

03,09

Экситон-фононное стимулированное излучение в кристаллической пленке ZnO при комнатной температуре

© Н.Н. Васильев, Е.Н. Борисов, Б.В. Новиков

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: n.vassiliev@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 апреля 2020г.

В окончательной редакции 23 апреля 2020 г.

Принята к публикации 28 апреля 2020 г.

Исследована близкрасная люминесценция эпитаксиальной пленки оксида цинка, выращенная молекулярно-пучковой эпитаксией на сапфировой подложке. С увеличением оптического возбуждения при комнатной температуре спектр люминесценции радикально меняется и возникает новая полоса с максимумом ~ 3.17 eV. Она имеет свойства стимулированного излучения: порога нелинейного роста и сужения полуширины. С помощью модели одномерного усилителя и экспериментальных данных рассчитан спектр усиления, который имеет максимальное значение ~ 170 см⁻¹. Проведен анализ теоретических подходов для вычисления концентрации Мотта. Впервые показано, что вблизи пороговой интенсивности наблюдаемое стимулированное излучение развивается на основе второго фононного повторения экситона.

Ключевые слова: пленка ZnO, усиление, экситонный механизм.

DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49904.098

1. Введение

Интерес к бинарному полупроводнику оксида цинка (ZnO) возродился в связи с новыми возможностями нанотехнологий и его большими потенциальными возможностями для применения в оптоэлектронике. Ширина его запрещенной зоны составляет ~ 3.4 eV, энергия связи экситона — 60 meV. Это делает его конкурентом другого широкозонного полупроводника GaN для применений стимулированного излучения (ASE) в ультрафиолетовых (UV) источниках света в виде свето- или лазерных диодов [1,2]. Большая энергия связи и относительная простота технологий роста выгодно отличает ZnO от GaN и создает перспективу для использования первого при повышенных температурах.

Необходимым этапом правильного описания и расчетов ASE является определение его природы. Главные механизмы UV ASE в ZnO основаны на близкрасовой люминесценции и связаны с экситонами и вырожденной электронно-дырочной плазмой (ЕНР). Экситонный механизм считается более предпочтительным, поскольку в принципе дает меньший порог ASE для интенсивности оптического возбуждения I_{exc} (накачки) и больший коэффициент усиления g . При низких температурах и небольших I_{exc} преобладает ASE экситонной природы [3]. При комнатной температуре (RT) экситонный и плазменный механизмы часто трудно отличить, т.к. спектры нелинейных полос различной природы сливаются в одну полосу. Идентификация ЕНР визуальна возможна, если исследуемый образец не деградирует при достаточно больших I_{exc} . При этом плазменная полоса проявляется с длинноволновой стороны относи-

тельно первичной нелинейной полосы. При дальнейшем увеличении I_{exc} она продолжает отделяться или смещаться в ту же сторону с меньшей скоростью и становится доминантной (см. например [4]). При меньших накачках могут проявляться экситонный и плазменный механизмы в процессах одной и той же физической природы. Это происходит потому, что ASE может быть связана как с экситонами, так и с коррелированными электронно-дырочными парами ($e-h$). Один из таких механизмов — рассеяние электрона на $e-h$ -паре, который можно идентифицировать по характерной температурной зависимости полосы ASE [5–7]. Рассеяние на паре недавно было обнаружено в микрокристаллах и наночастицах [8,9]. Другой механизм — рекомбинация $e-h$ -пары при взаимодействии с плазмон-фононными модами [10]. Расчет концентрации $e-h$ -пар n_{eh} не может быть единственно надежным основанием для идентификации полос. Во-первых, время жизни нелинейной полосы, входящее в расчет, часто известно не точно. Во-вторых, используемое значение концентрации Мотта n_M зависит от теоретического подхода.

Переход от изучения ASE в объемных монокристаллах ZnO к нанокристаллическим пленкам выявил большие различия в рабочих интенсивностях I_{exc} и коэффициентах g . Если в монокристаллах масштаб накачек $I_{exc} \sim 10^7-10^8$ W/cm² [11], то в пленках он снизился приблизительно на два порядка [2]. Однако значения $g \sim 10^3-10^4$ см⁻¹, обычно получаемые в монокристаллах при низких температурах, оказались не достигаемы в пленках (см. например [12,13]). В то же время, при RT в пленках убедительно достигнуты значения g порядка 10^2 см⁻¹, которых в монокристаллах получить

не удалось. Анонсированные очень высокие значения $g \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ в пленках, выращенных осаждением с помощью импульсного лазера и молекулярно-пучковой эпитаксией (МВЕ), на наш взгляд, нуждаются в подтверждениях дополнительными данными [14,15]. Так, при больших усилениях начальный участок зависимости интенсивности люминесценции $\ln I_{lum}$ от длины усиления очень крутой. Поэтому необходимы данные наклона этой зависимости от накачки I_{exc} и длин волн [11]. С целью получить больше сведений о роли экситонов в механизмах и параметрах ASE предпринято настоящее исследование на пленках, выращенных МВЕ.

2. Экспериментальные условия

Образец выращивался традиционным методом МВЕ на сапфире без последующего отжига. Спектры люминесценции образца регистрировались двойным монохроматором MDR-6 с апертурой 1:6, фотоумножителем Hamamatsu H7844 с предусилителем SR445A и счетом фотонов SR440. Источником слабого возбуждения служил фемтосекундный лазер Mira Optima 900-D (Coherent) с удвоением частоты на длине волны 361.1 nm, частотой повторения 1000 Hz и средней мощностью 0.018 mW. Сильное возбуждение обеспечивалось лазером Matrix 355 с длительностью импульса $T_{exc} = 7 \text{ ns}$, частотой повторения 200 Hz на длине волны 354.7 nm. Максимальная интенсивность возбуждения достигала $I_{exc} \sim 10^3 \text{ kW/cm}^2$ на прямоугольной площадке (полоске) возбуждения $40 \times 500 \mu\text{m}$. Полоска формировалась одной цилиндрической линзой и стоящей перед ней диафрагмой, служащей для получения более однородного возбуждения. Коэффициент оптического усиления определялся изменением длины полоски с помощью перемещения края щели, расположенной на микрометрической подвижке вблизи плоскости пленки. Исследование кристаллической структуры образца и получение спектров рентгеновской дифракции (XRD) проводились с помощью дифрактометра Bruker D8 DISCOVER с фильтрацией $\text{Cu}(K_\alpha)$ -линии; диаметр пятна падающего луча $\sim 500 \mu\text{m}$. Толщина и морфология пленки изучались сканирующим электронным микроскопом (SEM) Zeiss Merlin с приставкой электронной оптики GEMINI-II. Исследования при низких температурах проводились на оптическом криостате замкнутого цикла Montana.

3. Полученные результаты и их обсуждение

Исследования с помощью SEM при различных увеличениях показало, что образец ZnO является монокристаллической пленкой. При этом ее толщина $d \sim 500 \text{ nm}$. Спектры XRD (рис. 1) содержат практически единственную линию оксида цинка (0002) и линию сапфировой подложки (0006). Это говорит о строгой ориен-

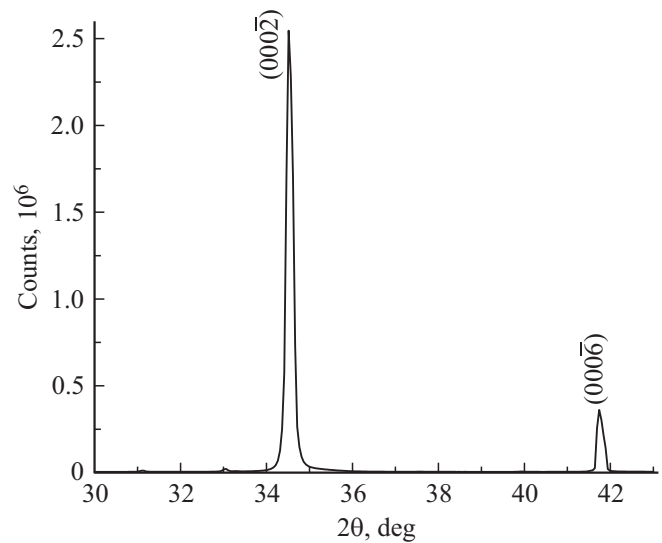


Рис. 1. Фрагмент спектра рентгеновской дифракции образца в области заметного сигнала.

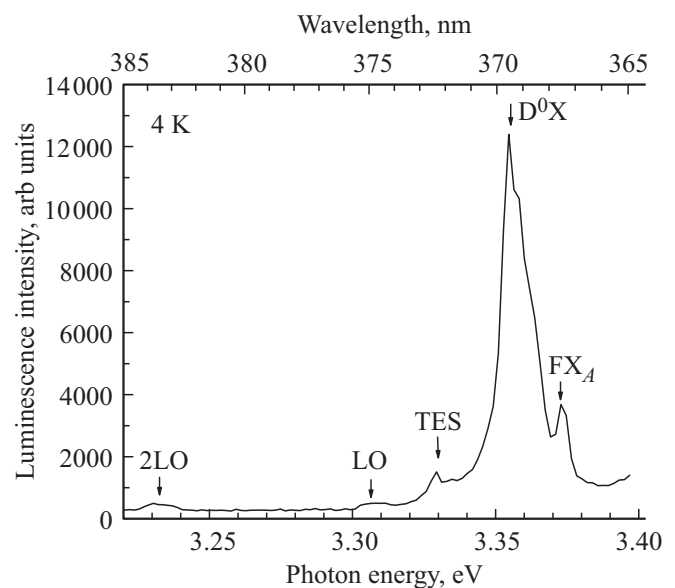


Рис. 2. Спектр близкрасовой доминантности образца, полученный при 4 К. FX_A — свободный А-экситон. Сильная линия — D^0X -полоса, особенность в области 3.32–3.33 eV относится к двухэлектронным сателлитам (TES), LO и 2LO — первое и второе фононные повторения свободного экситона.

тации c -оси кристаллической структуры пленки ZnO нормально ее плоскости. Низкотемпературный спектр, полученный при слабом возбуждении и 4 К, в области экситонной люминесценции содержит хорошо видимый свободный А-экситон FX_A (3.373 eV) и его фононные повторения LO и 2LO с энергиями ~ 3.31 и 3.23 eV соответственно. Это свидетельствует о высоком качестве образца (рис. 2). В области ~ 3.35 –3.36 eV можно видеть характерную D^0X -полосу экситонно-примесного комплекса, содержащую несколько слившихся линий

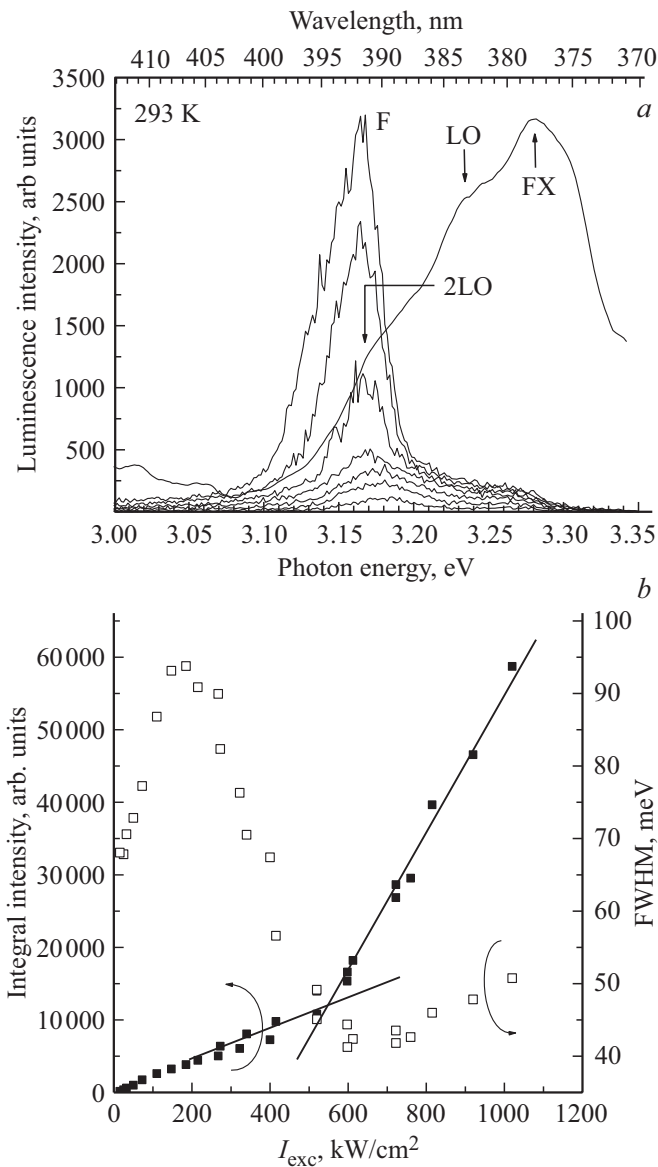


Рис. 3. *a)* Зависимость спектров люминесценции от интенсивности возбуждения I_{exc} в единицах пороговой интенсивности $I_{th} = 550 \text{ kW/cm}^2$ (см. ниже) при комнатной температуре: 0.17, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 1.1, 1.5 считая снизу вверх. Спектр в коротковолновой области получен при слабом возбуждении и нормирован на максимум спектра при интенсивности $I_{exc} = 1.5I_{th}$ для удобства сравнения. F — обозначение появившейся полосы. *b)* Зависимость интегральной интенсивности люминесценции и полуширины усиливаемой полосы от I_{exc} (темные и светлые квадраты соответственно); излом аппроксимирующих прямых линий показывает порог стимулированного излучения.

связанных на донорах экситонов [16,17]. Относительно слабая полоса в области $\leq 3.33 \text{ eV}$ идентифицируется как рекомбинация двухэлектронных сателлитов [18]. На рис. 3, *a* показаны спектры люминесценции образца в экситонной области, полученных при RT и различных I_{exc} лазером Matrix 355. Регистрация сигналов велась с торца образца нормально его боковой грани и длин-

ной оси прямоугольника возбужденной полосы. Можно видеть радикальную трансформацию спектров с увеличением I_{exc} и появление новой полосы. В дальнейшем будем называть ее F-полосой. Она имеет тенденцию к смещению максимума к 3.15–3.16 eV. Для сравнения приведен спектр, полученный при слабом возбуждении с помощью фемтосекундного лазера и нормальной к поверхности образца регистрации. Максимум в области 3.28 eV соответствует свободному экситону FX, видны также два его первых фоновых повторения с энергиями ~ 3.23 и 3.17 eV. Рис. 3, *b* показывает рост интегрированной люминесценции и изменение полной полуширины (FWHM) F-полосы с повышением накачки I_{exc} (черные и пустые квадраты соответственно). Ясно виден нелинейный рост и излом интенсивности. При аппроксимации экспериментальных точек прямыми линиями излом приходится на $I_{exc} \sim 550 \text{ kW/cm}^2$. FWHM показывает спад, окончание которого приходится на то же значение I_{exc} . Из этих данных можно заключить, что 550 kW/cm^2 это пороговое значение I_{th} начала ASE. Наши измерения показали, что нелинейный рост интенсивности F-полосы развивается со степенью выше квадратичной.

Спектр усиления рассчитывался с помощью приближения одномерного усилителя без учета насыщения в методе возбуждения в форме полосы [11]:

$$I_{lum}(h\nu) = \frac{I_0}{g} (\exp(gl) - 1), \quad (1)$$

где l — длина полосы, I_0 — масштабный множитель.

На рис. 4 показаны спектр усиления для $I_{exc} = 800 \text{ kW/cm}^2$. Максимум значения $g \sim 170 \text{ cm}^{-1}$ виден в области $\sim 3.16 \text{ eV}$. Асимметрия спектра указывает на тенденцию к усилению в области энергий, где

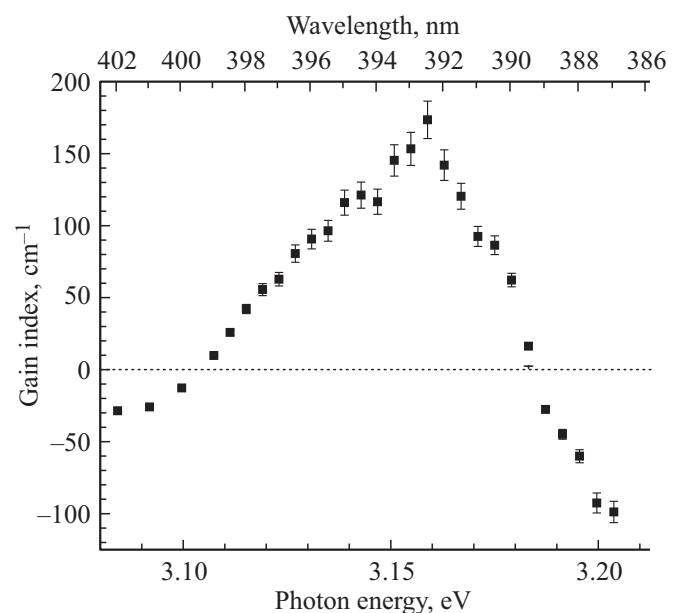


Рис. 4. Спектр усиления для $I_{exc} = 800 \text{ kW/cm}^2$. Пунктирная линия разграничивает области усиления и поглощения.

поглощение меньше и возможно развитие к усилению с повышением I_{exc} (см. ниже). Положение максимума характерны для концентраций носителей $e-h$ -пар n_{eh} , меньшей концентрации Мотта n_M . Коэффициенты усиления, полученные на пленках МВЕ при гелиевых температурах, имеют значения $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ (см. например, [12,13]). Полученное в нашем эксперименте значение g свидетельствует об относительно небольшом его уменьшении при RT. Анализ работ показал, что это свойство, вероятно, является общим для наноструктур и выгодно отличает их от объемных монокристаллов.

Чтобы понять природу новой полосы, оценим концентрацию электронно-дырочных пар n_{eh} с помощью формулы [10]:

$$n_{eh} = I_{exc} \tau / h\nu l, \quad (2)$$

где τ — время жизни люминесценции для спонтанного излучения, если $\tau < T_{exc}$ (квазинепрерывный режим); $h\nu = 3.49 \text{ eV}$ — энергия возбуждающего кванта; l — эффективная обратная длина поглощения. Формула (2) является обобщением обычной формулы и справедлива для наноструктур. В (2) коэффициент поглощения заменен на множитель $1/l$, учитывающий диффузию носителей. В случае ZnO длина диффузии ($1-3 \mu\text{m}$) $\gg d$ [10]. Тогда возбуждение проникает на всю толщину пленки, поэтому $l = d$. При RT, нижний предел времени жизни люминесценции ZnO для не отожженных при температурах $\geq 950^\circ\text{C}$ эпитаксиальных пленок $\sim 30 \text{ ps}$ [19]. Тогда для порогового возбуждения $I_{exc} = 550 \text{ kW/cm}^2$, $d \sim 0.05 \text{ cm}$ имеем $n_{eh}^{th} = 0.75 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. При дальнейшем увеличении I_{exc} соотношение (2) уже применить не просто, т.к. время жизни начнет уменьшаться из-за появления усиления. Численные расчеты показали, что концентрация будет расти относительно слабо [20]. Полученное значение n_{eh}^{th} в дальнейшем будет сравниваться с концентрацией Мотта n_M , имея в виду слабый рост n_{eh} после достижения порога усиления. В литературе имеется разброс значений n_M в зависимости от подхода. Применяемая теория многих тел учитывает то, что с ростом концентрации носителей энергия экситона не меняется. Таким образом, моттовская концентрация достигается, когда сдвиг зоны из-за ренормализации сравнивается с энергией связи экситона. Решение этой задачи с учетом зависимости от температуры дает универсальное для полупроводников значение $n_M \sim 1.0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [21]. Теоретический анализ суммы обменной и корреляционной энергий также показал, что ренормализация зоны зависит только от концентрации носителей и почти не зависит от зонных характеристик конкретного полупроводника [22]. Этот подход дает $n_M \sim 4.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ и не зависит от температуры. Основываясь на этих теоретических расчетах, было предложено не зависящее от температуры значение $n_M \sim 3.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [10]. Однако расчетные данные расходятся с экспериментальными для некоторых полупроводников II–VI, а для ZnO

экспериментальных данных в указанной области концентраций, вероятно, нет [23]. При RT часто применяемое приближение Дебая–Хюккеля (ДН) для длины экранирования невырожденных экситонов дает оценку для ZnO $n_M \sim 2.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Это приближение справедливо при условии, когда средняя потенциальная энергия кулоновского взаимодействия зарядов $\langle V \rangle \ll k_B T$ [24]. Наша оценка показывает, что при такой концентрации приближение ДН уже не применимо. Действительно, $\langle V \rangle = 4.64 \cdot 10^{-29} n_{eh}^{1/3} \text{ J} \sim 90 \text{ meV} > k_B T$ при RT. С другой стороны, численный квантово-механический расчет задачи экранировки, выполненный в приближении ДН, дает $n_M \sim 1.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [25]. Это значение почти совпадает с первым из выше приведенных, при этом $\langle V \rangle \approx k_B T$. Поэтому далее в этой работе будет использоваться значение $n_M = 1.0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Тогда имеем $n_{eh}^{th} < n_M$, и наблюдаемая нелинейная полоса вблизи порога относится к экситонной природе. При $I_{exc} = 800 \text{ kW/cm}^2 = 1.45 I_{th}$ возможно сосуществование экситонного механизма и плазменного.

Иногда при оценке концентрации берется значение не спонтанного времени жизни, а уменьшенное из-за усиления более, чем на порядок. В результате, как и в случае некорректного применения приближения ДН, получается $n_{eh} < n_M$. Природа ASE интерпретируется как экситонная (экситон-экситонное неупругое рассеяние — Р-полоса). Энергетическое положение Р-полосы определяется соотношением $h\nu_{\max} \approx E_{FX}(T) - E_b(1 - 1/n^2) - (3/2)k_B T$, где $E_{FX}(T)$ — энергия свободного экситона при температуре T , E_b — энергия связи экситона, k_B — постоянная Больцмана, $n = 2, 3, \dots, \infty$ [26,27]. В нашем случае максимум полосы люминесценции $E_{FX}(293) = 3.284 \text{ eV}$ (рис. 3, а), $E_b = 0.060 \text{ eV}$. Тогда для $n = 2$ и $n \rightarrow \infty$ имеем $h\nu_{\max} = 3.200$ и 3.186 eV соответственно. Эти значения больше энергии максимума F-полосы 3.17 eV при пороговом возбуждении $I_{exc} = 550 \text{ kW/cm}^2$. При дальнейшем увеличении I_{exc} максимум смещается далее в длинноволновую сторону. Такой часто используемый расчет использует положение максимума полосы люминесценции, испытавшей реабсорбцию; поэтому максимум сдвинут в сторону низких энергий. В результате рассчитанные значения для $n = 2$ и $n \rightarrow \infty$ также меньше истинных. Но даже этот использованный нами не вполне корректный подход устраняет экситон-экситонное взаимодействие из дальнейшего рассмотрения. Чтобы получить дополнительную информацию о механизме ASE, нами была измерена температурная зависимость максимума F-полосы и 2LO-реплики свободного экситона при $I_{exc} = 800 \text{ kW/cm}^2$ (рис. 5). Для 2LO-реплики точки, начиная со 170 К и выше, представляют зависимость для слабого возбуждения. Это сделано для того, чтобы надежно выделить 2LO-реплику. Видно, что кривая F-полосы в интервале 200–293 К мало отличается и немного ниже по энергии относительно

¹ При нашем расчете учтено экранирование двумя заряженными подсистемами электронов и дырок с одинаковыми концентрациями.

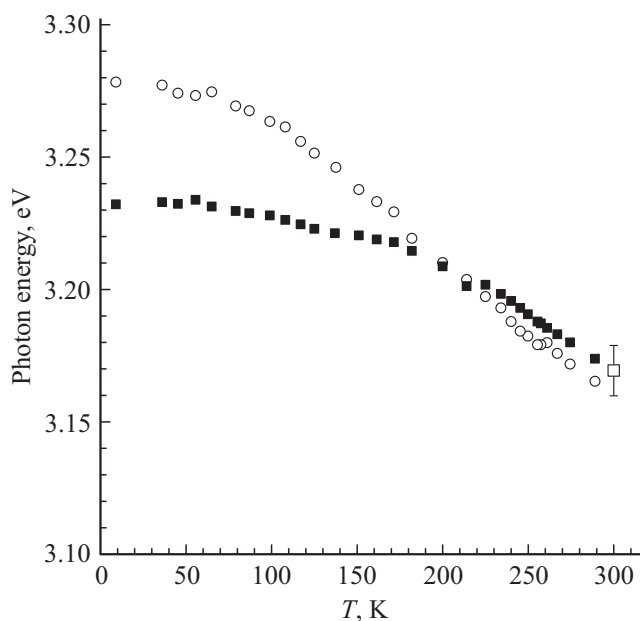


Рис. 5. Температурная зависимость максимумов F-полосы (светлые кружки) и двойного фононного повторения экситона (темные квадраты); интенсивность возбуждения 800 kW/cm^2 . Светлый квадрат показывает ошибку второй зависимости.

реплики (см. также рис. 3, *a*). Наши измерения показали, что при накачке вблизи пороговой обе температурные кривые полностью совпадают в интервале 240–300 К. Такое поведение говорит, во-первых, о доминирующем влиянии 2LO-реплики в конкуренции с другими возможными механизмами при RT. Во-вторых, отмеченный небольшой сдвиг является проявлением возникновением нового механизма — плазменного. Это подтверждается длиноволновым крылом на спектре ASE при повышении накачки (рис. 3, *a*) и заметной деформацией спектра усиления при энергиях, ниже максимума (рис. 4). Таким образом, из наших экспериментов можно заключить, что в нашем образце ASE является результатом рекомбинации экситонов с испусканием двух LO-фононов. В этой связи F-полосу можно переобозначить на F_{2LO} . При больших интенсивностях возбуждения начинает проявляться ЕНР.

4. Заключение

Исследована близкраевая люминесценция при сильном оптическом возбуждении эпитаксиальной пленки, выращенной молекулярно-пучковой эпитаксией. При увеличении концентрации носителей наблюдалось стимулированное излучение. Оценка концентрации носителей при пороговой интенсивности возбуждения 550 kW/cm^2 дала $0.75 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Рассчитан спектр коэффициента усиления при интенсивности возбуждения в 1.5 выше пороговой. Максимальное значение 170 cm^{-1} получено в области $\sim 3.16 \text{ eV}$. При этом концентрация

приближается к концентрации Мотта $1.0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, и экситонная природа стимулированного излучения переходит в плазменную. Таким образом, измеренный спектр усиления носит двойственный характер сосуществования обоих механизмов. На основе анализа температурных данных впервые показано, что главным механизмом стимулированного излучения в области максимального усиления является рекомбинация экситона с испусканием двух LO-фононов.

Финансирование работы

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ „Оптические и лазерные методы исследования вещества“, „Нанотехнологии“ и „Рентгенодифракционные методы исследования“. Образец любезно предоставлен сотрудниками лаборатории С.В. Иванова ФТИ им. Иоффе РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Klingshirn. *Phys. Status Solidi B* **244**, 3027 (2007).
- [2] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- [3] C. Klingshirn. *Phys. Status Solidi B* **71**, 547 (1975).
- [4] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M.Y. Shen, T. Goto. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1038 (1998).
- [5] S. Iwai, S. Namba. *Appl. Phys. Lett.* **19**, 41 (1971).
- [6] J.M. Hvam. *Phys. Rev. B* **4**, 4459 (1971).
- [7] T. Fischer, J. Bille. *J. Appl. Phys.* **45**, 3937 (1974).
- [8] R. Matsuzaki, H. Soma, K. Fukuoka, K. Kodama, A. Asahara, T. Suemoto, Y. Adachi, T. Uchino. *Phys. Rev. B* **96**, 125306 (2017).
- [9] N. Vasilyev, E.N. Borisov, B.V. Novikov, I.Kh. Akopyan, M.E. Labzovskaya. *J. Lumin.* **215**, 116668 (2019).
- [10] C. Klingshirn, R. Hauschild, J. Fallert, H. Kalt. *Phys. Rev. B* **75**, 115203 (2007).
- [11] K.L. Shaklee, R.E. Nahory, R.F. Leheny. *J. Lumin.* **7**, 284 (1973).
- [12] H. Priller, J. Brückner, Th. Gruber, C. Klingshirn, H. Kalt, A. Waag, H.J. Ko, T. Yao. *Phys. Status Solidi B* **241**, 587 (2004).
- [13] B. Kim, D. Kim, C. Cho, N. Tamura, T. Yamazaki, A. Murayama, K. Kyhm. *AIP Conf. Proc.* **1399**, 25 (2011).
- [14] A. Gadallah, K. Nomenyo, C. Couteau, D.J. Rogers, G. Lérondel. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 171105 (2013).
- [15] Y. Chen, N.T. Tuan, Y. Segawa, Hang-ju Ko, Soon-ku Hong, T. Yao. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1469 (2001).
- [16] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, C.W. Litton, T.C. Collins, W. Harsch, G. Cantwell. *Phys. Rev. B* **57**, 12151 (1998).

- [17] B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A.V. Rodina. *Phys. Status Solidi B* **241**, 231 (2004).
- [18] K. Thonke, Th. Gruber, N. Teofilov, R. Schönfelder, A. Waag, R. Sauer. *Physica B* **308–310**, 945 (2001).
- [19] Ü.Özgür, A. Teke, C. Liu, S.-J. Cho, H. Morkoç, H.O. Everitt. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3223 (2005).
- [20] D.S. Wiersma, A. Lagendijk. *Phys. Rev. E* **54** 4256 (1996).
- [21] R. Zimmermann. *Phys. Status Solidi B* **146**, 371 (1988).
- [22] P. Vashishta, R.K. Kalia. *Phys. Rev. B* **25**, 6492 (1982).
- [23] C. Klingshirn. *Semicond. Opt.* 3rd ed. Springer, Berlin (2007). P. 534.
- [24] P. Debye, E. Hückel. *Phys. Z.* **24**, 185, 305 (1923).
- [25] W.A. Albers. *Phys. Rev. Lett.* **23**, 410 (1969).
- [26] D. Magde, H. Mahr. *Phys. Rev. Lett.* **24**, 890 (1970).
- [27] J.M. Hvam. *Solid State Commun.* **12**, 95 (1973).

Редактор Ю.Э. Кутаев