

ДВУХФОТОННО-ВОЗБУЖДАЕМАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ ZnO

© А.М.Агальцов, В.С.Горелик, И.А.Разматуллаев

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117924 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 3 января 1996 г.

В окончательной редакции 17 июня 1996 г.)

Получены спектры двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции в поликристаллах оксида цинка при импульсно-периодической лазерной накачке. Исследовано изменение вида таких спектров в зависимости от интенсивности накачки и времени задержки. Наблюдаемые эффекты объясняются возникновением инверсной заселенности в исследуемых кристаллах при двухфотонном лазерном возбуждении и переходом от режима спонтанной флуоресценции к суперфлуоресценции.

Свойства фотолюминесценции в кристалле оксида цинка исследовались ранее в работах [1-3]. В частности, в [2] были изучены спектры люминесценции кристаллических порошков оксида цинка при возбуждении ультрафиолетовым излучением ($\lambda = 313.2 \text{ nm}$) ртутной лампы ДРШ-1000 и азотного лазера ($\lambda = 337.1 \text{ nm}$). В [4] были получены спектры флуоресценции эпитаксиальных слоев ZnO при однофотонном (линия 313 nm ртутной лампы ДРШ-250) и двухфотонном (моноимпульсный рубиновый лазер с модулированной добротностью, $\hbar\omega = 1.78 \text{ eV}$) возбуждениях.

В последнее время была разработана [5,6] новая методика наблюдения спектров флуоресценции в кристаллах, основанная на двухфотонном возбуждении электронных состояний кристалла при импульсно-периодической лазерной накачке с большой частотой следования импульсов генерации. При этом спектр флуоресцентного излучения может быть зарегистрирован в квазинепрерывном режиме, что открывает возможности для получения новых данных о кинетике флуоресценции и ее энергетической зависимости.

В данной работе была поставлена задача исследования энергетических и временных характеристик ультрафиолетовой флуоресценции в поликристаллах ZnO при двухфотонном лазерном возбуждении на основе методики, развитой в работах [5,6].

1. Методика экспериментальных исследований

Для возбуждения спектров двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции (ДВФ) в нашей работе использовалась желтая линия генерации ($\lambda = 578.2 \text{ nm}$) лазера на парах меди. Средняя мощность лазерной генерации составляла 2 W , длительность лазерных импульсов была равна 20 ns и частота их следования 8 kHz . Перед исследуемым объектом устанавливался светофильтр ЖС-17 для удаления линий разряда газовой среды лазера. Зеленая линия ($\lambda = 510.5 \text{ nm}$) лазера подавлялась с помощью абсорбционного фильтра ОС-12.

Регистрация спектров ДВФ осуществлялась по схеме «на отражение». Кристаллический порошок помещался в виде тонкого слоя (1 mm) в оптическую кювету с плоскопараллельными окнами из кварцевого стекла. Содержание примесей в исследуемом порошке характеризовалось следующими значениями (по данным спектрального анализа) в массовых долях: Fe — $8 \cdot 10^{-5}$, Mg — $6 \cdot 10^{-5}$, Si — $1 \cdot 10^{-3}$, Cu — $1 \cdot 10^{-5}$ и Al — $5 \cdot 10^{-5}$. Для анализа интенсивности флуоресценции применялись калиброванные нейтральные светофильтры типа НС. Возбуждающее излучение лазера направлялось на поверхность исследуемого порошка под углом 45° к плоскости кюветы в виде пятна размером 0.5 mm . Рассеянное излучение собиралось системой кварцевых линз на входную щель монохроматора МДР-2, перед которой устанавливается также абсорбционный светофильтр ВГ-12 для подавления возбуждающего излучения. Флуоресценция после монохроматора регистрировалась с помощью фотоумножителя ФЭУ-130 в режиме счета фотонов [6]. При этом имелась возможность исследовать характеристики спектров ДВФ в зависимости от интенсивности возбуждающего излучения и времени задержки регистрации сигнала по отношению к импульсу возбуждающего излучения. Разрешающая способность при регистрации спектров составляет 1 \AA ; разрешающая способность по времени регистрации составляла 10 ps .

Экспериментальные исследования проводились при комнатной температуре.

2. Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

На рис. 1 показан полученный нами при комнатной температуре спектр ДВФ в поликристаллах ZnO (кривая 1 на рис. 1) при плотности мощности излучения: $P \sim 10^7 \text{ W/cm}^2$. Кроме того, на этом же рисунке для сравнения приведены спектры люминесценции эпитаксиальных слоев ZnO, полученные ранее [4] при однофотонном возбуждении (ОВ) линией 313 nm ртутной лампы ДРШ-250 при комнатной температуре (рис. 1, а) и при 80 K (рис. 1, б). На основе проведенных нами измерений было установлено, что коэффициент преобразования по пиковой интенсивности возбуждающего излучения в ДВФ составлял 10^{-8} , коэффициент преобразования по интегральной интенсивности равен 10^{-6} .

Для более детального исследования энергетических характеристик ДВФ нами были получены соответствующие спектры при ослаблении возбуждающего излучения калиброванными нейтральными светофильтрами. Рис. 2 иллюстрирует вид спектров ДВФ поликристаллического

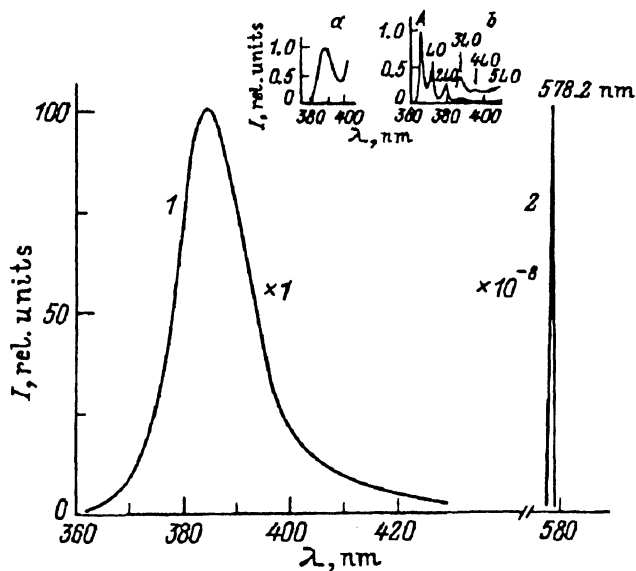


Рис. 1. Спектр ДВФ поликристаллического ZnO при $T = 300$ К (1) и желтая линия лазера на парах меди ($\lambda = 578.2$ nm) (2).

На вставке приведены данные, полученные в [4]: *a* — спектр флуоресценции эпитаксиальных слоев ZnO при однофотонном возбуждении ОВ-линией 313 nm ртутной лампы ДРШ-250 при комнатной температуре, *b* — спектр флуоресценции эпитаксиальных слоев ZnO при ОВ при температуре 80 К.

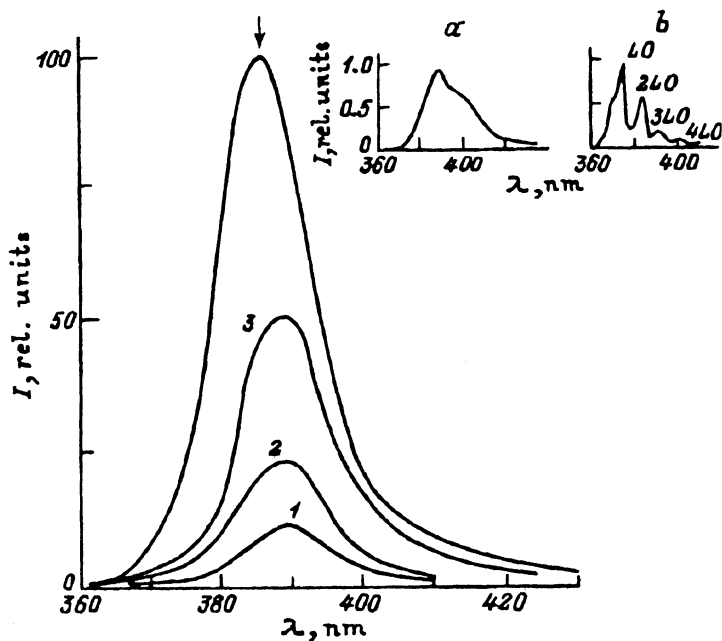


Рис. 2. Спектры ДВФ поликристаллов ZnO, полученные при $T = 300$ К при различных мощностях накачки.

P (rel. units): 1 — 8, 2 — 12, 3 — 16, 4 — 22. На вставке — спектры ДВФ эпитаксиальных слоев ZnO при комнатной температуре (*a*) и при 80 К (*b*) при возбуждении рубиновым лазером [4].

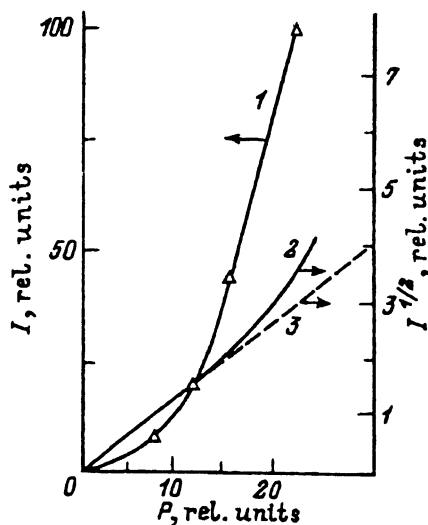


Рис. 3. Зависимости интенсивности I ДВФ (1) и $I^{1/2}$ (2) от мощности накачки P и теоретическая зависимость, соответствующая квадратичному закону (3).

Экспериментальные зависимости 1 и 2 получены для $\lambda = 385$ нм.

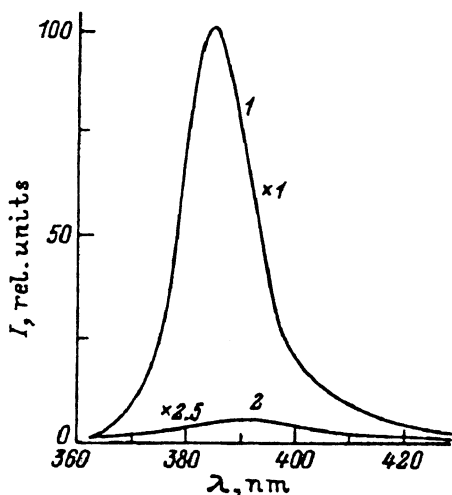


Рис. 4. Спектры ДВФ поликристаллов ZnO, полученные при температуре 300 К при различных временах задержки. t (нс): 1 — 0, 2 — 35.

ZnO, полученных при различных мощностях накачки P . Для сравнения здесь же приведены спектры ДВФ эпитаксиальных слоев ZnO, полученные ранее [4] при комнатной температуре (рис. 2, а) и при 80 К (рис. 2, б), при возбуждении рубиновым лазером. В работе [4] было показано, что при комнатной температуре спектр ДВФ эпитаксиальных слоев ZnO имеет широкую бесструктурную полосу с максимумом 390 нм (рис. 2, а), которая при охлаждении образца до 80 К распадается на ряд узких эквидистантных полос (рис. 2, б).

На рис. 3 приводятся полученные нами зависимости интенсивности ДВФ от мощности возбуждающего излучения. Как видно из этого рисунка, при сравнительно небольших мощностях P возбуждающего излучения зависимость $I(P)$ имеет квадратичный характер. При увеличении P такая зависимость характеризуется отклонением от квадратичной.

На рис. 4 показаны спектры ДВФ поликристаллического ZnO, полученные при различных временах задержки по отношению к возбуждающему импульсу генерации. Кривая 1 соответствует времени задержки $t = 0$ нс, кривая 2 — $t = 35$ нс. Как видно из рис. 4, при задержке времени $t = 35$ нс интенсивность ДВФ резко падает. При этом положение максимума полосы ДВФ ($\lambda = 385$ нм) смещается на 5 нм в длинноволновую область спектра. Такой спектр оказывается аналогичным спектру, полученному при малых мощностях накачки (кривая 1 на рис. 2).

Как видно из рис. 2, наблюдаемый нами при малой интенсивности возбуждающего излучения спектр ДВФ имеет максимум в области 390 нм. Этот пик соответствует положению $3LO$ -полосы из серий многофононной аннигиляции А-экситонов. При увеличении мощности возбуждающего излучения интенсивность спектра ДВФ резко возра-

стает (рис. 2). При этом максимум интенсивности спектра ДВФ сдвигается в коротковолновую область до 5 нм. При больших мощностях возбуждающего излучения (рис. 3) интенсивность ДВФ возрастает более круто, чем по квадратичному закону. Причиной этого может быть процесс перехода от спонтанной флуоресценции к вынужденной. Однако отсутствие существенного сужения спектра свидетельствует о том, что в наших экспериментах реализуются лишь пороговые эффекты для вынужденной ДВФ.

Таким образом, на основе методики импульсно-периодического двухфотонного возбуждения получены спектры ДВФ поликристаллов ZnO в ультрафиолетовой области спектра и проведено их исследование в зависимости от мощности накачки и времени задержки. Установлено, что энергетические зависимости ДВФ носят нелинейный характер. Наблюдаемые изменения в спектрах ДВФ при больших мощностях накачки объяснены проявлением пороговых эффектов стимулированной флуоресценции. Полученные данные о спектрах поликристаллов ZnO могут быть использованы для разработки методов анализа характеристик люминофоров, содержащих оксид цинка.

Высокая лучевая прочность оксида цинка открывает возможности для реализации эффективных преобразователей частоты излучения видимой области в ближний ультрафиолетовую область с плавной перестройкой в районе 370–400 нм на основе эффекта стимулированной ДВФ [7,8].

Список литературы

- [1] Т.В. Бутхузи, А.Н. Георгобиани, Е. Зада-улы, Б.Т. Эльтазаров, Т.Г. Хулордава. Тр. ФИАН **182**, 140 (1987).
- [2] М.М. Малов, В.П. Кутепова. ЖПС **30**, 1, 134 (1979).
- [3] М.М. Малов, В.П. Кутепова, В.А. Никитенко. ЖПС **30**, 2, 276 (1979).
- [4] А.Х. Абдуев, А.Д. Адуков, А.М. Атаев, Р.А. Рабаданов, Д.А. Шаихов. Квантовая электрон. **5**, 1, 206 (1978).
- [5] V.S. Gorelik, A.M. Agaltzov, L.I. Zlobina. J. Mol. Struc. **266**, 121 (1992).
- [6] А.М. Агальцов, В.С. Горелик, Т.Ф. Файзуллов. Кр. сообщ. по физике ФИАН, **2**, 15 (1982).
- [7] С. Klingshirn. Phys. Stat. Sol. (b) **71**, 547 (1975).
- [8] В.С. Горелик, Е.В. Пузыревский. Кр. сообщ. по физике ФИАН, **5**, 13 (1992).