

03,09

Проявление десорбции кислорода в спектрах фотолюминесценции ZnO

© И.Х. Акопян, М.Э. Лабзовская, А.А. Лисаченко, Б.В. Новиков, А.Ю. Серов, В.В. Титов, Н.Г. Философов

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: xrul@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 марта 2016 г.)

Исследовано влияние десорбции кислорода на фотолюминесценцию (ФЛ) оксида цинка. Фотодесорбция и термодесорбция кислорода контролировалась масс-спектрометрическим методом. Обнаружено многократное увеличение экситонной ФЛ при удалении кислорода с поверхности ZnO. Процесс носит обратимый характер. Обсуждается механизм роста интенсивности экситонной люминесценции ZnO в процессе десорбции кислорода.

1. Введение

Кристаллическому оксиду цинка принадлежит важная роль в изучении многих явлений физики полупроводников. Фотолюминесцентные исследования этого широкозонного материала дали ценную информацию о поляритонном излучении, природе экситон-примесных комплексов, экситон-фононном взаимодействии, нелинейных оптических эффектах [1,2]. ZnO является весьма эффективным фотокатализатором. Фотогенерированные электроны и дырки стимулируют многообразные окислительно-восстановительные реакции на поверхности, приводя к изменению электрофизических и оптических характеристик образца [3].

В последние годы значительная часть работ по ZnO выполняется на нанокристаллических объектах — тонких пленках, нанолентах, нанопроволоках, системах ядро-оболочка и других сложных структурах на их основе. При большом отношении поверхности к объему в этих объектах состояние поверхности может оказывать существенное влияние на протекание оптических и электронных процессов, что подтверждается многочисленными экспериментами. Например, исследования фотолюминесценции тонких пленок ZnO [4], нанопроволок [5,6], наногребней [7], структур нанопроволока/нанояма [8] и т.д. свидетельствуют о том, что в низкотемпературных спектрах люминесценции присутствует интенсивная полоса экситона, локализованного поверхностными состояниями (поверхностного экситона). В работе [9] излучение поверхностного экситона, локализованного акцептороподобными поверхностными состояниями, наблюдалось в спектре чистых монокристаллов после их выдержки на воздухе. В нашей работе [10] в пленках и порошках ZnO обнаружена локализация экситонов на флуктуациях поверхностного потенциала, вызванных неоднородными электрическими полями.

Увеличение роли поверхности повышает роль среды, в которой находится образец. С одной стороны, хими-

ческое строение поверхности в значительной степени определяется адсорбированными атомами. С другой, известно, что некоторые особенности люминесценции связывают с фотодесорбцией адсорбированных атомов, прежде всего — кислорода.

Фотодесорбция в вакуум кислорода, CO, N₂ и других молекул с поверхности ZnO при различных температурах и параметрах освещения установлена прямыми масс-спектрометрическими опытами [11]. Эти процессы обусловлены различными механизмами электронного обмена адсорбированных частиц поверхностных атомов с поверхностью. Показано, что при высоких плотностях световых потоков в области собственного поглощения десорбируются не только адсорбированный кислород, но и поверхностные решеточные анионы [12].

В настоящей работе исследуется влияние процессов фотоадсорбции и фотодесорбции различных газов на фотолюминесценцию (ФЛ) ZnO в экситонной и примесной областях спектра с одновременным масс-спектрометрическим анализом.

2. Эксперимент

Исследованы спектры ФЛ порошка ZnO марки о.с.ч. А2-14 (содержание примесей менее 10⁻²%) и пленок ZnO, полученных методом атомного наплаивания (ALD) на Si(111) — подложки [10]. Характеризация порошков и пленок осуществлялась методами рентгеновской дифракции (XRD) и электронной сканирующей микроскопии (SEM). Порошки и пленки имели гексагональную структуру вюрцитного типа. Как показывают данные XRD, оптическая ось *C* в пленках направлена нормально к поверхности. Исследовались пленки толщиной 100 nm, синтезированные при температурах 180 и 240°C. SEM-изображения пленок (рис. 1, *a*) [10] показывают, что они состоят из плотно расположенных столбиков с коническими вершинами. SEM-изображения порошков показывают (рис. 1, *b*), что они состоят из конгломера-

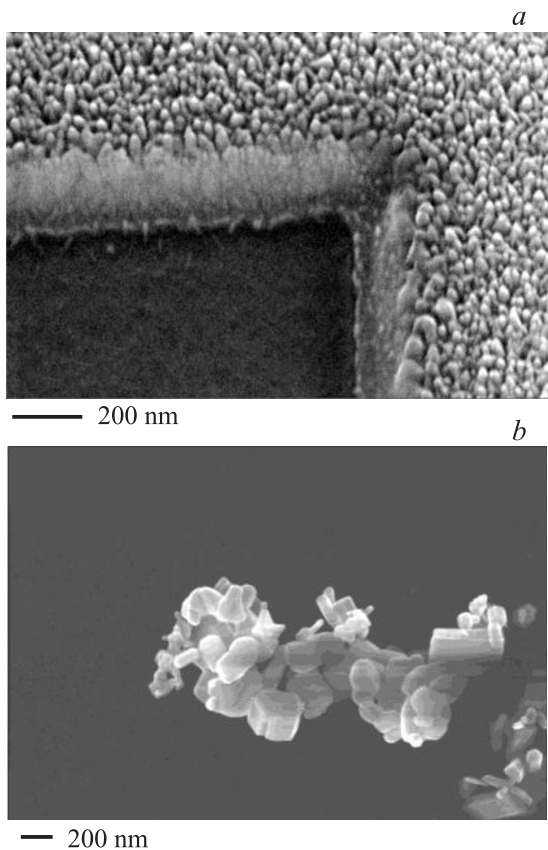


Рис. 1. SEM-изображения пленки ZnO, выращенной методом ALD (a) [10], и порошка (b).

тов кристаллитов с размерами от 10 до 100 nm. Размеры конгломератов — до 10 μm .

Спектры ФЛ изучены в интервале температур 5–300 K при возбуждении He–Cd-лазером ($\lambda = 325 \text{ nm}$) при плотности возбуждения 0.3 kW/cm^2 . Использовались монохроматор МДР-204-2 фирмы „ЛОМО-фотоника“ и гелиевый криостат замкнутого цикла фирмы „Janis Research Company“. Эта же установка использовалась при исследовании влияния десорбции и адсорбции на спектры экситонного излучения при 300 K при изменении давления в криостате.

Установка для исследования влияния газовой фазы на спектры ФЛ включала масс-спектрометр Hiden HAL201RC и сверхвысоковакуумный кварцевый реактор, связанный с системами напуска чистых (99.999%) газов. В этом случае фотолюминесцентные спектры изучались одновременно с масс-спектрометрическим анализом состава газовой фазы. Конструкция реактора позволяла анализировать состав газа над образцом в квазистационарном (интегральном) режиме и в дифференциальном режиме проходящего потока. В этих экспериментах использовался спектрофлюориметр Cary Eclipse FL1110M012 при низких уровнях возбуждения ксеноновой лампой. Интенсивность возбуждающего излучения в импульсе не превышала 40 mW/cm^2 , средняя мощность $< 15 \mu\text{W/cm}^2$. Спектры ФЛ, снятые в области

возбуждения $300 < \lambda < 360 \text{ nm}$ не выявили спектральных особенностей, поэтому для стандартизации условий опыта всегда использовали $\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$.

3. Результаты и обсуждение

Спектры ФЛ-порошков и пленок ZnO, полученных методом ALD, изучались нами ранее [10,13]. Порошки и пленки являются удобными объектами для исследования процессов адсорбции и десорбции различных газов из-за высокого соотношения поверхности и объема. На рис. 2 в качестве примера даны ФЛ спектры пленки ZnO толщиной 100 nm, синтезированной при 240°C , при различных температурах. В коротковолновой области спектра при $T = 5 \text{ K}$ проявляется обычная для экситонной люминесценции структура [2]. Наблюдается также слабая широкая полоса в зеленой области спектра, происхождение которой связывается с собственными дефектами в ZnO [14]. Видно, что повышение температуры до комнатной помимо смещения спектра в длинноволновую сторону приводит к падению интенсивности. При этом меняется соотношение интенсивностей экситонного излучения и „зеленой“ полосы — относительная интенсивность последней заметно возрастает. При $T = 300 \text{ K}$ в спектре наблюдаются полоса излучения свободного экситона с максимумом $\sim 385 \text{ nm}$ и интенсивная полоса с максимумом $\sim 520 \text{ nm}$.

Спектры возбуждения люминесценции порошков и пленок при комнатной температуре показывают, что „зеленая“ полоса, как и экситонное излучение, возбуждается в области фундаментального поглощения.

Изучено влияние состава газовой среды на спектры ФЛ-порошка ZnO при $T = 300 \text{ K}$. В качестве исходных образцов использовался порошок, предварительно очищенный прогревом в потоке кислорода при

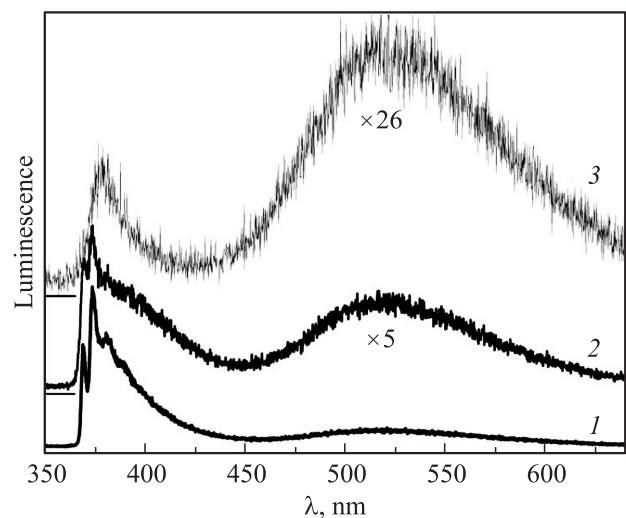


Рис. 2. Спектры ФЛ-пленки ZnO при возбуждении He–Cd-лазером при температурах 5 (кривая 1), 77 (кривая 2) и 300 K (кривая 3).

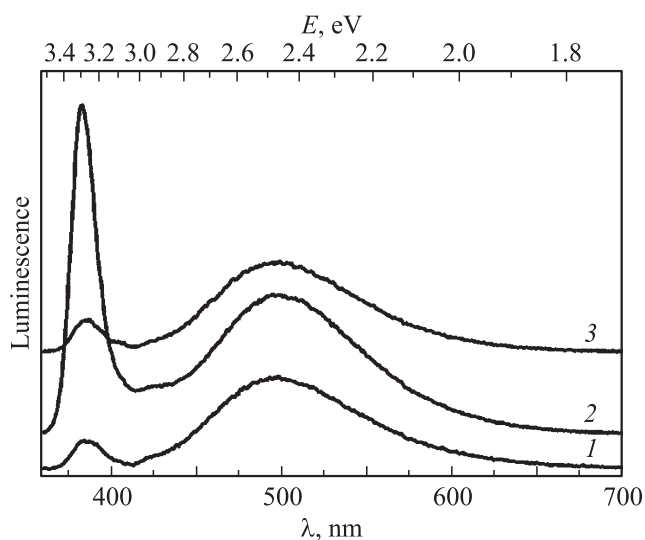


Рис. 3. Спектры ФЛ „окисленного“ порошка ZnO при возбуждении ксеноновой лампой при $T = 300$ К в исходном состоянии (1), после отжига в водороде при 650 К (2) и последующего напуска кислорода (3).

$p = (2-6) \text{ Torr}$ при 800 К в течение 2–3 h и затем охлажденный в атмосфере кислорода (т.н. „окисленный“ ZnO). Кривая 1 на рис. 3 соответствует спектру исходного образца, кривая 2 — спектру этого образца после отжига при $T = 650$ К в атмосфере водорода и кривая 3 — спектру ФЛ после последующего напуска кислорода. Термическое восстановление окисленного порошка ZnO в атмосфере водорода при 650 К увеличивает более чем на порядок величины интенсивность экситонной люминесценции и приблизительно в полтора раза интенсивность „зеленой“ полосы. Установлено, что отжиг порошка в атмосфере окиси углерода также увеличивает интенсивность всех полос, однако величина эффекта ниже такового в атмосфере водорода, что может быть объяснено большей восстанавливающей активностью водорода. Проведенный одновременно масс-спектрометрический анализ обнаруживает при отжиге образцов в атмосфере водорода и окиси углерода при 650 К продукты их реакции с кислородом — H_2O и CO_2 соответственно. Последующий напуск кислорода при комнатной температуре, как это видно из рис. 3 (кривая 3), полностью удаляет восстановительный эффект высокотемпературного отжига в атмосфере водорода.

Естественно предположить, что в результате высокотемпературного отжига ZnO в атмосфере электроположительных газов происходит удаление адсорбированного и структурного решеточного кислорода. В последнем случае на поверхности создаются вакансии кислорода с одним или двумя локализованными электронами (типа F^{+} - и F -центров) [15]. Поверхностная природа явления следует из установленного факта, что индуцированный отжиг в атмосфере водорода и окиси углерода эффект полностью снимается при адсорбции кислорода

при комнатной температуре, когда диффузией кислорода в объем можно пренебречь.

Образование положительно заряженных вакансий кислорода на поверхности (по данным [16] десорбция кислорода в вакууме при $T > 500$ К формирует $10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ кислородных вакансий) приводит к уменьшению величины загиба электронных зон. Известно [17], что для n -типа ZnO характерен сильный (с расстоянием между уровнем Ферми и минимумом зоны проводимости на поверхности до 1.2 eV) загиб зон вверх. Поскольку следствием этого эффекта является пространственное разделение электронов и дырок, уменьшение величины загиба зон приводит к усилению перекрытия волновых функций электронов и дырок и увеличению плотности экситонов. Можно предположить, что с этим связано увеличение интенсивности экситонной ФЛ.

Исследовано влияние УФ облучения на вид спектра ФЛ порошков при комнатной температуре. Кривая 1 на рис. 4 соответствует спектру ФЛ исходного „окисленного“ образца, находящегося в вакууме. Спектр снят при низкой (см. выше) интенсивности возбуждения светом ксеноновой лампы. Кривая 2 получена после длительного (в течение 10 min) облучения светом ксеноновой лампы с интенсивностью 0.5 W/cm^2 . Наблюдается увеличение интенсивности экситонной люминесценции, интенсивность зеленой полосы меняется слабо. Последующий напуск кислорода возвращает спектр к исходному виду (кривая 3).

Одновременно с исследованием люминесценции в том же реакторе масс-спектрометрическим методом исследовалась фотодесорбция кислорода с порошков и пленок. На рис. 5 дана кинетика фотодесорбции кислорода,

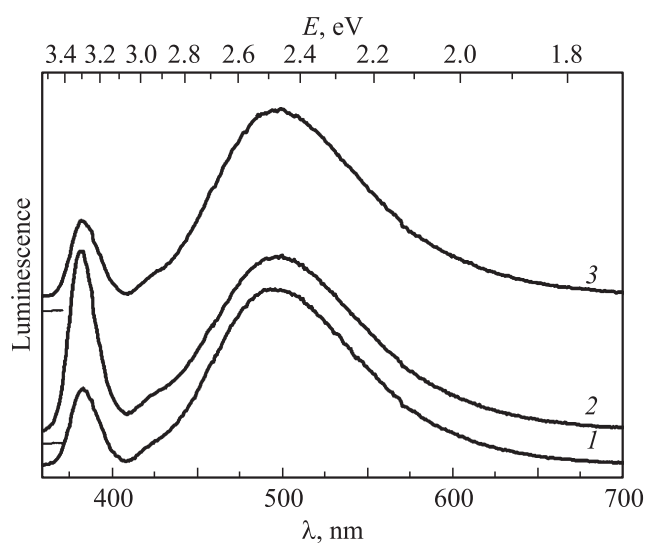


Рис. 4. Спектры ФЛ „окисленного порошка“ ZnO при возбуждении ксеноновой лампой при $T = 300$ К в исходном состоянии (1), после облучения светом ксеноновой лампы с интенсивностью 0.5 W/cm^2 в течение 10 min (2) и последующего напуска кислорода (3).

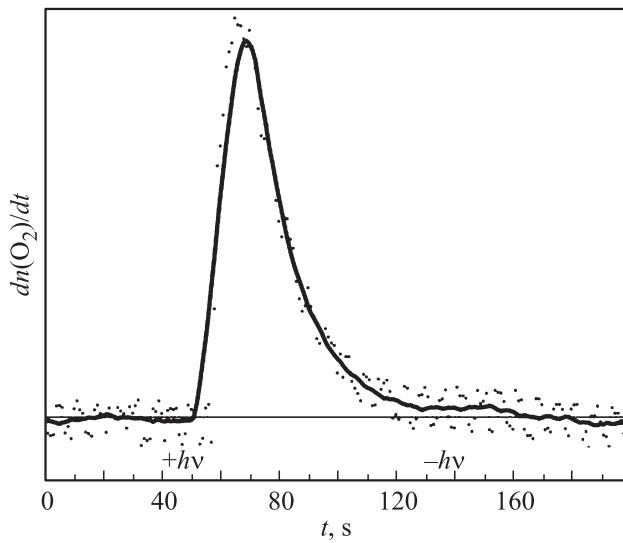


Рис. 5. Кинетика десорбции кислорода с пленки ZnO под действием УФ-облучения ксеноновой лампы.

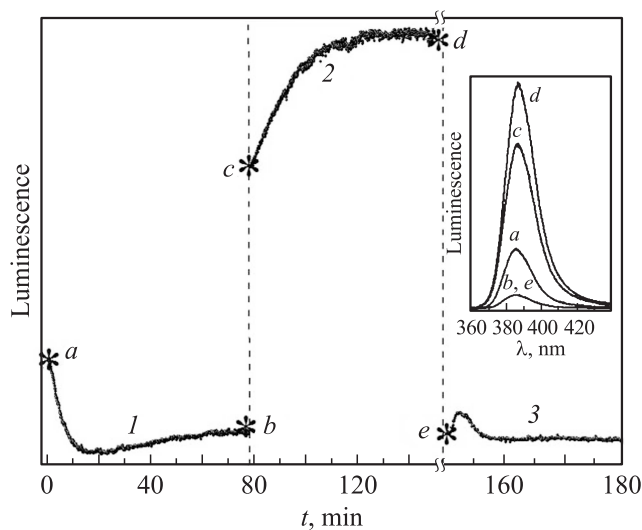


Рис. 6. Кинетика экситонного излучения порошка ZnO при непрерывном УФ-облучении He–Cd-лазером при $T = 300$ К в атмосфере (1), в вакууме (2) и при последующем напуске атмосферы (3). Вставка — полоса излучения свободного экситона в моменты времени, отмеченные звездочками.

полученная с поверхности 100 nm пленки ZnO методом масс-спектрометрии в дифференциальном режиме. Различаются быстрая и медленная фазы, связанные, очевидно, с десорбцией адсорбированного кислорода и с удалением решеточного кислорода поверхности соответственно [16]. Для получения количества фотодесорбированного газа кривая интегрируется. Число десорбированных молекул кислорода при УФ-облучении и в пленках, и в порошках ZnO (в последнем случае использовался интегральный режим с регистрацией изменения давления в реакторе над образцом) превышала $\sim 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Процессы фотодесорбции исследованы также на специально необработанных порошках, помещенных в вакуумную камеру низкотемпературного криостата. На рис. 6 показаны изменения интенсивности ФЛ порошка при комнатной температуре в максимуме экситонного излучения, отражающие кинетику десорбции и адсорбции при непрерывном УФ облучении He–Cd-лазером на воздухе (1), в вакууме (2) и при последующем напуске атмосферы (3). Вставка показывает полосу экситонного излучения в различные моменты времени, отмеченные звездочками. Первый этап облучения на воздухе соответствует установлению равновесия между процессами фотодесорбции и фотоадсорбции и включает характерное для фотодесорбции резкое возрастание ее скорости в момент включения света и последующее затухание. Видно, что откачка воздуха в камере криостата проявляется как резкое увеличение интенсивности люминесценции с последующим медленным возрастанием интенсивности и наступлением насыщения. Следует отметить, что в характере изменения интенсивности излучения, как и в масс-спектрометрическом анализе десорбции кислорода, обнаруживаются быстрая и медленная компоненты. Последующий напуск атмосферы в камеру криостата приводит к резкому падению интенсивности люминесценции до исходного уровня, что связано с эффектами повторной фотоадсорбции. В процессах фотодесорбции и фотоадсорбции в данном эксперименте, естественно, могут участвовать различные атмосферные газы. Однако представленные выше результаты позволяют предположить, что основную роль в изменении экситонной фотолюминесценции и в этом случае играет кислород.

4. Заключение

Проведенные исследования показывают, что отжиг образцов ZnO в атмосфере водорода и окиси углерода приводит к термодесорбции кислорода с образованием воды и углекислого газа соответственно, что подтверждается масс-спектрометрическим анализом.

При фотодесорбции удаление кислорода с поверхности происходит за счет взаимодействия адсорбированного кислорода с образованными УФ-светом дырками, диффундирующими к поверхности. Фотодесорбция кислорода также подтверждена масс-спектрометрическими исследованиями.

Процесс носит обратимый характер — и в случае термодесорбции, и в случае фотодесорбции вид спектра ФЛ восстанавливается в атмосфере кислорода.

Мы полагаем, что в какой бы зарядовой форме кислород ни адсорбировался на поверхности ZnO [12], десорбированный кислород создает на поверхности положительно заряженные вакансии кислорода. В результате поверхностный наклон зон уменьшается, что увеличивает перекрытие волновых функций электрона и дырки и способствует усилению экситонной люминесценции.

Обнаруженное увеличение экситонной ФЛ при удалении кислорода с поверхности ZnO может быть использовано для создания нелинейных эффектов с участием экситонов.

Авторы выражают благодарность сотрудникам следующих ресурсных центров СПбГУ: „Инновационные технологии композитных наноматериалов“; „Рентгенодифракционные методы исследования“; „Наноконструирование фотоактивных материалов“.

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**, 041 301 (2005).
- [2] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffman, B. Meyer, A. Waag. *Phys. J.* **5**, 33 (2008).
- [3] П.О. Артамонов, В.И. Клейменов, И.Ф. Моисеенко, А.А. Лисаченко. *Хим. физика* **10**, 10, 1335 (1991). A.M. Aprelev, P.O. Artamonov, A.A. Lisachenko. *Phys. Low-Dimens. Str.* **1**, 79 (1995).
- [4] S. Kuehn, S. Friede, S. Sadofev, S. Blumstengel, F. Henneberger, T. Elsaesser. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 191 909 (2013).
- [5] J.P. Richters, T. Voos, D.S. Kim, R. Scholz, M. Zacharias. *Nanotechnology* **19**, 305 202 (2008).
- [6] L. Wischmeier, T. Voos, I. Ruckmann, J. Gutowski, A.C. Mofor, A. Bakin, A. Wang. *Phys. Rev. B* **74**, 195 333 (2006).
- [7] Y. Yang, B.K. Tay, X.W. Sun, J.Y. Sze, Z.J. Han, J.X. Wang, X.H. Zhang, Y.B. Li, S. Zhang. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 071 921 (2007).
- [8] J. Grabowska, A. Meaney, K.K. Nanda, J.P. Mosnier, M.O. Henry, J.R. Duclere, E. McGlynn. *Phys. Rev. B* **71**, 115 439 (2005).
- [9] V.V. Travnikov, A. Freiberg, S.F. Savikhin. *J. Luminescence* **47**, 107 (1990).
- [10] И.Х. Акопян, В.Ю. Давыдов, М.Э. Лабзовская, А.А. Лисаченко, Я.А. Могунов, Д.В. Назаров, Б.В. Новиков, А.И. Романычев, А.Ю. Серов, А.Н. Смирнов, В.В. Титов, Н.Г. Философов. *ФТТ* **57**, 1817 (2015).
- [11] А.А. Лисаченко, И.Ф. Моисеенко А.А. Глебовский. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **46**, 2274 (1982). А.А. Лисаченко, Ю.Ф. Скорняков. *Поверхность* **9**, 54 (1982).
- [12] А.А. Lisachenko. *Phys. Low-Dim. Struct.* **7/8**, 231 (2002). А.А. Лисаченко, И.Ф. Моисеенко, А.А. Глебовский. *ЖТФ* **51**, 8, 1721 (1981).
- [13] М.Е. Labzovskaya, I.Kh. Акоруян, В.В. Novikov, А.Ю. Serov, N.G. Filosofov, L.L. Basov, V.E. Drozd, А.А. Lisachenko. *Proc. of 22nd Int. Symp. „Nanostructures: physics and technology“*. St.Petersburg (2014). P. 111.
- [14] A. van Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink. *J. Luminescence* **90**, 123 (2000). A.F. Kohan, G. Cedar, D. Morgan, C.G. Van de Walle. *Phys. Rev. B* **61**, 15 019 (2000).
- [15] Andrei A. Lisachenko. *J. Photochem. Photobiology A* **196**, 127 (2008).
- [16] А.А. Лисаченко, А.М. Апрельев. *Письма в ЖТФ*, **21**, 17, 9 (1995).
- [17] Y.J. Lin, C.L. Tsai. *J. Appl. Phys.* **100**, 113 721 (2006).