

Зависимость интенсивности лазерной генерации вертикальных наностержней ZnO от поляризации оптического возбуждения

© А.Н. Грузинцев[¶], А.Н. Редькин, З.И. Маковой, Е.Е. Якимов,
К. Бартоу (C. Barthou)*, П. Беналул (P. Benalloul)*

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

* Institut des NanoSciences,
75252 Paris Cedex 05, France

(Получена 1 ноября 2006 г. Принята к печати 13 ноября 2006 г.)

Проанализированы поляризационные зависимости излучения и оптического возбуждения ансамбля вертикальных полупроводниковых наностержней ZnO, синтезированных на подложке Si (100). Благодаря наведенному поверхностному заряду из-за разности диэлектрических проницаемостей наностержней и их окружения коэффициенты поглощения и излучения различны для света, поляризованного параллельно и перпендикулярно осям наностержней. В результате интенсивность и спектры люминесценции в ансамбле параллельных наностержней сильно чувствительны к поляризации возбуждения. Исследование зависимости лазерного спектра от поляризации возбуждения показало хорошее согласие с теорией наведенного заряда. Механизмом лазерного свечения является образование траекторий света при многократном отражении в вертикально ориентированных наностержнях ZnO.

PACS: 78.45.+h, 78.66.Hf, 78.67.Lt

1. Введение

Оксид цинка — прямозонный полупроводник с кристаллической решеткой типа вюрцита — имеет ширину запрещенной зоны 3.37 эВ при комнатной температуре. По сравнению с другими широкозонными полупроводниками ZnO имеет несомненное преимущество в применении как лазерная среда в ультрафиолетовой (УФ) области спектра благодаря очень высокой энергии связи экситона (около 60 мэВ). Стимулированное излучение при комнатной температуре и оптической накачке было получено недавно в нанопроводах [1–3] и пленках [4,5] ZnO. Большинство исследований по синтезу нанопроводов из оксида цинка посвящено методам с использованием наноклапеля золота как катализатора. Хотя в этом случае получается достаточно однородный по размерам ансамбль нанопроводов, примесь золота неизменно присутствует в составе монокристаллов, ухудшая их кристаллические и оптические характеристики. Изучение возможностей роста наностержней ZnO без использования металлических катализаторов позволит улучшить их излучательные и электрические параметры.

Наноматериалы с одной размерностью (1D), такие как наностержни и нанопровода ZnO, представляют большой научный и практический интерес. Являясь совершенными монокристаллами по своей структуре, они обладают анизотропными волноводными свойствами. Это позволяет получать на их основе не только полевые транзисторы с большой подвижностью электронов, но и холодные нанокатоды с высокой эмиссией электронов при напряженности электрического поля в несколько В/мкм. Нас в данной работе больше будут интересовать

не электрические, а оптические характеристики данного типа 1D наноматериалов, перспективных для создания ансамблей нанолазеров УФ спектрального диапазона. В случае монокристаллических стержней появляется возможность не только увеличить плотность экситонов и создать усиливающую оптическую среду при малых мощностях накачки, но и уменьшить потери на рассеяние излученного света. Экспоненциальная зависимость интенсивности стимулированного излучения от длины усиливающей среды предполагает преимущественное направление лазерной генерации вдоль оси такого рода нанокристаллов ZnO даже в однопроходном режиме. Именно на монокристаллических стержнях оксида цинка были получены рекордно низкие пороговые мощности оптической накачки УФ лазерной генерации, от 24 кВт/см² и выше [6].

Однако анизотропный характер излучающей среды наностержней предполагает наличие выделенной поляризации в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) и оптического возбуждения. Авторы [7] обнаружили, что интенсивность спонтанной ФЛ вертикальных стержней зависит от угла между осью стержней и направлением поляризации по формуле квадрата косинуса. При этом УФ экситонное свечение максимально поляризовано вдоль оси стержней, а зеленое дефектное свечение — перпендикулярно оси. Обнаруженные зависимости были объяснены преимущественной поляризацией экситонного свечения вдоль оси роста монокристаллов и преобладанием вакансий кислорода (центров зеленого свечения) на поверхности наностержней. В работе [8] исследовалась в поляризованном свете фотопроводимость отдельного наностержня ZnO, лежащего на двух омических контактах. Была обнаружена сильная поляризационная зависимость фотопроводимости в УФ области зона-

[¶] E-mail: gran@ipmt-hpm.ac.ru
Fax: (495)9628047

зонных и экситонных переходов при комнатной температуре. Фототок зависел от угла θ между направлением поляризации падающего света и продольной осью стержня по закону $\cos^2 \theta$. Однако авторами не было дано объяснение полученному экспериментальному факту.

В настоящей работе изучены поляризационные зависимости стимулированного УФ излучения и оптического возбуждения вертикальных наностержней оксида цинка, сформированных методом газофазного синтеза на подложках кремния ориентации (100). Цель работы — определение влияния поляризации оптического возбуждения на пороговые и спектральные характеристики лазерной генерации наностержней для создания оптимальных условий возбуждения эффективных источников ультрафиолетового света.

2. Эксперимент

Наностержни из оксида цинка выращивали на подложке Si (100) методом газофазного химического синтеза (CVD) при пониженном давлении. В качестве исходных реагентов использовали металлический цинк высокой чистоты (99.999%) и кислородно-аргоновую смесь (20% кислорода). Синтез проводили в двухзонном кварцевом реакторе проточного типа. В первой зоне происходило испарение цинка. Во второй зоне пары цинка взаимодействовали с кислородом. В этой зоне располагались подложки — кремниевые пластины ориентации (100). Температура испарения цинка составляла 670°C , температура синтеза (вторая зона) — 640°C . Кислородно-аргоновая смесь поступала в реактор со скоростью 1 л/ч. Расход цинка составлял 20–28 г/ч. Таким образом, в расчете на молярное соотношение синтез проводился в среднем примерно при 30-кратном избытке паров цинка по отношению к кислороду. При этом избыток паров цинка увеличивался от начала к концу реактора. Давление в реакторе поддерживали на уровне 5 Торр. Синтез проводили в течение 30 мин на подложках, расположенных в реакторе на разном расстоянии от источника цинка.

Полученный оксид цинка, согласно данным электронной микроскопии (рис. 1), представляет ансамбль почти вертикально стоящих наностержней одной длины 30 мкм со средними диаметрами отдельных кристаллитов ~ 0.4 мкм и хорошо выраженной кристаллической огранкой. Они имели электронный тип проводимости с довольно низким удельным сопротивлением, $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Правильная гексагональная форма нанокристаллов говорит о преобладании гексагональной модификации ZnO, что было подтверждено методом рентгеновской дифрактометрии.

Спектры люминесценции регистрировались при возбуждении азотным лазером с длиной волны излучения 337.1 нм (Photonics LN 1000, длительность импульса 0.6 нс, энергия в импульсе 1.4 мДж). Возбуждающий

луч падал под разными углами θ_{exc} относительно нормали к поверхности подложки Si (100) (рис. 2, вставка), а использование азотного лазера с набором поглотителей позволяло получать плотность мощности возбуждения от 50 кВт/см^2 до 70 МВт/см^2 . Люминесценция образца собиралась оптическим волноводом, расположенным на расстоянии 100 мм от подложки, анализировалась с помощью спектрометра (Jobin-Yvon Spectrometer HR460) и многоканального детектора (PM Hamamatsu R5600U). Измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) слоев ZnO проводились под разными углами θ_{anal} относитель-

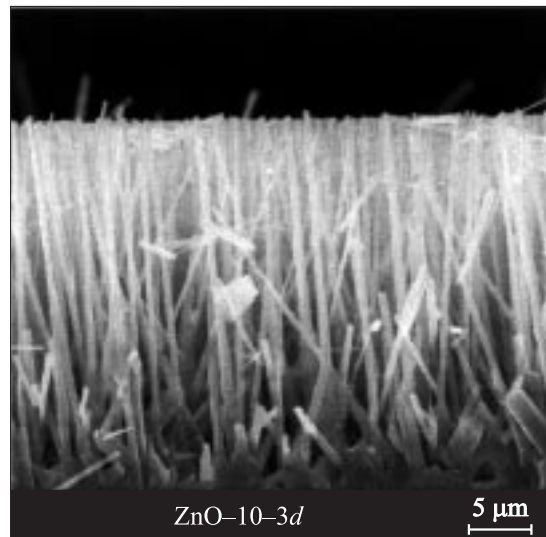


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение торца образца с наностержнями оксида цинка. Условия синтеза: температура испарения Zn — 670°C , температура подложки в зоне роста — 640°C .

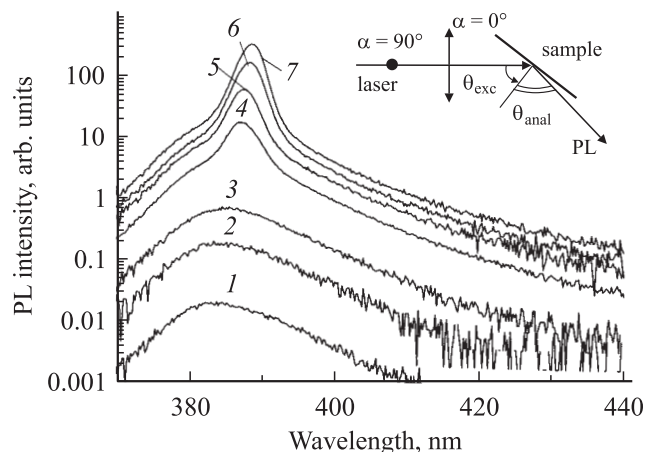


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (PL) наностержней ZnO, измеренные под углом $\theta_{\text{anal}} = 0^\circ$ при различной интенсивности перпендикулярно падающего ($\theta_{\text{exc}} = 0^\circ$) возбуждающего излучения азотного лазера. Интенсивность, кВт/см^2 : 1 — 70, 2 — 600, 3 — 2500, 4 — 8000, 5 — 22 000, 6 — 33 000, 7 — 70 000. Температура измерений 300 К. На вставке — схема измерений.

но нормали к поверхности подложки (рис. 2, вставка) при комнатной температуре. Возбуждающее излучение азотного лазера было поляризовано в плоскости падения ($\alpha = 0^\circ$, параллельная поляризация) или перпендикулярно этой плоскости ($\alpha = 90^\circ$, перпендикулярная поляризация). Спектральное разрешение во всех экспериментах было не хуже 0.01 нм. Морфология наностержней оксида цинка исследовалась в сканирующем электронном микроскопе Jeol-2000.

3. Результаты и обсуждение

Прежде всего следует отметить однородность формы и размеров наностержней ZnO независимо от положения на подложке (рис. 1). Несмотря на значительное отношение длины стержней к их диаметру (около 100), они остаются ориентированными практически перпендикулярно к подложке кремния. На самой поверхности кремния имеется небольшой поликристаллический слой начального роста оксида цинка. Это связано с тем, что в зоне смешивания паров цинка с кислородом на подложке вначале происходит активное зарождение множества поликристаллов ZnO. В результате лишь часть из них с вертикальной ориентацией начинает интенсивный рост, в то время как остальные не растут. Диаметр и плотность стержней на единицу поверхности кремния определяются концентрацией кислорода и паров цинка в зоне роста. Если все эти параметры остаются неизменными в процессе синтеза, то толщина полученных стержней однородна по всей их длине. При изменении концентраций кислорода или паров в зоне синтеза во время роста возможно получение вместо наностержней — нанопирамид, сужающихся кверху или книзу [9].

На рис. 2 представлены спектры ФЛ исходных образцов наностержней ZnO, измеренные под углом $\theta_{\text{anal}} = 0^\circ$ при комнатной температуре для разной интенсивности перпендикулярно падающего излучения азотного лазера ($\theta_{\text{exc}} = 0^\circ$). Поляризация излучения возбуждения и люминесценции была при этом параллельной плоскости падения. При малых интенсивностях возбуждения кривые краевого свечения состоят из широкой полосы с максимумом при 383 нм (линия рекомбинации свободных экситонов) [1–3]. В этом диапазоне мощности накачки ее рост ведет к незначительному увеличению интенсивности экситонного свечения без изменения полуширины полосы (ср. кривые 1 и 3 на рис. 2). Однако начиная с мощности накачки 8000 кВт/см² (кривая 4) происходит качественное изменение спектра ФЛ. Все краевое свечение собирается в одну узкую *P*-полосу, максимум которой расположен при 387 нм и немного сдвигается в длинноволновую сторону с дальнейшим ростом мощности накачки (кривые 4–7). Для наклонного возбуждения наностержней ZnO с $\theta_{\text{exc}} = 45^\circ$ (рис. 3) широкая полоса спонтанной краевой люминесценции при малых интенсивностях возбуждения имеет максимум

при 386.3 нм. Стимулированная ФЛ уже появляется начиная с меньших мощностей накачки, 2500 кВт/см² (кривая 2), а узкая полоса лазерной генерации имеет в этом случае максимум при 388.5 нм. Детектирование сигнала ФЛ также осуществлялось в этом случае вдоль оси стержней, при $\theta_{\text{anal}} = 0^\circ$, а поляризация излучения возбуждения и люминесценции была параллельной плоскости падения ($\alpha = 0^\circ$).

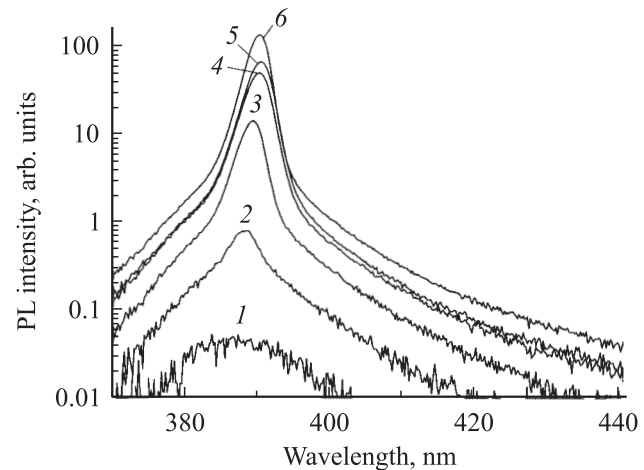


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции PL наностержней ZnO, измеренные под углом $\theta_{\text{anal}} = 0^\circ$ при различной интенсивности наклонного возбуждения ($\theta_{\text{exc}} = 45^\circ$) излучением азотного лазера. Интенсивность возбуждения, кВт/см²: 1 — 600, 2 — 2500, 3 — 8000, 4 — 22 000, 5 — 33 000, 6 — 70 000. Температура измерений 300 К.

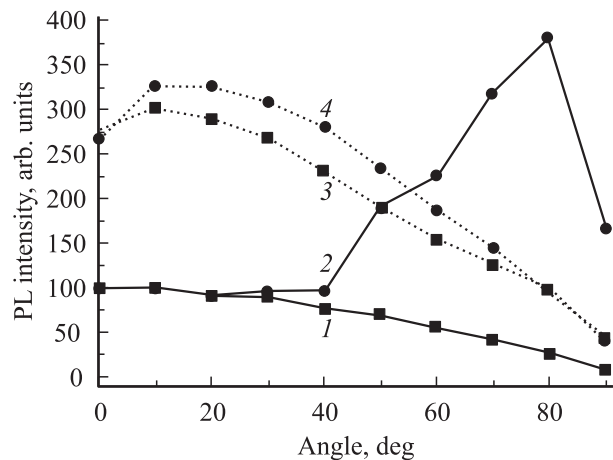


Рис. 4. Зависимость интенсивности стимулированной УФ люминесценции наностержней ZnO от угла θ_{exc} между продольной осью стержней и направлением возбуждающего излучения лазера (1, 2) и от угла θ_{anal} между продольной осью стержней и направлением регистрации ФЛ (3, 4). 1, 2 — поляризация возбуждающего излучения перпендикулярна ($\alpha = 90^\circ$) и параллельна ($\alpha = 0^\circ$) плоскости измерений соответственно, $\theta_{\text{anal}} = 0^\circ$. 3, 4 — поляризация регистрируемого излучения перпендикулярна ($\alpha = 90^\circ$) и параллельна ($\alpha = 0^\circ$) плоскости измерений соответственно, $\theta_{\text{exc}} = 0^\circ$. Мощность накачки 70 МВт/см², температура измерений 300 К.

Из приведенных выше измерений результатов следует, что вертикальные наностержни ZnO гораздо эффективнее возбуждаются излучением лазера, если он имеет составляющую электрического поля вдоль продольной оси стержня (рис. 3). Посмотрим более подробно интенсивность стимулированного УФ свечения наностержней при регистрации в неполяризованном свете в направлении вдоль оси стержней, $\theta_{\text{anal}} = 0^\circ$, в зависимости от угла между лучом лазера и осями стержней θ_{exc} (рис. 4, кривые 1 и 2). Измерения проводились для двух ортогональных поляризаций излучения азотного лазера. Дело в том, что при поляризации излучения лазера, перпендикулярной плоскости регистрации, $\alpha = 90^\circ$ (кривая 1), электрический вектор возбуждающего излучения остается перпендикулярным осям стержней для всех углов θ_{exc} . Напротив, для поляризации излучения лазера, параллельной плоскости регистрации, $\alpha = 0^\circ$ (кривая 2), электрический вектор возбуждающего излучения меняется от перпендикулярного при $\theta_{\text{exc}} = 0^\circ$ до параллельного при $\theta_{\text{exc}} = 90^\circ$ осям стержней. Поэтому в последнем случае происходит увеличение интенсивности стимулированной УФ люминесценции наностержней с увеличением угла θ_{exc} вплоть до 80° , в то время как для перпендикулярно поляризованного возбуждения наблюдается лишь спад интенсивности. Отметим также довольно малую степень поляризации самого стимулированного излучения при возбуждении нормально падающим лучом лазера $\theta_{\text{exc}} = 0^\circ$, поляризованным в плоскости измерений (рис. 4, кривые 3 и 4). Стимулированная ФЛ с поляризацией в плоскости измерений (кривая 4) лишь имеет немного большую интенсивность для всех углов детектирования по сравнению с поляризацией люминесценции, перпендикулярной этой плоскости (кривая 3).

Интересно отметить, что от поляризации лазерного оптического возбуждения по отношению к продольной оси вертикально ориентированных наностержней оксида цинка зависит не только интенсивность УФ люминесценции, но и форма ее спектра. На рис. 5 представлены спектры нормированной фотолюминесценции наностержней ZnO для разных углов падения θ_{exc} возбуждающего излучения азотного лазера (70 МВт/см^2) с поляризацией, перпендикулярной плоскости измерений ($\alpha = 90^\circ$). Видно, что, если в случае малых углов падения луча, $20\text{--}40^\circ$, спектр ФЛ состоит из узкой полосы стимулированного свечения с максимумом при 389 нм и шириной на полувысоте $3\text{--}4 \text{ нм}$ (кривые 1–3), то с увеличением угла возбуждения до $80\text{--}90^\circ$ происходит коротковолновый сдвиг и уширение этой полосы (кривые 7, 8). Стимулированная люминесценция заменяется спонтанной с максимумом при 386 нм и шириной на полувысоте более 13 нм . Совсем по-другому ведут себя спектры нормированной фотолюминесценции наностержней ZnO для разных углов θ_{exc} возбуждающего излучения азотного лазера (70 МВт/см^2) с поляризацией, параллельной плоскости измерений ($\alpha = 0^\circ$) (рис. 6). С увеличением угла возбуждения, напротив, происходит длинновол-

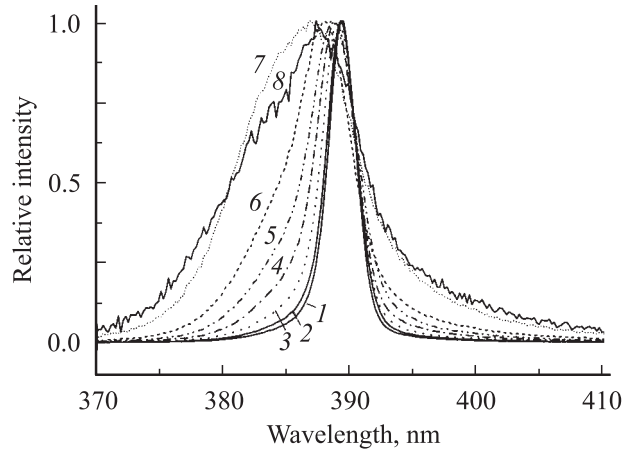


Рис. 5. Спектры нормированной фотолюминесценции наностержней ZnO для возбуждающего излучения азотного лазера с поляризацией, перпендикулярной плоскости измерений ($\alpha = 90^\circ$). θ_{exc} : 1 — 20° , 2 — 30° , 3 — 40° , 4 — 50° , 5 — 60° , 6 — 70° , 7 — 80° , 8 — 90° . Мощность накачки 70 МВт/см^2 , температура измерений 300 К .

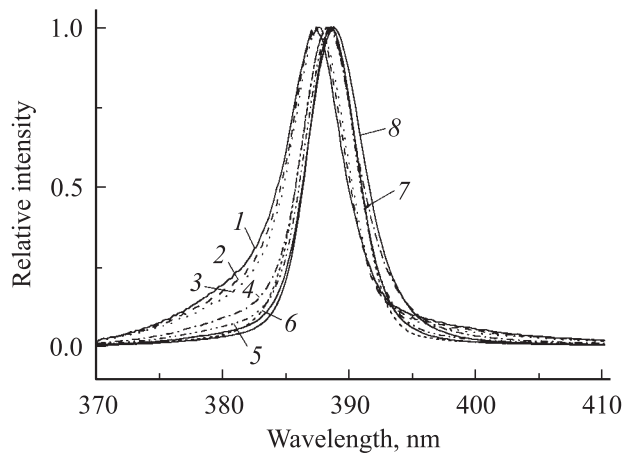


Рис. 6. Спектры нормированной фотолюминесценции наностержней ZnO для возбуждающего излучения азотного лазера с поляризацией, параллельной плоскости измерений ($\alpha = 0^\circ$). θ_{exc} : 1 — 20° , 2 — 30° , 3 — 40° , 4 — 50° , 5 — 60° , 6 — 70° , 7 — 80° , 8 — 90° . Мощность накачки 70 МВт/см^2 , температура измерений 300 К .

вый сдвиг максимума и уменьшение ширины полосы стимулированной люминесценции на 1 нм . Если учесть также при этом существенный рост интенсивности стимулированного УФ свечения (рис. 4, кривая 2), то можно говорить о максимальном оптическом возбуждении ансамбля вертикальных наностержней в случае совпадения направлений электрического вектора возбуждающего света и оси стержней.

Это объясняется эффектами экранирования внешнего электромагнитного поля внутри тонкого диэлектрического стержня. Так, для тонкого цилиндрического стержня с диэлектрической проницаемостью ϵ , помещенного в

среду с диэлектрической проницаемостью ϵ_0 и внешнее электрическое поле E_0 [10], параллельная оси стержня компонента поля будет непрерывной:

$$E_{\parallel} = E_{0\parallel}. \quad (1)$$

В то же время компонента поля, нормальная к оси стержня, E_{\perp} , будет существенно экранирована внутри его поверхностным зарядом:

$$E_{\perp} = 2 \frac{\epsilon_0}{(\epsilon + \epsilon_0)} E_{0\perp}. \quad (2)$$

Хотя уравнение (2) получено для статических электрических полей, оно остается верным для высокочастотного поля (при значениях диэлектрических проницаемостей на частоте света), если диаметр стержня меньше длины волны света. Для случая наностержней ZnO на воздухе в УФ области ($\epsilon = 6.25$ и $\epsilon_0 = 1$) из уравнений (1) и (2) следуют два важных вывода:

— амплитуда высокочастотного электрического поля возбуждения и, следовательно, вероятность оптических переходов поглощения в наностержне имеют большую величину (в 3.6 и 13.1 раза соответственно) для параллельной оси стержня поляризации, чем для перпендикулярной;

— при возбуждении неполяризованным светом в наностержне тем не менее преобладают электромагнитные колебания с поляризацией, параллельной оси стержня.

Перпендикулярно поляризованное возбуждение скорее отражается от ансамбля вертикальных наностержней, а не поглощается в нем. Уменьшение интенсивности ФЛ (рис. 4, кривая 1) с ростом угла θ_{exc} в этом случае определяется ростом пятна возбуждения на поверхности образца. В результате средняя интенсивность оптического возбуждения на поверхности падает по закону $\cos^2(\theta_{\text{exc}})$. Параллельно поляризованное возбуждение поглощается более эффективно стержнями с ростом угла θ_{exc} (рис. 4, кривая 2) благодаря уменьшению угла между осями стержней и вектором электрического поля, что увеличивает проникновение последнего внутрь наностержней.

Формулы (1) и (2) могут быть применены и к экранированию электромагнитного поля люминесценции наностержней оксида цинка поверхностным зарядом. Согласно им стержни должны излучать в перпендикулярном направлении ($\theta_{\text{anal}} = 90^\circ$) свет, поляризованный в основном вдоль их оси. Однако мы должны учесть, что в наших измерениях дает основной вклад стимулированная ФЛ связанных мод [9], выходящая с торцов стержней и сильно дифрагирующая на них. Именно связанные моды, идущие вдоль стержня, имеют максимальное усиление и интенсивность в накачанной среде. Однако они не обладают резко выделенной поляризацией в плоскости, перпендикулярной оси стержня, о чем свидетельствует близкая интенсивность и угловые зависимости люминесценции, полученные нами (рис. 4, кривые 3 и 4).

4. Заключение

Анализ спектров ФЛ вертикальных наностержней оксида цинка, полученных методом газофазного синтеза из элементов на подложках Si(100) без использования металлических катализаторов, позволяет сделать вывод о сильной зависимости их формы и пороговых мощностей лазерной ультрафиолетовой генерации от поляризации оптического возбуждения импульсами азотного лазера.

Показано, что нанокристаллы ZnO в виде призм с гексагональным основанием наиболее эффективно возбуждаются при поляризации излучения лазера вдоль оси пирамид. Обладая в этом случае более низкими порогами накачки, они дают стимулированную люминесценцию в направлении вдоль оси стержней. Механизмом поляризационной чувствительности в данном случае является экранирование электромагнитного поля света поверхностными зарядами в оксиде цинка.

Установлено, что формирующиеся в процессе роста наностержни оксида цинка имеют эффективную стимулированную УФ люминесценцию свободных экситонов при комнатной температуре и являются перспективными для создания коротковолновых направленных лазерных источников света. Для улучшения параметров генерации возможен синтез по предложенному методу одномерных резонаторов — наностержней оксида цинка с перпендикулярными торцами, являющимися зеркалами, коэффициент отражения которых зависит от параметров окружающей среды.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Программы РАН „Квантовые вычисления“ и грантов РФФИ (проекты № 04-02-16437 и 05-02-39010).

Список литературы

- [1] H. Piller, R. Hauschild, J. Zeller, C. Klingshirn, H. Kalt, R. Kling, F. Reuss, C. Kircher, A. Waag. *J. Luminesc.*, **112**, 173 (2005).
- [2] B.P. Zhang, N.T. Binh, Y. Segawa, Y. Kashiwaba, K. Haga. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 586 (2004).
- [3] H.C. Hsu, C.Y. Wu, W.F. Hsieh. *J. Appl. Phys.*, **97**, 064 315 (2005).
- [4] A.N. Gruzintsev, V.T. Volkov, C. Barthou, P. Benalloul. *Thin Sol. Films*, **459**, 262 (2004).
- [5] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, С.В. Дубонос, М.А. Князев, Е.Е. Якимов. *ФТП*, **38**, 1473 (2004).
- [6] P. Zu, Z.K. Tang, G.K. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa. *Sol. St. Commun.*, **103**, 459 (1997).
- [7] N.E. Hsu, W.K. Hung, Y.F. Chen. *J. Appl. Phys.*, **96**, 4671 (2004).
- [8] Z. Fan, P. Chang, J.G. Lu, E.C. Walter, R.M. Penner, C. Lin, H. Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 6128 (2004).
- [9] А.Н. Грузинцев, А.Н. Редькин, Е.Е. Якимов, К. Бартхоу, П. Беналлул. *Неорг. матер.*, **42**, 1 (2006).
- [10] N.E. Ruda, A. Shik. *Phys. Rev. B*, **72**, 115 308 (2005).

Редактор Л.В. Шаронова

Dependence of laser action intensity of the vertical ZnO nanorods on the optical excitation polarization

A.N. Grusintsev, A.N. Redkin, Z.I. Makovei, E.E. Yakimov, C. Barthou, P. Benallou**

Institute of Microelectronics Technology Problems,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

* Institut des NanoSciences,
75252 Paris Cedex 05, France

Abstract An analysis is presented of optical excitation and emission polarization in ZnO semiconducting vertical nanorod arrays obtained on Si(100) substrate. Due to image forces caused by the difference in dielectric constants between nanorods and their environment, absorption and emission coefficients are different for light polarized parallel or perpendicular to the nanorod axis. As a result, the intensity and spectra of luminescence in arrays of parallel nanorods are strongly sensitive to excitation polarization. In addition, the dependence of the lasing spectrum on the excitation polarization is shown to be in good agreement with the image forces theory. The mechanism of laser emission is attributed to light cavities formation by the multiple reflection into the vertical oriented ZnO nanorods.