

# Краевая люминесценция наностержней ZnO при оптическом возбуждении большой мощности

© А.Н. Грузинцев<sup>¶</sup>, А.Н. Редькин, Е.Е. Якимов, К. Бартхоу (С. Barthou)\*

Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Россия

\* Университет им. П. и М. Кюри, Институт наноауки,  
75252 Paris Cedex 05, France

(Получена 4 декабря 2007 г. Принята к печати 17 декабря 2007 г.)

Исследования спектров спонтанной и стимулированной ультрафиолетовой люминесценции наностержней ZnO, отожженных на воздухе, были выполнены при температуре 4.2 К. Обнаружены пики свечения связанных и свободных экситонов и экситонов, взаимодействующих с экситонами и экситонно-примесными комплексами. Определено, что высокотемпературный отжиг увеличивает размер кристаллитов и уменьшает число точечных кристаллических дефектов наностержней. Установлено возникновение стимулированной ультрафиолетовой люминесценции за счет неупругого взаимодействия экситонов при увеличении мощности оптической накачки.

PACS: 78.55.Et, 78.67.Lt

## 1. Введение

Оптические свойства сильно возбужденных полупроводников интенсивно изучаются в последнее время. Этот интерес обусловлен, с одной стороны, возможностью исследования процессов межчастичных взаимодействий в кристаллах, приводящих к образованию новых ассоциаций элементарных квазичастиц — биэкситонов и электронно-дырочных капель. С другой стороны, эти исследования позволяют получить информацию, важную для понимания процессов, происходящих в оптоэлектронных приборах, полупроводниковых лазерах и удвоителях частоты при сильном оптическом возбуждении. При интенсивности возбуждающего излучения, когда концентрация экситонов в кристалле мала, а средние расстояния между ними велики по сравнению с боровским радиусом экситона, оптические свойства полупроводника в области края собственного поглощения определяются в основном экситонами и их взаимодействием с фононами и различного рода дефектами. С ростом плотности возбуждения возрастает средняя концентрация экситонов, при этом относительный вклад взаимодействия экситонов с примесями уменьшается, а роль межэкситонных взаимодействий возрастает. В условиях умеренно высоких возбуждений и низких температур межэкситонные взаимодействия заключаются прежде всего в столкновениях экситонов с экситонами и экситонно-примесными комплексами. Кроме того, в этих условиях возможно образование экситонных молекул — биэкситонов.

При дальнейшем повышении плотности возбуждения, когда средние межчастичные расстояния становятся соизмеримыми с экситонным радиусом, существенную роль начинает играть экранирование кулоновского взаимодействия между электронами и дырками. Это приводит к существенной перестройке энергетической струк-

туры полупроводника — вследствие эффектов экранирования уменьшается энергия связи экситона и одновременно уменьшается ширина запрещенной зоны. При достаточно высокой плотности возбуждения экранирование может привести к исчезновению экситонных состояний из энергетического спектра полупроводника и в кристалле происходит так называемый переход Мотта — переход от диэлектрического экситонного газа к металлической электронно-дырочной плазме. Кроме того, при определенном пороговом возбуждении возможно возникновение стимулированного излучения, приводящего к трансформации спектра неравновесных носителей. Будет ли образовываться электронно-дырочная жидкость, зависит от параметров зонной структуры полупроводника, величины электрон-фононной связи, времени жизни неравновесных носителей и температуры.

Оксид цинка — широкозонный ( $E = 3.37$  эВ) полупроводниковый материал, перспективный для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов в ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Большая энергия связи экситона (60 мэВ) позволяет получать интенсивное УФ-свечение в ZnO благодаря излучательной рекомбинации экситонов при комнатной и выше (до 550 К) температурах [1]. При этом эффективность свечения столь высока, что удается получать лазерный эффект при интенсивной оптической накачке. В зависимости от кристаллического совершенства и состава точечных собственных дефектов нелегированного ZnO в его спектре люминесценции при комнатной температуре преобладает экситонное (с максимумом при 3.246 эВ), зеленое (с максимумом при 2.43 эВ) или красное (с максимумом при 1.9 эВ) свечение [1,2]. Лазерная УФ генерация при оптической накачке была получена нами [3,4] на поликристаллических порошках и неэпитаксиальных пленках ZnO, нанесенных методом магнетронного напыления на окисленные подложки кремния. Стимулированная люминесценция наблюдалась при комнатной температу-

<sup>¶</sup> E-mail: gran@ipmt-hpm.ac.ru

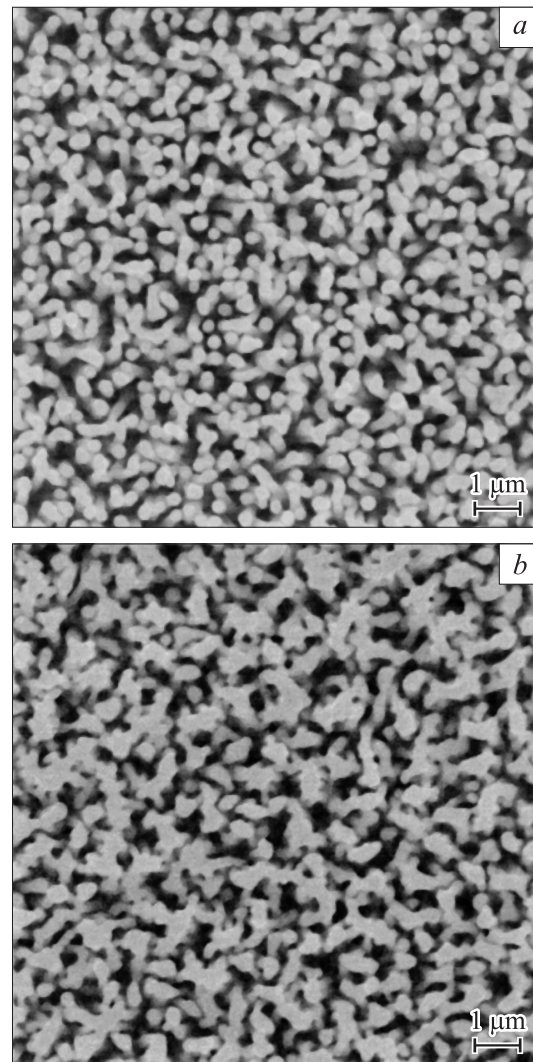
ре в области рекомбинации электронно-дырочной плазмы 3.12 эВ. Пороговая мощность накачки импульсами азотного лазера была довольно высока 32 МВт/см<sup>2</sup> из-за поликристаллического характера пленок.

При синтезе методом электрохимического осаждения или методом газового транспорта возможно получение монокристаллических наностержней оксида цинка диаметром 100–500 нм и длиной в несколько микрометров. Эти стержни являются естественными резонаторами оптического излучения, что обуславливает их низкий порог лазерной генерации в краевой области спектра ZnO. Если работ по стимулированной люминесценции наностержней довольно много [5–7], то влияние отжига на их стимулированное свечение изучено довольно слабо. Однако используемые низкотемпературные методы их синтеза предполагают наличие собственных дефектов кристаллической решетки. Как следствие, дефекты роста могут быть отожжены и эффективность излучательной рекомбинации отожженных наностержней может быть увеличена.

Таким образом, исследование влияния послеростового отжига на люминесценцию наностержней оксида цинка представляет значительный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Цель настоящей работы — методами экситонной спектроскопии исследовать свойства отожженных наностержней ZnO при высоких интенсивностях возбуждения. Основной задачей будет выяснение роли столкновений свободных экситонов с экситонно-примесными комплексами, изучение влияния межэкситонных взаимодействий и эффекта стимулированной люминесценции на оптические свойства низкоразмерного полупроводника в области краевого свечения.

## 2. Эксперимент

Синтез исследованных образцов проводили в двухзонном кварцевом реакторе проточного типа [8]. В первую зону (испарения) помещали навеску гранулированного высокочистого цинка (99.99%), во вторую зону (синтеза) помещали подложки. В качестве подложек использовали кремний {100}. Синтез проводили при пониженном давлении в условиях непрерывной откачки. Давление в реакторе поддерживалось на уровне 10<sup>3</sup> Па. Во время синтеза температура зоны испарения составляла 630°C, температура зоны синтеза — 580°C. В ходе процесса в первой зоне происходило испарение цинка, пары которого поступали во вторую зону, где смешивались с кислородно-аргоновой (15% O<sub>2</sub>) смесью. В результате взаимодействия паров цинка с кислородом происходило осаждение нанокристаллов оксида цинка на подложках. Для синтеза использовали газы марки ОСЧ. Газовую смесь подавали в реактор со скоростью 6 л/ч. Расход цинка составлял 30–32 г/ч. Процесс синтеза продолжался 15–20 мин.



**Рис. 1.** Изображение на сканирующем электронном микроскопе (вид сверху) наностержней оксида цинка: *a* — исходных, *b* — отожженных при 700°C.

Согласно данным электронно-микроскопических исследований (рис. 1), синтезированные образцы представляли собой ориентированные перпендикулярно подложке массивы четко ограниченных монокристаллических наностержней оксида цинка (диаметром 200–350 нм, длиной 4 мкм).

Отжиг образцов проводили по следующей схеме. Массив наностержней на подложке размером 2 × 2 см был разрезан на четыре образца. Первый исследовался без предварительной обработки. Вторым, третьим и четвертым образцы отжигали на воздухе в течение 5 ч при температуре 450, 530 и 700°C соответственно. Исходный и отожженные образцы анализировались методами рентгеновской дифракции (кристаллическость и фазовый состав), лазерного масс-спектрального анализа (примесный состав), сканирующей электронной микроскопии (морфология) и фотолюминесценции (стехиометрия).

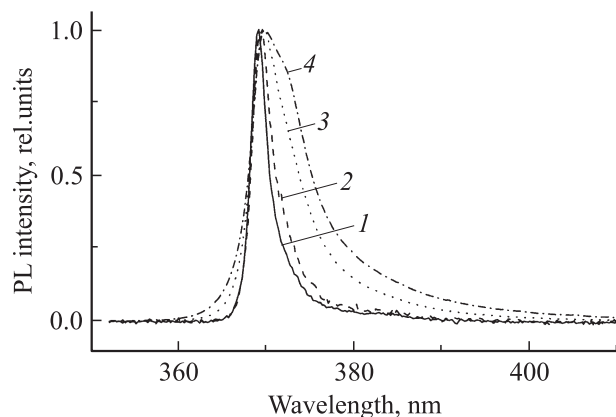
Результаты исследования рентгеновской дифракции аналогичных наностержней в зависимости от температуры синтеза представлены в работе [8]. Отметим сужение дифракционных пиков для больших температур отжига, обусловленное ростом размера монокристаллических зерен в наностержнях. Этот рост показали также сделанные нами снимки морфологии образцов в сканирующем электронном микроскопе Jeol-2000 (рис. 1).

Эксперименты по фотолюминесценции (ФЛ) с оптической накачкой были выполнены с использованием импульсного азотного лазера с длиной волны излучения 337.1 нм, длительностью импульса 0.6 нс и выходной мощностью 2.3 МВт. Лазерный луч фокусировался на образец в прямоугольное пятно размером  $1 \times 3$  мм, что позволяло достигать плотности мощности накачки до  $50 \text{ МВт/см}^2$ . Однако ввиду малой длительности импульса и частоты следования импульсов разогрева или разрушения образцов при этом не происходило. Спектры ФЛ измерялись в гелиевом криостате при температурах 4.2 и 300 К и при различной интенсивности возбуждения. Сигнал свечения собирался оптическим волноводом (с апертурой 0.1 рад) в геометрии обратного отражения под углом  $90^\circ$  к поверхности образца. Затем люминесценция регистрировалась монохроматором и CCD-камерой со спектральным разрешением не хуже 0.01 нм на пиксель.

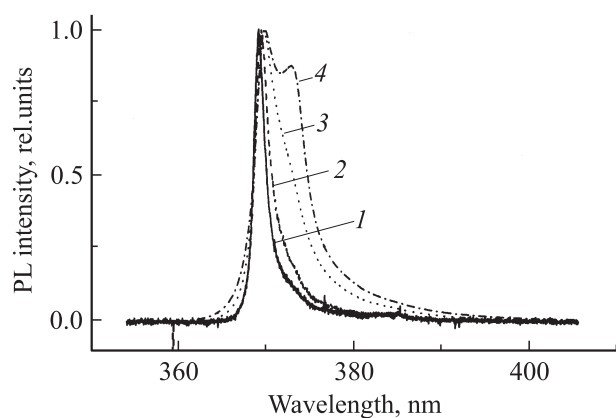
### 3. Результаты и их обсуждение

Прежде всего отметим зависимость формы и размеров наностержней ZnO от температуры отжига на воздухе. На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения характерных по форме типов наностержней до отжига и после самого высокотемпературного отжига при  $700^\circ\text{C}$  (вид сверху). Образцы первого типа (I) представляют собой отдельно стоящие стержни длиной около 4 мкм и диаметром 250–300 нм (рис. 1, а). Наностержни второго типа (II) имеют несколько меньшие характерные размеры: длину около 3 мкм и диаметр 200 нм (рис. 1, б). Эти наностержни имеют тонкую и более толстую части, а также часто срastaются своими верхними концами в группы из нескольких стержней. В этом случае происходит эффективное увеличение их диаметра до одного микрона и больше.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ исходных наностержней ZnO, измеренные при температуре жидкого гелия для разной интенсивности возбуждения азотного лазера. При малых интенсивностях возбуждения кривые краевого свечения состоят из одной узкой полосы с максимумом 369 нм (АХ-рекомбинация связанных на акцепторах экситонов [9]). В этом диапазоне мощностей накачки ее рост ведет к значительному уширению полосы краевой люминесценции как со стороны коротких, так и со стороны длинных волн (ср. кривые 1 и 4 на рис. 2). Для максимальных мощностей накачки  $50\,000 \text{ КВт/см}^2$



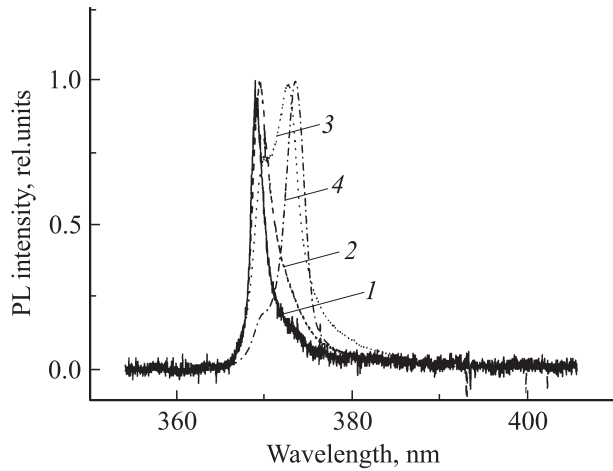
**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции исходных наностержней ZnO при различной интенсивности ( $\text{КВт/см}^2$ ) возбуждающего азотного лазера: 1 — 50, 2 — 416, 3 — 5870 и 4 — 50 000  $\text{КВт/см}^2$ . Температура измерений 4.2 К.



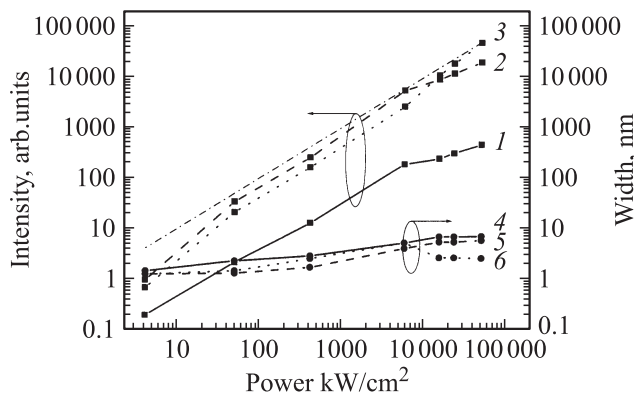
**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции наностержней ZnO, отожженных при  $530^\circ\text{C}$ , для различной интенсивности ( $\text{КВт/см}^2$ ) возбуждающего азотного лазера: 1 — 50, 2 — 416, 3 — 5870 и 4 — 50 000  $\text{КВт/см}^2$ . Температура измерений 4.2 К.

(кривая 4) происходит появление на кривой спектра ФЛ плеча в области 373 нм.

Отжиг наностержней ZnO на воздухе при  $530^\circ\text{C}$  в течение 5 ч существенно меняет характер краевого свечения для больших интенсивностей возбуждения (рис. 3, кривая 4). Отметим увеличение вклада длинноволновой М-полосы с максимумом при 373 нм по сравнению с полосой связанных экситонов при максимальной мощности  $50\,000 \text{ КВт/см}^2$ . Интенсивность М-полосы в данном случае становится сравнимой с интенсивностью полосы связанных экситонов. Увеличение температуры отжига оксида цинка на воздухе до  $700^\circ\text{C}$  еще больше уменьшает относительный вклад АХ-полосы для максимальной интенсивности накачки (рис. 4, кривая 4). Появление же М-полосы происходит в этом случае уже при мощности  $5870 \text{ КВт/см}^2$  (кривая 3). При интенсивностях накачки  $50\,000 \text{ КВт/см}^2$  узкая Р-полоса с максимумом 373.5 нм становится преобладающей на отожженных образцах



**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции наностержней ZnO, отожженных при 700°C, для различной интенсивности (КВт/см<sup>2</sup>) возбуждающего азотного лазера: 1 — 50, 2 — 416, 3 — 5870 и 4 — 50 000 КВт/см<sup>2</sup>. Температура измерений 4.2 К.



**Рис. 5.** Зависимости интенсивности максимума свечения (1, 2, 3) и ширины кривой на полувысоте (4–6) для наностержней ZnO: 1, 4 — исходных, 2, 5 — отожженных при 530°C и 3, 6 — отожженных при 700°C от интенсивности возбуждающего азотного лазера (КВт/см<sup>2</sup>). Температура измерений 4.2 К.

(кривая 4). Все краевое свечение собирается в одну узкую Р-полосу, максимум которой плавно сдвигается в длинноволновую сторону с ростом мощности накачки.

Отметим, что мощность накачки 5870 КВт/см<sup>2</sup> является пороговой в переходе от спонтанного к стимулированному механизму ультрафиолетового излучения в ZnO-наностержнях, отожженных при 700°C. С дальнейшим увеличением мощности возбуждающего азотного лазера происходит не только резкое сужение спектра свечения (рис. 4, кривые 3 и 4), но и резкий нелинейный рост интенсивности люминесценции (рис. 5). Мы исследовали влияние мощности оптической накачки на спонтанную и стимулированную УФ-люминесценцию наностержней оксида цинка. На рис. 2–4 для наглядности кривые люминесценции приведены в нормированном масштабе. Чтобы понять, насколько стимулированная

УФ-люминесценция более эффективна по сравнению со спонтанной, на рис. 5 приведены зависимости интенсивности в максимуме свечения и ширины кривой на полувысоте для исходных и отожженных наностержней ZnO в зависимости от мощности накачки. Для всех образцов полуширина линии 1.3 нм является характерной при температуре 4.2 К для малой мощности накачки 4.2 КВт/см<sup>2</sup>. Далее идет плавный рост полуширины до 5 нм для средней мощности накачки 5870 КВт/см<sup>2</sup>. При этом интенсивность свечения в максимуме увеличивается более чем на 3 порядка. С возникновением стимулированной люминесценции ширина линии опять сужается до 2.6 нм. Отметим, что интенсивность спонтанной люминесценции отожженных наностержней ZnO при малых и средних уровнях накачки была почти на порядок величины больше, чем у исходных неотожженных образцов. При этом отжиг при 530°C давал максимальную яркость свечения и дальнейший рост температуры отжига до 700°C приводил к уменьшению интенсивности спонтанной люминесценции, но давал стимулированное излучение при больших мощностях накачки (рис. 5).

Стимулированная люминесценция была обнаружена только на отожженных при 700°C образцах и имела вид узкой интенсивной Р-полосы при 4.2 К. При этом мощность накачки 5870 КВт/см<sup>2</sup> является пороговой в переходе от спонтанного к стимулированному механизму ультрафиолетового излучения в наностержнях ZnO. С дальнейшим увеличением мощности возбуждающего азотного лазера происходит не только сужение спектра свечения до 2.6 нм (кривая 6), но и резкий нелинейный рост интенсивности люминесценции (рис. 5, кривая 3). Общим свойством спонтанной люминесценции неотожженных и отожженных наностержней ZnO является появление довольно широкой М-полосы с максимумом 373 нм, которая становится преобладающей с увеличением интенсивности накачки (рис. 2 и 3). Авторы [9] наблюдали аналогичную полосу на монокристаллических высококачественных эпитаксиальных пленках оксида цинка, выращенных на подложках нитрида галлия методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Было обнаружено, что суммарная интенсивность по площади кривой М-полосы растет почти линейно с ростом интенсивности возбуждения. Это позволило в работе [9] связать данную полосу с рекомбинацией связанного состояния биэкситона. Разная плотность мощности накачки для возникновения биэкситонов для разных образцов в нашем случае обусловлена различием кристаллического совершенства исследованных образцов. Ясно, что повышение температуры отжига до 530°C существенно улучшает стехиометрию наностержней и облегчает образование биэкситонных состояний. Это согласуется с данными измерения рентгеновской дифракции, где наблюдалось сужение линий с повышением температуры отжига.

Кинетика экситонов в оксиде цинка при 4.2 К с увеличением мощности оптической накачки может быть

следующей. При малых мощностях число образующихся экситонов невелико и все они успевают локализоваться на донорных или акцепторных дефектах, прежде чем излучательно рекомбинировать. С увеличением накачки число экситонов начинает превышать количество примесных и собственных точечных дефектов материала. Это приводит к появлению свободных EX-экситонов (плечо ФЛ в коротковолновой области 367 нм) и их взаимодействию со связанными экситонами, дающему M-полосу свечения биекситонов на качественных монокристаллических образцах ZnO. При этом интенсивность накачки, дающая переход от люминесценции связанных на дефектах экситонов к люминесценции биекситонов, зависит от плотности дефектов в образце (в нашем случае — от температуры отжига).

При дальнейшем увеличении мощности накачки (выше 5870 кВт/см<sup>2</sup>) число свободных экситонов увеличивается и их кинетическая энергия становится выше энергии связи биекситона. Поэтому вместо люминесценции биекситонов возникает P-полоса, обусловленная неупругими столкновениями свободных экситонов [10]. В момент столкновения один из сталкивающихся экситонов берет часть энергии другого и переходит в возбужденное состояние с квантовым числом  $n > 1$ , в то время как другой экситон рекомбинирует с испусканием фотона. Излученный в этом процессе фотон будет иметь энергию [11]

$$E_n = E_{ex} - E_b^{ex}(1 - 1/n^2) - 3/2kT, \quad (1)$$

где  $n = 2, 3, 4, \dots, \infty$ ,  $E_{ex}$  — энергия рекомбинации свободного экситона (3.376 эВ),  $E_b^{ex} = 60$  мэВ — энергия связи экситона в ZnO [12] и  $kT$  — тепловая энергия. При  $T = 4.2$  К уравнение (1) дает значения 3.331 эВ для энергетического положения пика  $E_2$  и 3.316 эВ для положения пика  $E_\infty$ . Видно хорошее совпадение вычисленных величин с положением узкой P-полосы (рис. 3, 4), максимум которой плавно сдвигается в длинноволновую сторону от 3.317 эВ (373.5 нм) до 3.316 эВ (373.6 нм) с ростом мощности накачки.

#### 4. Заключение

Таким образом, обнаруженное нами спонтанное и стимулированное УФ-излучение на наностержнях ZnO при больших мощностях оптической накачки можно объяснить процессами неупругого столкновения и рекомбинации двух взаимодействующих экситонов. При этом M-полоса спонтанной люминесценции обусловлена взаимодействием (столкновением) свободного и связанного на дефекте экситонов. Она имеет большую полуширину из-за неоднородного уширения, связанного с возможностью передачи части энергии рекомбинирующего экситона остающемуся экситону или даже дефекту. С ростом мощности накачки на отожженных стержнях преобладает люминесценция (P-полоса) взаимодействующих свободных экситонов, при этом оставшийся экситон

переходит в более высокое возбужденное состояние. Именно в P-полосе люминесценции происходит эффект вынужденного усиления оптического сигнала при больших мощностях накачки. Данное стимулированное излучение имело место только на стержнях, отожженных при высокой температуре 700°С (рис. 4).

Ранее [4] мы наблюдали стимулированную люминесценцию слабо кристаллических пленок ZnO, обусловленную прямой рекомбинацией электронов и дырок в электронно-дырочной плазме (ЭДП) сильно возбужденного (более 32 МВт/см<sup>2</sup>) оксида цинка. Плохая кристалличность материала мешала в том случае получению большой концентрации свободных экситонов, необходимой для возникновения P-полосы. Следовательно, хороша кристаллическая структура материала существенна для наблюдения экситонного характера стимулированной люминесценции при низкой и комнатной температурах. Именно при высокотемпературном отжиге происходит сращивание наностержней оксида цинка и увеличение их размеров до 1 мкм в верхней части (рис. 1, b). Кристаллическое совершенство материала также возрастает.

Уменьшение числа кристаллических дефектов образцов ZnO в процессе высоко температурного отжига позволило наблюдать P-полосу излучательной рекомбинации сталкивающихся свободных экситонов при  $T = 4.2$  К. Эта полоса и M-полоса возникали при взаимодействии двух экситонов и превалировали при средних и больших интенсивностях оптической накачки. Малая же интенсивность возбуждения приводила к появлению в краевой области свечения линий одиночных, связанных на точечных дефектах экситонов.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке программы РАН „Квантовые вычисления“ и грантов РФФИ (проекты № 05-02-39010 и 07-02-90000).

#### Список литературы

- [1] D.M. Bagnal, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao. Appl. Phys. Lett., **73**, 1038 (1998).
- [2] D.M. Bagnal, Y.F. Chen, M.Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, T. Yao. J. Cryst. Growth. **184/185**, 605 (1998).
- [3] А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, Е.Е. Якимов, К. Бартхоу, П. Беналлоу. ФТП, **39** (6), 692 (2005).
- [4] A.N. Gruzintsev, V.T. Volkov, C. Barthou, P. Benallou, J.M. Frigerio. Thin Sol. Films, **459**, 262 (2004).
- [5] А.Н. Грузинцев, А.Н. Редькин, З.И. Маковой, Е.Е. Якимов, К. Бартхоу. ФТП, **41**, 730 (2007).
- [6] T. Pauporte, D. Lincot, B. Viana, F. Pelle. Appl. Phys. Lett., **89**, 233 112 (2006).
- [7] A.N. Gruzintsev, A.N. Redkin, G.A. Emelchenko, C. Barthou, P. Benallou. J. Opt. A: Pure Appl. Opt., **8**, S148 (2006).
- [8] А.Н. Редькин, З.И. Маковой, А.Н. Грузинцев, Е.Е. Якимов, С.В. Дубонос. Неорг. матер., **43** (3), 301 (2007).
- [9] S.A. Studenikin, M. Cocivera, W. Kellner, H. Pascher. J. Luminesc., **91**, 223 (2000).

- [10] P. Zu, Z.K. Tang, G.K. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, T. Koinuma. *Sol. St. Commun.*, **103**, 459 (1997).  
[11] C. Klingshirn, H. Haug. *Phys. Reports*, **70**, 315 (1981).  
[12] W.Y. Liang, A.D. Yoffe. *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 59 (1968).

*Редактор Л.В. Беляков*

## **Band-edge luminescence of ZnO nanorods under high power optical excitation**

*A.N. Gruzintsev, A.N. Redkin, E.E. Yakimov, C. Barthou\**

Institute of Microelectronics Technology Problems  
of Russian Academy of Sciences,  
142432 Chernogolovka, Russia  
\* Université P. et M. Curie,  
75252 Paris Cedex 05, France

**Abstract** Investigations of the spontaneous and stimulated ultraviolet luminescence spectra of ZnO nanorods, annealing on air, have been carried out at temperature 4.2 K. The emission peaks, related to the recombination of the bound and free excitons and of the excitons, interacting with excitons and excitons-impurity complexes, have been detected. It has been determined, that the high-temperature annealing increases the crystal size and decreases the number of the nanorods point crystal defects. The stimulated ultraviolet emission, related with the inelastic exciton-exciton scattering process, was observed by increasing of the optical pumped power.