

09.1

Краевая фотолюминесценция в порошке ZnO при комнатной и азотной температурах

© С.Д. Абдурахмонов, В.С. Горелик

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия
E-mail: SunnatAlloh@gmail.com

Поступило в Редакцию 26 октября 2023 г.

В окончательной редакции 27 декабря 2023 г.

Принято к публикации 27 декабря 2023 г.

Выполнены экспериментальные исследования фотолюминесценции порошка оксида цинка при комнатной и азотной температурах в экситонной области спектра. В ультрафиолетовой области спектра обнаружена краевая полоса излучения экситонов. Наблюдается влияние температуры на положение и интенсивность полосы фотолюминесценции.

Ключевые слова: фотолюминесценция, полоса излучения, порошок, оксид цинка, спектр.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.08.57515.19780

Оксид цинка (ZnO) является широкозонным полупроводниковым (II–VI) материалом, который имеет большой потенциал применения в различных областях. В последние годы ZnO широко изучался в различных формах. Среди наиболее изученных можно отметить порошки [1], объемные монокристаллы [2], тонкие пленки [3,4], наногранулы [5], нанопроволоки [6] и наностержни [7]. ZnO имеет кристаллическую структуру вюрцита с гексагональной элементарной ячейкой и соотношением параметров решетки c/a между 1.5393 и 1.6035, обладает большой энергией связи экситона (60 meV [4]), что примерно в 3 раза больше, чем у широкозонных полупроводников ZnSe и GaN (25 meV) [8]. Обладая сравнительно большой экситонной энергией связи и шириной запрещенной зоны $E_g = 3.37$ eV при комнатной температуре [9], ZnO считается конкурентом GaN, который в настоящее время используется для создания светодиодов, лазеров и детекторов в ближней ультрафиолетовой (УФ) и сине-зеленой областях спектра [10]. Экситонные структуры в ZnO были широко изучены [11,12], и известно, что вследствие малой диэлектрической проницаемости и больших эффективных масс экситоны имеют большую энергию связи. Также благодаря большой энергии связи биэкситонов (12–20 meV) ZnO является перспективным материалом для использования в оптических устройствах, связанных с экситонами [13].

ZnO является ярким УФ-излучателем/поглотителем, и в связи с этим особый интерес представляет исследование этого оксида в УФ-области спектра. УФ-излучение, или так называемое краевое излучение (near-band-edge emission), расположено вблизи его края поглощения (3.381 eV [13]) и возникает в результате экситонной рекомбинации. В последние годы фотолюминесцентные свойства ZnO в УФ-области спектра широко изучались для разных его форм и в различных условиях [1,14–18]. В работе [18] было выявлено, что краевое излуче-

ние зависит от структуры и морфологии ZnO. Кроме структурных факторов имеет место влияние внешних условий, таких как температура и энергия лазерного излучения [1].

Таким образом, исследование влияния внешних условий и, в частности, температурного режима на фотолюминесценцию ZnO вызывает большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Задача настоящей работы состоит в исследовании фотолюминесценции в порошке микронных частиц ZnO при комнатной (293 K) и азотной (77 K) температурах. При этом для возбуждения УФ-излучения был использован азотный лазер.

На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки. Для возбуждения фотолюминесценции поликристаллического порошка ZnO использовался импульсно-периодический азотный лазер. Лазер генерировал импульсы длительностью 10 ns с частотой повторения 100 Hz и длиной волны возбуждения 337 nm. Средняя выходная мощность лазера составляла 10 mW. УФ-возбуждение лазерного источника 1 фокусировалось кварцевой линзой 2 в кювету 3, содержащую исследуемый образец. Образец представлял собой поликристаллический порошок ZnO с размером частиц 3–5 μm .

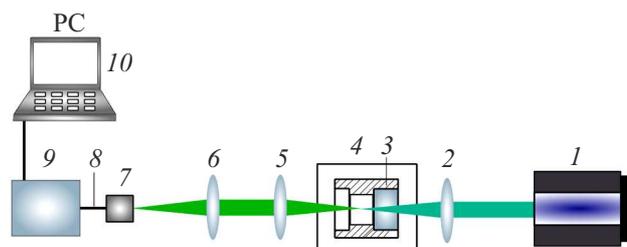


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — лазер, 2, 5, 6 — линзы, 3 — кювета с образцом, 4 — криостат, 7 — оптический зонд, 8 — оптоволокно, 9 — спектрометр FSD-8, 10 — компьютер.

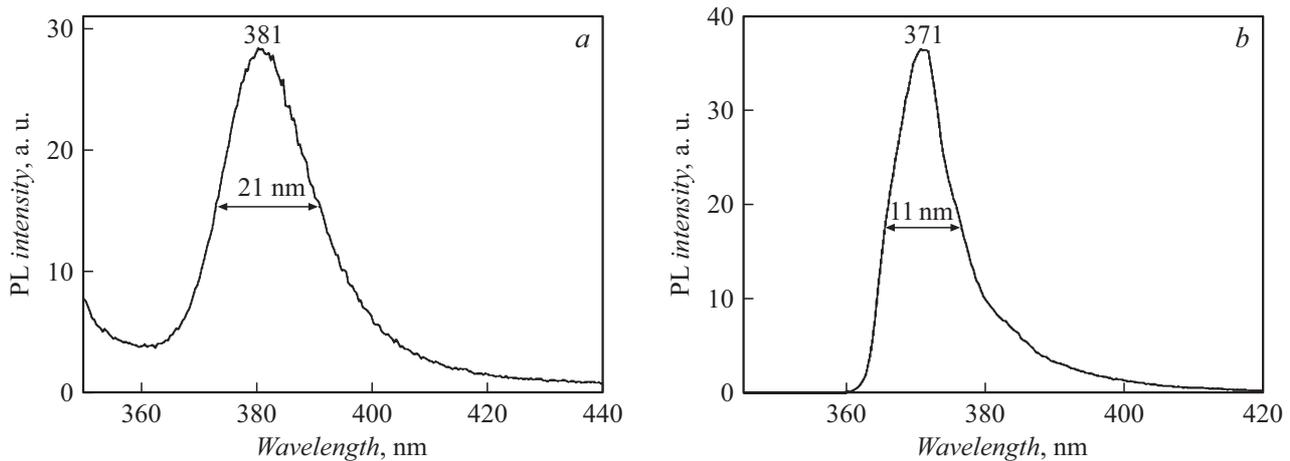


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции порошка ZnO при УФ-возбуждении с длиной волны $\lambda_{ex} = 337$ nm при комнатной (a) и азотной (b) температурах.

Кювета находилась при комнатной температуре или помещалась в криостат с жидким азотом 4. После кюветы световой пучок проходил через систему фокусирующих линз 5, 6, оптический зонд 7 и оптоволокну 8 и подавался на спектрометр FSD-8 (9 на рис. 1), подключенный к компьютеру 10. С использованием матричного детектора спектрометр измерял спектры фотолюминесценции в спектральном диапазоне 200–850 nm при времени экспозиции от 100 μ s до 20 s. Спектральное разрешение при измерении составляло ~ 1 nm.

На рис. 2 приведены спектры фотолюминесценции образца поликристаллического ZnO при использовании в качестве источника возбуждения УФ-излучения с длиной волны $\lambda_{ex} = 337$ nm при комнатной и азотной температурах. Как видно из рис. 2, a и b, в спектрах фотолюминесценции образца обнаруживаются характерные коротковолновые полосы излучения вблизи края поглощения ZnO, или так называемая краевая люминесценция. Появление наблюдаемых коротковолновых полос на длине волны 371 nm (3.333 eV) и 381 nm (3.246 eV) (рис. 2, a и b) объясняется несколькими возможными причинами. В частности, одной из причин появления наблюдаемых полос может быть прямой межзонный переход электрона из зоны проводимости в валентную зону или переход с уровня цинкового междоузельного дефекта (Zn_i) в валентную зону. Ранее сообщалось [13], что обнаруженная полоса фотолюминесценции соответствует экситонному излучению и обусловлена рекомбинацией свободных экситонов.

Из приведенных спектров (рис. 2, a и b) видно, что обнаруживается зависимость интенсивности фотолюминесценции образца от температуры. Понижение температуры образца до температуры жидкого азота приводит к увеличению интенсивности.

Кроме того, обнаруживается, что понижение температуры влияет на ширину пика: происходит сужение пика (рис. 2, b). Полная ширина на полувысоте (FWHM) полос фотолюминесценции при азотной температуре

составляет ~ 11 nm, что примерно в 2 раза меньше, чем при комнатной температуре (~ 21 nm). Как сообщается в [19], излучение в УФ-области с полной шириной ~ 15 nm относится к рекомбинации свободных экситонов, что сравнительно близко к полной ширине образца, исследуемого в настоящей работе.

Кроме того, понижение температуры образца до температуры жидкого азота влияет на положение полосы излучения. Как видно из рис. 2, b, происходит смещение полосы в сторону коротковолновой области спектра на ~ 10 nm (синее смещение). В работе [17] было изучено влияние концентрации свободных электронов n_e (в пределах 10^{13} – 10^{18} cm^{-3}) на положение пика краевой люминесценции объемных кристаллов ZnO при комнатной температуре. Было показано, что при температуре 300 K происходит смещение полосы фотолюминесценции от ~ 3.312 eV ($n_e = 10^{13}$ cm^{-3}) до ~ 3.27 eV ($n_e = 10^{18}$ cm^{-3}). При низком значении n_e ширина запрещенной зоны кристалла составляет $E_g = 3.372$ eV. Предполагается, что смещение полосы в сторону низких энергий при увеличении n_e связано с уменьшением ширины запрещенной зоны. Как можно заметить на рис. 2, b, для исследуемого образца наблюдается аналогичное поведение полосы фотолюминесценции, и наблюдаемый эффект, возможно, связан с увеличением ширины запрещенной зоны при азотной температуре.

Энергетическая диаграмма для порошка ZnO приведена на рис. 3. Для образца ZnO уровень свободных экситонов (free excitons, FX) находится на 0.12 eV ниже дна зоны проводимости (рис. 3). Как уже известно, механизмы увеличения и уменьшения ширины запрещенной зоны в ZnO представляют собой сложные процессы, которые зависят от ряда факторов, таких как температура, размер кристаллитов и тип легирующих элементов [20].

Таким образом, была получена фотолюминесценция в порошке ZnO при УФ-возбуждении с длиной волны 337 nm. В спектрах фотолюминесценции обнаружена краевая люминесценция в УФ-диапазоне длин волн.

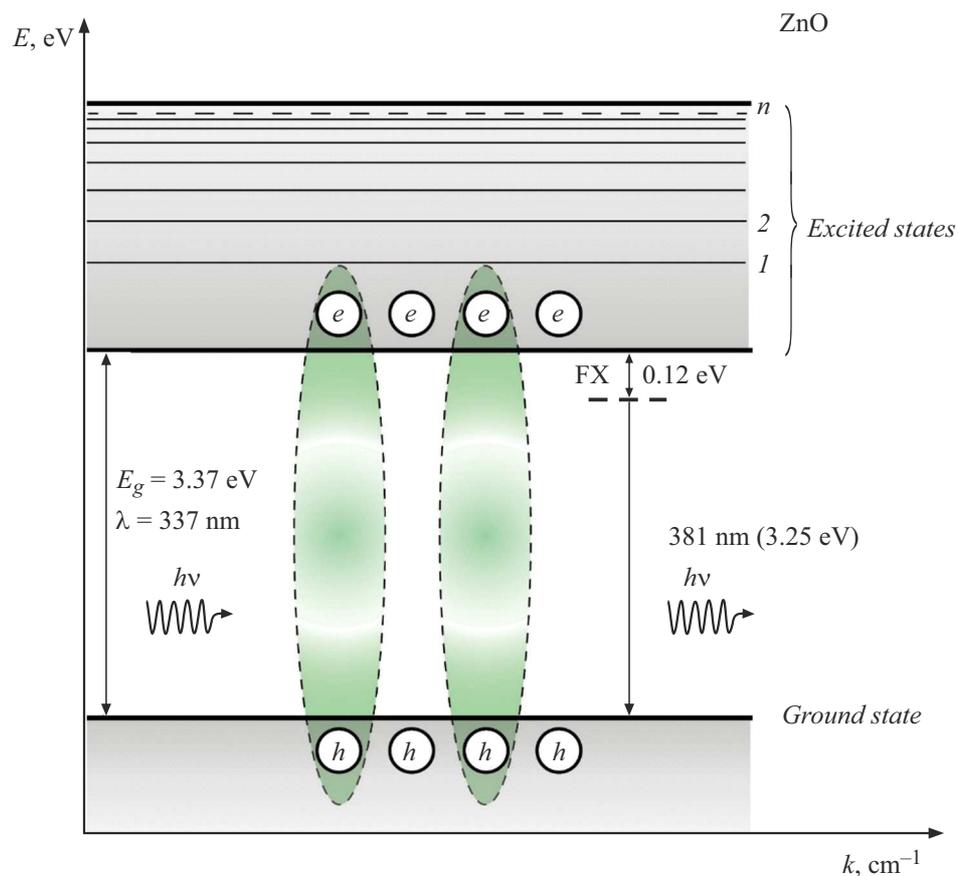


Рис. 3. Схематическая диаграмма энергетических переходов в УФ-области спектра при комнатной температуре в порошке ZnO.

Было выявлено, что понижение температуры образца до температуры жидкого азота приводит к смещению положения (синее смещение) и увеличению интенсивности полосы фотолюминесценции. Таким образом, в условиях низкой температуры существует возможность увеличения ширины электронной запрещенной зоны.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90084.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М.А. Шевченко, С.Ф. Уманская, С.Д. Абдурахмонов, Н.В. Чернега, С.С. Граськин, Крат. сообщ. по физике ФИАН, № 2, 40 (2022). [M.A. Shevchenko, S.F. Umanskaya, S.D. Abdurakhmonov, N.V. Chernega, S.S. Graskin, Bull. Lebedev Phys. Inst., **49** (2), 55 (2022). DOI: 10.3103/S1068335622020075].
- [2] E. Nowak, M. Szybowicz, A. Stachowiak, W. Koczorowski, D. Schulz, K. Paprocki, K. Fabisiak, S. Los, Appl. Phys. A, **126** (7), 552 (2020). DOI: 10.1007/s00339-020-03711-2
- [3] M.R. Islam, J. Podder, Cryst. Res. Technol., **44** (3), 286 (2009). DOI: 10.1002/crat.200800326
- [4] R.E. Marotti, P. Giorgi, G. Machado, E.A. Dalchiele, Solar Energy Mater. Solar Cells, **90** (15), 2356 (2006). DOI: 10.1016/j.solmat.2006.03.008
- [5] M. Gilliot, A. Hadjadj, J. Martin, J. Lumin., **192**, 25 (2017). DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.06.017
- [6] A. Galdámez-Martínez, G. Santana, F. Güell, P.R. Martínez-Alanis, A. Dutt, Nanomaterials, **10** (5), 857 (2020). DOI: 10.3390/nano10050857
- [7] S. You, A. Patelli, P. Ghamgosar, T. Cesca, F. Enrichi, G. Mattei, A. Vomiero, APL Mater., **7** (8), 081111 (2019). DOI: 10.1063/1.5110984
- [8] B. Monemar, P.P. Paskov, J.P. Bergman, G. Pozina, A.A. Toropov, T.V. Shubina, T. Malinauskas, A. Usui, Phys. Rev. B, **82** (23), 235202 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.235202
- [9] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, A.Z. Moshfegh, Thin Solid Films, **605**, 2 (2016). DOI: 10.1016/j.tsf.2015.12.064
- [10] Ü. Özgür, D. Hofstetter, H. Morkoç, Proc. IEEE, **98** (7), 1255 (2010). DOI: 10.1109/JPROC.2010.2044550
- [11] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, T.C. Collins, Appl. Phys. Lett., **79** (23), 3794 (2001). DOI: 10.1063/1.1412435

- [12] A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, H.O. Everitt, *Phys. Rev. B*, **70** (19), 195207 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.195207
- [13] P. Corfdir, M. Abid, A. Mouti, P.A. Stadelmann, E. Papa, J.-P. Ansermet, J.-D. Ganière, B. Deveaud-Plédran, *Nanotechnology*, **22** (28), 285710 (2011). DOI: 10.1088/0957-4484/22/28/285710
- [14] N.A. Martynova, S.T. Umedov, L.S. Lepnev, M.Y. Komarova, A.V. Grigorieva, *SN Appl. Sci.*, **2** (4), 560 (2020). DOI: 10.1007/s42452-020-2341-z
- [15] M. Kashif, U. Hashim, M.E. Ali, S.M.U. Ali, M. Rusop, Z.H. Ibupoto, M. Willander, *J. Nanomater.*, **2012** (9), 452407 (2012). DOI: 10.1155/2012/452407
- [16] D. Raoufi, *J. Lumin.*, **134**, 213 (2013). DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.08.045
- [17] N.C. Giles, C. Xu, M.J. Callahan, B. Wang, J.S. Neal, L.A. Boatner, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (25), 251906 (2006). DOI: 10.1063/1.2410225
- [18] J. Thirumalai, *Luminescence: an outlook on the phenomena and their applications* (IntechOpen, 2016). DOI: 10.5772/64937
- [19] V.A. Fonoberov, K.A. Alim, A.A. Balandin, F.X. Xiu, J.L. Liu, *Phys. Rev. B*, **73** (16), 165317 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevB.73.165317
- [20] A. Hassan, M.F. Iqbal, S. Maksym, M. Tetiana, M. Azam, Z. Kanwal, I. Irfan, B. Li, Y. Jiang, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **30** (23), 20544 (2019). DOI: 10.1007/s10854-019-02418-2