

СПЕКТРЫ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ПОРОШКАХ ОКСИДА ЦИНКА ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

И.А. Рахматуллаев¹, А.К. Горелик², А.К. Курбонов³

¹НИИ физики полупроводников и микроэлектроники, Ташкент, Узбекистан

²Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

³Национальный университет Узбекистана, Ташкент

Аннотация. Предложен оригинальный чувствительный метод исследования нанопорошков, основанный на использовании лазерного возбуждения и многоканального спектрометра. Разработанный метод может быть использован для диагностики широкого класса порошкообразных сред на основе лазерной спектроскопии вторичного излучения.

Ключевые слова: фотолюминесценция, вторичное излучение, нанопорошок, лазер, спектр, метод, конденсированная среда, наноструктура, кювета, неорганическое вещество.

THE PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF POWDERS OF ZINC OXIDE WITH LASER EXCITATION

I.A.Rakhmatullaev¹, A.K.Gorelik², A.K.Kurbonov³

¹Institute of Semiconductor Physics and Microelectronics at the NUUz, Tashkent, Uzbekistan

²Physics Institute. P. N. Lebedev Academy of Sciences, Moscow, Russia

³National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

Abstract. The original sensitive method of research of the nanopowders based on use of laser excitation and a multichannel spectrometer is offered. The developed method can be used for the analysis of quality of a wide class of the powders on the basis of laser spectroscopy of secondary radiation.

Keywords: photoluminescence, secondary radiation, nanopowder, laser, spectrum, method, condensed matter, nanostructure, cuvette, inorganic substance.

В настоящее время порошки оксида цинка (ZnO) широко применяются в солнечных элементах, медицине, пищевой промышленности и т.д. Это обусловлено тем, что по сравнению с другими полупроводниковыми материалами ZnO имеет более высокую энергию экситонного возбуждения, более устойчив к радиации и является многофункциональным материалом, обладая пьезоэлектрическими, ферроэлектрическими и др. свойствами [1].

Сейчас существует большой интерес к исследованиям широкозонного полупроводника ZnO как многообещающего материала для разработки коротковолновых (синий и УФ-диапазоны) светоизлучающих приборов. Наряду с разработкой нового сцинтилляционного материала на основе оксида цинка, актуальной остаётся задача изучения физических процессов, отвечающих за люминесценцию ZnO. Несмотря на широкую сферу использования, технический потенциал оксида цинка

далеко не исчерпан, а исследования свойств его ультрадисперсного состояния, полученного с помощью различных методов, могут открыть новые перспективы применения этого вещества. Однако повышенная чувствительность к воздействиям, что характерно для любых дисперсных сред, сдерживает практическую реализацию подобных приборов. В связи с этим представляется актуальным исследование влияния высокоинтенсивного возбуждения на поведение оптических спектров наноразмерного ZnO.

ZnO - широкозонный полупроводниковый материал (ширина запрещенной зоны $E_g = 3.37$ эВ), перспективный для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов в ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Большая энергия связи экситонов (60 мэВ) позволяет получать интенсивное УФ свечение в ZnO, благодаря излучательной рекомбинации экситонов при комнатной температуре и выше (до 550 К) [2]. В данной работе приведены результаты исследований спектров фотолюминесценции (ФЛ) микро- и нанопорошков ZnO при одно- и двухфотонном лазерном возбуждении.

На рис. 1 показан полученный нами при 300 К спектр однофотонно-возбуждаемой ФЛ микропорошков (МП) ZnO (кривая 1). Кроме того, на этом же рисунке для сравнения приведен спектр двухфотонно-возбуждаемой люминесценции (ДВЛ) порошков ZnO, полученных ранее [3] при возбуждении желтой линией (578,2 нм) лазера на парах меди (ЛПМ) (кривая 2).

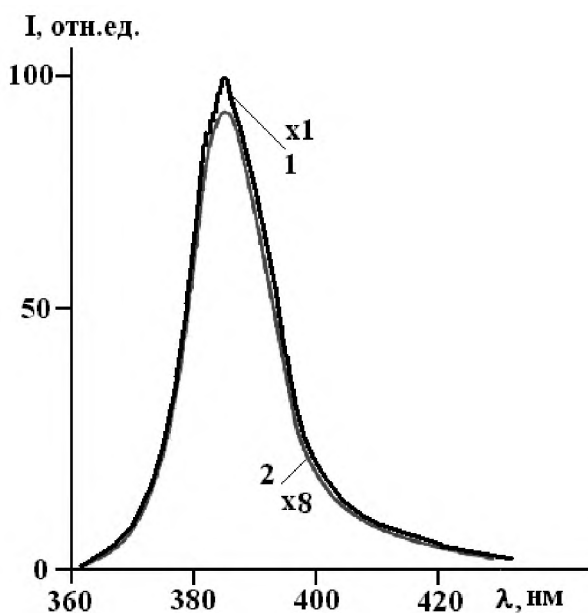


Рис. 1. 1) - спектр ФЛ МП ZnO, полученный при однофотонном возбуждении (289,1 нм - 2-ая оптическая гармоника ЛПМ); 2) - спектр ДВЛ МП ZnO, полученный при 578,2 нм ЛПМ.

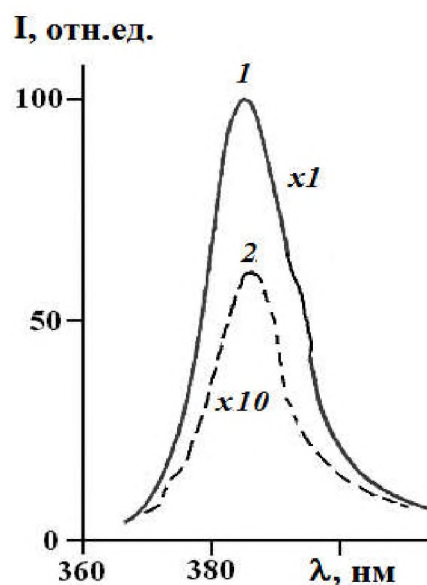


Рис. 2. Спектры ФЛ НП (1) и МП (2) ZnO, полученный при возбуждении УФ излучением 4-ая гармоникой (266 нм)

Полученный спектр находится в области 360-430 нм с одним максимумом в области 390 нм. При этом спектральная интенсивность спектра ДВЛ монокристалла ZnO ($\lambda_{\text{макс}}=390$ нм) меньше соответствующей интенсивности спектра ФЛ микропорошка

ZnO ($\lambda_{\text{макс}}=390$ нм) примерно в 8 раз. По литературным данным [4,5], при возбуждении наноструктур ZnO при 300 К, наблюдается УФ люминесценция с максимумом вблизи 373 – 390 нм и одна или более полос в видимой области спектра. Полосу ФЛ в УФ области связывают рекомбинации свободных экситонов, а полосы в длинноволновой области приписывают рекомбинационному излучению электронно-дырочных пар. Пик в области 390 нм соответствует положению 3L0 полосы из серий многофононной аннигиляции А-экситонов. В работе [5] были получены спектры ФЛ наноструктур ZnO, полученные при различных интенсивностях возбуждения азотным лазером. При высоких интенсивностях накачки был обнаружен пик в области 390 нм, что согласуется с нашим экспериментом.

Из рис. 2 видно, что спектры ФЛ нанопорошков (НП) и МП ZnO в значительной мере повторяют друг друга. В отношении положения максимума (390 нм) спектры практически идентичны, однако, по их ширине пиков на полувысоте спектра и по интенсивности отличаются (примерно в 14 раз). Отсутствие существенных изменений в спектрах при переходе от МП в НП указывает на то, что размер порошка не оказывает заметного влияния на экситонный механизм рекомбинации.

Часто в экспериментах наблюдают зеленую ФЛ с максимумом в диапазоне 450-550 нм и связывают природу данной полосы с наличием кислородных вакансий, хотя некоторые другие примеси также могут играть роль. Отжиг порошков в атмосфере кислорода обычно приводит к снижению интенсивности этой полосы и увеличению максимума УФ пика.

Таким образом, в данной работе на примере микро- и нанопорошков оксида цинка показано, что для количественного неразрушающего контроля подобных объектов может быть эффективно использован метод фотолюминесцентного анализа. Выявлено, что при переходе от порошка микронного размера к наноразмерам размер частиц порошка не оказывает заметного влияния на экситонный механизм излучения ZnO.

Работа выполнена при поддержке Государственных научно-технических программ Республики Узбекистан (проект ОТ-Ф2-39).

Литература

1. В.С.Бураков, Н.В.Тарасенко, Е.А.Невар, М.И.Неделько, Журнал технической физики– 81, 2, 89, (2011).
2. А.Н.Георгобиани, А.Н.Грузинцев, Е.Е.Якимов и др., Физики и техника полупроводников 39, 6, 13, (2005).
3. А.М.Агальцов, В.С.Горелик, И.А.Рахматуллаев, Физика твердого тела 38, 11, 33, 22, (1996).
4. А.В.Djurisic, А.М.С.Ng, Х.У.Chen, Prog. Quant. Electron. 34, 191 (2010).
5. С.А. Ал Рифаи, Б.А.Кульницкий, С.В.Рябцев, Э.П.Домашевская, Конденсированные среды и межфазные границы 15, 3, 317, (2013).

The text of the article is translated by Editorial of journal of “Semiconductor Physics and Microelectronics”. For more information contact: ispm_uz@mail.ru

Currently, zinc oxide (ZnO) powders are widely used in solar cells, medicine, food industry, etc. This is due to the fact that, compared with other semiconductor materials, ZnO has a higher exciton excitation energy, is more resistant to radiation, and is a multifunctional material with piezoelectric, ferroelectric, and other properties [1].

Now there is great interest in researching the wide-gap ZnO semiconductor as a promising material for the development of short-wave (blue and UV ranges) light-emitting devices. Along with the development of a new scintillation material based on zinc oxide, the task of studying the physical processes responsible for the luminescence of ZnO remains relevant. Despite the wide scope of use, the technical potential of zinc oxide is far from exhausted, and studies of the properties of its ultrafine state obtained by various methods can open up new prospects for the use of this substance. However, the increased sensitivity to impacts, which is characteristic of any dispersed media, hinders the practical implementation of such devices. In this regard, it seems relevant to study the effect of high-intensity excitation on the behavior of the optical spectra of nanoscale ZnO.

ZnO is a wide-gap semiconductor material (band gap $E_g = 3.37$ eV), promising for the creation of semiconductor lasers and LEDs in the ultraviolet (UV) region of the spectrum. The high exciton binding energy (60 meV) allows one to obtain intense UV emission in ZnO due to radiative recombination of excitons at room temperature and above (up to 550 K) [2]. This paper presents the results of studies of the photoluminescence (PL) spectra of ZnO micro- and nanopowders under single and two-photon laser excitation.

In fig. Figure 1 shows the spectrum of one-photon-excited PL of ZnO micropowders (MP) obtained at 300 K (curve 1). In addition, the same figure shows, for comparison, the spectrum of two-photon excited luminescence (TPEL) of ZnO powders obtained previously [3] upon excitation by the yellow line (578.2 nm) of a copper vapor laser (CVL) (curve 2).

The resulting spectrum is in the region of 360-430 nm with one maximum in the region of 390 nm. In this case, the spectral intensity of the TPEL spectrum of the ZnO single crystal ($\lambda_{\max} = 390$ nm) is approximately 8 times lower than the corresponding intensity of the PL spectrum of the ZnO micropowder ($\lambda_{\max} = 390$ nm). According to the Reference [4,5], when ZnO nanostructures are excited at 300 K, UV luminescence is observed with a maximum near 373 - 390 nm and one or more bands in the visible region of the spectrum. The PL band in the UV region is associated with the recombination of free excitons, and the bands in the long wavelength region are attributed to the recombination radiation of electron-hole pairs. The peak at 390 nm corresponds to the position of the 3L0 band from the series of multiphonon annihilation of A excitons. In [5], the PL spectra of ZnO nanostructures obtained at various excitation intensities with a nitrogen laser were obtained. At high pump intensities, a peak was detected in the region of 390 nm, which is consistent with our experiment.

From fig. Figure 2 shows that the PL spectra of nanopowders (NP) and ZnO MP substantially repeat each other. With respect to the position of the maximum (390 nm), the spectra are almost identical, however, they differ in peak width at half maximum and in intensity (about 14 times). The absence of significant changes in the spectra during the transition from MP to NP indicates that the powder size does not significantly affect the exciton recombination mechanism.

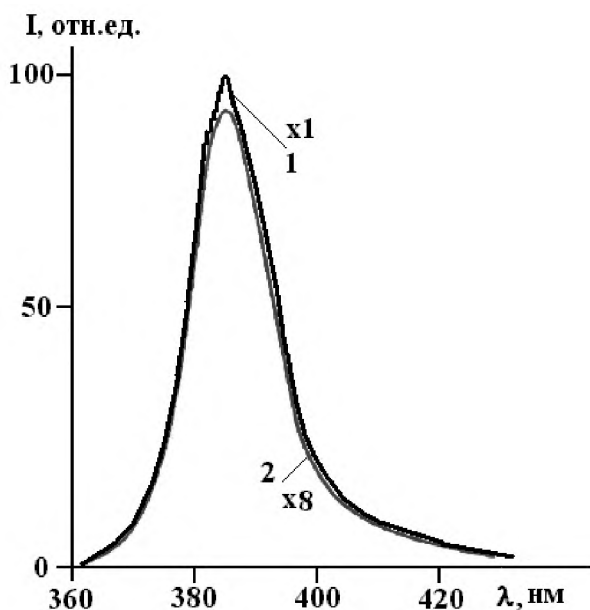


Fig. 1. 1) - the PL spectrum of the MP ZnO obtained by single-photon excitation (289.1 nm - the second optical harmonic of the CVL); 2) - the spectrum of the TPEL MP ZnO obtained at 578.2 nm CVL.

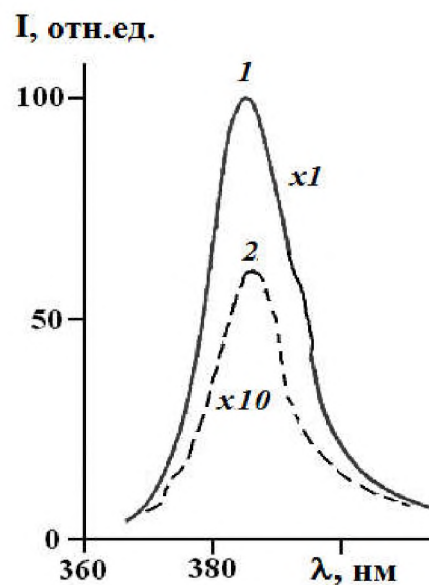


Fig. 2. The PL spectra of NP (1) and MP (2) ZnO obtained upon excitation by UV radiation of the 4th harmonic (266 nm)

Often in experiments green PL is observed with a maximum in the range of 450-550 nm and the nature of this band is associated with the presence of oxygen vacancies, although some other impurities can also play a role. Annealing powders in an oxygen atmosphere usually leads to a decrease in the intensity of this band and an increase in the maximum of the UV peak.

Thus, in this work, using the example of micro- and nanopowders of zinc oxide, it is shown that the method of photoluminescent analysis can be effectively used for quantitative non-destructive testing of such objects. It was revealed that, when passing from micron-sized powder to nanoscale, the particle size of the powder does not significantly affect the exciton mechanism of ZnO radiation.

This work was supported by the State Scientific and Technical Programs of the Republic of Uzbekistan (project OT-F2-39).