# Зависимость порога стимулированной люминесценции нанокристаллов ZnO от их геометрической формы

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

Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия \* Universite P. et M. Curie, Case 80, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

(Получена 12 октября 2009 г. Принята к печати 19 октября 2009 г.)

Исследовано влияние формы и размеров нанокристаллов оксида цинка на времена затухания спонтанной люминесценции и пороги возникновения стимулированной люминесценции в ультрафиолетовой области спектра. Показано, что нанокристаллы столбчатой формы с гексагональной огранкой имеют минимальный порог мощности оптического возбуждения для диаметров нанорезонаторов 100–200 нм, сравнимых с длиной поглощения возбуждающего света. Установлен различный механизм лазерной генерации нанокристаллов в форме призм и пирамид с гексагональным основанием. Изменение времени затухания и порогов лазерной генерации можно объяснить различием локальной плотности фотонных состояний в нанокристаллах правильной формы.

## 1. Введение

Оксид цинка — широкозонный полупроводниковый материал (ширина запрещенной зоны  $E_g = 3.37 \text{ эB}$ ), 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 температуре и выше (до 550 К) [1-3]. При этом эффективность свечения столь высока, что удается получать лазерный эффект при малой интенсивности оптической накачки. Лазерная УФ генерация при оптической накачке была получена нами [4] на поликристаллических неэпитаксиальных пленках ZnO, нанесенных методом магнетронного напыления на окисленные подложки кремния. Стимулированная люминесценция наблюдалась при комнатной температуре в области рекомбинации электронно-дырочной плазмы с максимумом при энергии фотонов 3.13 эВ. Пороговая мощность накачки импульсами излучения азотного лазера была довольно высока, 32 MBт/см<sup>2</sup>, из-за поликристаллического характера пленок. Наблюдалась модовая структура и угловая анизотропия стимулированного излучения за счет интерференции на толщине пленки. Рассеяние света на кристаллических зернах не позволяло получить узкую направленность излучения в плоскости пленки.

Высокое кристаллическое качество материала существенно для наблюдения экситонной стимулированной люминесценции при комнатной температуре [5]. В случае монокристаллических образцов появляется возможность не только увеличить плотность экситонов и создать усиливающую оптическую среду при малых мощностях накачки, но и уменьшить потери на рассеяние генерируемого излучения. Особый интерес представляют методы синтеза монокристаллических наностержней диаметром 0.1-0.2 мкм и длиной в несколько микрометров. Экспоненциальная зависимость интенсивности стимулированного излучения от длины усиливающей среды предполагает преимущественное направление лазерной генерации вдоль оси такого рода нанокристаллов даже в однопроходном режиме. Полное внутреннее отражение света на боковых гранях приводит к возникновению связанных мод, интерференции и направленности излучения. Перпендикулярные торцы монокристаллов оксида цинка являются на границе с воздухом естественными зеркалами с коэффициентом отражения ~ 13%, что приводит к возникновению обратной связи и формированию высокоэффективных лазерных нанорезонаторов в процессе роста оксида цинка [6].

В настоящей работе изучены излучательные свойства нанокристаллов ZnO, сформированных методом газофазного синтеза из элементов на подложках кремния ориентации (111). Цель работы — определение влияния формы нанокристалла на пороговые характеристики возникновения стимулированной люминесценции, что необходимо для создания в процессе синтеза эффективных источников УФ излучения. Будет также проведен анализ экспериментов по влиянию формы нанокристаллов на вид спектров краевой фотолюминесценции (ФЛ) и времена затухания спонтанной краевой люминесценции оксида цинка.

### 2. Эксперимент

Наностержни из оксида цинка выращивали на подложке методом газофазного химического синтеза (chemical vapor deposition, CVD) при пониженном давлении. В качестве исходных реагентов использовали металлический цинк высокой чистоты (99.999%) и кислородно-азотную смесь (20% кислорода). Синтез проводили в двухзонном кварцевом реакторе проточного типа. В первой зоне

<sup>¶</sup> E-mail: gran@iptm.ru

Fax: 495 9628047



**Рис. 1.** Электронно-микроскопическое изображение нанокристаллов (стержней) оксида цинка в форме призм.



**Рис. 2.** Электронно-микроскопическое изображение нанокристаллов (игл) оксида цинка в форме пирамид.

происходило испарение цинка. Во второй зоне пары цинка взаимодействовали с кислородом. В этой зоне располагались подложки — кремниевые пластины ориентации (111). Температура испарения цинка составляла для нанокристаллов в форме стержней 670°С (рис. 1) и для нанокристаллов в форме игл 640°С (рис. 2), температура синтеза (вторая зона) в обоих случаях составляла 620°С. Кислородно-азотная смесь поступала в реактор со скоростью 1 л/ч. Расход цинка составлял 20–28 г/ч. Таким образом, в расчете на мольное соотношение синтез проводился в среднем примерно при 30-кратном избытке паров цинка по отношению к кислороду. Давление в реакторе поддерживали на уровне 5 Торр. Синтез проводили в течение 30 мин. После синтеза для выравнивая стехиометрии образцы отжигались еще в течение 0.5 ч при температуре 620°С в потоке воздуха без испарения цинка.

Полученный оксид цинка, согласно данным электронной микроскопии (рис. 1 и 2), представлял собой слой мелких (все длиной < 15 мкм) призменных (стержни) или пирамидальных (иглы) монокристаллов со средними диаметрами отдельных кристаллов  $\sim (0.1-1)$  мкм и хорошо выраженной кристаллической гексагональной огранкой. Они обладали электронным типом проводимости с довольно низким удельным сопротивлением, 10 Ом · см. Правильная гексагональная форма основания нанокристаллов говорила о преобладании гексагональной модификации ZnO, что было подтверждено методом рентгеновской дифрактометрии.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались при возбуждении излучением азотного лазера с длиной волны 337.1 нм (Photonics LN 1000, длительность импульса 0.6 нс, энергия в импульсе 1.4 мДж). Возбуждение носило межзонный характер, а использование азотного лазера с набором поглотителей позволяло получать плотность мощности возбуждения от 50 кВт/см<sup>2</sup> до 70 MBт/см<sup>2</sup>. Люминесцентное излучение образца собиралось перпендикулярно к поверхности оптическим волноводом, расположенным на расстоянии 100 мм, и анализировалось с помощью спектрометра (Jobin-Yvon Spectrometer HR460) и многоканального детектора (PM Нататаtsu R5600U). Спектры ФЛ с временным разрешением были измерены с использованием второй гармоники титан-сапфирового лазера (энергия 3.49 эВ, мощность 3 мВт, длительность импульса 100 фс) для возбуждения и стрик-камеры для регистрации. Временное разрешение этой системы было лучше, чем 10 пс. Измерения спектров проводились при комнатной температуре, T = 300 К. Спектральное разрешение во всех измерениях было не хуже 0.01 нм. Морфология нанокристаллов оксида цинка исследовалась в сканирующем электронном микроскопе Jeol-2000.

# 3. Результаты и обсуждение

Прежде всего следует отметить зависимость формы и размеров нанокристаллов ZnO от скорости испарения цинка и положения подложки в зоне роста. Это связано с тем, что в зоне смешения паров цинка с кислородом происходит активное поглощение последнего. В результате концентрация кислорода падает по мере продвижения к концу зоны роста, тогда как концентрация паров цинка, находящихся в большом избытке, меняется незначительно. Для исследования были выбраны два характерных по форме типа нанокристаллов, электронномикроскопические изображения которых приведены на рис. 1 и 2. Образцы первого типа (призмы) представляют собой стержни длиной ~ 3 мкм и диаметром 120–140 нм с утолщением на одном из концов (рис. 1). Второй



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции (PL) нанокристаллов ZnO первого типа (стержней-призм) при различной интенсивности возбуждающего излучения азотного лазера,  $\kappa BT/cm^2$ : I - 600, 2 - 2500, 3 - 8000, 4 - 22000, 5 - 33000, 6 - 70000. Температура измерений 300 К.

характерный тип (пирамиды) образцов представляет собой хаотично ориентированные игольчатые пирамиды с гексагональным основанием диаметром 600 нм и средней длиной 10 мкм (рис. 2).

На рис. 3 представлены спектры ФЛ исходных образцов ZnO первого типа, измеренные при комнатной температуре и разной интенсивности возбуждения азотным лазером. При малых интенсивностях возбуждения кривые краевого свечения состоят из широкой полосы (шириной ~ 20 нм) 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 ширины (рис. 3, кривая 1). Однако начиная с мощности накачки 2500 кBт/см<sup>2</sup> (кривая 2) происходит качественное изменение спектра ФЛ. Все краевое свечение собирается в одну узкую (около 3-4 нм) Р-полосу, максимум которой расположен при 386 нм и практически не сдвигается в длинноволновую сторону с дальнейшим ростом мощности накачки (кривые 3-6).

Спектры свечения пирамидальных образцов ZnO второго типа (рис. 4) отличаются не только положением максимумов спонтанной (387 нм) и стимулированной (390 нм) полос люминесценции, но и более высоким значением мощности накачки 8000 кВт/см<sup>2</sup> (кривая 3), необходимой для возникновения стимулированной люминесценции. Отметим также довольно большую по сравнению со стрежневыми образцами ширину линии лазерной генерации при максимальных интенсивностях оптического возбуждения. При этом, кроме максимума при 390 нм, можно выделить на кривой стимулированной люминесценции (рис. 4, кривая 6) также плечо в области 386 нм. Если построить зависимость интенсивности максимума свечения исследуемых нанокристаллов от мощности оптической накачки (рис. 5) в логарифмическом масштабе, видно, что пороговая мощность возникновения стимулированной люминесценции для стержней составляет 600 кВт/см<sup>2</sup> (кривая *I*), а для игл — 2500 кВт/см<sup>2</sup> (кривая *2*).

В работе [7] нами была исследована модовая структура стимулированного излучения полученных выше нанокристаллов как оптических резонаторов. Приведены результаты измерений угловой зависимости люминесценции для данных нанокристаллов двух типов, практически представляющие собой картину дальнего поля, или модовую структуру стимулированной люминесценции. Хорошо различимы три максимума, или три моды в



**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции (PL) нанокристаллов ZnO второго типа (игл-пирамид) при различной интенсивности возбуждающего излучения азотного лазера,  $\text{кBt/cm}^2$ : 1 - 600, 2 - 2500, 3 - 8000, 4 - 22000, 5 - 33000, 6 - 70000. Температура измерений 300 К.



**Рис. 5.** Зависимость интенсивности краевого свечения нанопризм (1) и нанопирамид (2) ZnO от интенсивности лазерной накачки. Температура измерений 300 К.

Физика и техника полупроводников, 2010, том 44, вып. 5

угловой зависимости нанокристаллов ZnO первого типа. Что касается пирамидальных нанокристаллов второго типа, для них угловые зависимости стимулированной люминесценции носят плавный характер без явной модовой структуры. Это легко объяснимо, если учесть, что моды возникают за счет интерференции света при полном внутреннем отражении на боковых гранях наностержней. Перпендикулярный оси призм волновой вектор излучения люминесценции в результате приобретает дискретные значения, число которых возрастает с ростом диаметра призм. Из-за отсутствия параллельных граней в пирамидальных иглах ZnO вообще отсутствует интерференция, а следовательно, и модовая структура стимулированной люминесценции. В данном случае мы скорее всего имеем дело с разупорядоченным механизмом лазерной генерации [8,9], характерным для поликристаллических и порошкообразных материалов. С точки зрения направленности лазерной генерации наностержни (образцы первого типа) излучают преимущественно вдоль своей оси, тогда как нанопирамиды (образцы второго типа) дают максимальную интенсивность под углом 30° к оси. Напомним, что скорее всего из-за отсутствия перпендикулярных торцов на стержнях мы имеем дело с однопроходной генерацией. Наличие перпендикулярных торцов могло бы не только существенно улучшить направленность лазерной генерации, но и уменьшить пороговую мощность накачки.

Исследование спонтанной и стимулированной люминесценции нанопризм и нанопирамид оксида цинка при межзонном оптическом возбуждении показало зависимость спектра, модовой структуры и порога краевой стимулированной люминесценции от формы и размеров нанокристаллов. Зависимость направленности и модовой структуры излучения от формы нанорезонатора объясняется интерференцией люминесценции на кристаллических гранях материала и подробно объяснена выше. Оценки значения перпендикулярного волнового вектора связанных мод в трехмерных микрорезонаторах цилиндрической формы в приближении абсолютно зеркальных границ приведены в работах [10,11]:

$$k_{r,n_{\varphi},n_r} = \chi_{n_{\varphi},n_r}/(nr), \qquad (1)$$

где *n* и *r* — оптический показатель преломления и радиус микроцилиндра, а  $\chi_{n_{\varphi},n_r}$  — нули цилиндрической функции Бесселя с соответствюущими значениями азимутального  $(n_{\varphi})$  и радиального  $(n_r)$  квантовых чисел. Для призм гексагональной огранки азимутальное квантовое число  $n_{\varphi}$  должно быть кратно 6. Формула (1) дает лишь приближенные значения волнового вектора, так как из-за неполной зеркальности стенок цилиндра для света даже при его полном внутреннем отражении часть энергии связанной моды проникает за границу микрорезонатора. Это приводит к росту эффективных размеров микроцилиндра, зависящему в общем случае от квантовых чисел данной моды. Точное решение задачи возможно лишь численными методами [12] для каждого конкретного микроцилиндра.

Остановимся подробнее на том, как наличие дискретного спектра значений волнового вектора излучения в наноструктурах с размерами порядка длины волны влияет на интенсивность спонтанного и стимулированного свечения нанокристалов ZnO разного типа. Дело в том, что вероятность спонтанной люминесценции  $P_{if}$  (или излучательное время жизни  $t_r$ ) диполя **D** при переходе из начального,  $\psi_i$ , в конечное,  $\psi_f$ , состояние определяется суммой квадратов матричных элементов по всем возможным волновым векторам **k** и поляризациям **e** электромагнитных флуктуаций вакуума **E** [13]:

$$P_{if} \propto 1/t_r \propto \sum \mathbf{k} \sum \mathbf{e} \langle \psi_i | \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} | \psi_f \rangle^2.$$
 (2)

Однако последние из-за интерференции на боковых гранях нанопризм квантуются и имеют узлы и пучности, аналогичные существующим при интерференции реального светового поля на данной длине волны. Таким образом, когда диполь находится в стержне оксида цинка, он может излучить лишь в разрешенные локальные моды (или направления), определяемые геометрией кристаллов. Число возможных волновых векторов в сумме (2) и вероятность спонтанной люминесценции уменьшаются, а излучательное время затухания свечения должно возрастать. Напротив, для излучения в нанопирамидах интерференция отсутствует, все фотонные моды (направления) разрешены, возбужденные электроны с большой вероятностью (2) рекомбинируют излучательно и времена затухания ФЛ должны уменьшаться. Аналогичный эффект влияния изменения локальной плотности состояний фотонов на времена затухания люминесценции был продемонстрирован в наностержнях ZnO [14]. Для стержней разной длины (разные числа продольных фотонных мод) и одинакового диаметра наблюдалось изменение времени затухания спонтанной ФЛ почти на порядок величины.

Поскольку исследованные нанокристаллы оксида цинка имели внешний квантовый выход люминесценции на длине волны 387 нм более 60%, то изменение вероятности спонтанной люминесценции в стержнях и иглах ZnO должно проявляться в изменении времени затухания ФЛ при импульсном возбуждении. На рис. 6 приведены кривые затухания люминесценции на длине волны 387 нм, измеренные для призм и пирамид (кривые 1 и 2 соответственно) при малой интенсивности возбуждения, 50 кВт/см<sup>2</sup>. Можно выделить на кривых затухания участки быстрого и медленного спада интенсивности ФЛ. При этом, если постоянная времени медленного затухания одна и та же для нанокристаллов разной формы, то постоянная времени быстрого затухания равна 800 пс для призм (кривая 1) и 320 пс для пирамид (кривая 2). Следовательно, при интерференции излучения на боковых гранях стержней ZnO происходит увеличение излучательного времени жизни возбужденного состояния свободных экситонов. Отметим, что постоянная времени медленного затухания люминесценции может быть обусловлена освобождением



**Рис. 6.** Кривые затухания фотолюминесценции (PL) нанокристаллов ZnO в форме призм (*1*) и пирамид (*2*). Температура измерений 300 К.

электронов из ловушек в полупроводнике и не зависит от формы нанокристаллов.

Для объяснения обнаруженного изменения излучательного времени жизни  $t_r$  экситонов оксида цинка от формы нанокристаллов необходимо учесть изменение локальной плотности состояний фотонов в зависимости от их энергии и направления волнового вектора. При этом увеличение времени жизни возбужденного состояния для наностержней (по сравнению с наноиглами) обусловливает наблюдаемое для них уменьшение порога возникновения стимулированной люминесценции (рис. 5).

Теперь остановимся подробнее на различиях формы спектров стимулированного свечения нанокристаллов ZnO разного типа (рис. 3,4). Согласно литературным данным [15] и нашим предыдущим исследованиям [4,9], краевая стимулированная люминесценция в оксиде цинка возникает либо при рекомбинации взаимодействующих свободных экситонов, либо при рекомбинации в электронно-дырочной плазме (ЭДП). При этом пороговые мощности накачки первого механизма ниже, чем второго. Теоретические расчеты положения линии стимулированной люминесценции взаимодействующих экситонов дают для комнатной температуры максимум в диапазоне 384-386 нм, а для ЭДП — в диапазоне 395–397 нм [15]. Сравнение этих длин волн с нашими экспериментальным данными свидетельствует, что в случае наностержней оксида цинка имеет место лазерная генерация за счет рекомбинации взаимодействующих свободных экситонов, тогда как в образцах второго типа присутствуют оба механизма, о чем говорит наличие, кроме основного пика, плеча при 386 нм в спектре стимулированной люминесценции (рис. 4, кривая 6). Именно различием в природе стимулированного свечения объясняются меньшие длины волн стимулированной люминесценции образцов первого типа по сравнению с образцами второго типа.

# 4. Заключение

Анализ спектров ФЛ нанокристаллов оксида цинка различного типа, полученных методом газофазного синтеза, позволяет сделать выводы о механизмах возникновения, модовой структуре и пороговых мощностях их стимулированной люминесценции при оптической накачке импульсами азотного лазера. Показано, что нанокристаллы ZnO в виде призм с гексагональным основанием имеют преимущества по всем параметрам лазерного излучения по сравнению с нанокристаллами в виде пирамид с гексагональным основанием. Обладая более низкими порогами накачки, они дают стимулированную люминесценцию в направлении вдоль продольной оси стержней. Анализ механизмов излучательной рекомбинации в процессах лазерной генерации позволил по длине волны максимумов соответствующих линий определить, что в наностержнях преобладает рекомбинация взаимодействующих свободных экситонов, а в нанопирамидах — рекомбинация в электроннодырочной плазме. Измерения интенсивности стимулированной краевой люминесценции образцов свидетельствуют о влиянии интерференции света не только на спектр, но и на пороговые характеристики свечения наностержней ZnO. Исследование времени затухания ФЛ нанокристаллов ZnO позволило детектировать увеличение времени излучательной рекомбинации свободных экситонов оксида цинка в стержнях по сравнению с иглами. Поскольку низкотемпературные спектры ФЛ и стехиометрический состав образцов при этом были одинаковыми, полученные выше данные объяснены модификацией локальной плотности фотонных состояний в наноструктурах правильной геометрической формы. В этом случае становится возможным излучение только фотонов, удовлетворяющих решениям уравнения Максвелла в ограниченной оптически прозрачной среде.

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 дальнейшего улучшения параметров генерации возможен синтез по предложенному методу одномодовых резонаторов — наностержней оксида цинка с перпендикулярными торцами-зеркалами, коэффициент отражения которых зависит от параметров окружающей среды.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 10-02-00035 и 07-02-92176).

#### Список литературы

 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] T. Hirai, Y. Harada, S. Hashimoto, T. Itoh, N. Ohno. J. Luminesc., **112**, 196 (2005).
- [4] A.N. Gruzintsev, V.T. Volkov, C. Barthou, P. Benalloul. Thin Sol. Films, 459, 262 (2004).
- [5] H.C. Hsu, C.Y. Wu, W.F. Hsieh. J. Appl. Phys., 97, 063 315 (2005).
- [6] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. King. Science, 292, 1897 (2001).
- [7] A.N. Gruzintsev, A.N. Redkin, G.A. Emelchenko, C. Barthou, P. Benalloul. J. Opt. A: Pure Appl. Opt., 8, S148 (2006).
- [8] S.F. Yu, C. Yuen, S.P. Lau, W.I. Park, G.C. Yi. Appl. Phys. Lett., 84, 3241 (2004).
- [9] А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, Е.Е. Якимов, С. Barthou, P. Benalloul. ФТП, 39, 692 (2005). [A.N. Georgobiani, A.N. Gruzintsev, Е.Е. Yakimov, С. Barthou, P. Benalloul. Semiconductors, 39, 661 (2005)].
- [10] T. Gutbrod, M. Bayer, A. Forchel, J.P. Reithmaier, T.L. Reinecke, S. Rudin, P.A. Knipp. Phys. Rev. B, 57, 9950 (1998).
- [11] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, С.В. Дубонос, М.А. Князев, Е.Е. Якимов. ФТП, 38, 1473 (2004).
- [12] A.V. Maslov, C.Z. Ning. Appl. Phys. Lett., 83, 1237 (2003).
- [13] M. Megens, J.E.G.J. Wijnhoven, A. Lagendijk, W.L. Vos. Phys. Rev. A, 59, 4747 (1999).
- [14] S. Hong, T. Joo, W.L. Park, Y.H. Jun, G.C. Yi. Appl. Phys. Lett., 83, 4157 (2003).
- [15] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen, T. Goto. Appl. Phys. Lett., 70, 2230 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

# Dependence of stimulated emission threshold of ZnO nanocrystals on its shape

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

Institute of Microelectronics Technology Problems, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russia \* Universite P. et M. Curie, Case 80, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

**Abstract** The influence of shape and size of zinc oxide nanocrystals on spontaneous emission decay time and on stimulatad emission threshold in the UV spectrum region is investigated. Columnar-shaped nanocrystals with a hexagonal faceting are shown to have a minimal threshold of the optical excitation power for nanoresonator diameters of 100–200 nm comparable with the absorption length of the exciting light. Different lasing mechanisms are established for nanocrystals shaped as prisms or pyramids with a hexagonal base. The variation of the decay time and of the laser threshold can be explained by the modifications of the photonic local density of states in the good shape nanocrystals.