

# Люминесцентные свойства ZnO-микрорезонаторов цилиндрической формы

© А.Н. Грузинцев<sup>†</sup>, В.Т. Волков, С.В. Дубонос, М.А. Князев, Е.Е. Якимов

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

(Получена 21 апреля 2004 г. Принята к печати 28 апреля 2004 г.)

Исследованы люминесцентные свойства тонкопленочных ZnO-микрорезонаторов цилиндрической формы диаметром 1.8 мкм, полученных методом электронно-лучевой литографии и реактивного ионного травления. Обнаружены узкие пики свечения в экситонной и зеленой областях спектра оксида цинка, обусловленные размерным квантованием фотонных волновых функций. Установлено возникновение стимулированной ультрафиолетовой люминесценции на связанных фотонных модах микрорезонаторов при увеличении мощности оптической накачки.

## 1. Введение

В последние годы широкозонный полупроводник ZnO (ширина запрещенной зоны  $E_g = 3.37$  эВ) интенсивно исследуется в связи с перспективой создания на его основе коротковолновых полупроводниковых лазерных диодов. Благодаря большой энергии связи экситона (60 мэВ) в оксиде цинка удалось получить стимулированную люминесценцию на объемных монокристаллах [1,2] и эпитаксиальных пленках [3,4] не только при криогенных, но и при комнатной температуре. В зависимости от кристаллической структуры и состава дефектов в пленках оксида цинка может возникать рекомбинационное излучение экситонов с энергией фотона 3.28 эВ (при температуре  $T = 300$  К) или обусловленная собственными дефектами (вакансиями кислорода) зеленая люминесценция с максимумом при 2.3 эВ. Высокое кристаллическое качество эпитаксиальных пленок ZnO приводит к наличию в спектре свечения только экситонного пика вплоть до температур 550 К [3].

Лазерное излучение с длиной волны 397 нм было получено нами [5] 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 при оптическом возбуждении импульсным азотным лазером. При этом пороговая мощность накачки была довольно высока и составляла 6 МВт/см<sup>2</sup>. Столь большая величина обусловлена не только поликристаллическим характером пленки, но и отсутствием обратной связи вдоль пленки для стимулированных квантов света. Имеется резонатор Фабри-Перо с полным внутренним отражением на верхней и нижней гранях пленки и однопроходной лазерной генерацией в горизонтальной плоскости. Для понижения порога лазерной генерации желательно изготовить резонаторы с зеркалами на боковых гранях структуры, что требует наличия ровных сколов оптического качества.

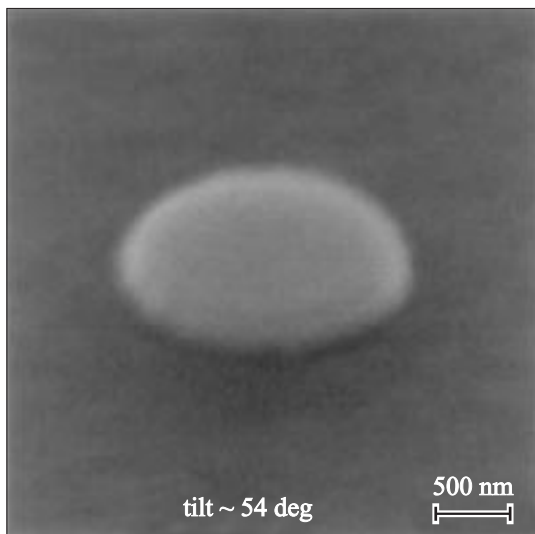
Однако существует другой технологический путь изготовления резонаторов высокой добротности для полупроводниковых лазеров, использованный в данной работе. Дело в том, что ввиду малого времени жизни (10 пс) возбужденных экситонных состояний полупроводниковой среды многопроходный режим лазерной генерации в импульсном режиме может развиваться лишь в резонаторах микрометрового размера. Авторами [6,7] предложено использовать связанные или слабо связанные квантовые моды трехмерных фотонных точек для лазерной генерации полупроводниковых лазеров. В этом случае полупроводник в форме параллелепипеда, цилиндра или шара с размером порядка световой длины волны, помещенный в прозрачную среду с меньшим показателем преломления, имеет несколько связанных состояний — мод для излучаемого им света. Время жизни моды определяет добротность микрорезонатора и порог оптической накачки для стимулированного излучения.

В данной работе мы рассмотрим влияние пространственного квантования фотонных волновых функций в микрорезонаторах ZnO цилиндрической формы диаметром 1.8 мкм на спектральную форму линий экситонного и зеленого свечения, а также на возникновение стимулированного излучения при оптическом импульсном возбуждении.

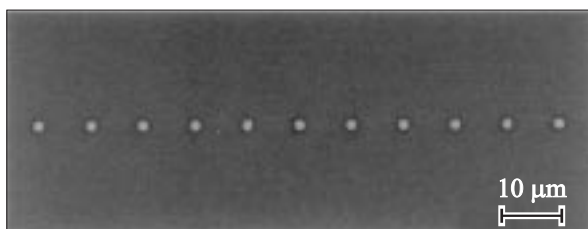
## 2. Эксперимент

В работе использовались пленки оксида цинка толщиной 0.25 мкм, нанесенные методом магнетронного напыления на подложки из окисленного кремния. Толщина термического окисла составляла 0.27 мкм. Сразу после магнетронного напыления пленки оксида цинка имели аморфную структуру и не обладали какой-либо люминесценцией. Однако после отжига в атмосфере кислорода при 700°C в течение нескольких минут происходила их кристаллизация с образованием кристаллических зерен средних размеров  $\sim 0.3$ – $0.5$  мкм. Поверхность пленки оставалась при этом оптически гладкой со средней шероховатостью  $\sim 10$  нм. В спектре люминесценции отожженных пленок при комнатной

<sup>†</sup> E-mail: gran@ipmt-hpm.ac.ru  
Fax: (095) 9628047



**Рис. 1.** Изображение цилиндрического ZnO-микрорезонатора диаметром 1.8 мкм, снятое в электронно-лучевом микроскопе под углом 45°.



**Рис. 2.** Изображение линейного ряда ZnO-микрорезонаторов диаметром 1.8 мкм, снятое сверху в электронно-лучевом микроскопе.

температуре преобладал экситонный пик с максимумом при 3.28 эВ и возникла лазерная генерация при пороговой мощности накачки излучением импульсного азотного лазера 6 МВт/см<sup>2</sup> [5].

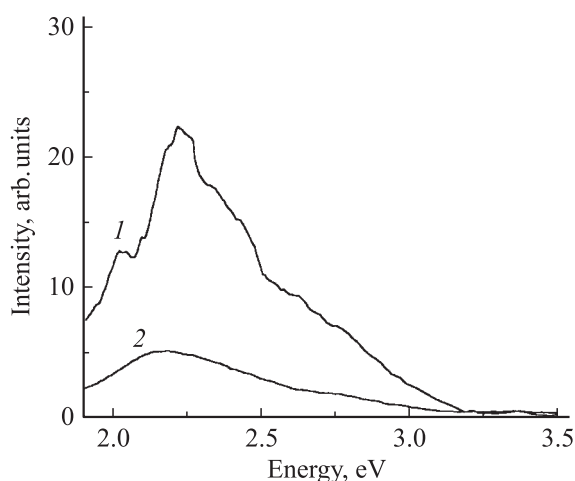
Тонкопленочные ZnO-микрорезонаторы цилиндрической формы диаметром 1.8 мкм были получены методом электронно-лучевой литографии и реактивного ионного травления в плазме аргона предварительно отожженных структур Si-SiO<sub>2</sub>-ZnO. Алюминиевая маска, использованная в процессе ионного травления, убиралась впоследствии с помощью слабого раствора щелочи. Ионное травление позволяло получать вертикальные стенки цилиндрических микрорезонаторов, из которых формировалась цепочка с расстоянием между соседними цилиндрами 10 мкм (рис. 1 и 2). Часть пленки размером ~ 4 мм<sup>2</sup> оставалась специально не литографированной в виде островка и подвергалась той же процедуре обработки, что и цилиндрические микрорезонаторы. Это делалось для того, чтобы определить влияние на спектры свечения размерных эффектов, а не изменений, вызванных плазменной или электрохимической обработкой. Были изготовлены линейные цепочки

цилиндрических фотонных точек диаметром 1.8 мкм. На рис. 1 и 2 представлены изображения одиночного микрорезонатора (вид сбоку, диаметр 1.8 мкм) и их цепочки из 11 штук (вид сверху), полученные с помощью электронно-лучевого микроскопа. Массив в виде цепочек одинаковых микрорезонаторов формировался для увеличения интенсивности сигнала люминесценции при оптических измерениях.

Спектры люминесценции измерялись при возбуждении импульсным азотным лазером ИЛГИ-505 с длиной волны излучения 337.1 нм, длительностью импульса 9 нс и пиковой мощностью 1.5 кВт. Лазерный луч фокусировался в пятно диаметром 0.5 мм, что обеспечивало плотность оптического возбуждения  $I_0 = 0.4$  МВт/см<sup>2</sup>. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) микрорезонаторов различного диаметра исследовались при комнатной температуре для различных мощностей накачки:  $I = 0.1I_0$ ,  $0.15I_0$ ,  $0.5I_0$ ,  $0.75I_0$  и  $1I_0$ . Для этого между образцом и лазером помещался поглотитель света с заданным коэффициентом пропускания. Возбуждающий свет лазера падал на микрорезонатор перпендикулярно его поверхности, а люминесценция регистрировалась под углом 45°, что уменьшало вклад отраженного лазерного света. Люминесценция регистрировалась с помощью монохроматора МДР-23, фотоумножителя ФЭУ-106 и усилителя переменных сигналов „Упир-237“, соединенного с компьютером. Спектральное разрешение во всех экспериментах было не хуже 0.2 нм.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

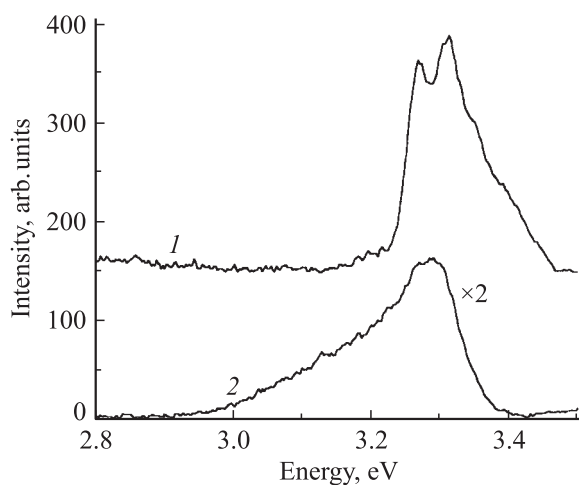
На рис. 3 приведены спектры фотолюминесценции цилиндрических микрорезонаторов ZnO диаметра 1.8 мкм (кривая 1) и островковой пленки (кривая 2) для мини-



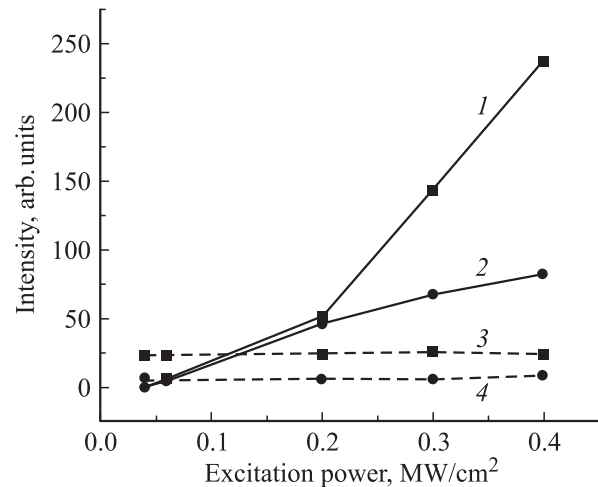
**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции при возбуждении излучением азотного лазера с плотностью мощности  $I = 0.1I_0$  линейного ряда микрорезонаторов диаметром 1.8 мкм (1) и пленки ZnO (2), выращенных на окисленном кремнии.  $T = 300$  К.  $I_0 = 0.4$  МВт/см<sup>2</sup>.

мальной мощности возбуждающего излучения  $I = 0.1I_0$ . Можно отметить лишь наличие в обоих спектрах зеленой полосы свечения с максимумом в районе 2.2 эВ, обусловленной вакансиями кислорода в оксиде цинка [8]. Экситонное свечение практически отсутствует при малой интенсивности накачки. Отметим, что интенсивность зеленой ФЛ микрорезонаторов (кривая 1) несколько выше, чем островковой пленки (кривая 2), и имеет явно выраженную тонкую структуру с двумя максимумами при 2.03 и 2.22 эВ, а также два плеча с коротковолновой стороны при энергиях 2.43 и 2.61 эВ.

С увеличением интенсивности возбуждающего излучения до  $I_0 = 0.4 \text{ МВт/см}^2$  (рис. 4) в спектрах ФЛ начинает преобладать экситонное свечение с максимумом в фиолетовой области при 3.28 эВ. Форма и интенсивность зеленых полос при этом практически не меняется (рис. 5). В отличие от островковой пленки ZnO (рис. 4, кривая 2) спектры экситонной ФЛ микрорезонаторов (кривая 1) существенно уже и обладают тонкой структурой, обусловленной наличием связанных и слабо связанных мод трехмерных фотонных точек с положениями максимумов при 3.26, 3.31, 3.35 и 3.38 эВ. Несвязанные моды являются по сути интерференцией выходящего света на боковых гранях микрорезонатора, в то время как связанные фотонные состояния должны быть полностью локализованы внутри него. Однако из-за рассеяния на границах поликристаллов внутри пленки даже связанные электромагнитные колебания рано или поздно вываливаются наружу и тоже дают вклад в сигнал фотолюминесценции. Из-за этого наши микрорезонаторы, как и любые лазерные резонаторы, обладают конечной добротностью, определяющей ширину линии излучения. Из рис. 4 видно, что ширина на половине высоты линии, соответствующей одной, наиболее интенсивной, моде (с максимумом 3.31 эВ)



**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции при возбуждении излучением азотного лазера с плотностью мощности  $I = I_0$  линейного ряда микрорезонаторов диаметром 1.8 мкм (1) и пленки ZnO (2), выращенных на окисленном кремнии.  $T = 300 \text{ К}$ .  $I_0 = 0.4 \text{ МВт/см}^2$ .



**Рис. 5.** Зависимость интенсивности максимальной моды в экситонной области микрорезонаторов диаметром 1.8 мкм (1) и пленки ZnO (2), а также в зеленой области микрорезонаторов (3) и пленки ZnO (4) от плотности мощности возбуждающего излучения лазера.  $T = 300 \text{ К}$ .

резонатора диаметром 1.8 мкм (кривая 1) составляет в нашем случае  $\sim 25 \text{ мЭВ}$ . Достаточно ли данной добротности для возникновения лазерной генерации при накачке импульсами азотного лазера?

На рис. 5 показана зависимость интенсивности максимальной по яркости моды 3.31 эВ в экситонной области спектра микрорезонатора данного диаметра от плотности мощности возбуждающего излучения азотного лазера. Отметим почти линейную зависимость для случая островковой пленки ZnO (кривая 2). Для микрорезонаторов диаметром 1.8 мкм (кривая 1) имеется явно нелинейный рост интенсивности свечения, говорящий о возникновении стимулированной люминесценции при плотности мощности лазерного возбуждения, большей  $0.2 \text{ МВт/см}^2$ . Это согласуется с данными исследования зависимости интенсивности зеленых полос излучения микрорезонаторов и пленки ZnO от мощности накачки (рис. 5, кривые 3 и 4). Дело в том, что если интенсивность зеленой ФЛ пленки немного растет, то для резонаторов она даже слегка уменьшается с ростом мощности возбуждающего излучения. Это подтверждает возникновение лазерной генерации в экситонной области спектра микрорезонаторов. При этом происходит сужение экситонной линии по сравнению со спектром пленки, особенно заметное в длинноволновой области спектра, обусловленной фоновыми повторениями экситонной линии.

Использование связанных мод микрорезонаторов малых размеров уменьшает пороговые мощности оптической накачки для получения лазерной генерации. Именно использование цилиндров с диаметрами в диапазоне от 1 до 3 мкм позволяет по использованной технологии получать ZnO-микрорезонаторы с максимальной добротностью для генерации фиолетового излучения с макси-

мумом при 3.31 эВ (рис. 4, кривая 1). Можно отметить, что исследованная нами ранее зависимость интенсивности экситонного свечения просто пленок оксида цинка, использованных для изготовления микрорезонаторов, была линейной вплоть до мощностей 6 МВт/см<sup>2</sup> [5].

#### 4. Заключение

Таким образом, на структуре Si-SiO<sub>2</sub>-ZnO при малой толщине оксида цинка, 0.25 мкм, методами электронно-лучевой литографии и ионного травления были изготовлены микрорезонаторы оптического излучения цилиндрической формы диаметром 1.8 мкм. Экспериментально обнаружена модовая структура спектров фотолюминесценции в экситонной и зеленой областях спектра излучения микроцилиндров ZnO.

Исследования спектров фотолюминесценции микрорезонаторов в зависимости от интенсивности оптической накачки показали наличие стимулированного лазерного излучения в экситонной области оксида цинка для плотности возбуждения более 0.2 МВт/см<sup>2</sup>. Отметим также, что для получения стимулированного излучения на самой пленке ZnO нам требовалась ранее [5] плотность возбуждения 6 МВт/см<sup>2</sup>.

Следовательно, использование трехмерных резонаторов с диаметром цилиндров 1.8 мкм позволяет понизить более чем на порядок пороги накачки по сравнению с одномерной резонаторной структурой Si-SiO<sub>2</sub>-ZnO типа Фабри-Перо.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Программы РАН „Квантовые вычисления“, грантов РФФИ (проект № 04-02-16437) и ИИТАС (проект № 2002-0796).

#### Список литературы

- [1] J.M. Hvam. Phys. Rev. B, **4**, 4459 (1971).
- [2] C. Klingshirn. Adv. Mater. Opt. Electron., **3**, 103 (1994).
- [3] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, M.Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto. J. Cryst. Growth, **184/185**, 605 (1998).
- [4] Z.K. Tang, G.K. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohotomo, H. Koinuma, Y. Segawa. Appl. Phys. Lett., **72**, 3270 (1998).
- [5] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, К. Бартоу, П. Беналул. ФТП, **36** (6) 741 (2002) [A.N. Gruzintsev, V.T. Volkov, C. Barthou, P. Benalloul. Semiconductors, **36** (6) 741 (2002)].
- [6] M. Obert, B. Wild, G. Bacher, A. Forhel, R. Andre. Phys. Status Solidi A, **190**, 357 (2002).
- [7] T. Gutbrod, M. Bayer, A. Forhel, J.P. Reithmaier. Phys. Rev. B, **57**, 9950 (1998).
- [8] H.S. Kang, J.S. Kang, J.W. Kim, S.Y. Lee. J. Appl. Phys., **95**, 1246 (2004).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Luminescent properties of cylinder-shaped ZnO microresonators

A.N. Gruzintsev, V.T. Volkov, S.V. Dubonos, M.A. Knyasev, E.E. Yakimov

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

**Abstract** Luminescent properties of ZnO thin film microresonators having a cylinder form with the diameter of 1.8 μm, obtained by the electron-beam lithography and by dry ion plasma methods, have been studied. Narrow peaks of the zinc oxide luminescence in the excitonic and green spectral range, related to quantum confinement of the photon wave functions, have been detected. The stimulated ultraviolet emission, related to the photon binding modes of the microresonators, has been observed as a result of increasing the optical pumped power.