

УДК 535.372

АНТИСТОКСОВА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ПОРОШКЕ ZnO ПРИ ПИКОСЕКУНДНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

М. А. Шевченко¹, С. Ф. Уманская¹, С. Д. Абдурахмонов¹,
Н. В. Чернега¹, С. С. Граськин²

В работе приводятся результаты экспериментальных исследований люминесценции в порошке ZnO при пикосекундном возбуждении. Показано, что при использовании для возбуждения лазерного излучения с длиной волны 1.06 мкм в спектре люминесценции наблюдается линия 531 нм, интенсивность которой многократно увеличивается при понижении температуры образца до температуры жидкого азота. При использовании для возбуждения излучения с длиной волны 532 нм в антистоксовой области спектра наблюдается линия с длиной волны 388 нм.

Ключевые слова: антистоксова люминесценция, пикосекундное возбуждение, ап-конверсия, люминесценция при низких температурах.

Разработка и исследование оптических, электрических, механических свойств различных полупроводниковых структур является весьма актуальной задачей, в настоящее время обусловленной все расширяющимися их практическими приложениями в различных светоизлучающих и детектирующих устройствах. Оксид цинка (ZnO), полупроводник с широкой запрещенной зоной (3.37 эВ) и большой энергией связи экситона (60 мэВ), является весьма перспективным материалом для разработки синих и ультрафиолетовых лазеров и светодиодов [6]. Благодаря уникальным свойствам ZnO считается конкурентом GaN, который в настоящее время используется для создания светодиодов в ближней ультрафиолетовой и сине-зеленой областях спектра. Исследованию процесса люминесценции в кристаллах, порошках, а также в наноструктурах на основе ZnO и выяснению её механизма посвящено большое количество работ, начатых еще в шестидесятые годы прошлого века и активно продолжаемых в настоящее время [1–5]. В

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: umanskaya@lebedev.ru.

² МГТУ им Н. Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5.

большинстве случаев в спектрах люминесценции ZnO есть две полосы излучения. Одна – типичный экситонный переход на краю фундаментальной полосы поглощения, она обусловлена рекомбинацией свободных экситонов и экситонов, связанных на примесях. Вторая полоса в области 420–700 нм связана с наличием дефектов, возникающих из-за вакансий цинка или кислорода, а также электронов или дырок из состояний мелких ловушек в запрещенной зоне ZnO [6, 7]. При низких температурах помимо излучения свободных экситонов в спектрах люминесценции ZnO может присутствовать излучение биэкситонов. Несмотря на большое количество работ в этом направлении, существует ряд спорных вопросов, например, происхождение дефектного излучения в красной части спектра до сих пор остается спорным вопросом [8]. Для повышения эффективности люминесценции и получения определённой длины волны в широком диапазоне от синего до красного широко используется синтез нанокристаллов ZnO с контролируемым размером и формой [9].

Большой интерес как с фундаментальной точки зрения, так и для практических приложений представляет процесс “ап-конверсии”, при котором несколько фотонов с низкой энергией преобразуются в более высокоэнергетический фотон. Целью данной работы было экспериментальное исследование антистоксовой люминесценции в порошке микронных частиц ZnO при использовании для возбуждения излучения первой и

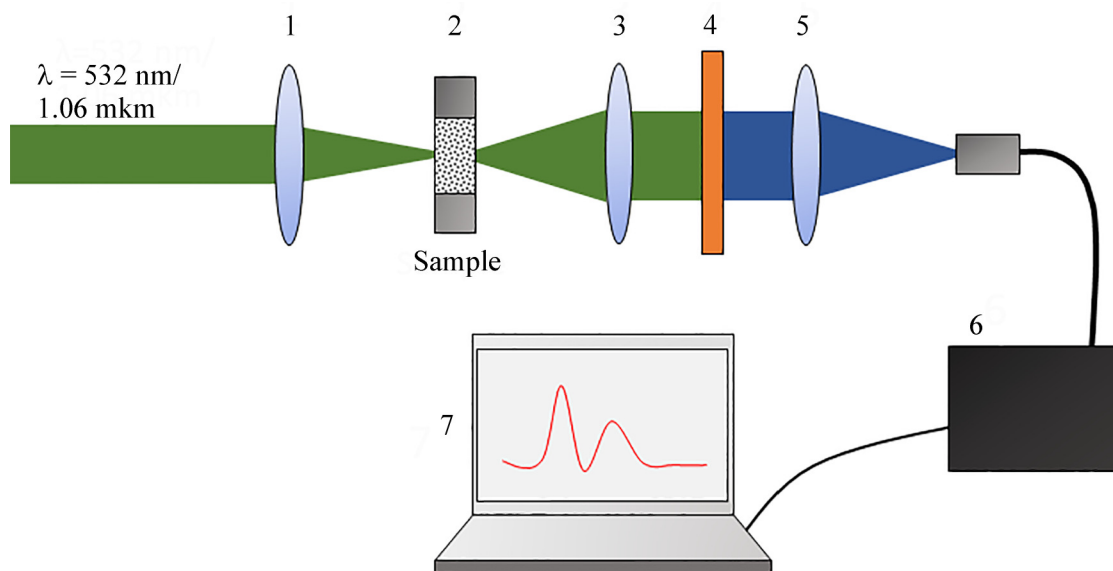


Рис. 1: Схема экспериментальной установки. 1, 3, 5 – линзы, 2 – образцы, 4 – точечный фильтр, 6 – волоконный спектрометр, 7 – компьютер.

второй гармоники пикосекундного Nd:Yag лазера ($\lambda = 532$ нм, 1.06 мкм, $\tau = 30$ псек, $E_{0.53} = 25$ мДж, $E_{1.06} = 50$ мДж, частота 10 Гц).

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

Излучение лазера фокусировалось линзой (1) в кювету (2), содержащую слой поликристаллического порошка оксида цинка толщиной 2 мм. Излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 5 см. В этом случае максимальная интенсивность лазерного излучения на поверхности образца достигала величины 10^{13} Вт/см². Средний размер микрочастиц ZnO в порошке составлял 3 мкм. Регистрировался спектр излучения, прошедшего образец. Для подавления высокой интенсивности лазерного источника был установлен notch-фильтр (4). Сигнал люминесценции фокусировался линзой 5 на вход оптоволоконна и подавался на спектрометр FSD-8 (6). Спектрометр FSD-8 с многоэлементным детектором обеспечивал регистрацию спектров в широком спектральном диапазоне 200 – 1000 нм. Спектральное разрешение спектрометра FSD-8 составляет величину ~ 4.0 нм. Все спектральные измерения проводились при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

На рис. 2 представлены спектры люминесценции образца поликристаллического ZnO при использовании в качестве источника возбуждения излучения пикосекундного

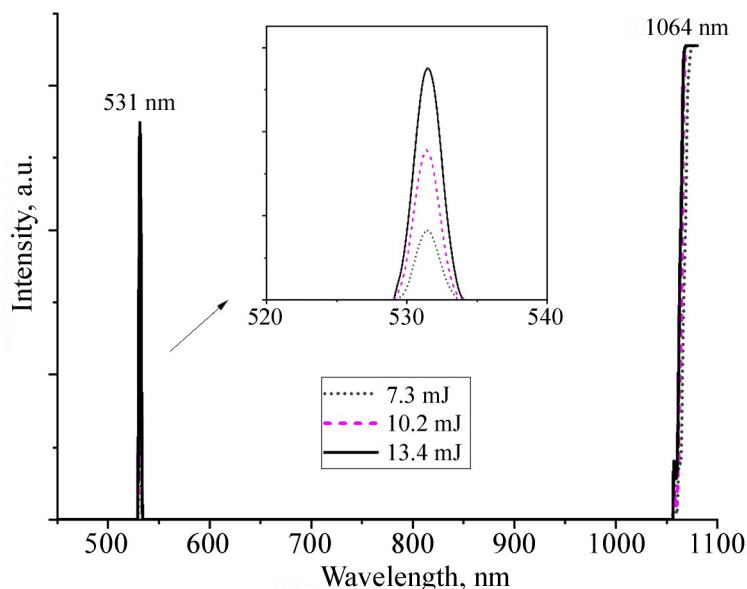


Рис. 2: Спектр люминесценции порошка поликристаллического ZnO при возбуждении импульсным лазерным излучением с длиной волны 1.06 мкм. На вставке показаны спектры люминесценции при различных энергиях возбуждающего импульса.

Nd:Yag лазера (1.06 мкм). Во всём диапазоне используемых интенсивностей лазерного излучения люминесценция, являющаяся антистоксовой по отношению к возбуждающему излучению, представляла собой узкую линию в зеленой области спектра (531 нм), демонстрирующую нелинейную зависимость от энергии накачки. Размер лазерного пятна на поверхности образца был 0.1 мм.

Отметим, что при использовании в качестве источника возбуждения излучения 1.06 мкм во всем диапазоне используемых интенсивностей накачки в спектре люминесценции наблюдалось лишь излучение, соответствующее длине волны 531 нм.

Зависимость интенсивности люминесценции от энергии лазерного импульса представлена на рис. 3. При энергиях лазерного импульса больше 16 мДж наблюдался лазерный пробой, что не позволило проводить измерения при больших энергиях. Как видно из приведенного графика, понижение температуры образца до температуры жидкого азота приводит к существенному увеличению интенсивности люминесценции.

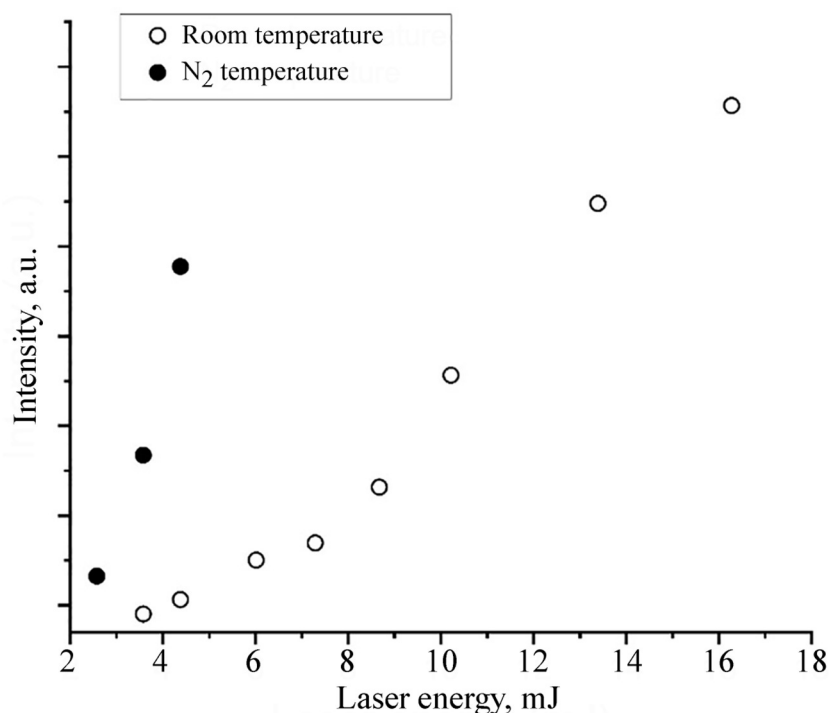


Рис. 3: Зависимость относительной интенсивности излучения люминесценции (531 нм) от энергии лазерного импульса.

Использование в качестве источника возбуждения излучения второй гармоники Nd:Yag лазера (532 нм) приводит к появлению в спектре люминесценции излучения на длине волны 388 нм (рис. 4).

Энергия лазерного импульса, соответствующая спектру люминесценции, приведенному на рисунке, была 10 мДж. Понижение температуры образца до температуры жидкого азота не приводило к существенному изменению интенсивности люминесценции, в отличие от случая использования для возбуждения излучения с длиной волны 1.06 мкм. При использовании для возбуждения ультрафиолетового излучения, как видно из приведенного графика (рис. 4), в спектре люминесценции, помимо широкой линии в области 388 нм, присутствовала широкая полоса в зеленой области спектра.

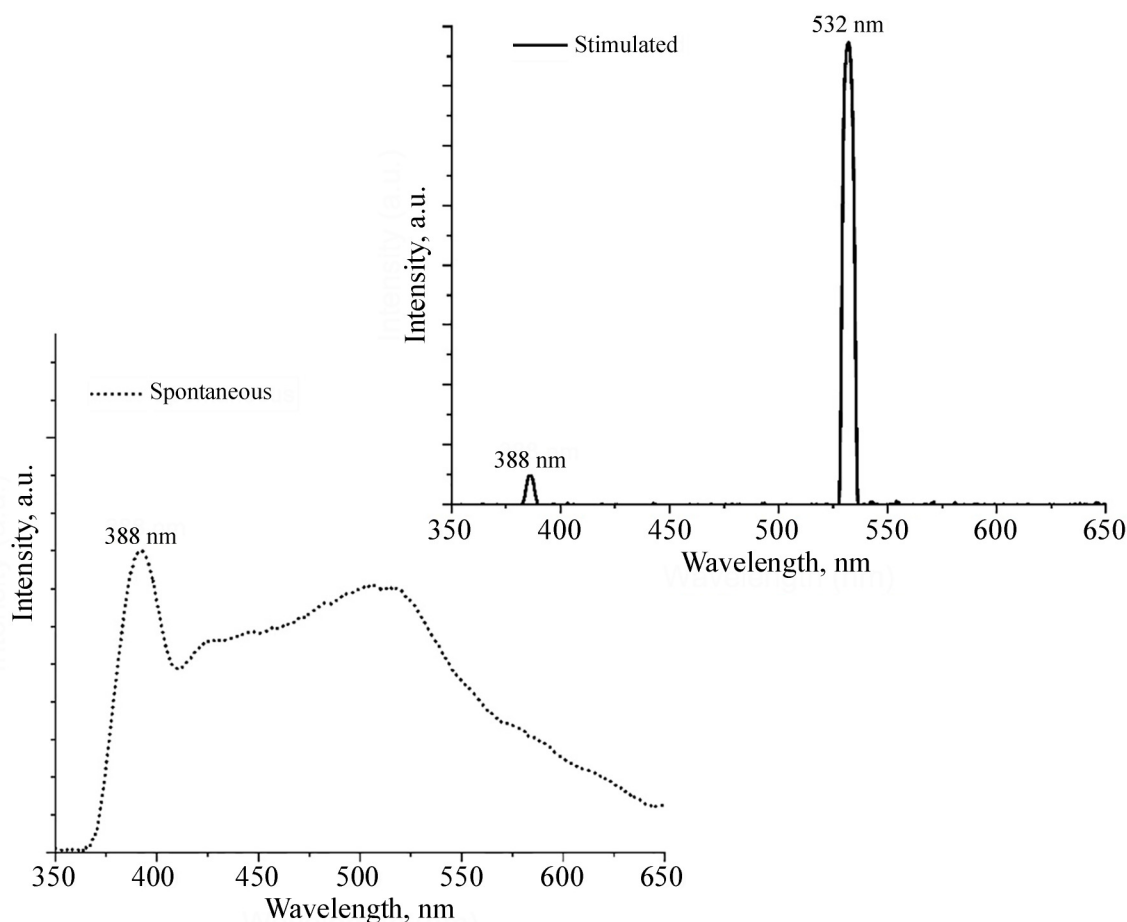


Рис. 4: Спектр люминесценции порошка поликристаллического ZnO при возбуждении импульсным лазерным излучением с длиной волны 532 нм (верхний рисунок). Спектр люминесценции порошка поликристаллического ZnO, полученный при использовании для возбуждения излучения с длиной волны 325 нм (нижний рисунок).

Наиболее часто обсуждаемыми микроскопическими механизмами, ведущими к люминесценции в антистоксовой области спектра в системах, аналогичных исследуемым

в данной работе, являются двухфотонное поглощение и оже-рекомбинация [10–15]. Эти процессы требуют достаточно высоких мощностей возбуждения.

В работе получена люминесценция в порошке поликристаллического ZnO при возбуждении лазерным излучением пикосекундного диапазона длительности с длиной волны 532 нм и 1.06 мкм. Спектр люминесценции лежит в антистоксовой области спектра по отношению к возбуждающему излучению. При возбуждении люминесценции излучением с длиной волны 1.06 мкм понижение температуры образца до температуры жидкого азота приводит к многократному увеличению интенсивности люминесценции с длиной волны 531 нм.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке РФФ (грант № 19-79-30086).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] D. G. Thomas, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **15**(1-2), 86 (1960). DOI: 10.1016/0022-3697(60)90104-9.
- [2] Y. S. Park et al., *Phys. Rev.* **143**(2), 512 (1966). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.143.512>.
- [3] C. Jagadish and S. J. Pearton, (ed.). *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier, 2011.
- [4] Ü. Ozgür et al., *Journal of Applied Physics* **98**(4), 11 (2005). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [5] D. C. Reynolds, D. C. Look, and B. Jogai, *Journal of Applied Physics* **89**(11), 6189 (2001). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1356432>.
- [6] J. D. Ye et al., *Appl. Phys. A* **81**(4), 759 (2005). DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2996-0>.
- [7] S. A. Studenikin and M. Cocivera, *Journal of Applied Physics* **91**(8), 5060 (2002). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1461890>.
- [8] Y. N. Chen et al., *Appl. Phys. Lett.* **105**(4), 041912 (2014). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4892356>.
- [9] L. K. Jangir et al., *Materials Chemistry Frontiers* **1**(7), 1413 (2017). DOI: <https://doi.org/10.1039/C7QM00058H>.
- [10] F. A. J. M. Driessen, *Appl. Phys. Lett.* **67** (2001). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.114793>.

- [11] S. J. Xu et al., Appl. Phys. Lett. **84**(13), 2280 (2004). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1691496>.
- [12] R. Hellmann et al., Phys. Rev. B **51**(24), 18053 (1995). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.18053>.
- [13] C. Kammerer et al., Phys. Rev. Lett. **87**(20), 207401 (2001). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.207401>.
- [14] W. Chen, A. G. Joly, and D. E. McCready, The Journal of chemical physics **122**(22), 224708 (2005). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1930828>.
- [15] X. Wang et al., Phys. Rev. B **68**(12), 125318 (2003). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.125318>.

Поступила в редакцию 17 декабря 2021 г.

После доработки 23 декабря 2021 г.

Принята к публикации 27 декабря 2021 г.