

09,03

О природе ближкравеого излучения ZnO при комнатной температуре

© И.Х. Акоюян, М.Э. Лабзовская[†], Б.В. Новиков, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов, Н.Р. Григорьева

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

[†] E-mail: xrul@mail.ru

Поступила в Редакцию июля 2020 г.

В окончательной редакции июля 2020 г.

Принята к публикации июля 2020 г.

Изучена экситонная фотолуминесценция оксида цинка в температурном интервале 5–300 К. Проведен анализ формирования контура полосы экситонного излучения при 300 К и возбуждении He-Cd-лазером в спектрах нелегированных кристаллов, порошка марки ОСЧ и тонких ALD-пленок толщиной 4–450 нм.

Исследовано влияние процессов фотодесорбции и фотоадсорбции атмосферного кислорода на спектр экситонного излучения порошка ZnO в последовательных циклах смены среды вакуум–воздух при комнатной температуре и непрерывном возбуждении He-Cd-лазером.

Ключевые слова: экситонное излучение, фотоадсорбция, фотодесорбция, экситон-фононное взаимодействие.

DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50104.146

1. Введение

Оксид цинка, многие годы являясь модельным объектом при исследовании экситонных, экситонно-примесных и экситонно-дефектных состояний, в настоящее время благодаря высокой энергии связи экситона представляет интерес как перспективный материал для ряда оптических устройств (фотодиодов, фотокатализаторов, солнечных батарей, газовых и биологических сенсоров и др.), работающих при комнатной температуре [1]. Как известно, при комнатной температуре спектр экситонного излучения проявляется как одна широкая полоса, часто асимметричная. По литературным данным максимум экситонной полосы может смещаться в диапазоне 376–385 нм, что авторы [2] связывают с влиянием примеси.

В настоящей работе исследуется экситонная фотолуминесценция (ФЛ) ZnO при комнатной температуре, анализируются спектральное положение максимума полосы, ее форма и полуширина в различных образцах ZnO (монокристаллы, нанокристаллические порошки, тонкие ALD-пленки).

Экситонная фотолуминесценция исследуется также в процессе десорбции и адсорбции атмосферного кислорода. Ранее нами было показано [3], что в формировании экситонной ФЛ ZnO важную роль играют адсорбированные на поверхности газы.

2. Методика

Исследования ФЛ проводились в гелиевом криостате замкнутого цикла Janis Research. При комнатной температуре образцы находились либо при атмосферном давлении, либо в вакууме при давлении $2 \cdot 10^{-4}$ Торг. Возбуждение ФЛ осуществлялось He-Cd ($\lambda = 325$ нм,

$W = 10$ мВт)-лазером. В качестве образцов использовались нелегированные монокристаллы, пленки, полученные методом ALD, толщиной от 4 до 450 нм на Si-подложке, и порошки марки ОСЧ, состоящие из агломератов гексагональных нанокристаллитов размерами 20–500 нм.

3. Результаты и обсуждение

I. Были изучены спектры ФЛ ZnO в интервале температур 5–300 К. При гелиевой температуре и возбуждении He-Cd-лазером спектры ближкравеого люминесценции (БКЛ) указанных выше типов образцов содержат линии связанных на мелких нейтральных и ионизованных донорах экситонов, в области коротких волн от которых может наблюдаться полоса свободного экситона, и в длинноволновой области, как правило, полоса с максимумом излучения при 374.5 нм (полоса А). В литературе в большинстве работ эту полосу связывают с излучением при переходе электрон зоны проводимости — акцептор [4]. При гелиевых температурах полосы экситон-фононных повторений или отсутствуют, или очень слабы.

На рис. 1 показаны спектры ФЛ в диапазоне температур от 5 до 300 К нелегированного монокристалла (а), порошка (с), пленки толщиной 4 нм (b) и пленки толщиной 450 нм (d).

Видно, что СФЛ образцов при 5 К сильно отличаются относительной интенсивностью излучения экситонных полос и полосы А. В спектре кристалла (рис. 1, а) полоса А отсутствует, в СЛ порошка (рис. 1, с) она сравнима по интенсивности излучения с излучением связанных экситонов. Вид СФЛ ALD-пленок зависит от их толщины. В спектрах пленок толщиной 4 и 10 нм

полоса А много слабее экситонных линий (рис. 1, *b*). В толстых пленках (более 100 nm) дефектная полоса может стать доминирующей структурой в спектре (рис. 1, *d*). Кроме того, видна прямая корреляция между интенсивностью дефектной полосы и присутствием и интенсивностью полосы излучения первого фононного повторения экситона ($\lambda = 377.7$ nm). Как известно [5], в СЛ чистых кристаллов в силу требования закона сохранения квазиимпульса излучательные переходы с рождением одного ЛО-фонона при $T = 5$ К запрещены. Присутствие дефектов позволяет наблюдение таких переходов и при больших концентрациях первое фононное повторение может превосходить второе.

Проведено исследование формирования контура полосы экситонного излучения при повышении температуры от 5 до 300 К в образцах, низкотемпературные СФЛ которых сильно различаются соотношением интенсивностей экситонных и дефектной полос (рис. 1). Видно, что в СФЛ монокристалла (рис. 1, *a*), в котором дефектная полоса отсутствует, при повышении температуры одновременно с гашением линий связанных экситонов появляются и увеличиваются в интенсивности свободный экситон и его первое и второе фононные повторения. К $T = 150$ К в спектре БКЛ наблюдаются только излучение свободного экситона и его фононные реплики. При $T = 300$ К спектр ФЛ представляет собой широкую почти симметричную полосу, в которой трудно выделить фононную составляющую, с максимумом при 377 nm и полушириной ~ 83 meV.

Температурная эволюция СФЛ-пленки толщиной 4 nm, в спектре которой при 5 К полоса А много слабее экситонных структур, показана на рис. 1, *b*. Полоса А перестает наблюдаться в СЛ после 200 К. При 300 К спектр мало отличается от спектра монокристалла и состоит из одной полосы с максимумом 376.5 nm и полушириной ~ 86 meV.

В СЛ порошка (рис. 1, *c*) хорошо выражена экситон-фононная структура — первое, второе и третье фононные повторения при 5 К и при повышении температуры до 155 К — первое и второе. При 214 К спектр состоит из асимметричной полосы, коротковолновый край которой образуется неразрешенными полосами излучения свободного экситона и полосы А, а длинноволновый — полосой второго фононного повторения экситона. При $T = 300$ К спектр представляет асимметричную полосу излучения (полуширина ~ 143.7 meV) с максимумом в области первого фононного повторения экситона — 382 nm [7]. На длинноволновом краю отчетливо видна особенность при энергии второго фононного повторения, на коротковолновом — слабая особенность при энергии излучения экситона.

Спектр излучения толстой 450 nm пленки при $T = 5$ К содержит (рис. 1, *d*) слабую полосу излучения свободного и связанных экситонов, интенсивную полосу А и полосу с максимумом ~ 378 nm, спектральное положение которой дает основание приписать ее ЛО-фононному

повторению экситона. При повышении температуры полосы излучения дефектной полосы и экситон-фононного излучения смещаются, уширяются, при это меняется их относительная интенсивность в пользу экситон-фононной полосы. При $T = 210$ К полоса А еще отчетливо видна, далее до 270 К она присутствует в спектре как особенность на коротковолновом крыле контура излучения, при $T > 270$ К она не наблюдается. Заметим, что в N-легированных МВИ-пленках ZnO *p*-типа на сапфире переходы электрон зоны проводимости — акцептор наблюдаются до $T = 213$ К — температуры, при которой N — акцептор термически ионизируется [6]. Спектр излучения пленки при 300 К имеет ярко выраженную асимметричную форму с максимумом при 385 nm и особенностью на коротковолновом хвосте в области 376 nm (полуширина полосы ~ 156 meV).

Из приведенных выше результатов следует, что положение максимума полосы экситонного излучения ZnO и форма полосы при комнатной температуре определяются зависящими от степени дефектности разными вкладками экситонного, экситон-фононного и примесного излучений. В исследованных в настоящей работе типах образцов положение максимума экситонной полосы меняется в диапазоне от 376 до 385 nm.

II. В работе продолжены исследования влияния среды на спектр ближкравевого излучения порошка ZnO при РТ и непрерывном возбуждении He-Cd-лазером. В [3] было показано, что при вакуумировании образца интенсивность экситонной люминесценции увеличивается, при напуске воздуха интенсивность уменьшается. С каждым последующим циклом амплитуды изменений интенсивности становятся больше. Увеличения происходят симметрично за счет усиления излучения в вакууме и за счет уменьшения его на воздухе. В настоящем исследовании анализируются изменения структуры экситонной ФЛ порошка ZnO при сменах среды в условиях непрерывного возбуждения He-Cd-лазером.

На рис. 2 приведены спектры ЭФЛ порошка в трех последовательных циклах смен атмосферы. Наблюдается обнаруженная ранее [3] тенденция увеличения интенсивности излучения при вакуумировании и уменьшения ее при напуске воздуха. Кроме того, обнаружено в каждом цикле смещение экситонной полосы — в длинноволновую сторону при откачке и в коротковолновую при напуске воздуха. Наблюдается рост интегральной интенсивности излучения от цикла к циклу. Несомненно, процессы фотодесорбции и фотоадсорбции, лежащие в основе полученных результатов, зависят как от исходного состояния образца, так и от интенсивности и продолжительности облучения, следствием чего может стать наблюдаемый некоторый разброс в виде кривых в разных процессе циклах воздух-вакуум. Тем не менее дальнейшие исследования позволили получить информацию об эволюции структуры экситонной полосы.

На рис. 3 представлены СФЛ порошка в двух циклах смен среды: воздух 1-вакуум 1-воздух 2-вакуум 2. Контур полосы экситонной люминесценции в исходном

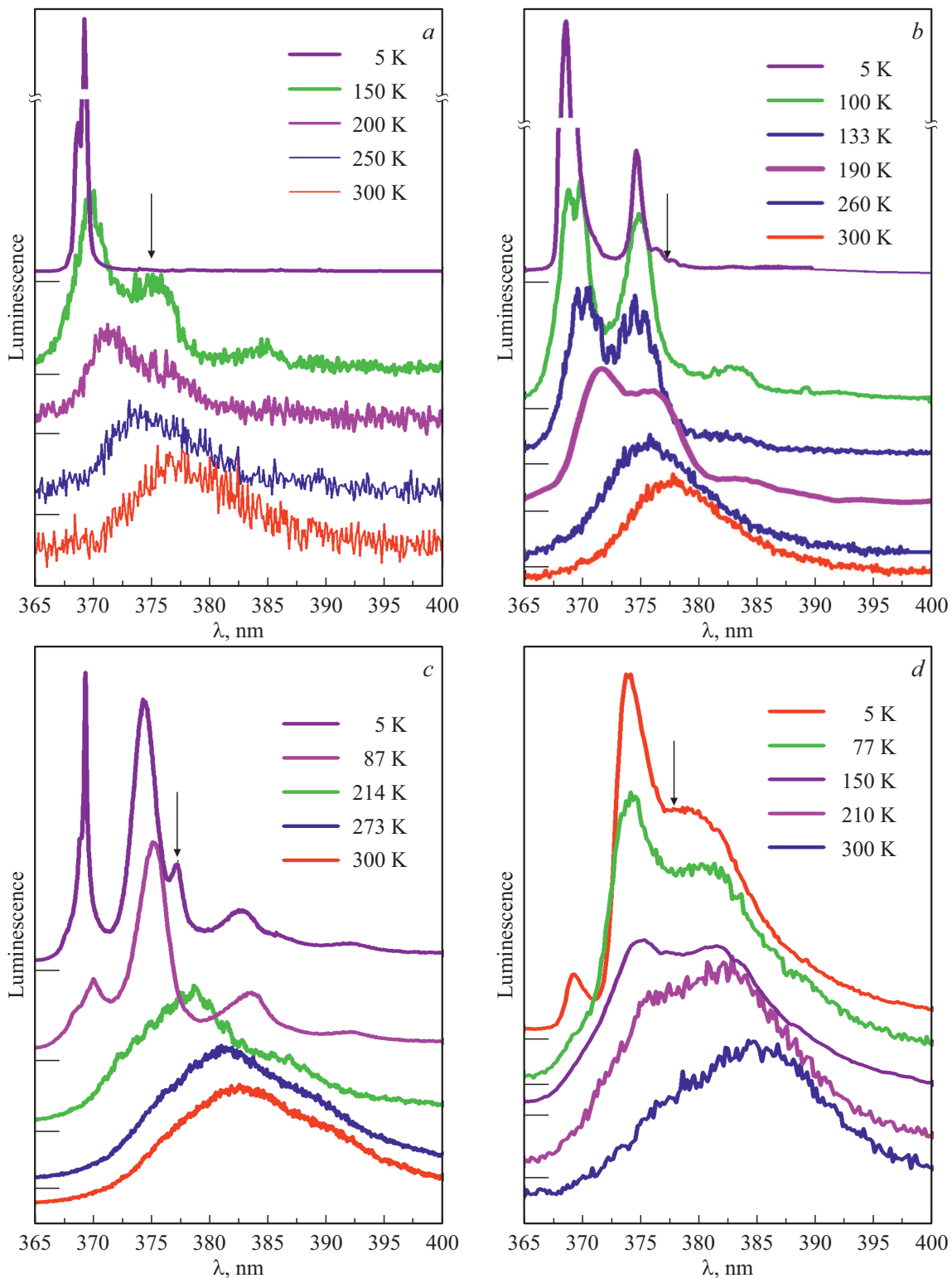


Рис. 1. Спектры ФЛ различных образцов ZnO при возбуждении He-Cd-лазером в температурном диапазоне 5–300 К: *a* — нелегированного монокристалла; *b* — ALD-пленки $d = 4$ нм; *c* — порошка; *d* — ALD-пленки $d = 450$ нм.

состоянии (кривая *air 1*) сложный, с максимумом при 382 нм и двумя отчетливыми особенностями при 376 и 391 нм, практически повторяющий описанный выше спектр порошка при 300 К (рис. 1, *c*). В результате

вакуумирования (кривая *vacuum 1*) наблюдается увеличение интенсивности экситонной полосы в ~ 2.5 раза, уширение почти в 2 раза и смещение полосы и длинноволновую сторону (максимум — 387 нм), при этом

форма полосы предполагает наличие сложной структуры. Смещение в длинноволновую сторону при вакуумировании может свидетельствовать об усилении экситон-фононной структуры. После напуска воздуха (кривая air 2) интенсивность спектра ЭЛ падает, а экситонная полоса с максимумом около 376 nm и слабой особенностью при 382 nm приобретает вид, характерный для излучения малодефектных кристаллов и пленок при 300 K (рис. 1). При последующем вакууме (кривая vacuum 2) наблюдаются увеличение интенсивности в ~ 4 раза (относительно air 2) и частичное разрешение структуры. Заметное коротковолновое смещение полосы согласуется с общей тенденцией изменения спектрального положения экситонной полосы в результате цикла (рис. 2).

Установленные ранее закономерности изменений интенсивности экситонной люминесценции при сменах среды были объяснены в [3] явлениями фотодесорбции и фотоадсорбции кислорода. Именно кислород является самым сильным окислителем из всех атмосферных газов, активно влияющим на оптические свойства. На поверхности оксида цинка молекула кислорода может находиться в слабо (O_2^-) и сильно (O^-) связанных формах [8]. В процессах фотодесорбции в первую очередь выходит слабосвязанный кислород. В результате количество дефектов в приповерхностной области образ-

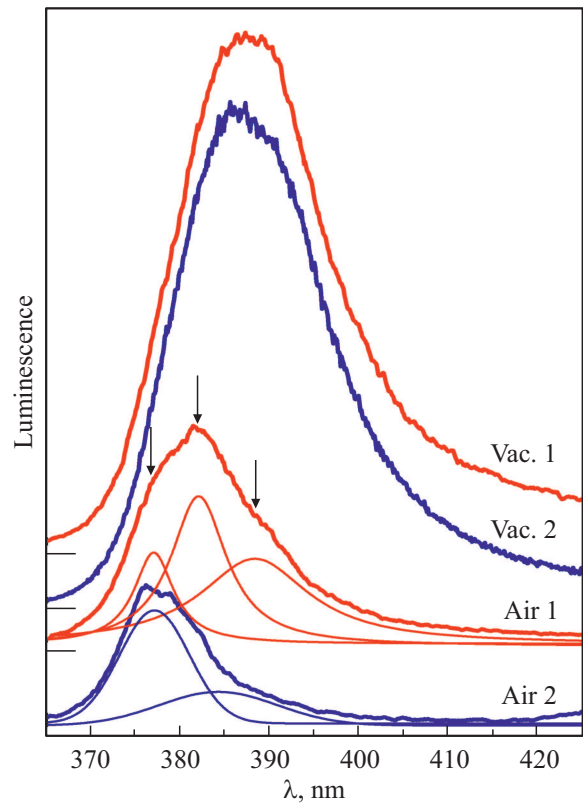


Рис. 3. Спектры ФЛ порошка ZnO при $T = 300$ K и непрерывном возбуждении He-Cd-лазером в циклах смены среды: воздух 1—вакуум 1—воздух 2—вакуум 2. Для кривых air 2 и air 1 приведены разложения на 2 и 3 гауссиана соответственно.

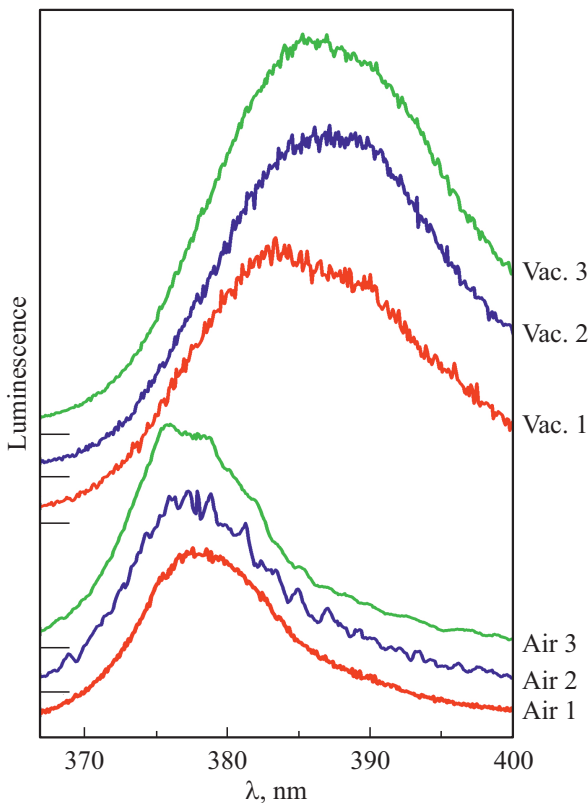


Рис. 2. Спектры ФЛ порошка ZnO при $T = 300$ K и непрерывном возбуждении He-Cd-лазером в трех последовательных циклах смены среды воздух—вакуум.

ца возрастает. Об этом свидетельствуют и увеличение ширины полосы излучения в вакууме, и смещение максимума полосы в длинноволновую сторону. При напуске воздуха и адсорбции кислорода количество дефектов (вакансий кислорода) уменьшается. Обратимость результатов в циклах изменения среды свидетельствует, что речь идет о собственных дефектах. Заметим, что адсорбированный на поверхности ZnO кислород является центром безызлучательной рекомбинации для экситонов, что также, как изменение наклона зон [3], является фактором, уменьшающим интенсивность экситонного излучения образцов на воздухе.

4. Заключение

Исследована экситонная ФЛ оксида цинка (монокристаллов, нанокристаллических порошков, тонких ($d = 4, 450$ nm) ALD-пленок на Si-подложках в температурном интервале от 5 до 300 K при возбуждении He-Cd-лазером. Проанализировано формирование контура полосы экситонного излучения при $T = 300$ K образцов, спектры ФЛ которых при $T = 5$ K различаются интенсивностью полосы 374.5 nm (электрон зоны проводимости — акцептор). Результаты свидетельствуют, что в

основе расхождений в положении максимума экситонной полосы излучения ZnO при комнатной температуре (376–385 nm), форме ее контура и полуширины лежат зависящие от степени дефектности образцов вклады в излучение экситонного, экситон-фононного и дефектного излучений.

Изучено влияние процессов фотодесорбции и фотоадсорбции кислорода на спектр экситонного излучения порошка ZnO при комнатной температуре в последовательных циклах смены среды воздух–вакуум при непрерывном возбуждении He-Cd-лазером. Установлено влияние собственных дефектов на спектральное положение максимума, форму и полуширину экситонной полосы излучения.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам Ресурсного Центра СПбГУ „Инновационные технологии композитных наноматериалов“.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ № 51125686 и гранта РФФИ № 190200576.

Список литературы

- [1] U. Ozgur, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkos. *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- [2] Aleksandra B. Djursis, Y.H. Leung. *Small* **2**, 8–9, 944 (2006).
- [3] И.Х. Акопян, М.Э. Лабзовская, А.А. Лисаченко, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов. *ФТТ* **60**, 2, 346 (2018).
- [4] M. Shirra, R. Schneider, A. Reiser, G.M. Prinz, M. Feneberg, J.J. Biskupek, U. Kaiser, C.E. Krill, K. Thonke, R. Sauer. *Phys. Rev. B* **77**, 125215 (2008).
- [5] С.Ю. Вербин, С.А. Пермогоров, А.Н. Резницкий, Св.А. Пендюр, О.Я. Таленский. *ФТТ* **1**, 84 (1989).
- [6] A. Teke, U. Ozgur, S. Dogan, X. Gu, H. Morkos, B. Nemeth, J. Nause, H.O. Everitt. *Phys. Rev. B* **70**, 195207 (2004).
- [7] J.W. Sun, Y.M. Lu, Y.C. Liu, D.Z. Shen, Z.Z. Zhang, B. Yao, B.H. Li, J.Y. Zhang, D.X. Zhao, X.W. Fan. *J. Appl. Phys.* **102**, 043522 (2007).
- [8] V.V. Titov, A.A. Lisachenko, I.Kh. Akopyan, M.E. Labzovskaya, B.V. Novikov. *J. Luminescence*. **195**, 153 (2018).

Редактор К.В. Емцев