

09,03

Фотоиндуцированные эффекты в спектрах люминесценции ZnO

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

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: xrul@mail.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2017 г.)

Проведено исследование влияния интенсивного УФ-облучения на спектры фотолюминесценции (ФЛ) порошков и нанокристаллических пленок ZnO, полученных методом атомного наплавления (ALD). При комнатной температуре изучено поведение спектров при непрерывном облучении УФ-светом в многократных циклах вакуум–атмосфера. Обсуждены изменения интенсивностей экситонного излучения и излучения в области „зеленой“ полосы, связанные с явлениями фотодесорбции и фотоадсорбции кислорода. В температурном диапазоне 5–300 К изучено влияние сильного УФ-облучения на спектр ближней красной люминесценции пленок ZnO. Обсуждена природа новой линии, возникающей в ФЛ облученной пленки в области излучения связанных экситонов.

DOI: 10.21883/FTT.2018.02.45391.223

1. Введение

Экситонные и фононные состояния в оксиде цинка, востребованном материале для приборов УФ-оптоэлектроники, катализа, биомаркеров и др., изучены весьма подробно [1]. ZnO — прямозонный полупроводник с разрешенными переходами, в котором коэффициент поглощения в экситонных и зон-зонных переходах достигает значений 10^5 cm^{-1} и более. При таких коэффициентах поглощения экситоны и носители тока образуются в приповерхностной области, и их поведение во многом определяется состоянием поверхности. Экситоны могут локализоваться на поверхностных центрах, на создаваемых неоднородным поверхностным полем флуктуациях потенциала, разрушаться в сильных электрических полях.

О локализации экситонов на поверхностных центрах акцепторного типа в полупроводниках A_2B_6 впервые сообщалось в [2,3]. В низкотемпературных спектрах люминесценции монокристаллов CdS, CdSe и ZnO наблюдалась полоса излучения, приписанная поверхностному экситону. В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) тонких пленок и других наноструктур ZnO с развитой поверхностью при низких температурах полоса излучения поверхностного экситона (SX) может быть доминирующей структурой [4]. При интерпретации полосы SX в основном принимается модель, предложенная в [3,4] — локализация экситонов в неоднородном потенциале, создаваемом акцептороподобными поверхностными центрами.

Большое внимание в исследованиях последних лет уделяется влиянию изменения состояния поверхности на ФЛ ZnO-наноструктур. Исследовано влияние диэлектрического Al_2O_3 -покрытия [5] на спектры ФЛ нанопроволок ZnO, в [6] изучено влияние высокотемпературных отжигов нанопроволок ZnO в вакууме и в кислородном потоке на экситонное излучение и излучение в области дефектной „зеленой“ полосы (ЗП), в [7] —

влияние кислорода и УФ-облучения на ФЛ суспензий нанокристаллических частиц ZnO. Показано [5,6], что к увеличению интенсивности экситонного излучения и ослаблению ЗП в спектрах фотолюминесценции ZnO приводит уменьшение наклона электронных зон на поверхности. В нашей работе [8] установлено возгорание экситонной люминесценции после высокотемпературного прогрева пленок ZnO в атмосфере водорода и окиси углерода. Тот же эффект усиления экситонной ФЛ наблюдался нами при фотодесорбции в вакууме при облучении порошка ZnO светом из области собственного поглощения ($\lambda = 325 \text{ nm}$). Во всех случаях эффект гасился после напуска кислорода. Удаление кислорода с поверхности ZnO в наших работах контролировалось масс-спектрометрически.

В настоящей работе мы продолжаем изучение процессов десорбции в ZnO. При комнатной температуре исследовано поведение экситонной люминесценции и излучения в области ЗП в порошках и пленках ZnO при чередовании циклов атмосфера–вакуум при непрерывном УФ-облучении. При низких температурах (5–120 К) изучается влияние сильного УФ-облучения на ФЛ пленок ZnO в области излучения связанных экситонов. Обсуждается возможность возникновения новых и перезарядки существующих центров локализации и возможность образования при интенсивном облучении пленок ZnO связанных биэкситонов.

2. Эксперимент

Исследования фотолюминесценции проводились на образцах, помещенных в вакуумную камеру гелиевого криостата замкнутого цикла фирмы Janis Research Company. Образцы крепились на пальце хладопровода и могли охлаждаться до $T = 5 \text{ K}$. При комнатной температуре в вакуумной камере криостата давление могло быть понижено до 10^{-4} Torr . Фотолюминесцен-

ция возбуждалась He–Cd ($\lambda = 325 \text{ nm}$, $W = 10 \text{ mW}$) и азотным ($\lambda = 337 \text{ nm}$, $W_{\text{cp}} = 105 \text{ mW}$ при частоте 1 kHz , длительность импульса $\sim 7 \text{ ns}$) лазерами. Использовался двойной монохроматор МДР-204-2 фирмы Ломофотоника с дисперсией 25 \AA/mm . Объектами исследования были порошки и пленки ZnO. Пленки различной толщины (4 nm , 10 и 40 nm) были получены методом атомного наслаивания (ALD метод). Методы роста пленок, морфология и оптические спектры порошков и пленок описаны в наших работах [8,9].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены результаты изучения при комнатной температуре изменения интенсивностей экситонного излучения (рис. 1) и излучения в области ЗП (рис. 2) порошка ZnO при непрерывном облучении образца светом из области собственного поглощения ($\lambda = 325 \text{ nm}$) при многократных изменениях газовой среды в криостате — последовательных циклах атмосфера–вакуум.

Из рис. 1 видно, что при вакуумировании образца интенсивность экситонной ФЛ увеличивается, при напуске атмосферы наблюдается резкое уменьшение величины сигнала экситонной ФЛ, за которым следует небольшой рост интенсивности. С каждым циклом амплитуды изменения интенсивности при смене среды становятся больше. Увеличение происходит симметрично и за счет усиления сигнала в вакууме, и за счет уменьшения его в атмосфере.

На рис. 2 представлены динамика изменения интенсивности излучения в максимуме „зеленой“ полосы в таких же циклах вакуум–атмосфера. В отличие от экситонного излучения интенсивность этой полосы уменьшается при откачке и увеличивается при напуске атмосферы. Кроме того, в каждом следующем цикле разность между интенсивностями ЗП в вакууме и атмосфере (в отличие от экситонного излучения) становится меньше, эффект максимален в первом цикле.

Указанные явления наблюдаются как на порошке ZnO, так и на пленках. Насколько нам известно, данные о влиянии удаления кислорода с поверхности ZnO на спектры ФЛ очень скудны [8,10,11]. В [8] этот процесс контролировался масс-спектрометрически. В [10] наблюдалось падение интенсивностей и экситонной, и „зеленой“ полос излучения в ФЛ порошка ZnO при адсорбции кислорода с неполным восстановлением интенсивности при последующей откачке. Аналогичное влияние на ФЛ авторы [10] наблюдали и в экспериментах с водородом и окисью углерода, что также противоречит результатам в [8].

Полученные в настоящей работе изменения экситонной люминесценции и излучения в области „зеленой“ полосы в циклах вакуум–атмосфера мы связываем с процессами фотодесорбции и фотоадсорбции кислорода, соответственно, исходя при этом из влияния загиба электронных зон в приповерхностной области на излучение

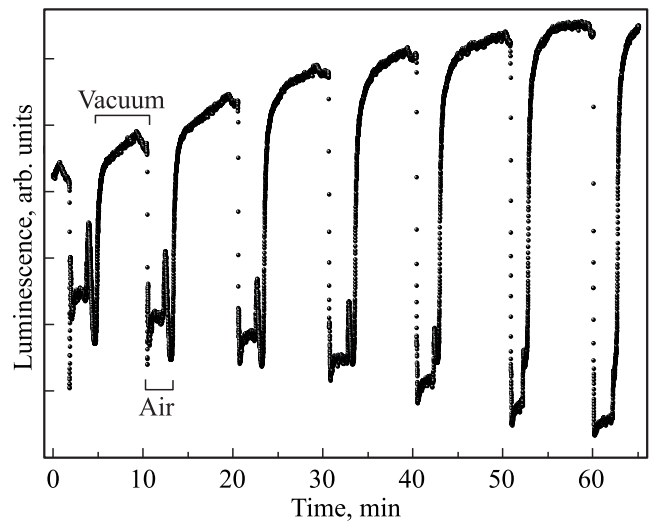


Рис. 1. Кинетика экситонного излучения порошка ZnO при $T = 300 \text{ K}$ и непрерывном облучении He–Cd-лазером. Приведены данные в последовательных циклах атмосфера–вакуум.

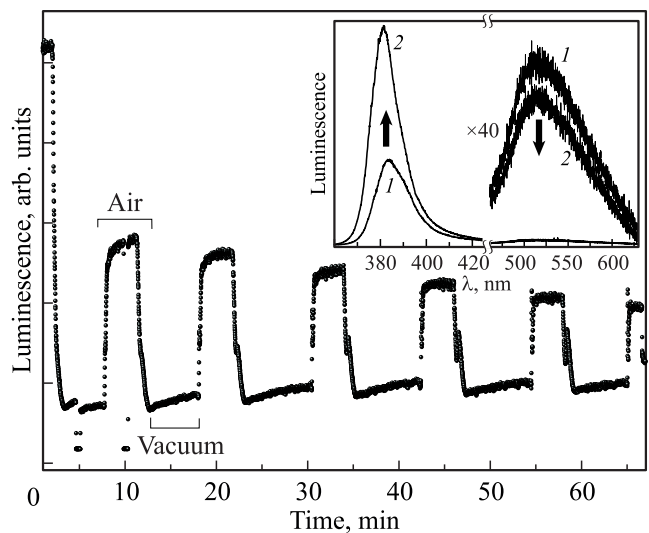


Рис. 2. Кинетика излучения порошка ZnO при $T = 300 \text{ K}$ в области максимума зеленой полосы при непрерывном облучении He–Cd-лазером. На вставке — пример изменений интенсивностей в спектре ФЛ в области максимума экситонного излучения ($\sim 383 \text{ nm}$) и максимума излучения в ЗП ($\sim 510 \text{ nm}$) при откачке в одном из циклов воздух (1)–вакуум (2).

в обеих полосах. Увеличение сигнала экситонной люминесценции и ослабление интенсивности ЗП естественно связываем с десорбцией кислорода, приводящей к спрямлению электронных зон на поверхности. Следствием уменьшения наклона зон является, с одной стороны, большее перекрытие волновых функций электронов и дырок и соответственно большая плотность экситонов в приповерхностной области, и, с другой стороны, уменьшение концентрации дырок, активирующих положительные однозарядные вакансии кислорода, участвующие в

процессе излучения ЗП [5]. Адсорбция в атмосфере, способствующая увеличению загиба зон, приводит к обратным эффектам — ослаблению экситонной люминесценции и усилению ЗП, процессам, аналогичным наблюдаемым при отжигах образцов ZnO в кислородном потоке [6].

Результаты наших опытов по контролю фотодесорбции масс-спектрометрическими методами [8] показали, что на кривых нарастания экситонной ФЛ в вакууме в каждом цикле можно выделить быструю (s) и медленную (до полутора min) компоненты.

Известно, что фотодесорбция кислорода в вакуум возможна из молекулярной (O_2) и диссоциированной (O^-) форм кислорода [12]. Считаем, что быстрая фаза роста экситонной ФЛ связана с десорбцией относительно слабо связанного молекулярного кислорода, а медленная — с атомарным кислородом, характеризующимся более прочной связью, близкой к связи поверхностного структурного аниона.

С действием непрерывного УФ-облучения мы связываем также наблюдающиеся в каждом последующем цикле увеличение (по сравнению с предыдущим циклом) интенсивности экситонного излучения в вакууме и уменьшение интенсивности сигнала зеленой полосы в атмосфере после пребывания образца в вакууме. Увеличение интенсивности экситонной люминесценции под действием непрерывного УФ-облучения He–Cd-лазером в вакууме наблюдалось нами ранее в спектрах ФЛ-пленок ZnO при $T = 5$ и 300 K [9]. Заметим, что при $T = 5$ K для 40 nm пленок увеличение интенсивности экситонного излучения под действием облучения He–Cd лазером в вакууме наблюдалось в течение длительного времени (более 2 h), не достигая насыщения.

Подобный эффект увеличения интенсивности экситонной люминесценции под действием УФ-облучения, сопровождающийся гашением ЗП, известен и в ФЛ коллоидных насыщенных азотом (т.е. в отсутствие кислорода) суспензий нанокристаллических ZnO частиц при комнатной температуре [7]. При этом показано, что скорость гашения максимальна в первые 5 min, достигая через ~ 30 min насыщения на уровне ~ 0.1 от исходной интенсивности. Заметим, что в характере изменения интенсивности излучения ЗП в циклах в ФЛ наших образцов (рис. 2) проявляются похожие черты.

Далее в настоящей работе анализируется влияние интенсивного УФ-облучения в вакууме на спектр ближней экситонной люминесценции пленок ZnO ($d = 4$ и 10 nm) при $T = 5$ K. Как известно [1], в низкотемпературной ФЛ объемных образцов и наноструктур ZnO при относительно низких уровнях возбуждения доминирующей структурой являются линии излучения экситонов, локализованных на нейтральных центрах. Спектр ФЛ изучаемых нами нанокристаллических пленок, полученных методом ALD, при $T = 5$ K и низких плотностях возбуждений He–Cd-лазером, состоит из слабо разрешенной полосы излучения экситонов на нейтральных донорах (368.3–368.8 nm) и полосы поверхностного экситона (368.5 nm). С ростом

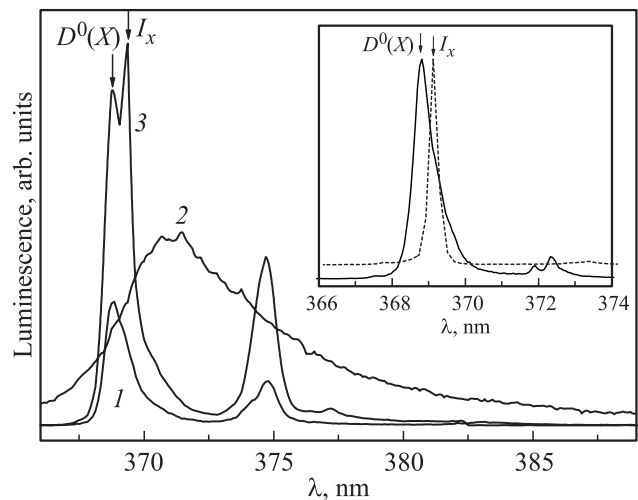


Рис. 3. Спектры ФЛ пленки ZnO ($d = 10$ nm) при $T = 5$ K и возбуждении He–Cd-лазером до (кривая 1) и после (кривая 3) облучения ее азотным лазером в течение 10 min. Кривая 2 — Спектр ФЛ пленки при возбуждении азотным лазером. На вставке — спектры ФЛ пленки, полученной методом MBE, при $T = 5$ K и возбуждении He–Cd-лазером (0.3 kW/cm²) до (сплошная кривая) и после (пунктир) облучения азотным лазером.

интенсивности возбуждения опережающий рост показывает линия $D^0(X)$ (368.8 nm). При плотности возбуждения He–Cd-лазером ~ 0.3 kW/cm² эта линия с полосой при ~ 374.5 nm формирует спектр излучения пленок (рис. 3, кривая 1). Относительно природы полосы 374 nm (3.31 eV) в литературе нет единого мнения. Энергетическое положение полосы позволяет связывать ее с несколькими излучательными процессами, в частности, с излучением $1LO$ -свободного экситона [1], с переходом свободный электрон–акцептор [13–15], с излучением связанных экситонов, в локализованных на акцепторе [16,17] с двухэлектронными процессами в излучении связанных экситонов [18] и др. Полоса наблюдается в широком температурном интервале от гелиевых до комнатных температур. При $T > 80$ K усиливается вклад в излучение в этой спектральной области $1LO$ -фононного повторения свободного экситона [13]. На рис. 3 представлено также изменение спектра ФЛ под действием мощного излучения азотным лазером. Кривая 2 — спектр ФЛ при плотности возбуждения ~ 1 MW/cm² азотным лазером, кривая 3 — спектр ФЛ той же пленки при возбуждении He–Cd-лазером после облучения ее азотным лазером в течение 10 min. При облучении азотным лазером спектр ФЛ (кривая 2) имеет вид широкой асимметричной полосы с максимумом ~ 372 nm, которую можно отнести к излучению электронно-дырочной плазмы [1]. Подчеркнем, что мощность возбуждения He–Cd-лазером до и после облучения пленки азотным лазером одинакова. Длительность облучения азотным лазером для разных образцов составляла 5–20 min. Видно, что в спектре

облученной пленки (кривая 3) появляется новая узкая линия I_x при 369.3 nm. Кроме того, наблюдается изменение формы полосы и заметно увеличивается относительно связанного экситона $D^0(X)$ ее интенсивность. Эффект возникновения в спектре ФЛ линии I_x в результате интенсивного УФ-облучения наблюдался нами и в пленках, полученных методом МВЕ на Al_2O_3 на подложке. Вставка на рис. 3 показывает приведенные спектры люминесценции МВЕ пленки ($d = 420$ nm) до и после облучения ее азотным лазером.

При повышении температуры (рис. 4) интенсивность I_x линии ослабевает, а при температурах более 120 K линия, как и $D^0(X)$, становится неразличимой. После пребывания облученной пленки при комнатной температуре в течение нескольких часов линия I_x уже не наблюдается, однако может быть снова получена при интенсивном облучении образца при $T = 5$ K.

Рис. 5 показывает зависимость интенсивности возникающей линии излучения от уровня возбуждения He–Cd-лазера при $T = 5$ K. Кривая 1 соответствует максимальной интенсивности (0.3 kW/cm²), кривые 2–4 получены при ослаблении возбуждения нейтральными фильтрами. При общем уменьшении интенсивности излучения интенсивность I_x линии падает быстрее и на кривой 4 (при интенсивности возбуждения $\sim 0.05 I_{max}$) она уже отсутствует. Кроме того, при ослаблении возбуждения максимум длинноволновой полосы смещается от 374.5 до 375.0 nm.

Установлено, что линия I_x возникает в спектре ФЛ пленок ZnO и при интенсивном импульсном возбуждении третьей гармоникой титан-сапфирового лазера ($\lambda_{возб.} = 266$ nm, максимальная мощность в импульсе 200 W), при этом по интенсивности она может превосходить линию $D^0(X)$.

Спектральное положение линии I_x (369.3 nm) совпадает с одной из линий связанных на нейтральном доноре экситонов — линией I_9 в согласии с принятой в настоящее время системой обозначений связанных экситонов в ZnO [19]. Для I_9 энергия связи донора (предположительно индия) определена как 63.2 meV [18]. Показано, что линия I_9 , как и остальные линии связанных экситонов на донорах, подчиняется правилу Хайнса с коэффициентом ~ 0.3 (энергия локализации — 19.2 meV).

Трудно предполагать, что возникающая после облучения в ФЛ пленок ZnO новая линия есть линия излучения экситона, локализованного на индии. Естественнее думать о создании под действием мощного УФ-облучения новых или увеличении концентрации либо перезарядке присутствующих центров локализации экситонов. Об увеличении концентрации дефектов в облученных пленках свидетельствует некоторое уменьшение интенсивности их ФЛ по сравнению с исходной. Учитывая зависимость интенсивности новой линии от интенсивности возбуждения нельзя также исключить и проявления нелинейных эффектов в экситонных спектрах. Примечательно, что в исследуемую спектральную область

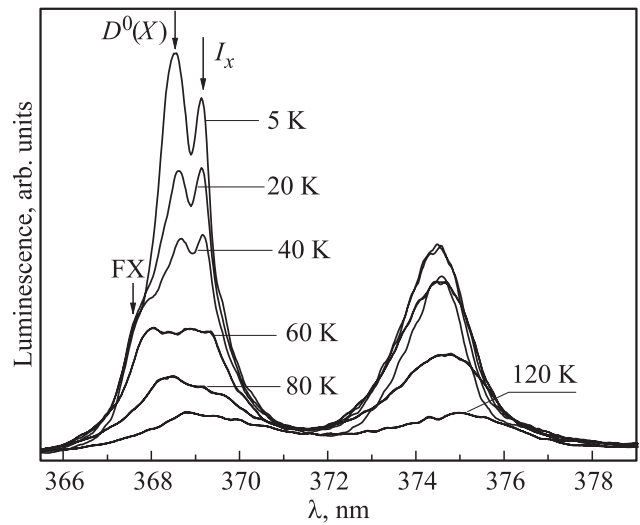


Рис. 4. Спектры ФЛ облученной азотным лазером пленки ZnO ($d = 10$ nm) при возбуждении He–Cd-лазером при различных температурах.

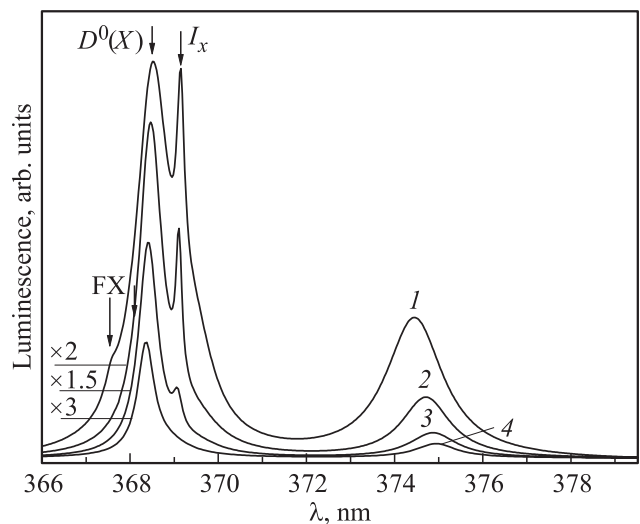


Рис. 5. Спектры ФЛ облученной азотным лазером пленки ZnO ($d = 10$ nm) при $T = 5$ K и различных плотностях возбуждения He–Cd-лазером. Кривая 1 соответствует максимальной плотности (0.3 kW/cm²).

попадает излучение связанного на дефекте биэкситона (полоса BM_3 , 3.3556 eV, 369.4 nm) [20]. Спектральное положение I_x хорошо совпадает с положением полосы BM_3 . О природе центра, на котором локализуется экситонная молекула, данные отсутствуют. Нелинейная зависимость интенсивности линии I_x от интенсивности возбуждения допускает возможность ее интерпретации излучательным распадом биэкситона на фотогенерированном дефекте. Сравнительно невысокая плотность возбуждения облученной пленки He–Cd-лазером, при которой наблюдается возникновение обсуждаемой линии, вызывает сомнения в такой интерпретации. С другой

стороны, в пользу биэкситонной версии может свидетельствовать ее появление при высоком уровне возбуждения третьей гармоникой титан-сапфирового лазера. Дальнейших исследований требует изучение природы фотогенерируемых центров, на которых может связываться биэкситон.

4. Заключение

При комнатной температуре изучены спектры ФЛ порошков и пленок ZnO при непрерывном УФ-облучении в многократных циклах вакуум–атмосфера. Показано, что в каждом цикле при вакуумировании образца наблюдается увеличение интенсивности экситонной люминесценции и ослабление излучения в области ЗП. Установлено, что с каждым следующим циклом амплитуды изменения интенсивностей экситонного излучения при сменах среды увеличиваются. Напротив, для зеленой полосы разность интенсивностей в вакууме и атмосфере становится меньше, при этом в основном за счет уменьшения сигнала в вакууме. Наблюдаемые эффекты связываются с процессами фотодесорбции и фотоадсорбции и, как следствие, с изменением загиба зон на поверхности. Новая линия излучения (369.3 nm) обнаружена в ФЛ-пленок при $T = 5$ К после облучения их интенсивным УФ (3.68 eV) светом. Обсуждается возможность отнесения указанной линии к излучению биэкситона, связанного на дефектах, индуцированных мощной УФ-засветкой.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ресурсного центра СПбГУ „Инновационные технологии композитных наноматериалов“. Авторы признательны Р.В. Григорьеву за содействие в подготовке настоящей публикации.

Список литературы

- [1] C.F. Klingshirn, Bruno R. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts. Zinc Oxide Springer, Germany (2010). 359 с.
- [2] А.С. Батырев, В.А. Киселев, Б.В. Новиков, А.Е. Чердиченко. Письма в ЖЭТФ **39**, 459 (1984).
- [3] V.V. Travnikov, A. Freiberg, S.F. Savikhin. J. Lumin. **47**, 107 (1990).
- [4] S. Kuehn, S. Friede, S. Sadofev, S. Blumstengel, F. Henneberger, T. Elsaesser. Appl. Phys. Lett. **103**, 191909 (2013).
- [5] J.P. Richter, T. Voos, D.S. Kim, R. Scholz, M. Zacharias. Nanotechnology **19**, 11, 305202 (2008).
- [6] D. Wang, N. Reynolds. ISRN Condens. Matter Phys. 2012, 950354.
- [7] A. van Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink. J. Phys. Chem. B **104**, 4355 (2000).
- [8] 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).
- [9] М.Е. 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).
- [10] H. Idriss, M.A. Barteau. J. Phys. Chem. B **96**, 3382 (1992).
- [11] D.W. Bahnemann, C. Kortmann, M.R. Hoffmann. J. Phys. Chem. **91**, 3789 (1987).
- [12] П.О. Артамонов, А.А. Лисаченко. Хим. физика **11**, 344 (1992).
- [13] D. Tainoff, B. Masenelli, P. Melinon, A. Belsky, G. Ledoux, D. Amans. C. Dujardin, N. Fedorov, P. Martin. Phys. Rev. B **81**, 115304 (2010).
- [14] M. Shirra, 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).
- [15] Y.M. Lu, X.P. Li, P.J. Cao, S.C. Su, F. Jia, S. Han, W.J. Liu, D.L. Zhu, X.C. Ma. J. Spectroscopy, 797232 (2013).
- [16] D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason, G. Cantwell. Appl. Phys. Lett. **81**, 1830 (2002).
- [17] F.X. Xiu, Z. Yang, L.J. Mandalapu, J.L. Liu. Appl. Phys. Lett. **88**, 152116 (2006).
- [18] 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).
- [19] D.C. Reynolds, C.W. Litton, T.C. Collins. Phys. Rev. **140**, A1726 (1965).
- [20] A. Yamamoto, K. Miyamia, T. Goto, H.J. Ko, N. Yao. Phys. Status Solidi B **229**, 871 (2002).