

Люминесценция квантовых точек ZnO, полученных с помощью синтетического опала

© А.Н. Грузинцев[†], В.Т. Волков, Г.А. Емельченко*, И.А. Карпов*,
В.М. Масалов*, Г.М. Михайлов, Е.Е. Якимов

Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

* Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

(Получена 25 июня 2002 г. Принята к печати 27 июня 2002 г.)

Исследованы люминесцентные свойства слоев ZnO различной толщины, нанесенных на поверхности синтетического опала. Обнаружены узкие пики свечения в экситонной области спектра, обусловленные размерным квантованием электронных волновых функций. Методом атомно-силовой микроскопии и исследованием угловой зависимости спектров люминесценции установлено формирование квантовых точек оксида цинка внутри пор опала на втором приповерхностном слое.

1. Введение

Синтетические опалы могут быть использованы не только как пассивные фотонные кристаллы, но и в качестве матриц для создания трехмерных конфигураций наноразмерных электронных приборов. Так, авторы [1,2] при исследовании нанокомпозитов опал–Pt–Si показали, что трехмерно-упорядоченные барьеры Шоттки могут быть сформированы на внутренней поверхности пор опала. Далее, этими авторами электронно-микроскопическими методами показана возможность получения кристаллического GaN в порах опала [3]. Исследование оптического отражения подтвердило, что полученные композиты опала — GaN сохраняют трехмерное упорядочение.

Однако при исследовании такого рода трехмерно-упорядоченных наноструктур в первую очередь интересно изучение их люминесцентных свойств. Дело в том, что наличие фотонной запрещенной зоны в видимом диапазоне длин волн и размерное квантование электронных волновых функций могут позволить существенно модифицировать и улучшить излучательные свойства этих структур. Цель данной работы — исследование люминесцентных свойств пространственно когерентного ансамбля квантовых точек и профилированных слоев ZnO, полученных с помощью синтетического опала.

Получение качественных наноструктур на основе пленок ZnO с преобладающим свечением в ультрафиолетовой области спектра необходимо для создания мощных полупроводниковых источников света в этом диапазоне. Этот полупроводниковый материал характеризуется широкой запрещенной зоной (3.4 эВ [4]), прямыми межзонными переходами и низким удельным сопротивлением, что позволяет использовать его для изготовления полупроводниковых светодиодов [5], прозрачных контактов и окон солнечных элементов [6,7]. Являясь полным аналогом нитрида галлия по своим оптическим, элек-

трическим и кристаллическим параметрам, оксид цинка существенно проще в технологии получения и более стоек в эксплуатации. В работе [8] сообщалось, что нам удалось наблюдать стимулированную люминесценцию в ультрафиолетовой области 397 нм при возбуждении азотным лазером пленок оксида цинка на окисленном кремнии. В зависимости от кристаллической структуры и состава дефектов в пленках ZnO на их основе могут быть получены структуры с интенсивной полосой свечения в области электронно-дырочной рекомбинации при комнатной температуре. Мы рассмотрим влияние пространственного квантования волновых функций носителей на интенсивность и спектральные характеристики данного свечения ZnO при использовании в качестве подложки матрицы синтетического опала.

2. Эксперимент

В работе использовались синтетические опалы с диаметром сфер 279 нм, образующих регулярную ГЦК решетку (рис. 1), нанесенные на стеклянную подложку. На образцы опалов методом электронно-лучевого высоковакуумного напыления на установке L-560 (Leubold Naegus) наносились пленки оксида цинка различной толщины: 90, 300 и 600 нм. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) была изучена микроструктура полученных слоев. Исследовались спектры фотолюминесценции (ФЛ) пленок ZnO–опал при температуре жидкого азота при возбуждении импульсным азотным лазером ЛГИ-505. Спектры анализировались с помощью двойного монохроматора МДР-6, управляемого компьютером, что давало при используемых щелях спектральное разрешение не хуже 1 мэВ. Толщина пленок ZnO измерялась профилометром после напыления ступеньки на той части стекла, где не был высажен искусственный опал.

[†] E-mail: gran@ipmt-hpm.ac.ru
Fax: (095) 9628047

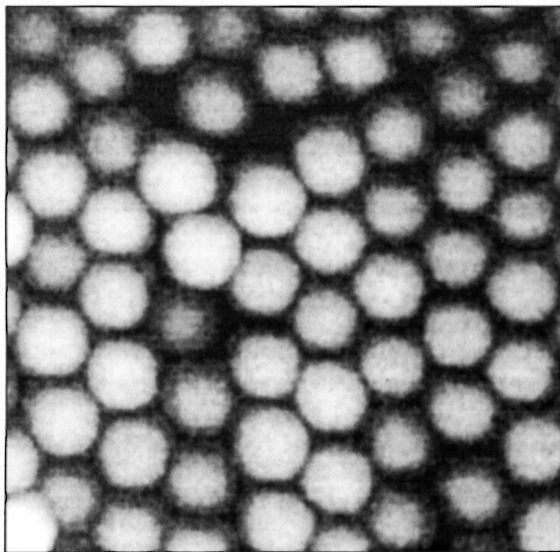


Рис. 1. Атомно-силовые микроскопические изображения поверхности синтетического опала на стекле, использованного для напыления слоев ZnO различной толщины. Размер скана $1960 \times 1960 \text{ нм} \times \text{нм}$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены спектры ФЛ пленок ZnO—опал с наименьшей толщиной 90 нм. Регистрация люминесценции производилась под разными углами θ по отношению к нормали поверхности опала, в то время как угол между лучом возбуждающего азотного лазера и осью собирающей линзы оставался постоянным и равным 45° . Для сравнения (кривая 1) приведен спектр ФЛ пленки ZnO такой же толщины на стекле без опала. В последнем случае в свечении наблюдается лишь экситонный пик с максимумом 3.33 эВ. При наблюдении ФЛ под углами 35° и 45° (кривые 3 и 4) хорошо видно разбиение экситонного пика на несколько узких линий с максимумами 3.33, 3.373 и 3.413 эВ, смещенных в коротковолновую область спектра. Этот эффект можно объяснить размерным квантованием волновых функций электронов квантовых точек оксида цинка, формирующихся внутри пор опала на втором приповерхностном слое.

Латеральные размеры этих точек по данным АСМ исследований составляют менее 40 нм (рис. 1). Причем именно при углах регистрации $35\text{--}45^\circ$ происходит их эффективное возбуждение азотным лазером. Отсутствие самого коротковолнового пика 3.413 эВ на кривой 4 (рис. 2) можно объяснить перепоглощением люминесценции на верхних сферах опала, покрытых ZnO. Эти островки оксида цинка имеют существенно больший размер (280 нм) и характерные спектры ФЛ (кривая 2) без узких пиков размерного квантования. Под углом регистрации 20° происходит лишь возбуждение именно поверхностных сфер ZnO—опал, заслоняющих собой более

глубоко расположенные на втором приповерхностном слое квантовые точки. В данном спектре кроме обычной экситонной линии 3.33 эВ имеется еще длинноволновое краевое свечение 3.16 эВ, обусловленное несовершенством кристаллической структуры материала.

Более детальное рассмотрение пространственной структуры ZnO—опал при малой толщине оксида цинка и геометрии эксперимента по регистрации люминесценции указывает, что возбуждение квантовых точек на втором приповерхностном слое азотным лазером может происходить лишь при углах регистрации θ более 30° . При меньших углах в эксперименте сферы первого поверхностного слоя опала (тоже покрытые ZnO) заслоняют собой квантовые точки от возбуждающего пучка лазера. Таким образом, спектр люминесценции (рис. 2, кривая 2) при угле регистрации $\theta = 20^\circ$ представляет свечение верхних полусфер шаров поверхностного слоя опала, покрытых слоем оксида цинка. Ввиду большого размера данных полусфер в этом случае отсутствует эффект пространственного квантования электронных волновых функций и разбиение экситонного свечения на ряд узких линий, характерное для квантовых точек. Сравнение формы линий спектра этих полусфер и пленок на стекле (кривые 1 и 2) говорит о более аморфной кристаллической структуре ZnO на полусферах из-за уширения экситонного пика и появления краевого свечения при 3.16 эВ. Данные АСМ исследований свидетельствуют, что оксид цинка на шарах опала имеет не сферическую, а кусочно-плоскую поверхность типа футбольного мяча. Вероятно, каждый плоский участок (размером 30–60 нм) этой поверхности соответствует отдельному монокристаллическому зерну ZnO.

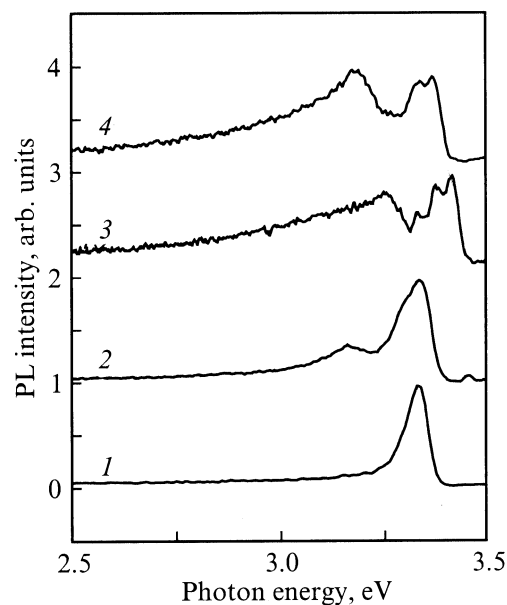


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции пленки ZnO на стекле (1) и структуры ZnO—опал (2–4) с толщиной слоя оксида цинка 90 нм, измеренные для углов регистрации θ , град: 2 — 20° , 3 — 35° , 4 — 45° . Угол θ отсчитывается от нормали к поверхности пленки. Температура измерений $T = 80 \text{ К}$.

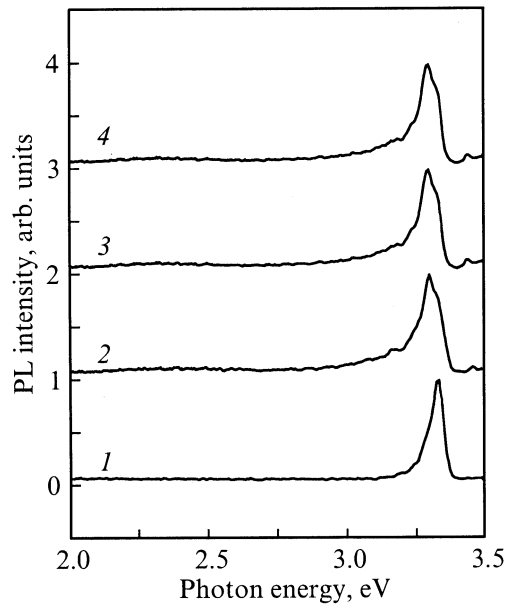


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции пленки ZnO на стекле (1) и структуры ZnO–опал (2–4) с толщиной слоя окиси цинка 300 нм, измеренные для углов регистрации θ , град: 2 — 20, 3 — 35, 4 — 45. Угол θ отсчитывается от нормали к поверхности пленки. Температура измерений $T = 80$ К.

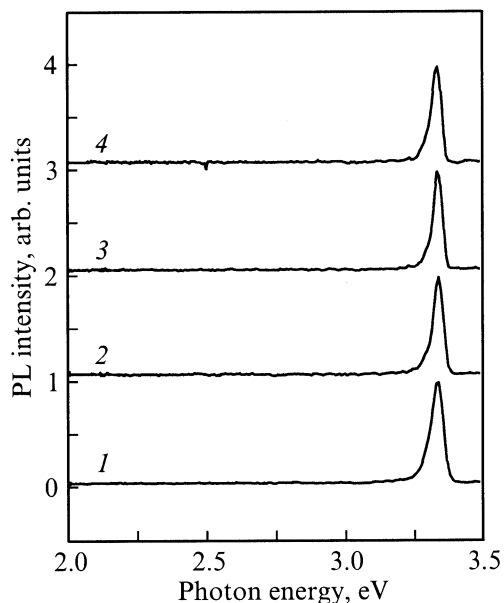


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции пленки ZnO на стекле (1) и структуры ZnO–опал (2–4) с толщиной слоя окиси цинка 600 нм, измеренные для углов регистрации θ , град: 2 — 20, 3 — 35, 4 — 45. Угол θ отсчитывается от нормали к поверхности пленки. Температура измерений $T = 80$ К.

Увеличение толщины пленки до 300 нм приводит к существенному изменению спектров ФЛ структуры (пленка ZnO)–опал (рис. 3). Следует отметить уже сплошной характер нанесенной пленки оксида цинка

в данном случае по данным АСМ микроскопии. Видно, что спектры свечения на опале практически не зависят от угла возбуждения и регистрации (кривые 2–4), но слегка отличны от гладких пленок ZnO такой же толщины, нанесенных на обычное стекло (кривая 1). Для гладких пленок экситонный пик существенно уже и имеет максимум при 3.339 эВ. На опале максимум свечения сдвигается в область 3.30 эВ и имеются два плеча на спектре свечения в коротковолновой и длинноволновой областях. Такое уширение может однозначно быть связано с ухудшением кристаллической структуры оксида цинка (толщиной 300 нм) на опале по сравнению со стеклянной подложкой. В случае подложки опала полупроводниковый материал имеет более аморфную структуру, приводящую к уширению экситонного пика свечения.

Дальнейшее увеличение толщины напыляемой пленки до 600 нм еще больше сглаживает поверхностный рельеф пленки ZnO на опале. Характерные спектры свечения пленок на опале и стекле для данной толщины приведены на рис. 4 и практически не отличаются. В данном случае присутствуют лишь характерные узкие пики экситонной люминесценции с максимумом при 3.339 эВ. Если учесть, что возбуждающее излучение азотного лазера (337.1 нм) практически полностью поглощается в верхнем слое ZnO толщиной 100–200 нм, то можно говорить об отсутствии влияния подложки опала на кристалличность и стехиометрию поверхностного слоя для толстых слоев.

4. Заключение

Таким образом, на структуре ZnO–опал при малой толщине оксида цинка (90 нм) была обнаружена в ультрафиолетовой экситонной области спектра люминесценция квантовых точек, сформированных на втором приповерхностном слое опала. С увеличением толщины слоя до 300 и 600 нм ZnO осаждался уже не в виде отдельных квантовых точек, а сплошным покрытием, и размерное квантование электронных состояний отсутствовало.

Процесс формирования полупроводниковых квантовых точек с помощью внешней маски из шариков опала в принципе отличается от самоорганизации квантовых точек в твердых растворах [9]. В нашем случае пространственные размеры точек имеют гораздо меньший разброс и квантовые точки расположены пространственно когерентно (в порах опала). В предлагаемой технологии изготовления квантовых точек возможно дальнейшее удаление матрицы опала подбором состава соответствующего травителя с оставлением на подложке лишь участков полупроводникового материала — оксида цинка.

Работа выполнена при поддержке ИНТАС (проект № 2002-0796).

Список литературы

- [1] V.N. Bogomolov, N.A. Feoktistov, V.G. Golubev, J.J. Hutchison, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, R. Schwarz, J. Sloan, I.M. Sorokin. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266–269**, 1021 (2000).
- [2] C. Diaz-Guerra, J. Piqueras, V.G. Golubev, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, M.V. Zamoryanskaya. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3194 (2000).
- [3] В.Г. Голубев, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Л.М. Сорокин, Дж. Хагчсон. *ФТП*, **35**, 1376 (2001).
- [4] Y. Chen, D.M. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K. Park. *J. Cryst. Growth*, **181**, 165 (1997).
- [5] Y.R. Ray, W.J. Kim, H.W. White. *J. Cryst. Growth*, **219**, 419 (2000).
- [6] А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, М.О. Воробьев. *ФТП*, **36** (3), 284 (2002).
- [7] J.R. Tuttle, M.A. Contreras, T.J. Gillespie, R.K. Garbor, R. Noufi. *Progress in photovoltaics research and application*, **3**, 235 (1995).
- [8] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, К. Бартхоу, П. Беналул. *ФТП*, **36** (6), 741 (2002).
- [9] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг. *ФТП* **32**, 385 (1998).

Редактор Т.А. Полянская

Luminescence of the ZnO quantum dots, obtained by means of the synthetic opal

A.N. Gruzintsev, V.T. Volkov, G.A. Emelchenko,
I.A. Karpov*, W.M. Maslov*, G.M. Michailov,
E.E. Yakimov*

Institute of Microelectronics Technology
& High Purity Materials
of Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

* Institute of Solid State Physics
of Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia