

03,16,10

Неупорядоченная лазерная генерация в нанокристаллах ZnO, выращенных гидротермальным методом

© М.Э. Лабзовская¹, Б.В. Новиков¹, А.Ю. Серов¹, С.В. Микушев¹, С.А. Кадинская^{2,3}, В.М. Кондратьев^{2,3}, А.Д. Большаков^{2,3}, А.И. Лихачев⁴, А.В. Нащекин⁴, Ю.Б. Самсоненко^{2,5}, И.В. Штром^{1,5}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Академический университет РАН им. Ж.И. Алфёрова, Санкт-Петербург, Россия

³ Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁵ Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: xrul@mail.ru

Поступила в Редакцию 20 октября 2023 г.

В окончательной редакции 20 октября 2023 г.

Принята к публикации 21 октября 2023 г.

В нанокристаллических образцах ZnO различной морфологии, выращенных с использованием метода гидротермального роста была обнаружена возможность проявления лазерной генерации. Показано, что при высокой плотности оптического возбуждения массивы нановискеров ZnO, образующие поверхность образцов представляют собой самоорганизующиеся системы, демонстрирующие случайную лазерную генерацию излучения с относительно низким порогом возбуждения. Установлена взаимосвязь между возникновением генерации и морфологией нанокристаллов. Обсуждаются возможные механизмы генерации.

Ключевые слова: оксид цинка, гидротермальный синтез, нитевидные нанокристаллы, неупорядоченная генерация.

DOI: 10.61011/FTT.2024.01.56930.235

1. Введение

Полупроводники с широкой запрещенной зоной давно вызывают большой интерес ввиду перспектив их применения в светоизлучающих устройствах. Среди немногих кандидатов, оксид цинка выделяется технологической доступностью и высокой химической стабильностью. Современные методы позволяют получать на основе ZnO нанокристаллические структуры высокого качества с применением относительно простых и дешевых технологий, а электронные свойства ZnO — широкая запрещенная зона (3.37 eV при комнатной температуре) и большая энергия связи экситона (60 meV), делают структуры на его основе очень привлекательными для использования в качестве эффективного лазерного материала, а также в оптоэлектронных приборах, работающих при комнатной температуре [1–3]. Изготовление пленок ZnO, квантовых ям, нанопроволок и нанокристаллов всегда было очень многообещающим, в том числе с точки зрения получения эффективной лазерной среды.

В ZnO лазерная генерация исследовалась ранее [4–6]. В частности, наша группа имеет на эту тему несколько публикаций [7–9]. Отметим, что особый интерес представляет лазерная генерация в неупорядоченных системах. Группа Большакова продемонстрировала ме-

тодику гидротермального роста нанокристаллов ZnO, позволяющую контролировать морфологию синтезируемых структур [10]. В настоящей работе мы исследуем возможность получения лазерной генерации при использовании массивов нанокристаллов ZnO различной морфологии. В работе также обсуждаются возможные механизмы генерации.

2. Образцы и экспериментальная техника

Исследования фотолюминесценции проводились в гелиевом криостате замкнутого цикла фирмы „Janis Research Company“ в интервале температур 5–300 К. Использовался двойной монохроматор МДР-204-2 (ЛОМО-Фотоника, Санкт-Петербург) с дисперсией 25 Å/mm. Возбуждение спектров ФЛ осуществлялось He–Cd-лазером ($\lambda = 325$ nm, $W = 10$ mW) и ультрафиолетовым твердотельным лазером LCM-DTL-374QT ($\lambda = 355$ nm). Мощность излучения последнего варьировалась в интервале от 1 до 800 kW/cm². Исследования проводились в прямой геометрии. Образцы облучались и, соответственно сигнал регистрировался, либо в плоскости образца, либо с его торца, нормально боковой грани.

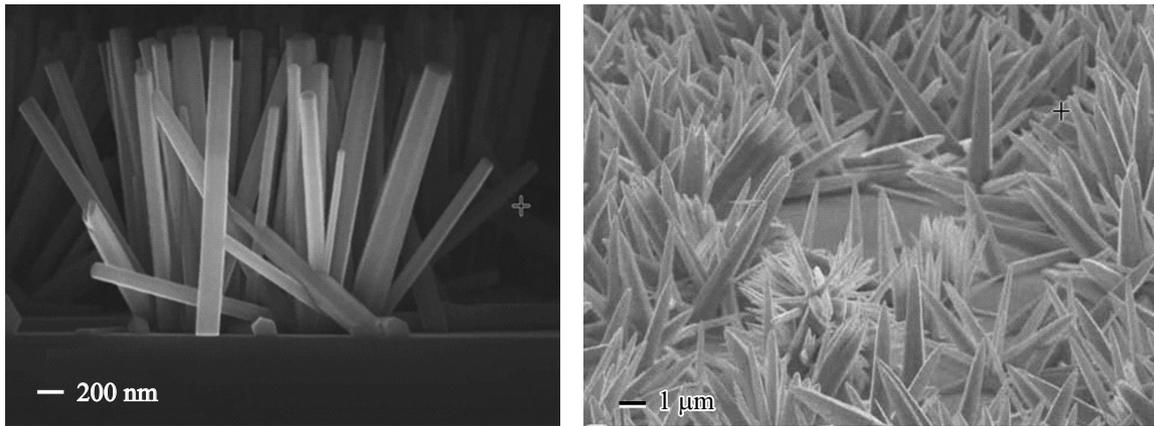


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности образца, группы А.

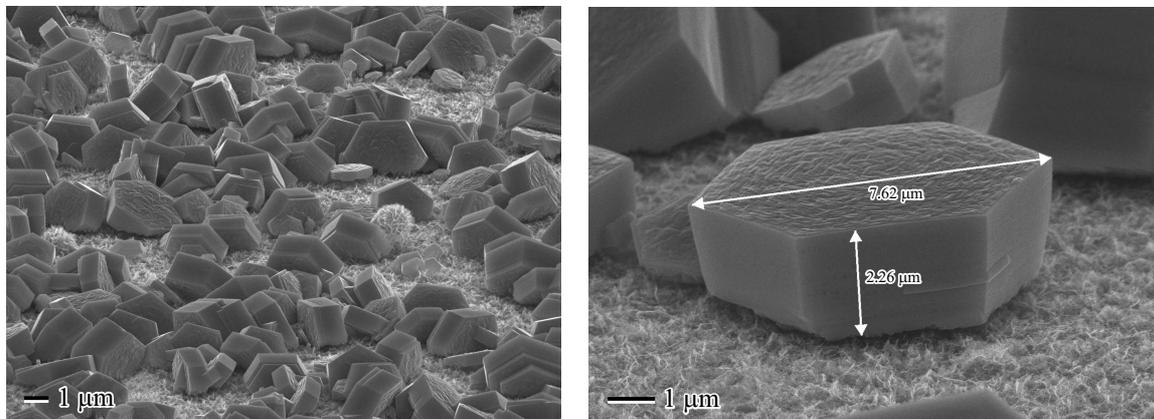


Рис. 2. SEM-изображения поверхности образца, группы В.

Ранее нами были подробно исследованы серии образцов ZnO, выращенных гидротермальным методом на кремниевой подложке [10]. Было показано, что условия роста кардинально влияют на морфологические и, связанные с ними оптические свойства нанокристаллов оксида цинка. В ходе исследований было выявлено и описано два основных вида образцов.

Группа А. Все образцы этой группы представляли собой нановискеры, с различной ориентацией на поверхности подложки. В некоторых случаях вискеры формировали визуально случайные или структурированные скопления и имели форму стержней с отношением длины к толщине примерно 10:1 (рис. 1). В низкотемпературных спектрах ФЛ образцов группы А, при возбуждении ФЛ относительно маломощным He–Cd-лазером обычно присутствовала полоса излучения локализованного на нейтральном доноре экситона D_0X (узкая полоса с максимумом $\lambda = 369.1$ nm), а также излучение, связанное с переходом электрон–акцептор eA (широкая полоса при $\lambda = 375.5$ nm). Следует отметить, что в этот спектральный диапазон так же попадает и Р — полоса излучения экситон–экситонного взаимодействия

($\lambda = 374.4$ nm), возникающая при высокой плотности возбуждения [11].

С другой стороны, образцы **группы В** представляли собой формирования разориентированных микрокристаллов правильной шестигранной формы, диаметром ~ 7 μm и высотой ~ 2 – 3 μm (рис. 2). В излучении этой группы образцов обычно наблюдалась только одна интенсивная линия D_0X .

3. Результаты и их обсуждение

В настоящей работе нами было исследовано поведение ФЛ описанных выше образцов ZnO обоих типов, при изменении мощности возбуждающего лазера. Было обнаружено, что при высокой плотности возбуждения массивы вискерообразных образцов группы А, представляли собой некие самоорганизующиеся системы, демонстрировавшие случайную генерацию излучения с относительно низким порогом возбуждения. В зависимости от выбранной области на поверхности образца картина излучения менялась, оставаясь при этом сходной по своим основным спектральным характери-

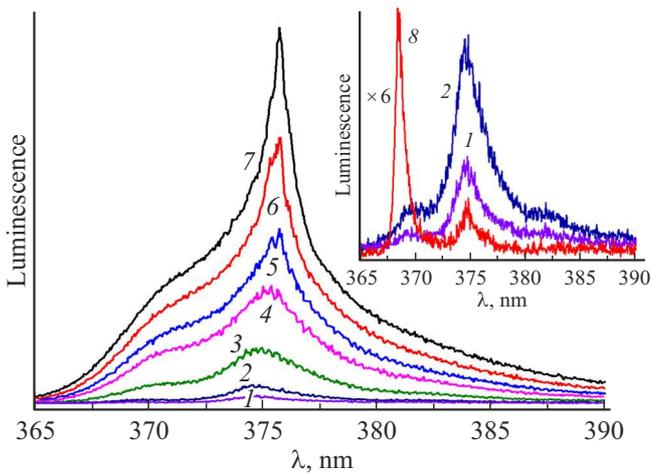


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции нановискеров ZnO, группы А при повышении мощности накачки W . $T = 5$ К. Точка 1. 1 — $W = 753$, 2 — 570, 3 — 440, 4 — 344, 5 — 177, 6 — 77, 7 — 36 kW/cm^2 ; Кривая 8 — ФЛ образца при слабом возбуждении He—Cd-лазером ($\lambda = 325 \text{ nm}$, $W = 10 \text{ mW}$).

стикам. На рис. 3 показана эволюция спектров фотолюминесценции одной из выделенных точек образца ZnO группы А при увеличении мощности возбуждающего лазера, полученная при облучении плоскости образца при $T = 5$ К. Как видно из рисунка, при низких уровнях возбуждения (вставка на рис. 3, кривая 8) в спектрах ФЛ наблюдается типичная для образцов данного типа и описанная выше картина излучения — линия связанного экситона ($\lambda = 369 \text{ nm}$) и полоса электрон — акцептор ($\lambda = 375 \text{ nm}$) [12,13]. С увеличением мощности возбуждения вид спектра изменяется — длинноволновая полоса усиливается (кривые 1–7), быстро становясь доминирующей в спектре и превращаясь в интенсивный узкий пик, ее максимум смещается в длинноволновую сторону от $\lambda = 374.5$ до 376.2 nm (см. рис. 3). В коротковолновой части спектра, при этом, продолжает наблюдаться плечо излучения, принадлежащего, вероятно Р-полосе.

Рис. 4 демонстрирует динамику излучения другой области того же образца. Видно, что при высоких уровнях накачки в спектре ФЛ этой точки наблюдается уже не один, как на рис. 3, а несколько узких пиков излучения в спектральной области $\lambda < 375 \text{ nm}$. В остальном динамика изменения излучения и спектральные характеристики двух точек практически совпадают. На вставке рис. 4 показано изменение интегрированной люминесценции с повышением оптической накачки. Излом аппроксимирующих прямых линий показывает порог стимулированного излучения. При аппроксимации экспериментальных точек прямыми линиями излом приходится на $W < 95 \text{ kW/cm}^2$. Таким образом, можно предположить, что 95 kW/cm^2 это пороговое значение генерации в данных образцах.

Аналогичные исследования были проведены для образцов группы В. На рис. 5 показано изменение спектров

ФЛ при усилении интенсивности возбуждающего лазера для образца этой группы. Было обнаружено, что при низкой интенсивности возбуждения в спектре ФЛ, как уже было описано выше, присутствует только излучение связанного на доноре экситона $\lambda \cong 369.1 \text{ nm}$ (рис. 5, кривая 1). При усилении накачки спектр излучения

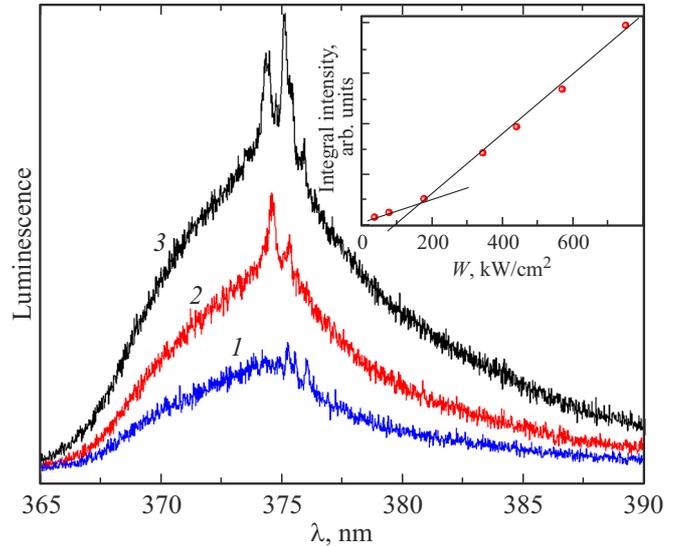


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции нановискеров ZnO, группы А при повышении мощности накачки W . $T = 5$ К. Точка 2. 1 — $W = 210$, 2 — 390, 3 — 620 kW/cm^2 . На вставке: изменение интегрированной люминесценции с повышением мощности возбуждающего лазера W .

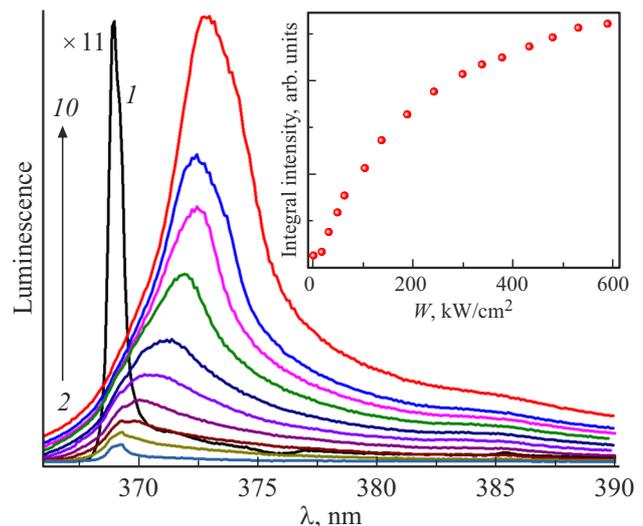


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции нановискеров ZnO, группы В при повышении мощности накачки. $T = 5$ К. Кривые 2–10 расположены по мере возрастания интенсивности возбуждающего лазера от 0.6 до 600 kW/cm^2 . Кривая 1 — ФЛ-образца при слабом возбуждении He—Cd-лазером ($\lambda = 325 \text{ nm}$, $W = 10 \text{ mW}$). На вставке: изменение интегрированной люминесценции с повышением мощности возбуждающего лазера W .

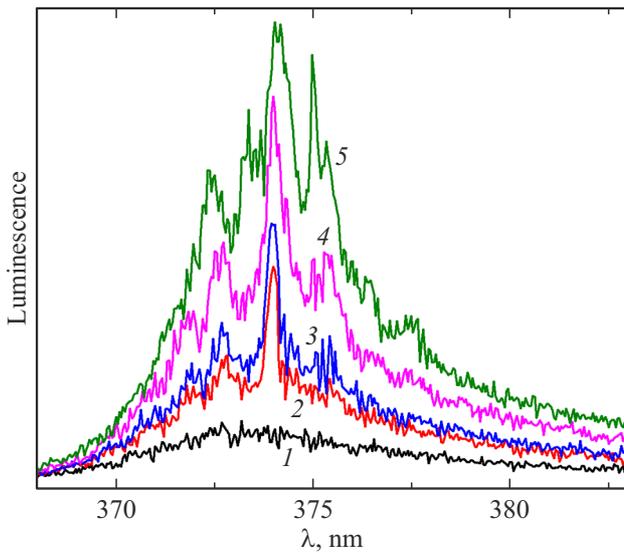


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции образца ZnO, группы В при повышении мощности накачки в геометрии с торца образца. $T = 5$ К. 1 — $W = 130$, 2 — 264, 3 — 408, 4 — 509, 5 — 535 kW/cm^2 .

трансформируется, возникает широкая полоса в спектральной области 370 nm . При дальнейшем увеличении возбуждения эта полоса увеличивается в интенсивности, уширяется и сдвигается в длинноволновую область спектра до $\lambda = 372.5 \text{ nm}$. Изменение интегрированной люминесценции с повышением мощности возбуждающего лазера W , показанное на вставке к рис. 5, демонстрирует стремление к насыщению интенсивности ФЛ с ростом W . Спектр излучения остается гладким, пики стимулированного излучения ни в одной из исследованных точек поверхности образца не наблюдаются.

Картина ФЛ этого образца, однако, изменяется при изменении геометрии эксперимента. При возбуждении и, соответственно, регистрации люминесценции с торца, нормально боковой грани образца в спектрах ФЛ наблюдаются узкие пики в спектральной области $\lambda \cong 372\text{--}376 \text{ nm}$ (рис. 6). Очевидно, в этом случае в излучении участвует большее количество нанокристаллов ZnO, что позволяет сформировать самоорганизующиеся системы, описанные для образцов группы А.

Суммируя все вышесказанное, можно сделать заключение о реализации модели случайной лазерной генерации на самоорганизующихся системах, представляющих собой нанокристаллы ZnO, хаотично или структурировано расположенные на подложке образца.

Очевидно скопление вискерев и их взаимное расположение создают возможность для формирования замкнутых петель, работающих как резонатор для генерации излучения. Многократное прохождение стимулированного излучения по замкнутому контуру, очевидно, формирует стоячую волну, что в свою очередь, приводит к появлению узких пиков (мод) в спектрах излучения. В предыдущих наших работах [8,9] подобный эффект

наблюдался в ZnO, полученном методом лазерного пробы металлического Zn в атмосфере кислорода. Самоорганизованные наночастицы в виде трубок демонстрировали способность к случайной лазерной генерации при комнатной температуре. Механизм стимулированного излучения в области максимального усиления описывался в этих работах, как рекомбинация экситона с испусканием двух LO-фононов.

Исследована лазерная генерация в нано- и микрокристаллах ZnO, полученных гидротермальным методом. Обнаружена зависимость процессов лазерной генерации от морфологии образцов. Показано, что лазерная генерация наблюдается в большинстве точек образцов группы А. Нановискеры в таких образцах либо располагаются на поверхности хаотично, либо с небольшим наклоном к поверхности подложки. В образцах группы В (шестигранные микрокристаллы) лазерная генерация зависит от геометрии возбуждения и наблюдения [5,6]. И в том и в другом случае речь идет о случайной лазерной генерации. Тонкие линии на гладком контуре излучения соответствуют замкнутым петлям резонаторов, в которых возникают условия для лазерной генерации. Спектральное положение этих линий свидетельствует о том, что лазерная генерация скорее всего возникает в области полосы Р экситон–экситонного взаимодействия [14].

Финансирование работы

Исследования оптических свойств выполнены при финансовой поддержке гранта СПбГУ № 94033852. С.А. Кадинская выражает благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации (грант № FSRM-2023-0009) за поддержку синтеза наноструктур. В.М. Кондратьев выражает благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение 075-03-2023-106 от 13.01.2023, проект FSMG-2021-0005) за поддержку РЭМ-характеристики.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.C. Look, B. Claflin, Y.I. Alivov, S.J. Park. *Phys. Status Solidi* **201**, 2203 (2004).
- [2] S. Chu, G. Wang, W. Zhou, Y. Lin, L. Chernyak, J. Zhao, J. Kong, L. Li, J. Ren, J. Liu. *J. Nature Nanotechnol.* **6**, 506 (2011).
- [3] J.H. Na, M. Kitamura, M. Arita, Y. Arakawa. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 253303 (2009).
- [4] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doan, V. Avrutin, S.-I. Cho, H. Morkoç. *J. Appl. Phys.* **98**, 04130 (2005).
- [5] S.F. Yu, Clement Yuen, S.P. Lau, W.I. Park, Gyu-Chul Yi. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3241 (2004).

- [6] А.Н. Грузинцев, А.Н. Редькин, З.И. Маковой, Е.Е. Якимов, С. Barthou. ФТП **41**, 6, 730 (2007).
- [7] И.Х. Акопян, Б.В. Новиков, А.Ю. Серов. ФТТ **63**, 12, 2157 (2021).
- [8] N. Vasilyev, E.N. Borisov, B.V. Novikov, I.Kh. Akopyan. J. Luminescence **215**, 116668 (2019).
- [9] Nikolay Vasilyev, B.V. Novikov, I.Kh. Akopyan, M.E. Labzovskaya. J. Luminescence **182**, 45 (2017).
- [10] S. Kadinskaya, V. Kondratev, I. Kindyushov, O. Koval, D. Yakubovsky, A. Kusnetsov, A. Lihachev, A. Nashchekin, A. Serov, S. Mikushev, B. Novikov, I. Shtrom, A. Bolshakov. Nanomaterials **13**, 1, 58 (2023).
- [11] D.M. Vagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao. Appl. Phys. Lett. **73**, 8 (1998).
- [12] И.Х. Акопян, Б.В. Новиков, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов, Н.Р. Григорьева. ФТТ **62**, 11, 1902 (2020).
- [13] И.Х. Акопян, Б.В. Новиков, А.Ю. Серов. ФТТ **63**, 12, 2157 (2021).
- [14] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider, H. Kalt. Phys. Status Solidi B **6**, 1424 (2010).

Редактор Т.Н. Василевская