

В.Б. Капустяник, М.Р. Панасюк, Б.І. Турко, Г.О. Лубочкова,  
Р.Я. Серкіз, Ю.Г. Дубов

## Природа фотолюмінесценції наноструктур на основі оксиду цинку

*Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень  
Львівського Національного університету імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005*

Проведено дослідження природи люмінесценції наностовпчиків ZnO, отриманих газотранспортним методом. Наявність чітко вираженої тонкої структури смуг люмінесценції з еквідистантними фононними повтореннями свідчить про існування сильної електрон-фононної взаємодії за участю LO-фононів, для опису якої можна застосувати модель мультимодового броунівського осцилятора.

**Ключові слова:** фотолюмінесценція, наноструктури, оксид цинку, LO-фонони.

*Стаття постуила до редакції 14.06.2008; прийнята до друку 15.12.2008.*

### Вступ

Як відомо, оксид цинку – це технологічно важливий матеріал завдяки своїм п'єзоелектричним характеристикам та іншим унікальним властивостям, зокрема прозорості у видимій та інфрачервоній областях спектру. ZnO – напівпровідник з широкою забороненою зоною (~3,37 eV) і великою енергією зв'язку екситона (більша за 60 meV) [1]. Завдяки цьому він має значний потенціал для застосувань у пристроях короткохвильової оптоелектроніки, які працюють при кімнатній температурі і вище [2, 3]. Незважаючи на тривалу історію промислового застосування оксиду цинку, досі немає чіткого розуміння деяких фундаментальних властивостей цього матеріалу [2-7]. Насамперед це стосується наноструктур на основі ZnO. Зокрема, природа зеленої смуги люмінесценції, котра проявляється в околі енергії 2,5 eV в нелегованому ZnO, залишається предметом дискусій уже на протязі десятиліть. В ранніх роботах дефектом, відповідальним за зелену люмінесценцію однозначно вважали мідь Cu<sup>2+</sup>, котра заміщає атоми цинку у вузлах кристалічної ґратки [8], однак тепер деякі автори таким дефектом вважають кисневі вакансії (V<sub>o</sub>) [9]. Моделі, що розглядала заміщення іонів цинку іонами Cu<sup>2+</sup>, було приділено достатньо уваги завдяки двом спектральним особливостям – чіткій нуль-фононній лінії (НФЛ) та смузі повздовжнього оптичного фонона (ЛО) при низьких температурах [10-12]. Беручи до уваги лише зв'язок між однією модою LO-фонона та одним електронним переходом, автори роботи [10] використали розподіл Пуасона, який

необхідно враховувати при описі форми смуги «зеленої» люмінесценції:

$$I_n = S^n e^{-S} / n!, \quad (1)$$

де  $I_n$  – відносна інтенсивність репліки  $n$ -го порядку;  $S$  – фактор Хуана-Різа;  $n$  – натуральне число.

Добре відомо, що розподіл Пуасона дає лише загальний вигляд форми смуги люмінесценції за умови врахування електрон-ЛО-фононного зв'язку. Розширення смуги через розсіяння фононів і температурний ефект не може бути пояснене в цій моделі. Водночас, для якнайширшого застосування матеріалів, в тім числі наноструктур на основі ZnO, в приладах оптоелектроніки необхідно добитися глибшого розуміння явищ, що визначають їхні оптико-спектральні властивості. В рамках такого підходу ця робота присвячена вивченню природи фотолюмінесценції наноструктур на основі ZnO у видимій та ближній ультрафіолетовій ділянках спектру. Зацікавлення наноструктурами такого типу, отриманими методом газотранспортних реакцій, насамперед зумовлене перспективами їхнього використання в хімічних сенсорах.

### I. Методика експерименту

Наностовпчики ZnO отримувались методом газотранспортних реакцій [13]. Вихідним матеріалом для випаровування є суміш порошоків оксиду цинку (ZnO) високої чистоти та графіту (C) у пропорції 1:2. Вихідний матеріал і кремнієві підкладки поміщалися в кварцову трубку. Суміш порошоків розмішували в запаяному кінці трубки, натомість підкладки – поблизу отвору. Кварцова трубка поміщалася в

горизонтальну піч. Суміш порошоків нагрівалася до температури близько  $1050^{\circ}\text{C}$ , а підкладки, на які відбувалося осадження, розміщували в зоні температур  $850\text{-}900^{\circ}\text{C}$ . Такий розподіл температур підтримувався на протязі двох годин, після чого пічка вимикалася і відбувалося самовільне охолодження до кімнатної температури. В результаті на підкладках з'являвся однорідно осаджений шар оксиду цинку.

Вивчення морфології поверхні та локальний хімічний аналіз зразків проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа REMMA-102-02 виробництва ВАТ "SELMI" (Україна).

Збудження фотолюмінесценції здійснювалось за допомогою азотного лазера ЛГИ-21 з випромінюванням на довжині хвилі  $337\text{ нм}$ , тривалістю імпульсу  $10\text{ нс}$  і потужністю  $1\text{ кВт}$ . Дослідження оптичних характеристик структур проводилися в гелієвому кріостаті, з регулюванням температури за допомогою системи "Утрекс" виробництва Інституту фізики НАН України з точністю  $\pm 0,1\text{ К}$ .

## II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 наведені мікрофотографії поверхні досліджуваних зразків. Як видно з рисунка, на кварцовій підкладці формуються наностовпчики ZnO з переважною орієнтацією в напрямі, перпендикулярному до поверхні підкладки. Їхній діаметр є істотно меншим від  $1\text{ мкм}$ , а довжина є близькою  $5\text{ мкм}$ . У зв'язку з цим можна вважати, що діаметр стовпчиків відноситься до субмікронного діапазону. Це застереження необхідно враховувати у випадку, коли у цій роботі вживається термін «наностовпчики». Отримана таким способом «наноструктура» володіє дуже розвинутою поверхнею, яка може ефективно поглинати різні гази, що і передбачає можливість застосування такого роду матеріалів в хімічних сенсорах. При цьому особливо перспективним є вивчення впливу поглинутих газів на спектри фотолюмінесценції.

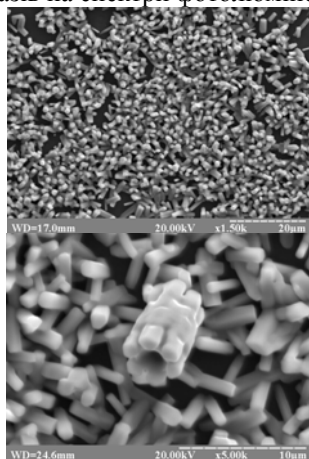


Рис. 1. Мікрофотографії орієнтованих наностовпчиків ZnO.

Спектр фотолюмінесценції отриманих зразків, виміряний при температурі  $T = 6\text{ К}$ , характеризується інтенсивними смугами як в ультрафіолетовій, так і у видимій областях (рис. 2). Слід відзначити, що виявлені смуги характеризуються помітною тонкою структурою. Складна смуга в околі  $380\text{ нм}$  є характерною для ZnO [14, 15] і може бути віднесена до випромінювання локалізованих на нейтральному донорі екситонів  $D^0X$  ( $370\text{ нм}$ ), локалізованих на нейтральному акцепторі екситонів  $A^0X$  ( $375\text{ нм}$ ) та переходів в донорно-акцепторних парах DAP ( $386\text{ нм}$ ).

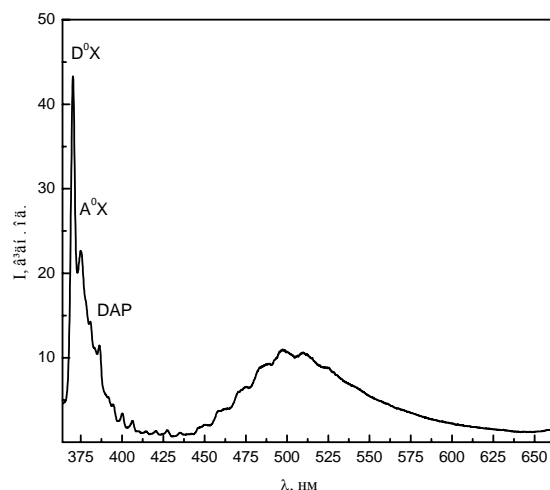


Рис. 2. Спектр фотолюмінесценції наностовпчиків ZnO, отриманий при температурі  $6\text{ К}$ .

На рис. 3 наведена температурна еволюція зеленої смуги випромінювання наностовпчиків ZnO. Край смуги з боку високих енергій має східчастий вигляд. Енергетична відстань між усіма піками є приблизно рівною  $71\text{ меВ}$ , що відповідає значенню енергії LO-фонона [16]. Очевидно, що поява смуги зі структурою LO-фонона вказує на те, що широка зелена смуга випромінювання асоціюється із сильною електрон-фононою взаємодією.

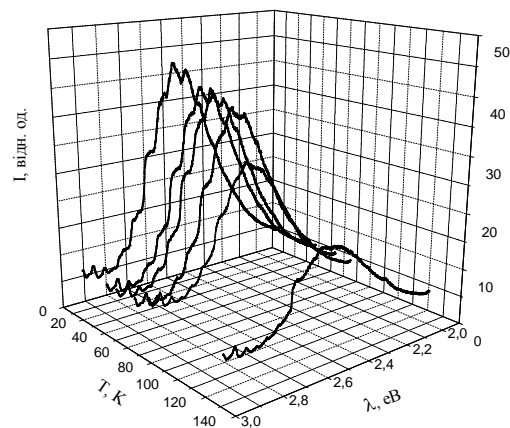


Рис. 3. Температурна еволюція зеленої смуги випромінювання наностовпчиків ZnO.

Температурна еволюція аналізованої смуги має деякі особливості. По-перше, зменшення повної інтегральної інтенсивності зі збільшенням температури, внаслідок наявності декількох механізмів гасіння - термічної активації безвипромінювальних центрів та рекомбінації вільних носіїв заряду через локалізований центр [17]. По-друге, тонка структура спектру поступово зникає при нагріванні і більше не спостерігається при температурах, вищих за 120 К. По-третє, положення максимуму смуги випромінювання залишається незмінним в досліджуваному діапазоні температур.

Для опису зеленої смуги випромінювання можна використати підхід, запропонований для опису відповідних процесів в об'ємному монокристалі ZnO для випадку сильної електрон-фононної взаємодії [18]. Зокрема, використовувалась модель мультимодового Броунівського осцилятора (МБО) [19-21]. Модель МБО описує механізми розсіяння, які завжди реалізуються у реальних твердих тілах в системі гармонічного осцилятора, зв'язаного зі системою лінійних осциляторів мод з неперервним спектром [22, 23]. На основі отриманого узгодження експериментальних та теоретично розрахованих даних було зроблено висновок, що за широку зелену смугу випромінювання у монокристалі відповідальними є сильна електрон-ЛО-фононна взаємодія та переходи локалізованих навколо глибоких центрів (таких як мідь  $Cu^{2+}$ , що заміщає атоми цинку у вузлах кристалічної ґратки) електронів. Зважаючи на повну відповідність отриманих спектрів фотолюмінесценції наноструктури на основі оксиду цинку спектрам монокристалів, можна вважати, що модель МБО є цілком адекватною і для опису матеріалів, що вивчалися у цій роботі. Доцільно також припустити, що крім іонів міді глибокі центри свічення можуть бути зумовленими цинковими  $V_{Zn}$  [24-26] та

кисневими вакансіями  $V_O$  [27, 28] і атомами цинку у міжвузлях ( $Zn_i$ ) [29], про що свідчать дані численних досліджень різних типів наноструктур на основі оксиду цинку.

## Висновки

Проведено дослідження природи люмінесценції наностовпчиків ZnO, отриманих методом газотранспортного переносу у видимій і УФ ділянках спектру. Встановлено, що формування зеленої смуги випромінювання зумовлене дефектами різного типу, насамперед неконтрольованими домішками іонів  $Cu^{2+}$ , кисневими та цинковими вакансіями, атомами цинку у міжвузлях. Наявність чітко вираженої тонкої структури смуг люмінесценції з еквідистантними фононними повтореннями свідчить про існування сильної електрон-фононної взаємодії за участю ЛО-фононів, для опису якої можна застосувати модель мультимодового Броунівського осцилятора.

Робота виконана при підтримці Міністерства освіти і науки України.

**Капустяник В.Б.** - доктор фіз.-мат. наук, директор Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень (НТНЦНД), завідувач кафедри фізики твердого тіла.

**Панасюк М.Р.** - науковий співробітник НТНЦНД.

**Турко Б.І.** - завідувач лабораторії НТНЦНД.

**Лубочкова Г.О.** - канд. фіз.-мат. наук, науковий співробітник НТНЦНД.

**Серкіз Р.Я.** - мол. наук. співробітник НТНЦНД.

**Дубов Ю.Г.** - науковий співробітник НТНЦНД.

- [1] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices // *J. Appl. Phys.*, **98** (041301), pp. 1-103 (2005).
- [2] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, T. Steiner. ZnO: growth, doping & processing // *Mater. Today*, **7** (6), pp. 34-40 (2004).
- [3] Z.L. Wang. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, pp. R829-R858 (2004).
- [4] D. Li, Y.H. Leung, A.B. Djurisic, Z.T. Liu, M.H. Xie, S.L. Shi, S.J. Xu, W.K. Chan. Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods // *Appl. Phys. Lett.*, **85**, pp. 1601-1603 (2004).
- [5] J. Fan, J.B. Xia, P.A. Agus, S.T. Tan, S.F. Yu, X.W. Sun. Band parameters and electronic structures of wurtzite ZnO and ZnO/MgZnO quantum wells // *J. Appl. Phys.*, **99**, pp. 013702-013705 (2006).
- [6] B.I. Turko, V.B. Kapustianyk, V.P. Rudyk, G.A. Lubochkova, B.A. Simkiv. Study of the intrinsic absorption edge in the nanostructured polycrystalline zinc oxide films // *Journal of Applied Spectroscopy*, **73** (2), pp. 222-226 (2006).
- [7] V. Kapustianyk, B. Turko, A. Kostruba, Z. Sofiani, S. Dabos-Seignon, B. Barwiński, Yu. Eliyashevskiy, B. Sahraoui. Influence of size effect and sputtering conditions on the crystallinity and optical properties of ZnO thin films // *Optics Commun.*, **269** (2), pp. 346-350 (2007).
- [8] R. Dingle. Luminescent Transitions Associated With Divalent Copper Impurities and the Green Emission from Semiconducting Zinc Oxide // *Phys. Rev. Lett.*, **23**, pp. 579-581 (1969).
- [9] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J.A. Voigt. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors // *Appl. Phys. Lett.*, **68**, pp. 403-405 (1996).

- [10] R. Kuhnert, R. Helbig. Vibronic structure of the green photoluminescence due to copper impurities in ZnO // *J. Lumin.*, **26** (1), pp. 203-206 (1981).
- [11] D.J. Robbins, D.C. Herbert, P.J. Dean. The origin of the  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  blue no-phonon transitions in ZnO:Cu-A deep-level problem // *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **14**, pp. 2859-2871 (1981).
- [12] C. Klingshirn. *Semiconductor Optics 2<sup>nd</sup> ed*, Springer-Verlag Berlin, 356 p (2005).
- [13] T. D. Canha, T. Q. Hoaa, N. N. Longa, N. V. Tuyena, H. D. Anha, N. X. Nghiab. Synthesis of ZnO nanowires using a vapor transport method // Proceedings of The Second International Workshop on Nanophysics and Nanotechnology (IWONN'04), Hanoi, October 22-23, pp.169-172 (2004).
- [14] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A. V. Rodina. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO // *Phys. Stat. Sol.(b)*, **241** (2), pp. 231-260 (2004).
- [15] S. Cho. Structural and Optical Properties of ZnO Films Grown on Sapphire Substrates Subjected to Substrate Temperature // *J. of the Korean Phys. Society*, **49** (3), pp.985-988 (2006).
- [16] J.M. Calleja, M. Cardona. Resonant Raman scattering in ZnO // *Phys.Re. B*, **16**, pp. 3753-3761 (1977).
- [17] Q. Li, S.J. Xu, M.H. Xie, S.Y. Tong. A model for steady-state luminescence of localized-state ensemble // *Europhys.Lett.*, **71**, pp. 994-1000 (2005).
- [18] S.L. Shi, G.Q. Li, S.J. Xu, Y. Zhao, and G.H. Chen. Green Luminescence Band in ZnO: Fine Structures, Electron-Phonon Coupling, and Temperature Effect // *J. Phys. Chem. B*, **110**, pp. 10475-10478 (2006).
- [19] S. Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford University Press, Oxford 226 p (1995).
- [20] Y. Zhao, R.S. Knox. A Brownian Oscillator Approach to the Kennard-Stepanov Relation // *J. Phys. Chem. A*, **104**, pp. 7751-7761 (2000).
- [21] M.M. Toutounji, G.J. Small. The underdamped Brownian oscillator model with Ohmic dissipation: Applicability to low-temperature optical spectra // *J. Chem. Phys.*, **117** (8), pp. 3848-3855 (2002).
- [22] M. Lax. The Franck-Condon Principle and Its Application to Crystals // *J. Chem. Phys.*, **20** (11), pp. 1752-1760 (1952).
- [23] R. Kubo. Note on the Stochastic Theory of Resonance Absorption // *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9** (6), pp. 935-944 (1954).
- [24] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C. G. Van de Walle. First-principles study of native point defects in ZnO // *Phys. Rev. B*, **61**, pp.15019-15027 (2000).
- [25] B. Guo, Z. R. Qiu, and K. S. Wong. Intensity dependence and transient dynamics of donor-acceptor pair recombination in ZnO thin films grown on (001) silicon // *Appl. Phys. Lett.*, **82** (14), pp. 2290-2292 (2003).
- [26] H.-J. Egelhaaf, and D. Oelkrug. Luminescence and nonradiative deactivation of excited states involving oxygen defect centers in polycrystalline ZnO // *J. Cryst. Growth*, **161** (1-4), pp. 190-194 (1996).
- [27] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera. Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis // *J. Appl. Phys.*, **84** (4), pp. 2287-2294 (1998).
- [28] F. H. Leiter, H. R. Alves, A. Hofstaetter, D. M. Hoffmann, B. K. Meyer. Rapid Research Note The Oxygen Vacancy as the Origin of a Green Emission in Undoped ZnO // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **226** (1), pp. R4-R5 (2001).
- [29] N. O. Korsunskaya, L. V. Borkovskaya, B. M. Bulakh, L. Yu. Khomenkova, V. I. Kushnirenko, I. V. Markevich. The influence of defect drift in external electric field on green luminescence of ZnO single crystals // *J. Luminescence*, **102-103**, pp. 733-736 (2003).

V.B. Kapustianyk, M.P. Panasiuk, B.I. Turko, G.O. Lubochkova, R.Y. Serkiz, Y.H. Dubov

## The Nature of ZnO Nanostructure Photoluminescence

*Scientific-Technical and Educational Center of Low Temperature Studies,  
Ivan Franko National University of Lviv 50, Dragomanova Str., Lviv, 79005, Ukraine*

The nature of ZnO nanorods luminescence has been studied. The samples were obtained by the method of vapor phase transport. The presence of the apparent fine structure of the bands with equally spaced phonon replicas points to a strong electron-phonon interaction with LO-phonons participation. The interaction can be described by the multimode Brownian oscillator model.