

09,03

## Природа стимулированного излучения ZnO в широком температурном интервале

© И.Х. Акопян, М.Э. Лабзовская<sup>¶</sup>, Б.В. Новиков, А.Ю. Серов

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>¶</sup> E-mail: xrul@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 июля 2021 г.

В окончательной редакции 25 июля 2021 г.

Принята к публикации 4 августа 2021 г.

Исследовано близкрасное излучение пленок ZnO, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии, в широких интервалах изменения интенсивности возбуждения (до  $1000 \text{ kW/cm}^2$ ) и температур (5–300 К). Обсуждаются проявления экситон-фононного, экситон-экситонного и экситон-электронного взаимодействий в спектрах стимулированного излучения. Обнаружена смена механизмов стимулированного излучения в различных интервалах температур.

**Ключевые слова:** экситонное излучение, стимулированное излучение, экситон-экситонное взаимодействие, экситон-электронное взаимодействие.

DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51678.175

### 1. Введение

ZnO является классическим объектом для изучения экситонных состояний. Подробно исследованы свободные, связанные, поверхностные экситоны в ZnO и их взаимодействие с фононами. Это соединение находит и широкое практическое использование: в солнечных батареях, медицинских маркерах, фотокатализаторах многих химических реакций, газоанализаторах, источниках интенсивного УФ-излучения и др. [1]. Высокая энергия связи в ZnO ( $60 \text{ meV}$ ) позволяет экситону принимать участие в ряде процессов при комнатной температуре.

При высоких уровнях возбуждения активно исследуются процессы экситон-экситонного взаимодействия: излучение свободных и связанных биэкситонов, излучение взаимодействующих экситонов, при котором часть энергии одного экситона передается другому с переходом последнего в возбужденное состояние или вызывая его ионизацию ( $P$ -процесс). При этом часть энергии экситона может передаваться и электрону (экситон-электронное взаимодействие). На соответствующих полосах излучения при определенных условиях наблюдаются стимулированное излучение (СИ) и лазерная генерация (ЛГ). При этом пороги ЛГ при этих процессах ожидаются более низкими, чем для электронно-дырочной плазмы [2]. Впервые в ZnO ЛГ в микрокристаллах наблюдалась в 1989 г. [3].

В настоящей работе исследована природа СИ в пленке ZnO в широком температурном интервале. Обсуждаются механизмы стимулированного излучения. Предполагается, что при температурах от 5 до 120 К ответственными за СИ являются процессы экситон-фононного и экситон-экситонного взаимодействия, а в интервале

120–300 К — процессы экситон-экситонного и экситон-электронного взаимодействий.

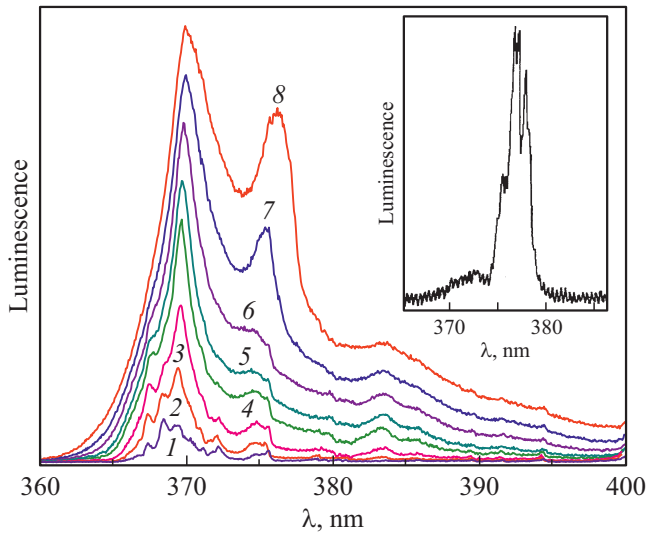
### 2. Методика

Исследования ФЛ при  $T = 5\text{--}300 \text{ K}$  проводились в гелиевом криостате замкнутого цикла фирмы „Janis Research Company“. Возбуждение ФЛ осуществлялось азотным лазером ЛГИ-505 в прямой геометрии. Длина волны возбуждения лазера составляла  $337 \text{ m}$  при частоте повторений  $1 \text{ kHz}$  с длительностью импульса  $7 \text{ ns}$  и средней мощностью  $105 \text{ mW}$ . Плотность возбуждения менялась в диапазоне от 4 до  $1000 \text{ kW/cm}^2$ .

Исследовалась пленка ZnO толщиной  $d = 420 \text{ nm}$ , выращенная методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МВЕ) на сапфире без последующего отжига. Характеризация пленок осуществлялась методами рентгеновской дифракции (XRD) и электронной сканирующей микроскопии (SEM). Образец представлял собой пленку гексагональной структуры с ориентацией оптической оси  $c$  по нормали к поверхности. Низкотемпературный спектр ФЛ, полученный при слабом возбуждении, свидетельствовал о высоком качестве образца.

### 3. Результаты

На рис. 1 показана эволюция спектров люминесценции (СЛ) пленки ZnO при увеличении мощности возбуждения при  $T = 5 \text{ K}$ . Кривая 1 — минимальное возбуждение (спектр люминесценции совпадает со спектрами при возбуждении гелиево-кадмиевым лазером) кривые 2–7 — спектры фотолюминесценции (СФЛ) при возбуждении азотным лазером при увеличении мощности лазера  $W$  от 3 до  $1000 \text{ kW/cm}^2$ . На кривой 1



**Рис. 1.** Спектры ФЛ пленки ZnO при  $T = 5\text{ K}$  в зависимости от интенсивности возбуждения, увеличивающейся от 20 (кривая 1) до 1000 (кривая 8)  $\text{kW}/\text{cm}^2$ . На вставке — спектр лазерной генерации в области первого фононного повторения свободного экситона при  $T = 5\text{ K}$ .

отчетливо проявляется известная из предыдущих исследований основная структура [4], характерная для СЛ ZnO при слабых возбуждениях — полосы излучения свободного экситона FX (367.7 nm), экситонов, связанных на донорных  $D(X)$  и акцепторных  $A(X)$  центрах, и полосы первого и второго фононного повторений (ФП) свободного экситона (376 и 383.5 nm соответственно), обычно слабые при 5 K в чистых образцах.

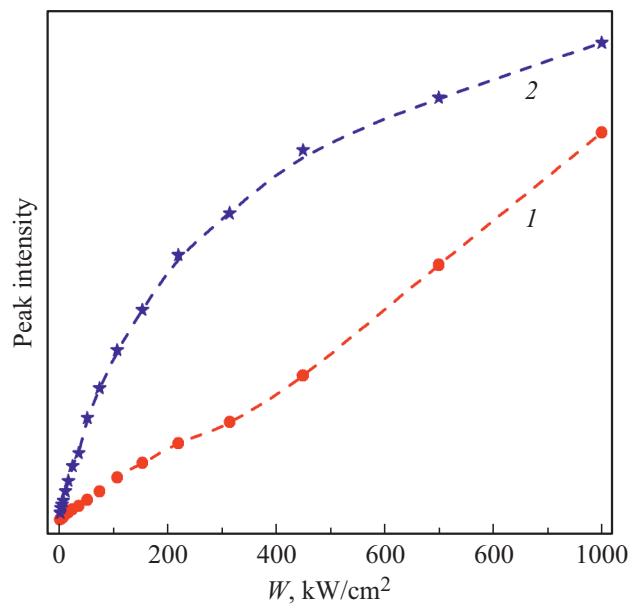
В области 375 nm видна полоса, максимум которой в литературе связывается с переходом экситон—акцептор, сюда же (374.4 nm) попадает и излучение экситон-экситонного взаимодействия ( $P$ -полоса). С увеличением возбуждения вид спектра меняется — линии связанных экситонов растут, перераспределяется их интенсивность, быстрее всех растет линия экситона, связанного на акцепторе (369.1 nm). Полоса свободного экситона уширяется (кривая 6), растет и начиная с  $400\text{ kW}/\text{cm}^2$  наблюдается как перегиб на коротковолновом крыле интенсивной полосы с максимумом при 369 nm. Излучение на этой длине волны продолжает расти и тогда, когда все связанные экситоны уже не наблюдаются. Естественно предположить, что при увеличении возбуждения значительный вклад в излучение начинают вносить биэкситоны. В [5] в нанопленках ZnO было обнаружено излучение биэкситонов при  $\lambda = 369.1\text{ nm}$  и  $W = 200\text{ kW}/\text{cm}^2$ . С дальнейшим увеличением возбуждения полоса продолжает расти и уширяется, приобретая длинноволновый хвост. Положение максимума полосы (в дальнейшем обозначаемой как полоса A) при максимальном возбуждении — 370 nm (кривая 8).

Параллельно при увеличении интенсивности возбуждения быстро растет полоса стимулированного излуче-

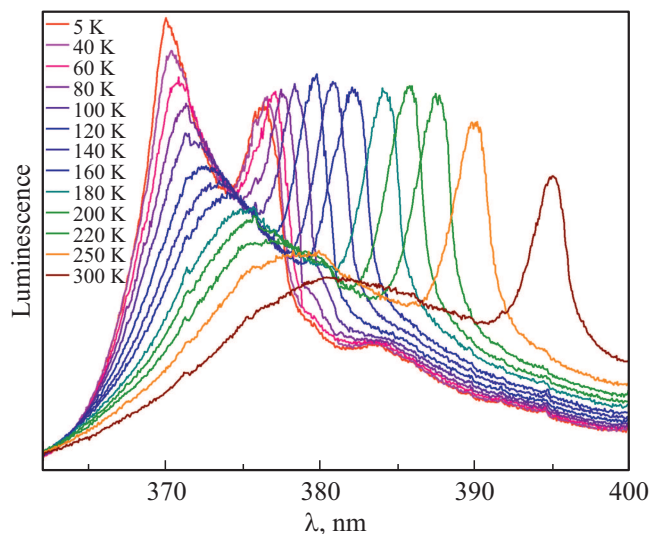
ния в области первого фононного повторения с максимумом при  $\lambda = 376.5\text{ nm}$  (далее полоса B). В сторону длинных волн от нее видна относительно слабая полоса второго фононного повторения. При дальнейшем увеличении возбуждения в спектральной области первого ФП возможно наблюдение лазерной генерации (см. вставку).

Из рис. 2 видно, что поведение интенсивностей полос A и B с ростом мощности возбуждения различно. В случае полосы A (кривая 2) при высоких уровнях возбуждения наступает насыщение интенсивности, тогда как полоса B (кривая 1) при  $W > 300\text{ kW}/\text{cm}^2$  начинает резко расти.

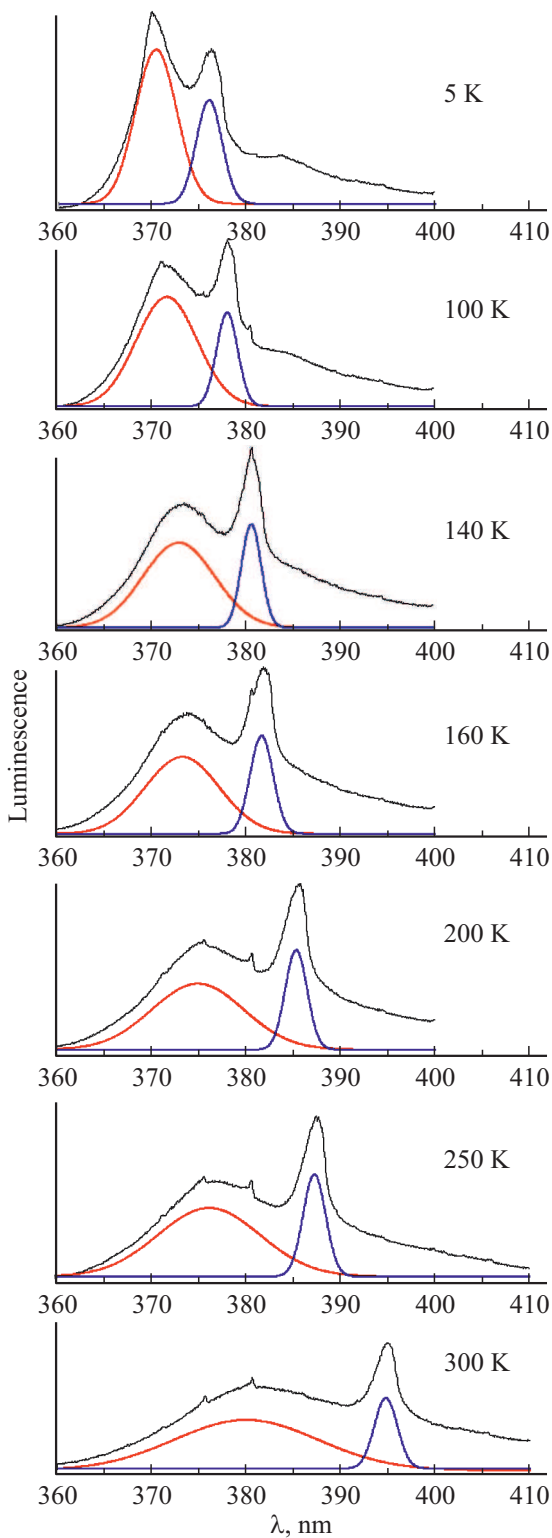
На рис. 3 представлены СЛ-пленки при максимальном возбуждении в интервале температур 5–300 K. Обраща-



**Рис. 2.** Зависимости интенсивностей полос B и A (кривые 1 и 2 соответственно) от мощности возбуждения.



**Рис. 3.** Спектры ФЛ пленки ZnO в интервале температур 5–300 K при мощности возбуждения  $W = 1000\text{ kW}/\text{cm}^2$ .



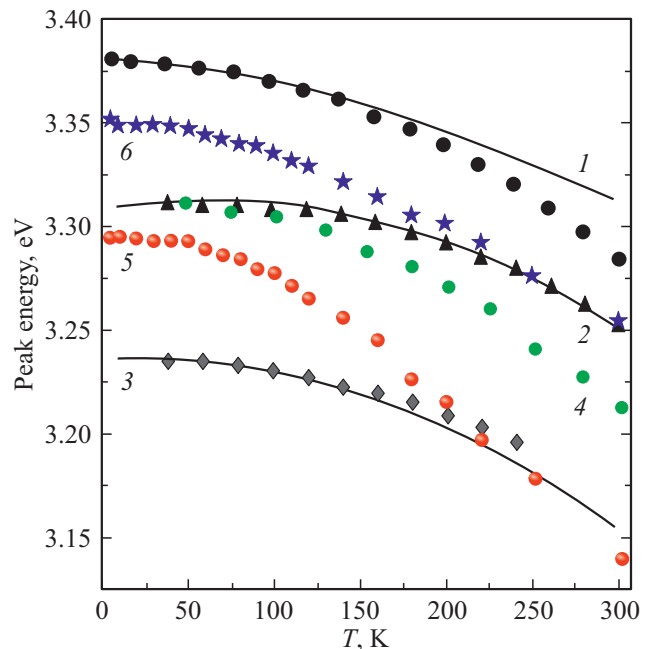
**Рис. 4.** Результаты разложения спектров ФЛ при различных температурах.

ет внимание различие в эволюции этих полос. Полоса А при увеличении температуры монотонно смещается в длинноволновую сторону, уменьшаясь по интенсивности и уширяясь, и при  $T = 300$  К представляет собой ши-

рокую полосу с максимумом при 382 nm [4]. Эволюция второй полосы излучения (полоса В) более сложная. Полоса В смещается с температурой в длинноволновую сторону, однако ее полуширина остается практически неизменной во всем температурном интервале, а интенсивность слабо колеблется с повышением температуры: растет до 120 К, а затем падает в интервале 160–300 К. На рис. 4 дана картина разложения полос, представленных на рис. 3, более детально показывающая динамику температурного изменения люминесценции.

На рис. 5 представлена температурная зависимость максимумов полос излучения А и В (кривые 5 и 6) при максимальном возбуждении и известные из литературных данных температурные зависимости основных каналов экситонного излучения ФЛ ZnO (кривые 1–4 по данным [4,6]).

Из рисунка видно, что кривая температурного изменения полосы А (кривая 6) практически синхронна температурной зависимости  $FX$ . Динамика полосы В (кривая 5) не совпадает ни с одной ранее изученной и интерпретированной полосой ФЛ, что подтверждает ее сложную природу. Можно выделить несколько температурных диапазонов, в которых изменение ее с температурой совпадает с различными каналами излучения. В температурном интервале 5–50 К ход температурной зависимости близок к зависимости первого фононного повторения свободного экситона. До  $T = 120$  К полоса В смещается практически идентично полосе А, однако при



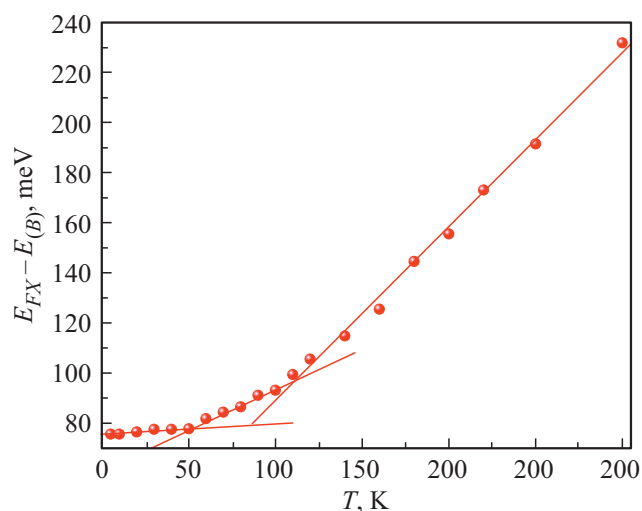
**Рис. 5.** Температурная зависимость максимумов полос люминесценции пленки ZnO: 1–4 — литературные данные [6]: 1 —  $FX$ , 2 —  $1LO(FX)$ , 3 —  $2LO(FX)$ ; 4 — экситон-экситонное взаимодействие по данным [4]; 5 — полоса В, 6 — полоса А (экспериментальные результаты при  $W = 1000$  kW/cm<sup>2</sup>, настоящая работа).

дальнейшем повышении температуры наклон кривой сильно увеличивается, что приводит к тому, что уже при  $T = 230$  К она совпадает с ходом зависимости второго фононного повторения свободного экситона. Такой ход температурной зависимости полосы В предполагает различную природу СИ в разных диапазонах температур.

#### 4. Обсуждение результатов

Из представленных результатов видно, что при увеличении мощности возбуждения линии связанных экситонов уширяются и увеличивается их интенсивность, но при этом не происходит их заметного смещения в длинноволновую сторону. Наиболее интенсивно возрастает линия с длиной волны  $369.1$  nm ( $3.36$  eV). По нашим данным, она соответствует образованию биекситона [5]. В дальнейшем эта полоса вместе с линиями свободного и связанных экситонов образует широкую полосу с длинноволновым хвостом и максимумом около  $370$  nm, полуширина полосы —  $48$  meV. Можно предположить, что при сильных возбуждениях полоса состоит из частично ионизованных и экранированных экситонных состояний и электронно-дырочной плазмы. Как показали теоретические расчеты, при использованных мощностях возбуждения в ZnO возможно образование электронно-дырочной плазмы [2,7].

При увеличении интенсивности возбуждения на длинноволновом спаде максимума возникает узкий пик СИ (полоса В). Стимулированное излучение в ZnO наблюдается в ряде работ (см. [2,8,9]). Интерпретация результатов затруднена тем, что в этой спектральной области находятся линии различной природы:  $P$ -полоса, фононное повторение свободного экситона  $1LO$ , переход зона проводимости — акцептор.



**Рис. 6.** Зависимость от температуры энергии  $\Delta E$ , где  $\Delta E = E_{FX} - E_{(B)}$  — разность энергий свободного экситона и полосы СИ.

Из исследований температурной зависимости следует, что при  $T = 5$  К СИ в наших образцах по спектральному положению близко к положению первого ФП свободного экситона. Однако температурные смещения этих полос существенно различаются. В интервале температур  $220$ – $240$  К температурный ход СИ весьма точно совпадает с ходом фононного повторения экситона  $2LO$ . Если принять, что СИ связано с отдачей фононов в решетку, то возникают трудности описания процесса в интервале температур  $5$ – $200$  К и переходе от однофононного к двухфононному процессу. С другой стороны, при высокой интенсивности возбуждения возникает СИ экситон-экситонного и экситон-электронного взаимодействий. На рис. 6 показана температурная зависимость разности энергий свободного экситона и СИ. Можно выделить три температурных участка с различным наклоном, свидетельствующих в пользу существования различных механизмов СИ в этих температурных интервалах. Из рис. 6 видно, что разность энергий экситона и СИ слабо меняется в интервале температур  $5$ – $100$  К, а при  $T > 100$  К она резко увеличивается с ростом температуры. Можно предположить что имеет место  $P$ -процесс. Температурный ход полосы СИ аналогичен ходу полосы в работе [2], где предполагается  $P$ -процесс.

#### 5. Заключение

В работе исследовано близкое излучение МВЕ пленок ZnO в широких интервалах изменения интенсивности возбуждения (до  $1000$  kW/cm<sup>2</sup>) и температур ( $5$ – $300$  К). Обсуждается влияние экситон-фононного, экситон-экситонного и экситон-электронного взаимодействий на природу СИ. Показано, что при высоких температурах ( $T > 160$  К) преобладающими механизмами стимулированного излучения в ZnO являются экситон-экситонное и экситон-электронное взаимодействия.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке грантами СПбГУ № 73031758 и № 72829385, № 19-72-30004.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider, H. Kalt. Phys. Status Solidi B **6**, 1424 (2010).
- [2] R. Matsuzaki, H. Soma, K. Fukuoka, K. Kodama, A. Asahara, T. Suemoto, Y. Adachi, T. Uchino. Phys. Rev. B **96**, 125306 (2017).
- [3] В.А. Гайсин, Б.С. Куликин, Б.В. Новиков. Письма в ЖЭТФ **49**, 11, 597 (1989).

- [4] И.Х. Акопян, М.Э. Лабзовская, Б.В. Новиков, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов, Н.Р. Григорьева. ФТТ **62**, 3, 1902 (2020).
- [5] И.Х. Акопян, М.Э. Лабзовская, Б.В. Новиков, V.G. Talalaev, J.W. Tomm, J. Schilling. ФТТ **61**, 3, 533 (2019).
- [6] 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**, 041301 (2005).
- [7] Н.Н. Васильев, Е.Н. Борисов, Б.В. Новиков. ФТТ **62**, 10, 1607 (2020).
- [8] C. Cachoncinlle, C. Hebert, J. Perrière, M. Nistor, A. Petit, E. Millon. Appl. Surf. Sci. **336**, 103 (2015).
- [9] J. Fallert, R.J.B. Dietz, M. Hauser, F. Stelzl, C. Klingshirn, H. Kalt. J. Lumin. **129**, 1685 (2009).

*Редактор Е.Ю. Флегонтова*