра электропоглощения [8] кристаллов $ZnO:Ni$ (б).

всего на 0,05 эВ, в то время как донорный уровень расположен довольно далеко от вершины валентной зоны, на расстоянии 0,88 эВ [5]. В случае же $Zn_{0,998}Ni_{0,002}O$ высокоэнергетический край гауссиана 4 (рис. 5(а)) расположен при энергии 2,1 эВ, а соответствующие края гауссианов 3 и 5 находятся в области 2,6–2,8 эВ. Ранее в спектре поглощения $Zn_{1-x}Ni_xO$ наблюдалась широкая полоса фотоионизации, начинающаяся приблизительно при энергии 2,2 эВ [6,9,10]. На краю этой полосы был впервые зарегистрирован спектр электропоглощения в [8,11]. Головная или бесфононная линия этого спектра расположена при энергии 2,15 эВ. Принимая энергию связи донорного экситона равной 50 мэВ, было найдено, что донорный уровень никеля находится на расстоянии 2,2 эВ от дна зоны проводимости; этот уровень расположен примерно при такой энергии на диаграмме глубоких уровней из работы [5]. Кроме того, в спектре поглощения $Zn_{1-x}Ni_xO$ на фоне роста интенсивности имеется [6] плечо в области 2,8–3 эВ. Примерно в этой области, согласно универсальной тенденции расположения глубоких уровней [5], может лежать акцепторный уровень никеля в соединении ZnO . Таким образом, естественно предположить, что в этом случае в ФЛ вносят свои вклады как донорный, так и акцепторный уровни никеля, один из которых обуславливает пик 1,85 эВ, а другой — 2,18 эВ (рис. 2, кривая 1). Какой конкретно из этих пиков соответствует донорному

уровню, а какой акцепторному, пока не ясно. Мы считаем, что переход через акцепторный уровень происходит при меньшей энергии по сравнению с энергией перехода через донорный уровень. Интересно отметить, что, например в спектрах поглощения и электропоглощения соединения $ZnS:Ni$ также наблюдаются два пика, причем пик с меньшей энергией (2,61 эВ) соответствует акцепторному уровню, а второй пик (3,5 эВ) — донорному [12,13].

Обнаруженные пики в спектрах ФЛ кристаллов $Zn_{1-x}Co_xO$ и $Zn_{1-x}Ni_xO$, связанные с процессами переноса заряда, во многом аналогичны тем особенностям, которые наблюдались ранее [3,4] в спектре ФЛ кристаллов $Zn_{0,99}Mn_{0,01}O$. Различие состоит лишь в том, что в случае примеси марганца донорный уровень примеси находится в валентной зоне, а в запрещенную щель от вершины валентной зоны отщепляется антисвязывающее состояние. В случае же примесей никеля и кобальта донорные и акцепторные уровни их ионов непосредственно попадают в запрещенную щель.

Излучательные переходы через донорные ($0/+$) и акцепторные ($0/-$) уровни в оксиде цинка, легированном 3d-примесями, более эффективны за счет заметного подмешивания зонных состояний к d -функциям. Отметим для сравнения, что в других соединениях II–VI, легированных Mn, Ni или Co, излучательные переходы с переносом заряда, как правило, не наблюдаются. Это обусловлено более эффективным оже-процессом с последующим внутрицентровым излучением. Так, например, в соединении $Zn_{0,9945}Mn_{0,0055}S$ наблюдается внутрицентровая фотолюминесценция за счет перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^6A_1$, в спектре возбуждения которой виден плавный спад в области энергий, большей ширины запрещенной щели. По-видимому, такое различие обусловлено большей долей p -состояний в формировании антисвязывающего состояния в запрещенной щели оксида цинка, что увеличивает вероятность излучательного перехода электрона из зоны проводимости на отщепленное от валентной зоны антисвязывающее состояние.

Для окончательного выяснения природы происхождения пиков ФЛ $Zn_{0,998}Ni_{0,002}O$ и $Zn_{0,993}Co_{0,007}O$ необходимы дальнейшие исследования этих соединений другими методами. В частности, для надежной идентификации характера глубоких уровней, которым соответствуют пики 1,85 эВ и 2,18 эВ в спектре ФЛ, было бы очень важно зарегистрировать спектр сигналов фото ЭПР.

Таким образом, в спектрах ФЛ соединений $Zn_{0,993}Co_{0,007}O$ и $Zn_{0,998}Ni_{0,002}O$ обнаружены пики, связанные с процессами переноса заряда. Предположительно этим пикам соответствует излучательная рекомбинация носителей через глубокие примесные уровни донорного и акцепторного типа.

Работа выполнена при поддержке гранта УрО РАН № 12-У-2-1030.

1. F.W. Kleinlein and R. Helbig, *Z. Phys.* **266**, 201 (1974).
2. R. Beaulac, P.I. Archer, and D.R. Gamelin, *J. Solid State Chem.* **181**, 1582 (2008).
3. Н.Б. Груздев, В.И. Соколов, А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, А.А. Мысик, В.А. Пустоваров, *ЖЭТФ* **138**, 261 (2010).
4. V.I. Sokolov, A.Ye. Yermakov, M.A. Uimin, A.A. Mysik, V.A. Pustovarov, M.V. Chukichev, and N. Gruzdev, *J. Lumin.* **129**, 1771 (2009).
5. В.И. Соколов, *ФТП* **28**, 545 (1994).
6. H.A. Weakliem, *J. Chem. Phys.* **36**, 2117 (1962).
7. Н.Б. Груздев, В.И. Соколов, Г.А. Емельченко, *ФНТ* **35**, 109 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 83 (2009)].
8. V.I. Sokolov, A.N. Mamedov, T.P. Surkova, G.A. Emelchenko, and L.G. Kolinova, *Phys. Status Solidi B* **124**, K155 (1984).
9. U.G. Kaufmann and F. Joidi, *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **7**, 791 (1974).
10. R. Pappalardo, D.L. Wood, and Jr.R.C. Linares, *J. Chem. Phys.* **35**, 1460 (1961).
11. В.И. Соколов, А.Н. Мамедов, А.Н. Резницкий, Г.А. Емельченко, Л.Г. Колинова, *ФТП* **27**, 3319 (1985).
12. V.I. Sokolov, T.P. Surkova, M.P. Kulakov, and A.V. Fadeev, *Solid State Commun.* **44**, 391 (1982).
13. G. Roussos, J. Nagel, and H.-J. Schulz, *J. Phys. B. Condens. Mater.* **53**, 95 (1983).

The manifestation of charge transfer transitions in photoluminescence spectra of $Zn_{1-x}Me_xO$ oxide (Me — Mn, Ni, Co) compounds

V.I. Sokolov, N.B. Gruzdev, V.A. Pustovarov, and V.N. Churmanov

The paper concerns the investigation of $Zn_{1-x}Co_xO$ and $Zn_{1-x}Ni_xO$ crystals by the photoluminescent method at temperatures of 8 K and 90 K. Taking into account the expansions of the photoluminescence spectra into the sums of distributions Gauss functions and the well-known positions of donor and acceptor levels of $3d$ -impurities regarding the edges of conduction and valence bands, we interpreted the peaks observed in the photoluminescence spectra as a result of radiative recombination through the donor and acceptor levels of nickel and cobalt ions. The obtained results are compared with the peculiarities observed earlier in the photoluminescence spectra of $Zn_{1-x}Mn_xO$ crystals.

PACS: 71.35.Cc Intrinsic properties of excitons; optical absorption spectra;
71.55.-i Impurity and defect levels;
 71.55.Gs II–VI semiconductors;
78.55.-m Photoluminescence, properties and materials;
 78.55.Et II–VI semiconductors.

Keywords: photoluminescence, p - d -hybridization, zinc oxide, $3d$ -impurities.