

**АНОМАЛИИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ СПЕКТРОВ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СВОБОДНЫХ ЭКСИТОНОВ В ZnO****В. А. Никитенко***, С. М. Кокин, С. Г. Стоюхин

УДК 535.37;548.0

*Российский университет транспорта (МИИТ),
127994, Москва, ул. Образцова, 9, корп. 14, Россия; e-mail: nikitenko100@mail.ru**(Поступила 18 февраля 2019)*

Исследованы экситонные спектры люминесценции кристаллов ZnO при температурах 10—300 К. В ряде образцов оксида цинка при температурах >150 К наблюдается аномальное поведение температурных характеристик экситон-фононной люминесценции свободных экситонов, которое можно трактовать как проявление экситон-электронного взаимодействия. Особенности температурного поведения экситон-фононной люминесценции свободных экситонов тесно связаны с дефектным составом и общим нарушением трансляционной симметрии кристаллов, что позволяет предложить неразрушающий метод контроля их качества. Описаны условия регистрации необычного спектра люминесценции ZnO, связанного с неупругим рассеянием свободных экситонов, сопровождающимся излучением возбужденных экситонов и экситон-фононных комплексов.

Ключевые слова: оксид цинка, люминесценция, экситон, кристалл, спектр.

We investigated the exciton spectra of luminescence of ZnO crystals within the temperature interval 10–300 K. In a number of zinc oxide samples at temperatures above 150 K there is anomalous behavior of the temperature characteristics of the exciton-phonon luminescence (EPL) of free excitons, which can be interpreted as a manifestation of the exciton-electron interaction. The features of the temperature behavior of the EPL of free excitons are closely related to the defective composition and total disturbance of the translational symmetry of crystals, which allows us to offer a non-destructive method for their quality control. We described the conditions for registration of an unusual luminescence spectrum of ZnO associated with inelastic scattering of free excitons accompanied by the radiation of excited excitons and exciton-phonon complexes.

Keywords: zinc oxide, luminescence, exciton, single crystals, spectrum.

Введение. Оксид цинка считается материалом, максимально адаптированным для создания на его основе поларитонного лазера, работающего при комнатной температуре [1, 2], и находит применение для изготовления источников УФ (экситонного) и видимого излучения [1—9]. В [3, 4] описаны результаты экспериментов, связанных с “ощущением” УФ экситонной люминесценции ZnO. В настоящей работе рассмотрены аномалии ее поведения, выявленные в результате исследований экситонных спектров излучения монокристаллов ZnO в температурном диапазоне 10—300 К. При этом особенности температурного поведения полос, связанных с разными механизмами рекомбинации экситонов, дают возможность уточнить механизм основных процессов, способствующих лазерной генерации, и оценить потенциальную возможность ее получения в монокристаллах ZnO.

Характер температурного тушения для всех полос экситон-фононной люминесценции (ЭФЛ) свободных экситонов традиционно одинаков [5, 7] и определяется в основном термическим распадом свободных экситонов. Обнаруженное аномальное температурное поведение полос ЭФЛ (приписанное завуалированной смене механизма излучения и зависимости подвижности электронов от температу-

**ANOMALIES OF TEMPERATURE DEPENDENCE OF LUMINESCENCE SPECTRA OF FREE
EXCITON IN ZnO****V. A. Nikitenko***, S. M. Kokin, S. G. Stouyhin (*Russian University of Transport (MIIT), 9, bldg 14, Obraztsova Str., Moscow, 127994, Russia; e-mail: nikitenko100@mail.ru*)

ры) тесно связано с электропроводностью и общей дефектностью кристаллической структуры ZnO, что необходимо учитывать и, возможно, использовать при получении на них лазерного излучения.

На подобранных качественных монокристаллах ZnO в спектре люминесценции кроме P -полосы, обусловленной переходом сталкивающихся экситонов на нижнюю фотонную ветвь поляритонной кривой, можно наблюдать излучение возбужденных экситонов ($n = 2, 3, \dots, \infty$) и экситонно-фоонных комплексов, обычно регистрируемых только в экситонных спектрах отражения и частично фото-возбуждения ZnO. Таким образом, экситон-экситонное рассеяние в оксиде цинка при подобранных температурах может служить уникальным процессом, вызывающим возбуждение и люминесценцию с участием высокоэнергетических экситонных состояний в кристаллах.

Эксперимент. Объектом исследований служили монокристаллы ZnO, полученные методом синтеза из газовой фазы в Институте физики полупроводников СО РАН [5], а также стандартные порошки оксида цинка марки ос.ч. Образцы подвергались термообработке по методике [5, 6]. Для возбуждения катодолюминесценции (КЛ) использовалась электронная пушка с ускоряющим напряжением 7—10 кВ при регулируемом токе 0—10 мкА. Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась излучением гелий-кадмиевого лазера ($\lambda = 325$ нм) с плотностью выходной мощности ≤ 20 Вт/см², а также излучением азотного лазера ($\lambda = 337$ нм) с плотностью мощности ≤ 1 МВт/см².

Результаты и их обсуждение. Типичные спектры ФЛ исходных монокристаллов ZnO в диапазоне температур 10—300 К показаны на рис. 1. Известно (см., например, [2—5, 7]), что в спектре экситонной ФЛ оксида цинка при обычном уровне возбуждения кристаллов можно выделить максимумы и полосы, соответствующие при “окологелиевых” температурах доминирующему излучению экситонов, связанных на мелких донорах (Zn_i, Li_i, In_{Zn} и др.), которое происходит с участием продольных оптических LO -фоонов при наличии двухэлектронных сателлитов; при температурах, близких к температуре жидкого азота, — доминирующей люминесценции свободных A -экситонов, в том числе с участием LO -фоонов (полосы $A, A-LO, A-2LO, A-3LO$ и т. д.) — ЭФЛ; при температурах, близких к комнатной, — размытой общей (почти не разрешенной) полосе ЭФЛ свободных экситонов.

На рис. 2 представлены спектры КЛ, полученные в диапазоне температур 80—300 К. Можно сравнить интенсивность и положение отдельных полос экситонной КЛ одного из исходных газодиффузионных монокристаллов ZnO, порошка марки ос.ч. и кристалла, термообработанного в насыщенных парах кадмия ($T = 1150$ °С, при этом происходит очувствление УФ люминесценции [3, 5]). Если исходные монокристаллы достаточно совершенные (степень совершенства можно оценить по данным экситонных спектров отражения [5]), то независимо от метода выращивания в спектрах их ЭФЛ при обычных уровнях возбуждения доминирует полоса A . Ее появление обусловлено прямой аннигиляцией свободных A ($n = 1$) экситонов (отношение интенсивности линий A и связанного экситона I_b при этом может изменяться от образца к образцу). Интенсивность полосы A уменьшается с ростом температуры; энергия активации этого процесса 0.050—0.055 эВ, что соответствует энергии связи A -экситонов [5].

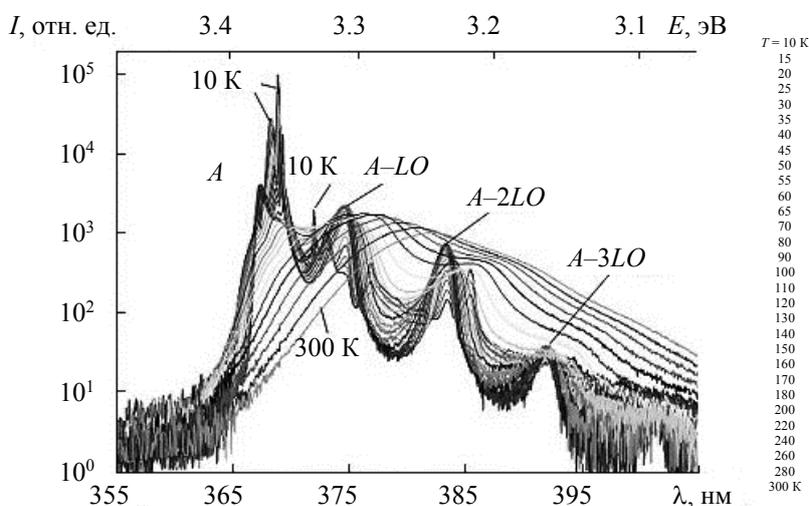


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции монокристалла ZnO при температурах 10—300 К и возбуждении излучением гелий-кадмиевого лазера

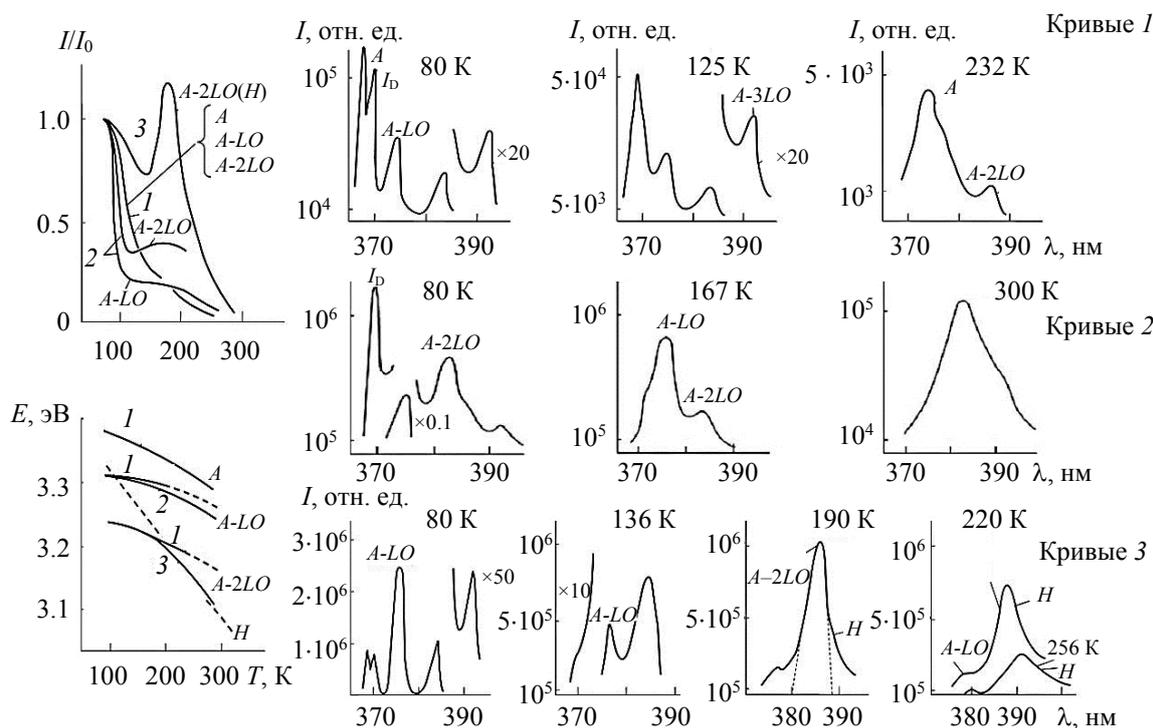


Рис. 2. Экспериментальные (сплошные кривые) и теоретические (штриховые) температурные зависимости интенсивности I , энергетического положения E и спектрального распределения отдельных полос экситонной катодолуминесценции исходного монокристалла (1), порошка марки ос.ч. (2) и монокристалла, термообработанного в насыщенных парах кадмия при $T = 1150^\circ\text{C}$ (3); энергия электронов в пучке 7 кэВ, плотность тока $3 \cdot 10^{-6}$ А/см²

Поведение всех полос ЭФЛ при увеличении $T > 80$ К имеет одинаковый характер: наблюдается их заметное уширение; одинаково происходит и температурное тушение люминесценции, поскольку определяется главным образом термическим распадом свободных экситонов (рис. 2, кривые 1). Результат согласуется с данными [7], полученными при подробном исследовании температурного поведения ЭФЛ в ZnO. В спектрах ЭФЛ порошковых образцов вплоть до 400 К доминирует полоса A-LO. Интенсивности всех полос ЭФЛ по мере увеличения температуры от 80 до 105 К резко снижаются, однако затем возрастают: при $T \approx 200$ К на температурной зависимости интенсивности КЛ возникает небольшой максимум (кривые 2). Похоже поведение спектров некоторых относительно дефектных монокристаллов (в частности, кристалла, спектр ФЛ которого приведен на рис. 1). Аналогично выглядят температурная зависимость интенсивности желто-оранжевой и зеленой полос КЛ монокристаллических образцов ZnO и зависимость подвижности электронов в оксиде цинка от температуры [5]. По-видимому, это связано с тем, что с ростом температуры в диапазоне 105—200 К уменьшается рассеяние электронов на дефектах кристаллической решетки, что ведет к увеличению подвижности, “активного” времени жизни возбужденных электронов, а значит, к повышению вероятности образования экситонов и их последующей излучательной рекомбинации.

Не менее интересная картина наблюдается при анализе температурной зависимости интенсивности ЭФЛ образцов ZnO, имеющих низкое удельное сопротивление 1—10 Ом·см и обладающих большим квантовым выходом люминесценции (рис. 2, кривые 3). Такие монокристаллы могут быть получены, например, путем дополнительного очувствления ЭФЛ [3, 5]. Полоса A-LO в спектрах ФЛ этих образцов с ростом температуры > 80 К быстро исчезает (энергия активации 0.075—0.100 эВ) и ее участок, соответствующий возрастанию интенсивности, исчезает (кривые 2, 3). Начальный спад, хотя и не такой быстрый, сменяется резким подъемом интенсивности уже у полосы A-2LO (максимум достигается при $T \approx 180$ К). Кроме того, в узком диапазоне температур (190—220 К) меняет “направление” асимметрии сама форма этой полосы (кривые 3), причем эту трансформацию нельзя объяснить

простым температурным изменением формы максвелловского распределения [5]. Еще один экспериментальный факт: при $T > 200$ К заметно увеличивается температурный коэффициент смещения этой полосы (до $1 \cdot 10^{-3}$ эВ/К) (кривые 3) по сравнению с тем, что можно ожидать ($4 \cdot 10^{-4}$ эВ/К) исходя из обычных теоретических соображений [5] и наблюдается в эксперименте для полос A и $A-LO$ (кривые 1, 2). Совокупность приведенных данных свидетельствует о том, что у кристаллов с низким удельным сопротивлением полоса $A-2LO$ ЭФЛ имеет сложный характер: при $T > 150$ К происходит ее переход в высокотемпературную H -полосу, возникновение которой обусловлено экситон-электронным взаимодействием. В ходе такого взаимодействия свободный экситон передает часть энергии электрону зоны проводимости и переходит на фотонную ветвь поляритонной кривой с последующим испусканием фотона. Это подтверждается тем, что начиная со 190 К температурное смещение полосы $A-2LO$ хорошо описывается предсказываемым теорией поведением именно H -полосы [5].

Еще один механизм возникновения ФЛ реализуется при высоком уровне возбуждения, сопровождающемся резким возрастанием концентрации свободных экситонов. В таких случаях в спектрах излучения ZnO при $T \leq 77$ К часто наблюдается сложная P -полоса, обусловленная их неупругим рассеянием [5, 8, 9]. В результате взаимодействия один из двух экситонов рассеивается на фотонную ветвь поляритонной кривой (регистрируемое излучение), а другой переходит в возбужденное ($n = 2, 3, \dots, \infty$) состояние. Положение максимума соответствующей линии P -излучения в спектре описывается соотношением [10]:

$$h\nu_{\max} = E_0 - G(1 - 1/n^2) - 2kT,$$

где E_0 — внутренняя энергия экситона; G — энергия связи экситона (0.051 эВ по данным [5]); k — постоянная Больцмана.

При $T \geq 85$ К в ZnO может возникнуть еще один вид люминесценции, сопутствующий P -излучению (рис. 3). Его особенность заключается в том, что при повышении температуры до $T \approx 85$ К наряду с доминирующей сложной P -полосой регистрируется люминесценция экситонных образований, тонкую структуру которых можно наблюдать только в экситонных спектрах отражения (ЭСО) и частично фотовозбуждения [5]. Кроме того, в спектрах излучения в отличие от спектров отражения или

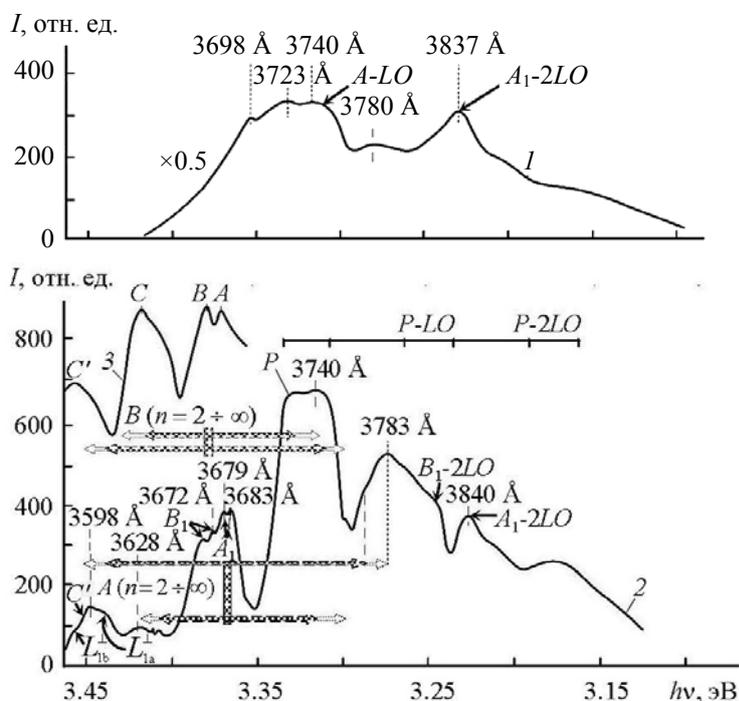


Рис. 3. Спектры ФЛ (источник возбуждения — азотный лазер ЛГИ-21, 1 МВт/см^2) монокристалла ZnO при наличии экситон-экситонного рассеяния при $T = 77$ (1) и 85 К (2) и экситонные спектры отражения монокристалла ZnO при $T = 77$ К (спектрограф ИСП-28) (3); A, B, C — свободные экситоны, L — экситон-фононные комплексы (подробные обозначения см. [5])

поглощения отсутствует общий фон, на котором регистрируется тонкая структура, которая, несмотря на относительно высокую температуру, достаточно хорошо разрешена. В частности, можно различить дублетность полос, связанных с прямой аннигиляцией свободных A_1 ($n = 1$) и B_1 ($n = 1$) экситонов (расщепление ~ 4 мэВ), а также тонкую структуру, вызванную излучением возбужденных ($n = 2, 3, \dots, \infty$) экситонов и экситон-фоонных комплексов [5, 11]. Эффект подтверждается расчетами энергетического положения тонкой структуры по обе стороны от резонансных линий A_1 - и B_1 -экситонов (кривая 2, стрелки). Кроме того, отмечается слабый переход A_1 - и B_1 -экситонов, имеющих преимущественную поляризацию $E \perp c$ (c — гексагональная ось кристалла), в C -экситоны с доминирующей поляризацией $E \parallel c$.

В целом выявляются три основных критерия, необходимых для наблюдения люминесценции экситон-фоонных комплексов и возбужденных состояний экситонов: во-первых, кристаллы должны иметь минимум дефектов и обладать интенсивной ЭФЛ при обычном уровне возбуждения; во-вторых, температура должна быть достаточно высокой для того, чтобы происходил термический распад связанных экситонов; в-третьих, уровень возбуждения должен обеспечивать экситон-экситонное рассеяние, которое, в частности, приводит к появлению в спектре ФЛ P -полосы. Конечно, в данной спектральной области велик коэффициент поглощения экситонной волны, но высокий уровень возбуждения, приводящий к непосредственному образованию высокоэнергетических экситонных состояний, и возможность миграции излучения путем резонансного поглощения и испускания энергии способствуют люминесценции. Приведенные рассуждения справедливы для случая, когда не достигнута пороговая концентрация распада экситонов.

Закключение. Особенности температурного поведения спектров экситон-фоонной люминесценции кристаллов ZnO следует учитывать не только при объяснении механизма экситонного излучения образцов (особенно в случае возникновения лазерных эффектов), но и при разработке методик оценки совершенства их кристаллической структуры. Так, резкое уменьшение интенсивности полос экситон-фоонной люминесценции в интервале температур 80—105 К, которое сменяется максимумом при температурах ~ 200 К, указывает на общую дефектность кристаллов, что проявляется на зависимости подвижности электронов от температуры. Отдельный подъем интенсивности полосы $A-2LO$ в области температур 150—180 К и ее дальнейшее резкое смещение в длинноволновую сторону при изменении асимметричной формы на противоположную подтверждают смену механизма экситон-фоонной люминесценции на экситон-электронную рекомбинацию. Показано, что экситон-экситонное рассеяние при относительно высоких температурах (~ 85 К) может служить уникальным способом возбуждения люминесценции с участием высокоэнергетических экситонных состояний в кристаллах.

Работа выполнена при технической поддержке Института физики НАН Беларуси, за что выражаем искреннюю благодарность проф. Г. П. Яблонскому. За помощь в проведении измерений благодарим сотрудников отдела люминесценции Физического института им. П. Н. Лебедева РАН.

- [1] M. Zamfirescu, A. Kavokin, B. Gil, G. Malpuech, M. Kaliteevski. Phys. Rev. B, **65**, N 16 (2002) 1205—1209
- [2] H. Morkoc, Ü. Özgür. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, Wiley-VCH (2009)
- [3] Е. Н. Будилова, В. А. Никитенко, С. М. Кокин. Изв. РАН. Сер. физ., **79**, № 2 (2015) 181—185
[E. N. Budilova, V. A. Nikitenko, S. M. Kokin. Bull. Russ. Acad. Sci., Physics, **79**, N 2 (2015) 160—164]
- [4] В. А. Никитенко, С. М. Кокин. Сб. ст. 9-го Белорусско-Российского семинара “Полупроводниковые лазеры и системы на их основе”, 28—31 мая 2013 г., Минск, НАН Беларуси (2013) 111—114
- [5] И. П. Кузьмина, В. А. Никитенко. Окись цинка. Получение и оптические свойства, Москва, Наука (1984)
- [6] В. А. Никитенко. Журн. прикл. спектр., **57**, № 5-6 (1992) 367—385 [V. A. Nikitenko. J. Appl. Spectr., **57** (1992) 783—798]
- [7] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. I. Chj, H. Morkos. Appl. Phys., **98**, N 4 (2005) 1—103
- [8] J. M. Hvam. Solid State Commun., **12** (1973) 95—97
- [9] В. А. Никитенко. Опт. и спектр., **65**, № 1 (1988) 200—202
- [10] М. С. Бродин, В. Я. Резниченко. В кн. “Физика соединений $A^{II}B^{IV}$ ”, под ред. А. Н. Георгобиани, М. К. Шейнкмана, Москва, Наука (1986) 184—225
- [11] W. Y. Liang, A. D. Yoffe. Phys. Rev. Lett., **20**, N 2 (1968) 59—62