

Картирование усиления двухфотонной люминесценции в микроструктурах оксида цинка

© С.В. Семин^{+‡¶}, Н.Э. Шерстюк⁺, Е.Д. Мишина⁺, К. Герман^{*}, Л. Кулюк^{*},
Т. Расинг[‡], Л.-Х. Пенг^{*}

⁺ Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, 119454 Москва, Россия

^{*} Институт прикладной физики Академии наук Молдовы, MD2028 Кишинев, Республика Молдова

[‡] Институт молекул и материалов, Университет Наймегена, 6525 HR Наймеген, Нидерланды

[¶] Факультет электротехники и Институт фотоники и оптоэлектроники, Национальный университет Тайваня, 10617 Тайпей, Тайвань (КНР)

(Получена 5 сентября 2011 г. Принята к печати 12 сентября 2011 г.)

Приведены результаты экспериментального исследования в режиме картирования образца при комнатной температуре двухфотонной люминесценции в микроструктурах оксида цинка, представляющих собой свободно стоящие совокупности микростержней. Получены спектры двухфотонной люминесценции в экситонной области для отдельных микростержней. Степенная зависимость роста интенсивности люминесценции от мощности оптической накачки с показателем степени $n > 2$ и наличие пороговой мощности, характеризующейся отклонением от квадратичной зависимости в экситонной области, свидетельствуют о возникновении усиления света в отдельном микростержне оксида цинка и условий, предшествующих лазерной генерации.

1. Введение

Оксид цинка является широкозонным полупроводниковым материалом (ширина запрещенной зоны $E_g = 3.37$ эВ). Этот материал считается одним из наиболее перспективных для создания светодиодов и полупроводниковых лазеров, предназначенных для работы в ультрафиолетовой области спектра. Благодаря излучательной рекомбинации экситонов и большой энергии связи экситона (60 МэВ) в оксиде цинка наблюдается интенсивное ультрафиолетовое свечение при комнатной температуре и выше [1–3]. Это означает, что оксид цинка обладает термически стабильными экситонами и возможно наличие лазерного эффекта, вызванного рекомбинацией.

Особый интерес представляют микро- и наноструктуры на основе оксида цинка. В этом случае при использовании оптической накачки в образце возможно возникновение случайной лазерной генерации. При значительном превышении порога оптической и электрической накачки экситонный механизм возникновения лазерной генерации уступает место механизму рекомбинации электронно-дырочной плазмы. Это делает оксид цинка перспективным материалом при создании полупроводниковых лазеров в ультрафиолетовом спектральном диапазоне.

К настоящему времени лазерная генерация обнаружена при однофотонной лазерной накачке в различных типах наноструктур оксида цинка, в том числе в отдельных микро- и наночастицах (микростержнях [4–7]), наноразмерных триподах [8,9] и др.). Существенно меньшее число работ посвящено исследованию лазерной генерации в наноструктурах оксида цинка при двухфотонной накачке [10,11].

Данная работа посвящена исследованию в режиме картирования образца при комнатной температуре двухфотонной люминесценции (ДФЛ) в микроструктурах оксида цинка, представляющих собой свободно стоящие совокупности микростержней.

2. Эксперимент

Для исследования усиления света были использованы образцы оксида цинка, полученные методом осаждения из паровой фазы [12]. Макроскопически полученные образцы представляют собой волокнистые структуры цилиндрической формы белого цвета длиной до 10 см со средним диаметром 600 мкм, стойкие к изгибанию и нагреву.

Морфология образца была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Образцы представляют собой массив нано- и микростержней диаметром от сотен нанометров до десятков микрометров, расположенных почти параллельно друг другу. Длина микростержней достигает 1–2 мм. На некоторых из них (особенно в центральной области образца) находятся плоские утолщения (пластины) ромбовидной формы. Одним из важнейших факторов, определяющих морфологию синтезированных структур, является различие для заданных условий параметров роста структуры в различных направлениях. В макроскопическом масштабе кристалл обладает различными кинетическими параметрами для различных кристаллических плоскостей. Таким образом, после начального периода формирования центров кристаллизации кристаллит может развиваться в трехмерный объект с явно выраженными кристаллическими плоскостями. Следуя данным работы [13], для большинства экспериментальных ситуаций реализуется

¶ E-mail: sv_semin@mail.ru

рост наностержней гексагональной формы, а также плоских структур (nanobelt), в том числе с различными планарными дефектами.

Для исследования спектров люминесценции была использована экспериментальная установка на базе фемтосекундного лазера Spectra Physics Mai Tai. Излучение лазера на длине волны 720 нм с помощью линзы фокусируется на боковой поверхности образца. Возникающая люминесценция регистрируется с торцевой части. Для того чтобы избежать попадания рассеянного излучения на длину волны лазера в систему регистрации, перед входной апертурой собирающей системы линз установлен фильтр BG39. Система регистрации состоит из фокусирующей линзы и волновода, с помощью которого излучение заводится в спектрометр SpectraPro (Princeton Instruments).

Использовались два режима измерений: сканирующей микроскопии и спектроскопии.

В режиме микроскопии образец сканируется вдоль осей x и y с шагом до 10 мкм, при этом перемещение образца вдоль координатных осей осуществляется при помощи автоматизированной двухкоординатной платформы. Излучение на заданной длине волны после прохождения спектрометра, работающего в режиме монохроматора, регистрируется при помощи фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). Для проведения спектроскопических измерений спектрометр переводится в режим полихроматора, а выделенное им излучение регистрируется при помощи ПЗС-камеры.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлено изображение торцевой части образца, полученное методом сканирующей нелинейно-оптической микроскопии. Длина волны накачки 720 нм, мощность 10 мВт; детектирование излучения осуществлялось на длине волны 393 нм, что соответствует экситонной люминесценции. Размер области сканирования составляет 200×200 мкм, сканирование проводилось с шагом 20 мкм. Максимумы в спектрах соответствуют областям образца, которые наиболее эффективно возбуждены лазером накачки, а также ориентированы наиболее оптимальным образом относительно регистрирующей системы.

На рис. 2, *a* представлены спектры фотолюминесценции в микростержнях оксида цинка, измеренные при комнатной температуре и при различной интенсивности накачки титан-сапфирового лазера. Узкий максимум на длине волны 399 нм соответствует рекомбинации свободных экситонов и имеет ширину ~ 15 нм. Более широкий максимум, смещенный в длинноволновую область, с центром в области 522 нм и шириной около 90 нм, соответствует люминесценции на примесях. При мощностях до 60 мВт люминесценция на примесях имеет большую интенсивность по сравнению с экситонной люминесценцией. Однако с дальнейшим ростом мощности накачки экситонная люминесценция начинает преобладать над примесной.

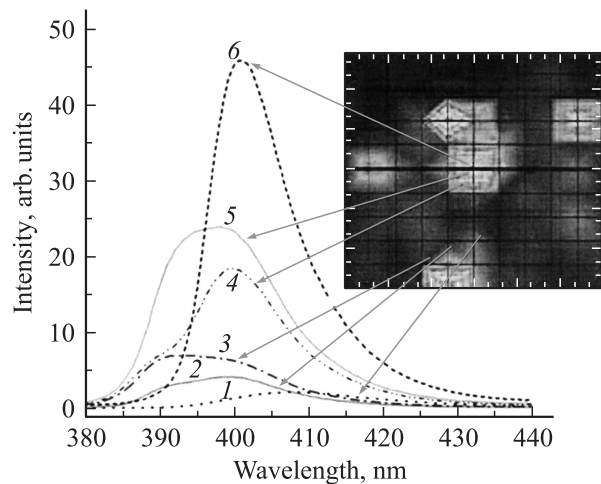


Рис. 1. Спектры ДФЛ из торцевой части образца, полученные методом нелинейно-оптической микроскопии при возбуждении излучением с длиной волны 720 нм. На вставке — карта излучения образца размером 2×2 мкм (длина волны регистрации 399 нм, экситонный пик) с указанием точек, из которых были получены соответствующие спектры ДФЛ (1–6).

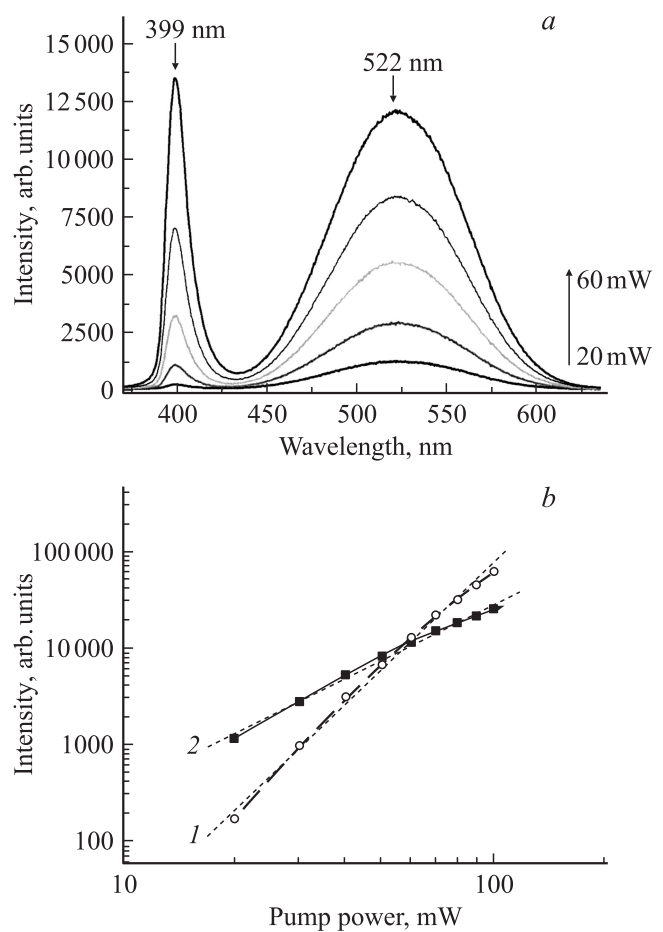


Рис. 2. Зависимости от мощности накачки спектров люминесценции (*a*) и интенсивности экситонного 1 (линия 399 нм), примесного 2 (линия 522 нм) пиков в микростержнях оксида цинка. *b*: пунктирные линии — аппроксимация в рамках используемой модели.

Зависимость интенсивности двухфотонного процесса $I^{2\omega}$ от мощности накачки P должна удовлетворять квадратичному закону: $I^{2\omega} \propto P^n$, $n = 2$.

Если построить зависимости от мощности интенсивности максимумов свечения в логарифмическом масштабе (рис. 2, *b*), можно видеть, что люминесценция на примесях имеет почти квадратичную зависимость от мощности ($n = 1.9$). Экситонная люминесценция имеет степенную зависимость с показателем $n = 3.6$. Такой резкий рост свидетельствует о наличии усиления света в микростержнях оксида цинка. Пороговая мощность, при которой происходит преобладание интенсивности свечения в экситонной области над примесной люминесценцией, составляет 55 мВт.

4. Заключение

Методом сканирующей нелинейно-оптической микроскопии проведено картирование люминесцентных свойств образца на длине волны экситонного пика. Изображение представляет собой совокупность пиков экситонной люминесценции, возникающей на торцах отдельных микростержней оксида цинка.

Для отдельных микростержней оксида цинка получены спектры двухфотонной люминесценции в экситонной области. Положение и амплитуда экситонного максимума варьируется для различных микростержней в диапазоне 394–399 нм и в соотношении 1:8 соответственно.

Проанализированы спектры двухфотонной люминесценции в широком диапазоне длин волн (380–650 нм). Помимо экситонного пика, в области 399 нм наблюдается второй пик с максимумом в области 522 нм, связанный с наличием примесной люминесценции. При мощностях накачки менее 55 мВт интенсивность свечения примесной люминесценции выше, чем экситонной, однако после превышения пороговой накачки наблюдается обратная картина.

Степенная зависимость роста интенсивности люминесценции от мощности оптической накачки с $n > 2$ и наличие порога отклонения от квадратичной зависимости в экситонной области свидетельствуют о наличии усиления света в отдельном микростержне оксида цинка и условий, предшествующих лазерной генерации.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-92008-ННС_а).

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] T. Hirai, Y. Harada, S. Hashimoto, T. Itoh, N. Ohno. *J. Luminesc.*, **112**, 196 (2005).
- [4] A.L. Pan, R.B. Liu, S.Q. Wang, Z.Y. Wu, L. Cao, S.S. Xie, B.S. Zou. *J. Cryst. Growth*, **282**, 125 (2005).
- [5] V.V. Zalamai, V.V. Ursaki, C. Klingshirn, H. Kalt, G.A. Emelchenko, A.N. Redkin. *Appl. Phys. B*, **97**, 817 (2009).
- [6] M.A. Zimmler, J. Bao, F. Capasso, S. Müller, C. Ronning. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 051101 (2008).
- [7] А.Н. Грузинцев, А.Н. Редькин, З.И. Маковой, Е.Е. Якимов, К. Бартоу (С. Barthou), П. Беналул (P. Benalloul). *ФТП*, **41** (6), 735 (2007).
- [8] V.M. Markushev, V.V. Ursaki, M.V. Ryzhkov, C.M. Briskina, I.M. Tiginyanu, E.V. Rusu, A.A. Zakhidov. *Appl. Phys. B*, **93**, 231 (2008).
- [9] L.E. Li, L.N. Demianets. *Optical Mater.*, **30**, 1074 (2008).
- [10] C.F. Zhang, F. Zhang, T. Xia, N. Kumar, J. Hahm, J. Liu, Z.L. Wang, J. Xu. *Opt. Express*, **17**, 7893 (2009).
- [11] G.P. Zhu, C.X. Xu, J. Zhu, C.G. Lv, Y.P. Cui. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 051106 (2009).
- [12] A. Burlacu, V.V. Ursaki, V.A. Skuratov, D. Lincot, T. Pauporte, H. Elbelghiti, E.V. Rusu, I.M. Tiginyanu. *Nanotechnology*, **19**, 215 714 (2008).
- [13] Zhong Lin Wang. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, R829 (2004).

Редактор Л.В. Шаронова

Mapping of two-photon luminescence enhancement in zinc oxide microstructures

S.V. Semin^{+‡¶}, N.E. Sherstyuk⁺, E.D. Mishina⁺, C. Gherman^{*}, L. Kulyuk^{*}, Th. Rasing[‡], L.-H. Peng[•]

⁺ Moscow State Technical University of Radioengineering, Electronics and Automation, 119454 Moscow, Russia

^{*} Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova, MD2028 Chisinau, Republic of Moldova

[‡] Institute for Molecules and Materials, Radboud University Nijmegen, 6525 HP Nijmegen, The Netherlands

[•] Institute of Electro-Optical Engineering and Department of Electrical Engineering in National Taiwan University, 10617 Taipei, Taiwan (China)

Abstract In this article, we present the results of experimental investigation of two-photon luminescence in zinc oxide microstructures in mapping regime at room temperature. Two-photon luminescence spectra in the excitonic range were observed for a single micro-rod. Both optical pump power dependence of the luminescence intensity with the factor of $n > 2$ and the presence of threshold at which deviation from the quadratic dependence starts are indications of the light amplification in a single ZnO micro-rod and of conditions preceding to lasing.