

09,03

Кинетика излучения поверхностных (би) экситонов в тонких пленках ZnO

© И.Х. Акопян¹, М.Э. Лабзовская^{1,¶}, Б.В. Новиков¹, V.G. Talalaev²,
J.W. Tomm³, J. Schilling²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² Martin-Luther-University, Centre for Innovation Competence SiLi-nano,
Halle, Germany

³ Max Born Institute for Nonlinear Optics and Short Pulse Spectroscopy,
Berlin, Germany

¶ E-mail: xrul@mail.ru

(Поступила в Редакцию 10 октября 2018 г.)

Исследована кинетика ближкрасовой фотолюминесценции (ФЛ) в нанометровых пленках ZnO, полученных методомслового наслаивания (ALD). Установлено, что кинетика ближкрасовой ФЛ в 4-нм пленках в большой степени определяется поверхностными 2D-экситонными (SX) и биэкситонными (SXX) комплексами. Вклад поверхностных биэкситонов оценивается на основе фотостимулированного изменения поверхностного потенциала в пленках ZnO различной толщины. Обнаружена ультрабыстрая динамика поверхностных биэкситонов в тонких пленках. Показано, что биэкситоны, локализованные вблизи поверхности, имеют самое короткое излучательное время жизни (менее 100 ps) из всех связанных экситонных комплексов, что объясняется большой силой осциллятора.

Сотрудники СПбГУ выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку (№ гранта 18-03-00754).

DOI: 10.21883/FTT.2019.03.47247.276

1. Введение

Ультрабыстрая кинетика излучательных процессов с участием экситонов в широкозонных полупроводниках в последние десятилетия является предметом многочисленных исследований [1]. Возросший интерес к этим исследованиям связан с перспективой создания на базе наноразмерных полупроводниковых систем с большой энергией связи экситона различных УФ-излучательных устройств, способных работать при комнатных температурах и выше. Теоретически предсказанное усиление нелинейных оптических явлений в низкоразмерных системах [2], связанное с увеличением сил осциллятора межзонных оптических переходов, подтверждается экспериментально [3–7]. Наблюдается понижение пороговых значений плотности возбуждения для различных процессов экситон-экситонного взаимодействия — образования биэкситонов, неупругого экситон-экситонного рассеяния, лазерного эффекта [4–7]. Есть данные [5] об усилении энергии связи экситонов и биэкситонов в низкоразмерных системах по сравнению с энергией в объемных образцах.

Известно, что состояние поверхности ZnO существенно влияет на его оптические и электрические свойства [8]. Наши предшествующие исследования по влиянию газовой среды [9] и УФ-засветки [10] на спектр интегрированной по времени ФЛ, возбуждаемой He–Cd-лазером, показали, что адсорбция и десорбция различных газов обратимо меняет спектр ФЛ в экситонной и примесной областях спектра.

В настоящей работе исследования ближкрасовой люминесценции продолжены с использованием спектроскопии временного разрешения. Времена излучательных процессов в ZnO изучались многократно [1]. Имеются данные о временах релаксации поляритонов, связанных экситонов, биэкситонов и других процессов. Часто эти данные трудно сопоставлять, так как они получены на объектах, выращенных разными методами и имеющих различную морфологию. В настоящей работе исследуется кинетика ФЛ в образцах с известной морфологией, которая хорошо воспроизводится благодаря технологии атомного наслаивания [11].

2. Эксперимент

Исследовались пленки ZnO толщиной 4 и 100 нм. По данным сканирующей электронной микроскопии пленки имели поликристаллическую структуру: 4-х нанометровые пленки состояли из кристаллитов сферической формы диаметром 4–5 нм; пленки толщиной 100 нм состояли из плотно упакованных слегка вытянутых образований частиц с характерным размером 20–30 нм.

Кинетика фотолюминесценции исследовалась при $T = 5$ К на экспериментальной установке с временным разрешением (ВР) 10 ps. Возбуждение с длиной волны 260 нм осуществлялось системой из импульсного титан–сапфирового лазера Tsunami с фундаментальной длиной волны 780 нм, генератора второй гармоники

(390 nm) и сумматора частот (SFG) фундаментальной и второй гармоники. 100 fs импульсы задающего лазера следовали с частотой 82 MHz и синхронизировали детектирование ФЛ-стрик-камерой Hamamatsu, оснащенной УФ-катодом S20 и установленной на выходе 300 nm монохроматора Acton-SP. Спектральное разрешение 0.25 nm достигалось выбором дифракционной решетки и раскрытием входной щели монохроматора. Для охлаждения образца ZnO использовался гелиевый криостат замкнутого цикла. Мощность SFG возбуждения максимальной плотности 200 W/cm² (в импульсе $3 \cdot 10^{12}$ photons/cm²) регулировалась нейтральными фильтрами.

Анализ спектров ФЛ с временным разрешением (ФЛВР) проводился в интервале 10–1200 ps. Уровень фона извлекался аппаратно. Профили спада интенсивности ФЛ и их спектральное распределение получались интегрированием в окне шириной 0.25 nm, соответствующей инструментальному разрешению. Уровень фона извлекался аппаратно. Подгонка профиля ФЛВР одной экспонентой давала постоянную времени спада ФЛ (τ) и считалась обоснованной, если величина τ определялась с точностью не хуже 5%.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры излучения пленки ZnO при различных уровнях возбуждения фемтосекундными импульсами ($\lambda = 260$ nm) при 5 K. При плотности 2 W/cm² наблюдаются две полосы излучения с максимумами при $\lambda = 368.8$ nm и $\lambda = 374.5$ nm. Вид спектра практически не отличается от спектра ФЛ-образца при малом возбуждении He–Cd-лазером [11].

Следует заметить, что в спектральную область коротковолновой полосы ФЛ при низких температурах попадает излучение, возникающее при нескольких рекомбинационных механизмах — излучательном распаде поверхностных экситонов SX (полоса с максимумом 368.4–368.5 nm) [12,13], экситонов, связанных на ионизованных (I_2 , I_3) и нейтральных (I_4 – I_{10}) донорах (368.1–370.0 nm) [14], излучательного распада биэкситона XX (368.8–368.9 nm) [4–6,15,16]. В тонких пленках и вискерах в близкраевой области спектра преобладает излучение поверхностных экситонов.

Характерное для спектра ФЛ ZnO проявление полос разной природы в узкой спектральной области спектра имеет место и в длинноволновой полосе, куда попадают полосы, обусловленные переходами свободный электрон зоны проводимости–акцептор (374.5 nm) [17], излучением донорно-акцепторных пар при переходах локализованного электрона на мелкий акцептор (374.2 nm) [18], полосы двухэлектронных спутников связанных экситонов (374–375 nm) [14], неупругого экситон-экситонного рассеяния (373.9 nm) [6,16] и первого LO-фононного повторения свободного экситона (375.0 nm) [19].

При интерпретации полос и измерениях времени релаксации в импульсном режиме нами учитывалась разная вероятность проявления того или иного механизма при различных уровнях возбуждения. Очевидно, при относительно низких уровнях возбуждения при 5 K излучательные переходы связаны в основном с экситонами и дефектами. При повышении плотности возбуждения следует ожидать доминирующего вклада эффектов экситон-экситонного взаимодействия — излучения биэкситонов в коротковолновой полосе и экситон-экситонного рассеяния в длинноволновой.

При увеличении уровня возбуждения в спектре ФЛ-пленки (рис. 1) выделяется и растет линия при $\lambda = 369.3$ nm (на рис. 1 это линия SXX). При плотности возбуждения 200 W/cm² она превосходит по интенсивности доминирующие при меньших интенсивностях возбуждения линии связанных экситонов.

Было обнаружено также, что предварительное облучение пленки фемтосекундными импульсами в течение нескольких минут приводит к дополнительному росту относительной интенсивности линии SXX. Рис. 2 иллюстрирует эффект предварительного облучения пленки на спектры ФЛ при разных уровнях возбуждения — 63 W/cm² и 200 W/cm² (рис. 2, a и b соответственно). При одинаковой продолжительности облучения конечный результат зависит от уровня возбуждения. Таким образом, наблюдения показывают, что интенсивность линии SXX определяется как плотностью возбуждения, так и временем облучения, то есть зависит от полученной дозы облучения.

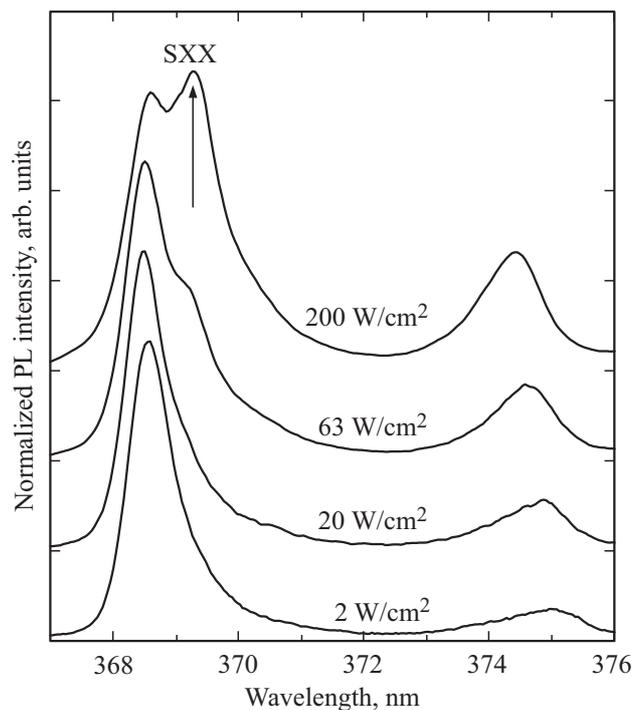


Рис. 1. Спектры ФЛ-пленки ZnO при $T = 5$ K и различных плотностях мощности возбуждения.

Времена релаксации полос ФЛ пленки толщиной 4 nm при $T = 5$ K в зависимости от плотности мощности возбуждения (P)

Полоса ФЛ	λ , nm при $P = 200 \text{ W/cm}^2$	Время спада ФЛ τ , ps в максимуме полосы			
		$P = 200 \text{ W/cm}^2$	$P = 63 \text{ W/cm}^2$	$P = 20 \text{ W/cm}^2$	$P = 2 \text{ W/cm}^2$
SX	368.5	135	105	90	85
DX	368.9	130	110	95	90
SXX, abs. min	369.3	100	100	95	95
AX	370.1	110	105	100	100
<i>a</i>	373.9	430	380	350	260
<i>b</i>	374.4	650	600	450	350
<i>c</i> , abs. max	374.7	1020	1030	900	610

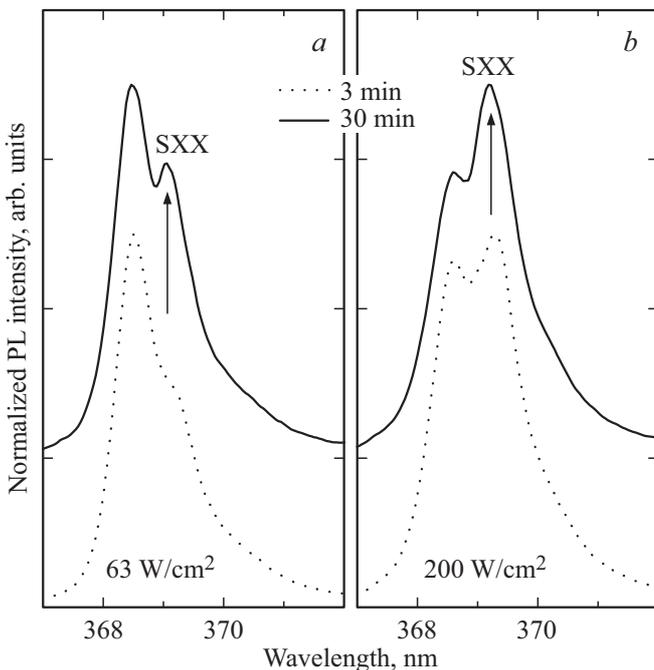


Рис. 2. Спектры ФЛ-пленки ZnO при $T = 5$ K и различных плотностях и длительностях предварительного облучения.

На рис. 3 представлен скриншот стрик-камеры (*a*), показан спектр интегрированной по времени ФЛ-пленки ZnO толщиной 4 nm при 200 W/cm^2 с разложением полос на лоренцианы (*b*) и приведены полученные зависимости времен спада ФЛ (τ) при различных уровнях возбуждения для двух спектральных областей (*c* и *d*).

В таблице приведены времена спада в зависимости от интенсивности возбуждения для основных максимумов ФЛ. Отметим, что для всех максимумов наблюдается рост времен с увеличением плотности возбуждения, что может быть связано с насыщением центров безызлучательной аннигиляции носителей заряда и экситонов.

Как видно из рис. 3, *c*, в коротковолновой области ход времени спада обнаруживает сложную структуру, существенно зависящую от уровня возбуждения. При 2 W/cm^2 наблюдается четкий минимум при $\lambda = 368.4 \text{ nm}$. С ростом возбуждения его глубина умень-

шается, а при 200 W/cm^2 он мало заметен. Мы считаем, что минимум при 368.4 nm обусловлен излучением поверхностных экситонов (SX). Известно, что излучательное время поверхностных экситонов меньше времени свободных и связанных экситонов [13]. С ростом интенсивности возбуждения это время увеличивается и минимум сглаживается.

При 63 W/cm^2 начинает формироваться минимум при $\lambda = 369.7 \text{ nm}$, который при 200 W/cm^2 становится основной структурой. Следует заметить, что время спада (τ) в этом минимуме практически не зависит от уровня возбуждения, а его образование можно рассматривать как рост времени с коротковолновой и длинноволновой сторон от минимума. Минимум при 369.7 nm мы связываем с излучением поверхностных биэкситонов (SXX). Его присутствие четко коррелирует с возникновением максимума ФЛ в указанной спектральной области. В пользу биэкситонной природы указанной полосы свидетельствуют ее возникновение при высокой плотности возбуждения, сверхлинейная зависимость интенсивности от плотности возбуждения, спектральное положение линии. В этом спектральном интервале в спектре ФЛ ранее наблюдалась полоса, приписываемая в [20,21] биэкситону, локализованному на доноре. Принадлежность полосы SXX локализованному состоянию подтверждается обнаруженной в настоящей работе зависимостью ее интенсивности от дозы облучения. Полученные малые времена спада ФЛ согласуются с результатами теоретических и экспериментальных [22–24] работ.

На рис. 4 показан ход времени спада ФЛ для пленок разной толщины в спектральной области коротковолновой полосы. Видно, что поверхностные особенности (SX и SXX) более отчетливо наблюдаются в тонкой пленке.

На рис. 3, *d* показаны спектральные зависимости времени спада ФЛ в области длинноволновой полосы при 374.5 nm в спектре интегрированной по времени ФЛ для разных уровней возбуждения. Разложение на лоренцианы показывает, что в соответствии с вышесказанным в спектральной области полосы могут проявляться три структуры разной природы (полосы *a*, *b*, *c* на рис. 3, *d*). Ранее нами обнаружено, что при росте интенсивности возбуждения максимум всей полосы в интегрированной по времени ФЛ смещается в коротковолновую сторону

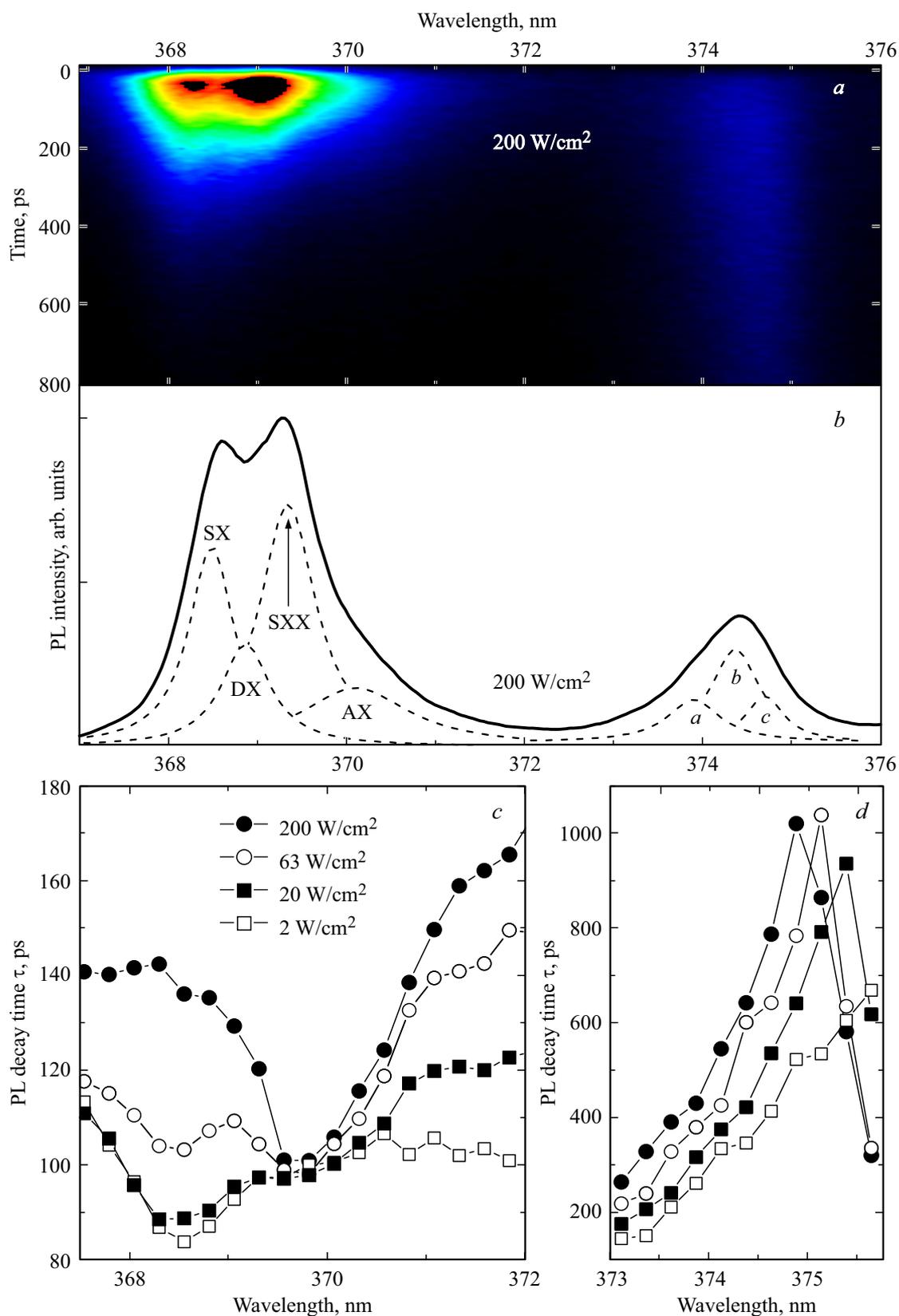


Рис. 3. Скриншот стрик-камеры (a), спектр интегрированной по времени ФЛ-пленки толщиной 4 nm (сплошная линия) с разложением полос на лоренцианы (пунктирные линии) (b) в зависимости от времени спада ФЛ при различных уровнях возбуждения для двух спектральных областей (c и d).

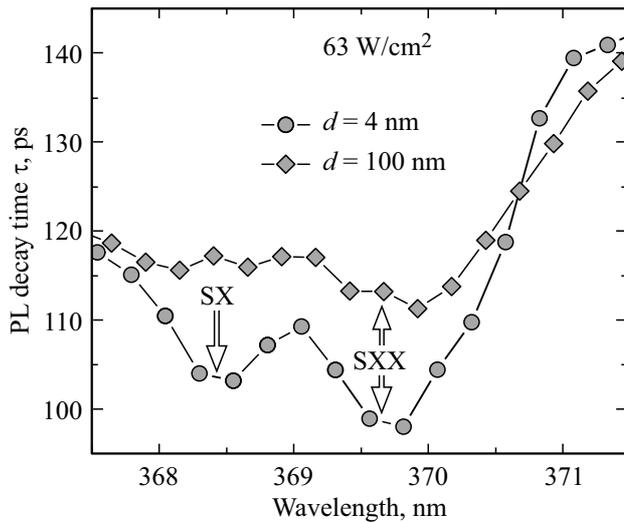


Рис. 4. Времена спада ФЛ-пленок ZnO разной толщины при 5 К в спектральном интервале 368.0–372.0 nm.

(рис. 1). Из рис. 3, d видно, что время спада во всей полосе (373–376 nm) увеличивается в длинноволновую сторону, при этом в области b -полосы этот рост заметно ускоряется. Обнаруженное поведение отвечает свойствам ФЛ донорно-акцепторных пар, когда переход электрона на акцепторный уровень происходит из локализованного состояния. В ZnO полосы излучения ДАП (донорно-акцепторные пары), как правило, наблюдаются в более длинноволновой области (385 nm и далее) и в основном в легированных образцах. О полосе излучения ДАП в ZnO с мелким акцептором сообщалось в [19] для вискерсов. Заметим, что при малом возбуждении 2 W/cm^2 , соответствующем максимальным в нашем случае расстояниям в парах, скорость роста времени постоянна во всей полосе. Это соответствует ожидаемому для ДАП уменьшению интенсивности при больших расстояниях между носителями в парах. Мы полагаем, что основной вклад в излучение b -полосы вносят донорно-акцепторные пары.

4. Заключение

Исследована кинетика близкраевых излучательных процессов при $T = 5 \text{ K}$ в нанокристаллических пленках ZnO толщиной 4 и 100 nm. В результате проведенных исследований измерены времена спада ФЛ в максимумах полос излучения в зависимости от плотности возбуждения в диапазоне $2\text{--}200 \text{ W/cm}^2$.

Показано, что для разных излучательных процессов времена релаксации меняются в зависимости от величины плотности возбуждения в интервале от десятков до сотен ps. Проведен анализ спектральной зависимости времени спада ФЛ для разных уровней возбуждения ФЛ. Совокупность экспериментальных данных позволила установить, что при низких уровнях возбуждения

в исследованных пленках ZnO эффективным рекомбинационным каналом является излучение поверхностных экситонов (SX), тогда как при высоких уровнях возбуждения более эффективно излучение локализованных биэкситонов (SXX).

Показано, что экситоны и биэкситоны, локализованные вблизи поверхности, имеют самое короткое излучательное время жизни из всех связанных экситонных комплексов, что объясняется большой силой осциллятора, обеспеченной значительным перекрытием волновых функций электронов и дырок в двумерном случае. Обнаружено, что поверхностные особенности более отчетливо проявляются в 4 nm пленке по сравнению с соответствующими эффектами в пленке 100 nm.

Список литературы

- [1] S.F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts. *Zinc Oxide*, Springer (2010).
- [2] Y. Kayanuma. *Phys. Rev. B* **38**, 9797 (1998).
- [3] S. Wu, L. Cheng, Q. Wang. *Mater. Res. Express* **4**, 8, 085017 (2017).
- [4] H.J. Ko, Y.E. Chen, T. Yao, K. Miyajima, A. Yamamoto, T. Goto. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 537 (2000).
- [5] H.D. Sun, T. Makino, K. Tamura, Y. Segava, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, H. Koinuma. *Phys. Status Solidi B* **229**, 867 (2002).
- [6] C.H. Chia, Y.J. Lai, T.C. Han, J.W. Chiou, Y.M. Hu, W.C. Chou. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 081903 (2010).
- [7] D. Vanmaekelbergh, Lambert K. van Vugt. *Nanoscale* **3**, 2783 (2011).
- [8] M. Ghost, R.S. Ningthoujam, R.K. Vatsa, D. Das, V. Nataraju, S. Gadkari, S.K. Gupta, D. Bahadur. *J. Appl. Phys.* **110**, 054309 (2011).
- [9] И.Х. Акопян, М.Э. Лабзовская, А.А. Лисаченко, Б.В. Новиков, А.Ю. Серов, В.В. Титов, Н.Г. Философов. *ФТТ* **58**, 1709 (2016).
- [10] И.Х. Акопян, М.Э. Лабзовская, Б.В. Новиков, А.А. Лисаченко, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов. *ФТТ* **60**, 346 (2018).
- [11] M.E. Labzovskaya, I.Kh. Akopyan, B.V. Novikov, A.Yu. Serov, N.G. Filosofov, L.L. Basov, V.E. Drozd, A.A. Lisachenko. *Phys. Procedia* **76**, 37 (2015).
- [12] V.V. Travnikov, A. Freiberg, S.F. Savikhin. *J. Luminescence* **47**, 107 (1990).
- [13] L. Wishmeier, T. Voss, I. Ruckmann, J. Gutowski, A.C. Mofor, A. Bakin, A. Waag. *Phys. Rev. B* **74**, 195333 (2006).
- [14] B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegels, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hofmann, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboeck. *Phys. Status Solidi B* **241** (2004).
- [15] Fang-Li Yen, Yen-Cheng Lu, Cheng-Yen Chen, Hsiang-Chen Wang, C.C. Yang, Bao-ping Zhang, Y. Segawa. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 072103 (2005).
- [16] H. Murotani, D. Akase, Y. Yamada, T. Matsumoto, D. Nakamura, T. Okada. *Appl. Energy Eng.* 1011 (2010).
- [17] M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G.M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, C.E. Krill, K. Thonke, R. Sauer. *Phys. Rev. B* **77**, 125215 (2008).
- [18] S.H. Eom, Y.-M. Yu, Y.D. Choi, C.-S. Kim. *J. Cryst. Growth* **284**, 166 (2005).

- [19] D. Tainoff, B. Masenelli, P. Melinon, A. Belsky, G. Ledoux, D. Amans, C. Dujardin, N. Fedorov, P. Martin. Phys. Rev. B **81**, 115304 (2010); P. Corfdir, M. Abid, A. Mouti, Pierre A. Stadelmann, E. Papa, J-P. Ansermet, J-D. Ganière, B. Deveaud-Plédran. Nanotechnology **22**, 285710, (2011).
- [20] A. Yamamoto, K. Miyama, T. Goto, H.J. Ko, N. Yao. Phys. Status Solidi B **229**, 871 (2002).
- [21] Fang-Li Yen, Yen-Cheng Lu, Cheng-Yen Chen, Hsiang-Chen Wang, C.C. Yang, Bao-Ping Zhang, Y. Segawa. Appl. Phys. Lett. **87**, 072103 (2005).
- [22] D.S. Citrin. Phys. Rev. B **50**, 23 (1994). (1999).
- [23] M. Nakaeama, H. Ichida, H. Nishimura. J. Phys.: Condens. Matter **11**, 7653 (1999).
- [24] P. Corfdir, M.A. Anas Mouti, P.A. Stadelmann, E. Papa, J-P. Ansermet, J-D. Ganière, B. Deveaud-Plédran. Nanotechnology **22**, 285710 (2011).

Редактор К.В. Емцев