ЖЭТФ, 2010, том 138, вып. 2 (8), стр. 261–265 © 2010

ЭКСИТОНЫ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В НАНОКРИСТАЛЛАХ ZnO И $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$

Н. Б. Груздев [a], *В. И. Соколов* [a*], *А. Е. Ермаков* [a], *М. А. Уймин* [a], *А. А. Мысик* [a], *В. А. Пустоваров* [b]

[a] *Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук 620990, Екатеринбург, Россия*

[b] *Уральский государственный технический университет им. Б. Н. Ельцина 620002, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 30 октября 2009 г.

Представлены спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции нанокристаллов $Zn_{1-x}Mn_xO$. После отжига порошков на воздухе интенсивность полос, обусловленных марганцем, заметно уменьшается. Это позволяет считать, что вакансии по кислороду влияют на состояния типа Жанга – Райса, возникающие за счет сильной d–p-гибридизации, которая подтверждается возрастанием ширины запрещенной зоны $Zn_{1-x}Mn_xO$ для малых значений x. Происхождение пика 2.9 эВ и вид его спектра возбуждения обсуждаются на качественном уровне. Для нанокристаллов $Zn_{1-x}Mn_xO$ вид спектра возбуждения столь же необычен, как и интенсивное поглощение в области (2.2–3.0) эВ.

Полупроводниковый кристалл $Zn_{1-x}Mn_xO$ привлекает к себе большое внимание за счет потенциальной возможности создания оптоэлектронного прибора на основе полупроводника с ферромагнитным упорядочением с температурой Кюри T_C выше комнатной. В последнее время возрос интерес к наноматериалам, в том числе и на основе $Zn_{1-x}Mn_xO$. Как правило, оксидные соединения получают в форме нанокристаллов с большим количеством дефектов (например, вакансий по кислороду). Анализ экспериментальных результатов показывает, что кислородные вакансии могут играть важную роль в формировании магнитного упорядочения в оксидных полупроводниках с примесями $3d$-элементов ZnO:Cr [1], TiO_2:Co [2], а также в нелегированном ZnO [3]. Таким образом, представляется важным исследование оптическими методами нанопорошков ZnO и $Zn_{1-x}Mn_xO$, имеющих вакансии по кислородной подрешетке.

Недавно был обнаружен пик фотолюминесценции (ФЛ) 2.9 эВ для нанопорошков $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$, полученных методом газофазного синтеза [4]. В спектре возбуждения этого излучения наблюдаются три широких пика в области междузонных переходов при энергиях 3.9, 4.5 и 5.3 эВ. В данной работе проведены исследования системы $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$ для понимания причины появления пика 2.9 эВ в спектре фотолюминесценции, а также хорошо изученной системы ZnMnS для сравнения. Результаты позволяют считать, что в полупроводниковом соединении $Zn_{1-x}Mn_xO$ возникает серия состояний, оптические переходы между которыми и основным состоянием кристалла создают как пик 2.9 эВ в спектре ФЛ, так и особенности в спектре возбуждения этого излучения при энергиях 3.9, 4.5 и 5.3 эВ в области междузонных переходов.

Нанопорошки $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$ с размером кристаллов 30 нм были получены методом газофазового синтеза [5] и отожжены на воздухе при температуре 400 °C в течение часа. Образцы для измерений получались прессованием таблеток при давлении 0.5 ГПа. Монокристаллы $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.0016$) отжигались на воздухе при температуре 700 °C в течение 20 часов. Концентрация марганца в нанопорошках до и после отжига измерялась методом массовой спектроскопии индуктивно-связанной плазмы. Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ измерялись в диапазоне (2–5.5) эВ с применением двух двойных

*E-mail: visokolov@imp.uran.ru

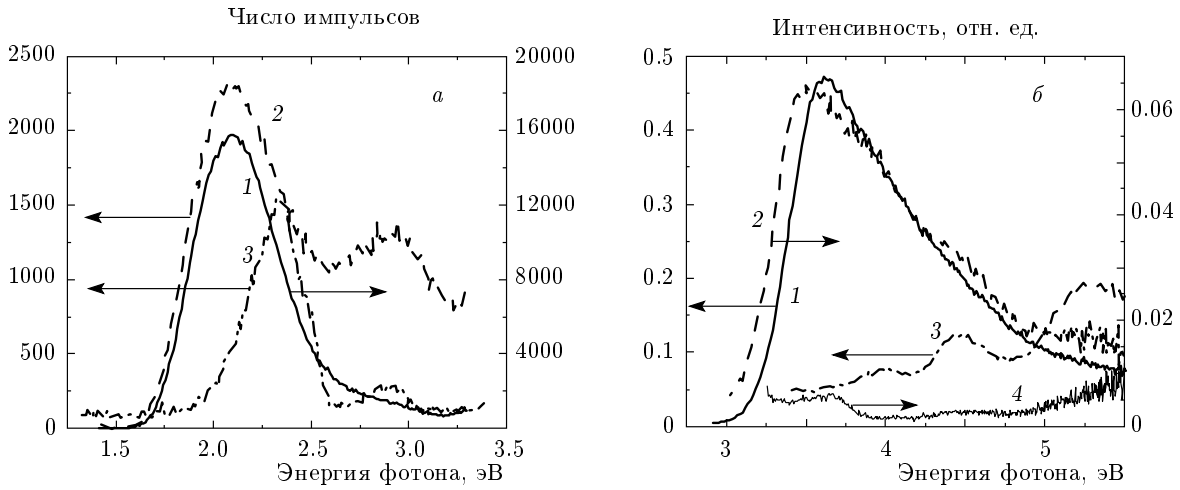

Рис. 1. *а*) Спектры фотолюминесценции нанокристаллов ZnO (*1*) и $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$ (*2*) до отжига (энергия возбуждения $E = 3.64$ эВ, температура $T = 86$ K) и отожженного нанокристалла $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$ (*3*) (энергия возбуждения $E = 3.718$ эВ, температура $T = 90$ K). *б*) Спектры возбуждения фотолюминесценции пика 2.10 эВ нанокристаллов ZnO (*1*) и $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$ (*2*), а также пика 2.9 эВ для нанокристалла $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$ до отжига (*3*) ($T = 86$ K) и после отжига (*4*) ($T = 90$ K, энергия возбуждения $E = 3.89$ эВ)

призменных монохроматоров ДМР-4 (обратная линейная дисперсия 10 Å/мм в области 5 эВ), фотоэлектронного умножителя R6358-10 (Hamamatsu) и системы счета фотонов. Для возбуждения использовалась дейтериевая лампа ДДС-400. Спектры возбуждения ФЛ нормированы на равное число падающих на образец фотонов с применением желтого люмогена, имеющего в исследуемом энергетическом диапазоне квантовый выход ФЛ, не зависящий от энергии. Спектры ФЛ приведены без нормировки на спектральную чувствительность оптического тракта.

На рис. 1 представлены спектры ФЛ и спектры возбуждения ФЛ для нанопорошков $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$ до и после отжига. В обоих случаях в спектрах ФЛ наблюдаются низкоэнергетические пики с максимумами 2.10 эВ и 2.34 эВ и высокоэнергетический пик с максимумом 2.9 эВ. Низкоэнергетические пики обусловлены глубокими дефектами в кристаллах, прошедших температурную обработку в атмосфере кислорода [6]. Мы полагаем, что число вакансий кислорода уменьшилось в результате отжига на воздухе. Ослабление пика 2.9 эВ, заметно выраженное на рис. 1*а* (кривые *2* и *3*), обусловлено, по-видимому, тем, что этот пик формируется комплексом Mn^{2+} + ближнее окружение, включающее вакансию кислорода V_O. В спектре возбуждения пика 2.9 эВ для неотожженного порошка наблюдается рост интенсивности с хорошо выраженными пиками V_1, V_2 и V_3 при энергиях 3.9, 4.5 и 5.3 эВ [4]. После отжига выход ФЛ уменьшается, но увеличение интенсивности спектра возбуждения ФЛ с ростом энергии квантов света ясно выражено.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ и возбуждения ФЛ для монокристалла ZnO:Mn до и после отжига на воздухе. Пик в спектре ФЛ с энергией 2.9 эВ после отжига заметно уменьшается, а спектр возбуждения ФЛ имеет максимум в районе 4 эВ и сохраняет четкую тенденцию к росту в районе энергии 5 эВ.

Для сравнения приводим спектры ФЛ и возбуждения ФЛ для монокристалла $Zn_{0.995}Mn_{0.005}S$ (рис. 3). Излучение с энергией 2.12 эВ обусловлено внутрицентровыми переходами иона Mn^{2+} ($^4T_1$–$^6A_1$), а спектр возбуждения ФЛ содержит пики за счет переходов в высокоэнергетические состояния иона Mn^{2+} ($^4T_2$ и $^4A_2$, ^4E), а в области междузонных переходов наблюдаются максимум вблизи E_g и плавное уменьшение интенсивности при $\hbar\omega > E_g$. Аналогичное уменьшение интенсивности возбуждения при $\hbar\omega > E_g$ проявляется для пика излучения 2.10 эВ в нанопорошках $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$ [4], обусловленного переходами через глубокие состояния (эти спектры также представлены на рис. 1*б* для сравнения).

Видно, что спектр возбуждения излучения 2.9 эВ нанопорошков $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$ существенно отличается как от спектра возбуждения излучения 2.10 эВ тех же нанопорошков $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$ через глубокие уровни, так и от спектра возбуждения излучения

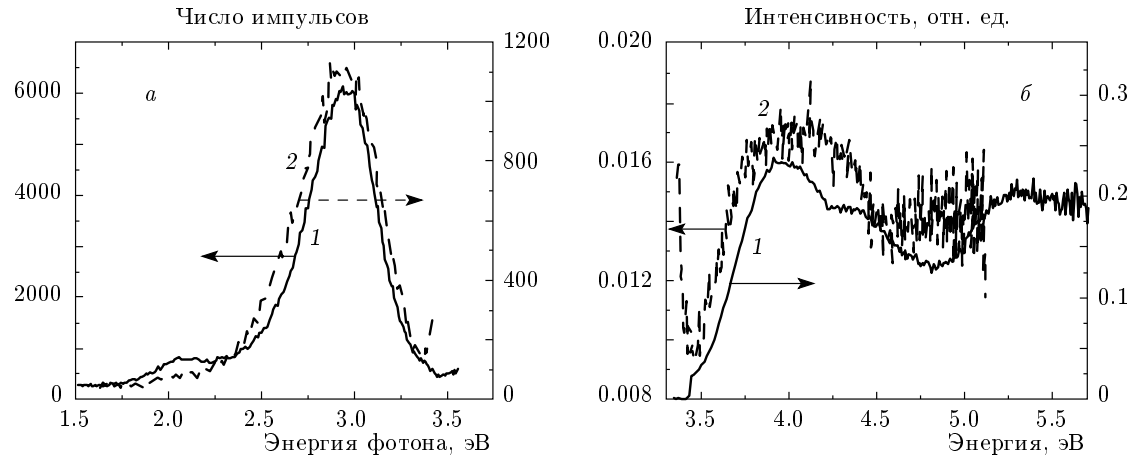

Рис. 2. *а*) Спектр фотолюминесценции монокристалла ZnO:Mn (0.16 ат. %) до отжига (*1*) (энергия возбуждения $E = 3.84$ эВ, температура $T = 80$ K) и отожженного монокристалла ZnO:Mn (*2*) (энергия возбуждения $E = 3.85$ эВ, $T = 300$ K). *б*) Спектр возбуждения пика 2.9 эВ монокристалла ZnO:Mn до отжига (*1*) (температура $T = 80$ K) и после отжига ZnO:Mn (2) (температура $T = 300$ K)

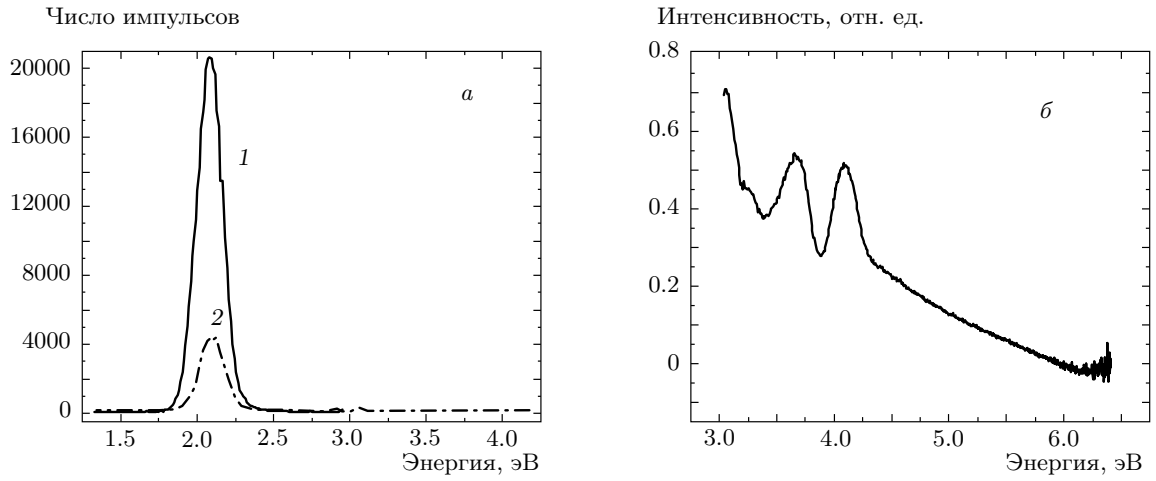

Рис. 3. *а*) Спектры ФЛ монокристаллов $Zn_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0.55$ %). Энергия возбуждения $E = 3.230$ (*1*), 4.782 (*2*) эВ, $T = 300$ K. *б*) Спектр возбуждения пика 2.12 эВ монокристалла $Zn_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0.55$ %), $T = 300$ K

2.12 эВ монокристалла $Zn_{0.995}Mn_{0.005}S$ через внутрицентровые переходы иона Mn^{2+} ($^4T_1$–$^6A_1$). В последних случаях наблюдается уменьшение уровня ФЛ при $\hbar\omega > E_g$, что связано с увеличением коэффициента поглощения в области фундаментального поглощения. В результате глубина слоя, поглощающего возбуждающие фотоны, уменьшается и происходит выход носителей заряда на поверхность, где безызлучательная аннигиляция из-за повышенной дефектности превышает излучательную рекомбинацию.

Возрастание интенсивности спектра возбуждения с ростом $\hbar\omega$ в области междузонных переходов является необычным для полупроводниковых материалов. Причина возрастания интенсивности пика 2.9 эВ для $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$ при $\hbar\omega > E_g$ обсуждается ниже. Но, с другой стороны, есть некое фундаментальное сходство в поведении рассматриваемых систем. Оно проявляется в том, что в $Zn_{0.995}Mn_{0.005}S$ и $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$ фотолюминесценция, обусловленная марганцем, и ее возбуждение происходят через серию локализованных состояний, связанных между собой. В случае $Zn_{0.995}Mn_{0.005}S$ при $\hbar\omega < E_g$ это серия внутрицентровых состояний d^5 оболочки иона Mn^{2+}. В случае $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$ при $\hbar\omega > E_g$ это серия локализованных состояний в ва-

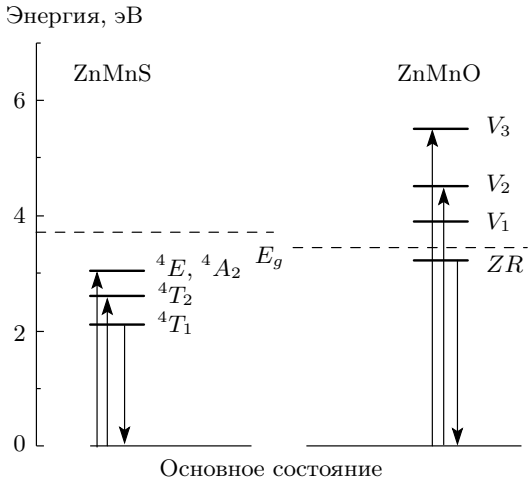

Рис. 4. Слева — схема расположения энергетических уровней иона Mn^{2+} в монокристалле $Zn_{1-x}Mn_xS$, показаны переходы $^4T_1$–$^6A_1$, формирующие полосу люминесценции 2.12 эВ, и переходы в более высокие внутрицентровые состояния, формирующие пики спектра возбуждения фотолюминесценции. Справа — схема расположения локализованных состояний соединения $Zn_{1-x}Mn_xO$. Показаны переходы, формирующие пик фотолюминесценции 2.9 эВ (ZR) и пики V_2 и V_3 спектра возбуждения фотолюминесценции

лентной зоне, появляющихся в результате сильной d–p-гибридизации (рис. 4).

Сильная гибридизация $3d$-состояний иона Mn^{2+} и $2p$-состояний ионов ближайшего окружения в $Zn_{1-x}Mn_xO$ обусловлена меньшим катион-анионным расстоянием в ZnO по сравнению с ZnSe, ZnS. Автор работы [7] выдвинул концепцию о том, что нитрид галлия и оксид цинка, легированные $3d$-примесями, относятся к малоизученному классу растворенных магнитных полупроводников с сильной гибридизацией. Увеличение степени гибридизации приводит к антиферромагнитному p–d-обменному взаимодействию и локализации дырки на ионах ближайшего окружения. В запрещенной щели таких соединений возникает состояние типа Жанга–Райса, введенное для оксидного сверхпроводника La_2CuO_4 [8], для которого характерна локализация дырки на кластере $Mn^{2+}4O^{2-}$ [7].

Существование такого состояния было подтверждено расчетами в модели LSDA+U [9]. Дырки могут быть образованы за счет переноса электрона из ближайшей к Mn^{2+} связи в зону проводимости. В результате дырка локализуется в виде состояния Жанга–Райса и возникает широкая полоса интенсивного поглощения. Таким образом, в работе [7] объяснено сильное поглощение в $Zn_{1-x}Mn_xO$ в области (2.2–3.0) эВ, которое нельзя понять как результат внутрицентровых переходов, обычно наблюдаемых в $Zn_{1-x}Mn_xSe$ и $Zn_{1-x}Mn_xS$ в указанном диапазоне, или как переходов с переносом заряда, так как ион Mn^{2+} в ZnO не имеет донорного d^5/d^4- или акцепторного d^5/d^6-уровней в запрещенной щели [10]. Таким образом, полосы поглощения могут служить способом обнаружения состояний типа Жанга–Райса. Однако в спектре ФЛ состояние Жанга–Райса не проявляется в виде полосы, смещенной в сторону меньших энергий относительно края полосы поглощения, аналогично полосе ФЛ в $Zn_{1-x}Mn_xSe$ и $Zn_{1-x}Mn_xS$ за счет перехода ($^4T_1$–$^6A_1$). Это объясняется за счет безызлучательного перехода, механизм которого пока не ясен [11].

В работе [7] условие сильной связи выражается в форме отношения примесного потенциала U к критическому значению U_c, при котором связанное состояние образуется, $U/U_c > 1$. В этом случае возникает связанное состояние Жанга–Райса и появляется положительная добавка к изменению ширины запрещенной зоны $E_g(x)$. Если $U/U_c < 1$, то добавка становится отрицательной и $E_g(x)$ понижается при малых x, как это наблюдается для $Zn_{1-x}Mn_xSe$ [12]. В нашем эксперименте для нанопорошков линии энергии свободных экситонов, связанных с двумя верхними инвертированными [6] валентными подзонами Γ_7 и Γ_9, смещаются вверх на 7 мэВ, а экситона, связанного с третьей, нижней валентной подзоной Γ_7 — на 12 мэВ, что отчетливо свидетельствует о возрастании $E_g(x)$. Поэтому мы можем уверенно считать, что условие сильной связи между спином иона Mn^{2+} и дыркой на ближайших ионах кислорода в $Zn_{1-x}Mn_xO$ выполняется [7].

С учетом приведенной аргументации полосы V_1–V_3 в спектре возбуждения ФЛ пика 2.9 эВ можно было бы связать с состояниями, возникающими за счет сильной гибридизации в глубине валентной зоны. Однако выявленное нами уменьшение интенсивности пика ФЛ 2.9 эВ и ослабление спектра возбуждения этого излучения в $Zn_{1-x}Mn_xO$ после отжига на воздухе, по-видимому, связаны с тем, что вакансии играют существенную роль в формировании пика ФЛ 2.9 эВ. Предварительно можно предположить, что ФЛ также формируется кластером $Mn^{2+}4O^{2-}$, ближнее окружение которого включает вакансию кислорода, например, во второй координационной сфере по кислороду. В этом случае сильная гибридизация d-состояний с p-состояниями ближайших ионов O^{2+} тоже будет иметь место и это

дает нам основание считать, что энергия состояния Жанга–Райса будет, скорее всего, иная. В запрещенную щель «выталкивается» неглубокое состояние, через которое происходит излучение с максимумом 2.9 эВ, т. е. вакансия как-то активирует излучательную рекомбинацию через состояние, возникшее за счет сильной d–p-гибридизации. За счет этой же гибридизации в валентной зоне возникают широкие полосы искаженных состояний. И кажется естественным, что между искаженными гибридизацией состояниями валентной зоны и состоянием типа Жанга–Райса, вытолкнутым в запрещенную щель, существует некая общность, поскольку и те, и другие сформированы в областях кристалла вокруг ионов Mn^{2+}. Это проявляется в спектре возбуждения ФЛ в виде полос V_1, V_2 и V_3 при энергиях 3.9, 4.5 и 5.3 эВ. Именно эти состояния показаны на рис. 4. Подъем в спектре возбуждения пика 2.9 эВ можно понять следующим образом. Дырка, возникающая при $\hbar\omega > E_g$, быстро теряет свою энергию, перемещаясь по энергетическим состояниям в пространственно-ограниченных областях вокруг ионов Mn^{2+}, и попадает в локализованное состояние Жанга–Райса, при этом ближайшее окружение иона Mn^{2+} заряжается положительно. Поэтому электрон попадает на водородоподобную орбиту и рекомбинирует излучательно с бóльшей вероятностью по сравнению с безызлучательной аннигиляцией в поверхностных слоях. Число таких актов излучательной рекомбинации определяется плотностью состояний, искаженных за счет гибридизации. Итак, мы получаем способ исследования этих состояний в глубине валентной зоны. Отметим, что полосы V_1, V_2 и V_3 в очень слабой форме проявляются на спаде спектра возбуждения пика 2.1 эВ в нанопорошках $Zn_{1-x}Mn_xO$ (рис. 1*б*, кривая *2*). Это возможно, если глубокий примесный центр, через который происходит излучение 2.1 эВ, находится вблизи иона Mn^{2+}.

Таким образом, обнаружено, что интенсивности пика 2.9 эВ в спектре фотолюминесценции и пиков 3.9, 4.5 и 5.3 эВ в спектре возбуждения излучения 2.9 эВ нанокристаллов $Zn_{1-x}Mn_xO$ [4] понижаются при уменьшении количества вакансий по кислороду. Это является дополнительным свидетельством важной роли кислородных вакансий в формировании свойств оксидных материалов. Высказаны качественные соображения о том, что пик в спектре фотолюминесценции 2.9 эВ и полосы V_1, V_2 и V_3 в спектре возбуждения излучения 2.9 эВ возникают в результате сильной гибридизации в системе $Zn_{1-x}Mn_xO$ [7, 9]. Сильная гибридизация в $Zn_{1-x}Mn_xO$ подтверждается ростом ширины запрещенной зоны для малых значений x. В целом, происхождение пика 2.9 эВ и особенно вид его спектра возбуждения столь же неожиданны для $Zn_{1-x}Mn_xO$, как и интенсивное поглощение в области (2.2–3.0) эВ, и требуют дальнейшего исследования.

Авторы выражают благодарность T. Dietl, В. И. Анисимову и А. В. Лукоянову за обсуждение локализованных состояний в системе $Zn_{1-x}Mn_xO$. Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 07-02-00910_а, 08-02-99080р-офи) и РФАНИ (грант № 02.740.11.0217).

ЛИТЕРАТУРА

1. B. K. Roberts, A. B. Pakhomov, P. Voll, and K. M. Krishnan, Appl. Phys. Lett. **92**, 162511 (2008).
2. K. Kikoin and V. Fleurov, Phys. Rev. B **74**, 174407 (2006).
3. A. Sandaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, and C. N. R. Rao, Phys. Rev. B **74**, 161306 (2006).
4. V. I. Sokolov, A. Ye. Yermakov, M. A. Uimin, A. A. Mysik, V. A. Pustovarov, M. V. Chukichev, and N. B. Gruzdev, J. Luminescence **129**, 1771 (2009).
5. В. И. Соколов, А. Е. Ермаков, М. А. Уймин, А. А. Мысик, В. Б. Выходец, Т. Е. Куренных, В. С. Гавико, Н. Н. Щеголева, Н. Б. Груздев, ЖЭТФ **132**, 77 (2007).
6. И. П. Кузьмина, В. А. Никитенко, *Оксид цинка. Получение и оптические свойства*, Наука, Москва (1984), с. 111.
7. T. Dietl, Phys. Rev. B **77**, 085208 (2008).
8. F. C. Zhang and T. M. Rice, Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988).
9. T. Chanier, F. Virot, and R. Hayn, Phys. Rev. B **79**, 205204 (2009).
10. K. A. Kikoin and V. N. Fleurov, *Transition Metal Impurities in Semiconductors. Electronic Structure and Physical Properties*, World Sci., Singapore (1994), p. 86.
11. R. Beaulac, P. I. Archer, and D. R. Gamelin, J. Sol. St. Chem. **181**, 1582 (2008).
12. R. B. Bylsma, W. M. Becker, J. Kossut, U. Debska, and D. Yoder-Short, Phys. Rev. B **33**, 8207 (1986).