

Визуализация связанных фотонных мод наностержней ZnO при помощи растровой катодолюминесценции

© А.Н. Грузинцев[¶], Г.А. Емельченко*, А.Н. Редькин, В.Т. Волков, Е.Е. Якимов, Д. Висимберга (G. Visimberga)⁺, С.Г. Романов^{+•}

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

* Институт физики твердого тела Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия

⁺ Национальный Институт им. Тиндала, Университетский Колледж Корка, Корк, Ирландия

[•] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 2 июля 2008 г. Принята к печати 2 сентября 2008 г.)

Исследования спектров и изображений в растровой катодолюминесценции наностержней ZnO с двумя зеркалами на торцах выполнены при температуре 10 К. Обнаружены пики свечения связанных экситонов и краевой люминесценции в фиолетовой области спектра. Определена пространственная картина распределения интенсивности свечения локализованных фотонных мод стержня для различных длин волн. Предложен новый метод визуализации связанных оптических мод в лазерных резонаторах микрометрового и нанометрового размеров.

PACS: 78.55.Et, 78.60.Hk, 78.67.Lt

1. Введение

В последнее время экспериментально были реализованы [1–4] полупроводниковые лазеры на основе наностержней GaN, ZnO и CdS. Было показано, что даже единичный монокристаллический наностержень может работать как лазерный резонатор с одной или несколькими модами генерации. Несколько характерных особенностей делают ансамбли полупроводниковых наностержней перспективными для различных приложений оптоэлектроники. Во-первых, малый размер легко приводит к одномодовому режиму лазерной генерации. Типичный диаметр стержней в диапазоне 20–200 нм и длина 2–40 мкм делают их самыми маленькими лазерами из имеющихся в настоящее время. Во-вторых, большой контраст показателей преломления наностержня и окружающего воздуха дает хорошее каналирование оптических мод и повышает добротность лазерного резонатора. В-третьих, вертикально растущие на подложке стержни излучают преимущественно вдоль своей оси, что дает возможность использовать на практике ансамбли из множества наностержней [5].

Эксперимент показывает [1–3], что лазерное излучение наностержней выходит через их торцевые грани. Верхний и нижний торцы выполняют роль двух отражающих зеркал резонатора Фабри–Перо. В работе [6] показано, что из-за дифракции света на торце коэффициент отражения этих зерен разный для разных волновых мод и варьируется в диапазоне 0.2–0.7 для границы раздела воздух–оксид цинка. Если нижний торец стержня остается прикрепленным к ростовой подложке сапфира

или кремния, то отражение на нем становится еще меньше (0.05–0.25). Конечно, в этом случае говорить о наностержне как об оптимальном лазерном резонаторе не приходится. Для повышения добротности резонатора интересно было бы нанести на оба торца наностержня ZnO настоящие зеркала с более высоким коэффициентом отражения (близким к 1). В этом случае более 90% излучения оставалось бы внутри стержня в виде собственных резонансных оптических мод, что приводило бы к возможности изменения времени излучательной рекомбинации оксида цинка. Если учесть высокое кристаллическое качество наностержней и то обстоятельство, что в них вероятность безызлучательной рекомбинации меньше, чем излучательной, создается возможность увеличения времени жизни возбужденных электронных состояний и понижения порога лазерной генерации.

В данной работе исследованы оптические свойства отдельных наностержней оксида цинка с двумя зеркалами на торцах. Цель настоящей работы — методом растровой катодолюминесценции (CL) и электронной микроскопии подробно изучить спектральные характеристики и пространственное распределение связанных фотонных мод в полупроводниковых наностержнях ZnO с двумя зеркалами на торцах, а также определить влияние размера и формы наностержней на эффективность возбуждения полупроводникового материала.

2. Эксперимент

Синтез исследованных наностержней проводили в двухзонном кварцевом реакторе проточного типа [7]. В первую зону (испарения) помещали навеску гранулированного высокочистого цинка (99.99%), во вто-

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

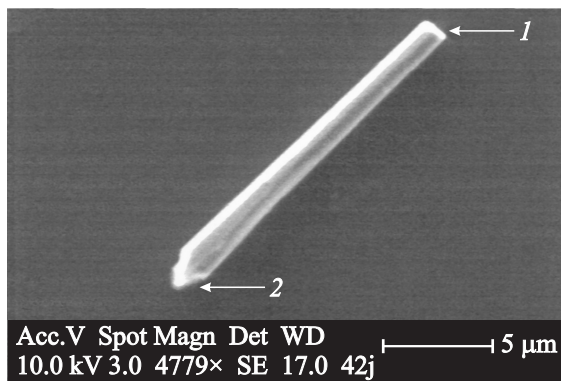


Рис. 1. Изображение в сканирующем электронном микроскопе наностержня ZnO с двумя зеркалами на торцах — из алюминия (1) и узкого волновода (2).

рую зону (синтеза) помещали подложки. В качестве подложек использовали кремний, ориентация поверхности {100}. Синтез проводили при пониженном давлении в условиях непрерывной откачки. Давление в реакторе поддерживалось на уровне 10^3 Па. Во время синтеза температура зоны испарения составляла 630°C , температура зоны синтеза — 580°C . В ходе процесса в первой зоне происходило испарение цинка, пары которого поступали во вторую зону, где смешивались с кислород-аргоновой (15% O_2) смесью. В результате взаимодействия паров цинка с кислородом происходило осаждение нанокристаллов оксида цинка на подложки. Для синтеза использовали газы марки ОСЧ. Газовую смесь подавали в реактор со скоростью 6 л/ч. Расход цинка составлял 30–32 г/ч. Процесс синтеза продолжался 15–20 мин. Согласно данным электронно-микроскопических исследований [7], синтезированные образцы представляли собой ансамбли ориентированных перпендикулярно подложке четко ограниченных монокристаллических наностержней оксида цинка (диаметром 1700–1850 нм, длиной 15 мкм).

Нанесение зеркал на торцы стержней проводили по следующей схеме. Наностержни на подложке кремния были ориентированы почти вертикально. Поэтому электронно-лучевое напыление слоя алюминия толщиной 50 нм давало 100%-е зеркало на верхнем торце стержня. Далее проводилось ультразвуковое стряхивание стержней в воде на подложку из окисленного кремния. В результате часть стержней имела перпендикулярный оси второй торец, а некоторые (рис. 1) — торец в форме волновода меньшего диаметра (~ 1000 нм). Из-за различных диаметров двух соединенных торцами волнопроводов при несовпадении углового профиля мод происходит полное или частичное отражение моды на данном торце наностержня. Таким образом формируется второе зеркало резонатора Фабри-Перо. В результате имеем стержень из оксида цинка длиной 15 мкм и диаметром 1.7 мкм с двумя зеркалами на торцах — из алюминия и волновода другого диаметра (рис. 1). Оче-

видно, что данного рода нанорезонатор имеет гораздо более высокую добротность по сравнению с простым наностержнем с перпендикулярными оси торцами [6]. В такого рода резонаторе при излучении полупроводника происходит формирование связанных фотонных мод внутри стержня. Конечно, добротность не будет бесконечно высокой и рано или поздно излучение затухнет из-за излучательных или безизлучательных потерь света. Для регистрации именно излучательных потерь мы использовали метод растровой катодоллюминесценции при температуре жидкого гелия.

Для исследования катодоллюминесценции при низких температурах (10 К) использовался электронный микроскоп Philips X33, оснащенный системой регистрации люминесценции Gatan „monocl2“. Был исследован целый ряд различных по форме и размеру отдельных наноструктур, полученных различными методами. Используемое рабочее напряжение электронного микроскопа 10 кэВ было выбрано из таких соображений, чтобы электронный пучок возбуждал весь стержень и не сильно проникал в подложку. Также была исследована морфология отдельных наностержней при комнатной температуре с использованием того же оборудования в режиме регистрации вторичных электронов. Измерения спектров CL проводились при температуре 10 К. Спектральное разрешение во всех измерениях было не хуже 0.1 нм.

3. Результаты и обсуждение

Прежде всего отметим характерную форму и размеры исследованного лазерного резонатора из наностержня ZnO. На рис. 1 приведено электронно-микроскопическое изображение во вторичных электронах наностержня, лежащего на подложке из окисленного кремния, которая сама не люминесцирует в видимой области спектра и обуславливает сток заряда в электронном микроскопе (вид сверху). Образец представляет собой отдельно лежащий стержень длиной ~ 15 мкм и диаметром 1700 нм. На один его торец (правый на рис. 1) нанесено алюминиевое зеркало с полным отражением света. Другой торец наностержня (левый) имеет тонкую и более толстую части, что обусловлено срастанием двух стержней-волнопроводов разного диаметра. В этом случае в месте срастания происходит эффективное отражение света для резонансных оптических мод такого стержня.

На рис. 2 представлен спектр CL наностержня ZnO, измеренный при температуре 10 К для энергии падающих электронов 10 кэВ. При этом регистрируется вся излучаемая стержнем люминесценция. Для данных интенсивностей возбуждения кривые краевого свечения состоят из коротковолновой M -полосы связанных экситонов с максимумом при 375 нм. Интенсивность M -полосы в данном случае несколько больше интенсивности длинноволновой полосы (e, A) с максимумом при 382 нм, обусловленной рекомбинацией свободных элек-

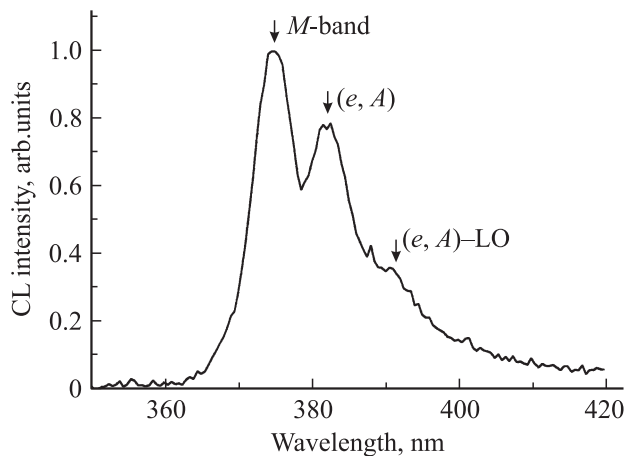


Рис. 2. Спектр катодолюминесценции наностержня ZnO. Температура измерений 10 К.

тронов на акцепторах [8]. Появление на кривой спектра CL плеча в области 390 нм связано с фоновым (LO) повторением (e, A) -полосы. Рассмотрим теперь пространственную картину сигнала катодолюминесценции наностержня при регистрации на различных длинах волн свечения: 375 (рис. 3), 382 (рис. 4) и 390 нм (рис. 5). Хорошо заметны яркие и темные периодические полосы люминесценции, перпендикулярные оси стержня, причем пространственный период полосчатой структуры зависит от регистрируемой длины волны света и явно возрастает с ее увеличением.

Попытки связать такого рода периодическую картину CL с пространственной неоднородностью по составу кристаллических дефектов вдоль стержня не приводят к успеху. Во-первых, ни на одном из стержней с лишь одним отражающим зеркалом на торце такого рода периодических неоднородностей катодолюминесценции не наблюдалось. Во-вторых, полосы при 382 и 390 нм связаны с излучательной рекомбинацией возбужденных электронов на одни и те же акцепторные дефекты, но периодичность полос вдоль стержня наблюдается разная (рис. 4 и 5 соответственно). Естественно предположить наличие в данном случае интерференции люминесценции внутри стержня при отражении от его торцов-зеркал. В результате происходит формирование локализованных внутри стержня фотонных мод, пространственное распределение светового поля в которых и визуализируется в нашем эксперименте. Чтобы понять наблюдаемый эффект, отметим, что кристаллическое совершенство наностержней и низкая температура измерения CL обуславливают высокий квантовый выход краевой люминесценции (более 90%). Это приводит к тому, что время излучательной рекомбинации (τ_r) становится меньше времени безызлучательной рекомбинации (τ_{nr}) в наностержне:

$$\tau_{nr} > \tau_r. \quad (1)$$

В результате время жизни возбужденных электронным пучком электронов (τ) в основном определяется именно

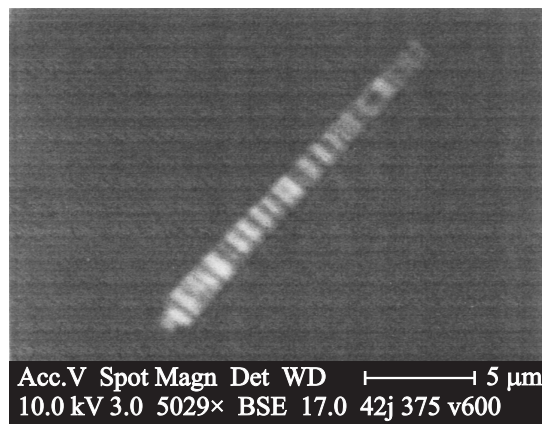


Рис. 3. Катодолюминесцентное изображение наностержня ZnO для длины волны регистрации 375 нм. Температура измерений 10 К.

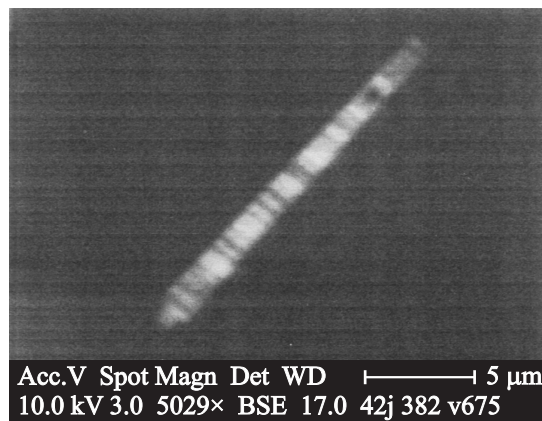


Рис. 4. Катодолюминесцентное изображение наностержня ZnO для длины волны регистрации 382 нм. Температура измерений 10 К.

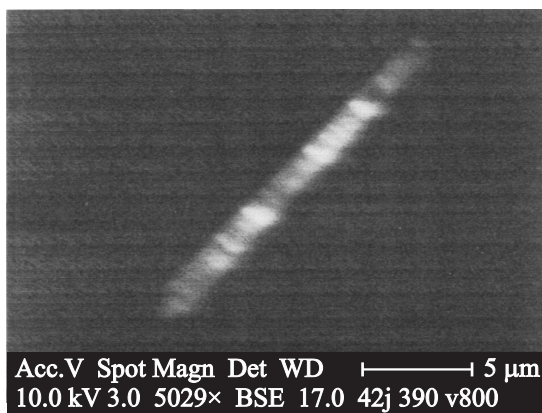


Рис. 5. Катодолюминесцентное изображение наностержня ZnO для длины волны регистрации 390 нм. Температура измерений 10 К.

излучательными параметрами среды в данном месте стержня:

$$1/\tau = 1/\tau_{nr} + 1/\tau_r. \quad (2)$$

Вместе с тем как раз излучательные характеристики полупроводниковых объектов с размерами порядка длины волны света сильно неоднородны. Дело в том, что вероятность спонтанной люминесценции (P_{if}) диполя \mathbf{D} при переходе из начального (ψ_i) в конечное (ψ_f) состояние определяется суммой квадратов матричных элементов по всем возможным волновым векторам \mathbf{k} и поляризациям \mathbf{e} электромагнитных флуктуаций вакуума \mathbf{E} [9]:

$$P_{if} \propto 1/\tau_r \propto \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{e}} \langle \psi_i | \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} | \psi_f \rangle^2. \quad (3)$$

Однако последние из-за интерференции на боковых гранях и торцах-зеркала стержня квантуются и имеют узлы и пучности, аналогичные возникающим при интерференции реального светового поля на данной длине волны. Таким образом, когда сканирующий электронный пучок (диаметром менее 100 нм) попадает в пучность локализованной моды \mathbf{E} , то вероятность спонтанной люминесценции (3) резко возрастает. Наоборот, для узлов моды ($\mathbf{E} = 0$) возбужденные электроны с малой вероятностью рекомбинируют излучательно. При этом из-за малой длины свободного пробега в оксиде цинка (менее 0.1 мкм) они не могут диффундировать в соседнюю пучность моды и там рекомбинировать излучательно. В этом месте электроны будут рекомбинировать безизлучательно или с излучением другой длины волны (для которой в данном месте стержня находится уже не узел, а пучность моды). Получается, что при сканировании пучка и регистрации люминесценции (3) мы фактически прописываем пространственное распределение излучения \mathbf{E} в связанных модах наностержня на данной длине волны. Периодичность его полос вдоль наностержня определяется проекцией волнового вектора данной моды на ось стержня, и период должен возрастать с увеличением регистрируемой длины волны CL (рис. 3–5).

4. Заключение

Таким образом, теоретически обоснован и экспериментально исследован новый метод визуализации локализованных мод в нанорезонаторах оптического излучения на основе наностержней оксида цинка с двумя зеркалами на торцах. Ранее [10,11] для подобных целей использовалось введение в микрорезонаторы излучающих центров, которые частично поглощают и переизлучают фотоны мод. В результате добротность резонатора падала, а картину переизлучения наблюдали в оптический микроскоп. Таким образом удавалось детектировать шепчущие моды микросфер диаметром более 10 мкм. Для резонаторов меньшего размера разрешение оптического микроскопа уже недостаточно и возможно при-

менение только предлагаемого метода, пространственное разрешение которого определяется диаметром электронного пучка (менее 100 нм). При этом добротность лазерного резонатора никак не нарушается и возможна селекция мод по длине волны их излучения.

Показано, что в нашем случае происходит пространственная визуализация не излучения, а возбуждения локализованных фотонных мод. Однако эти картины совпадают для полупроводниковых сред с квантовым выходом люминесценции более 50%. Низкая температура измерений (10 К) была использована именно для увеличения излучательной рекомбинации оксида цинка. Наблюдение локализованных фотонных мод стало возможным благодаря высокой оптической добротности конкретного наностержня. Это дает возможность использования методики растровой катодоллюминесценции для селекции отдельных хороших лазерных резонаторов из массива лежащих на подложке изолированных наностержней ZnO. В дальнейшем эти стержни могут быть использованы для создания полупроводниковых нанолазеров с оптической или электрической накачкой.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Европейского проекта PHOREMOST (FP6/2003/IST/2-511616) и грантов РФФИ (проекты № 07-02-90000, 07-02-00411 и 07-02-92176).

Список литературы

- [1] J.C. Johnson, H. Yan, R.D. Schaller, L.H. Haber, R.J. Saykally, P. Yang. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11 387 (2001).
- [2] X. Duan, Y. Huang, R. Agarval, C.M. Lieber. *Nature*, **421**, 241 (2003).
- [3] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. King, E. Weber, R. Russo, P. Yang. *Science*, **292**, 1897 (2001).
- [4] А.Н. Грузинцев, А.Н. Редькин, Е.Е. Якимов, К. Бартхоу. *ФТП*, **42**, 1110 (2008).
- [5] А.Н. Грузинцев, А.Н. Редькин, З.И. Маковой, К. Бартхоу. *Неорг. матер.*, **43**, 1206 (2007).
- [6] A.V. Maslov, C.Z. Ning. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1237 (2003).
- [7] А.Н. Редькин, З.И. Маковой, А.Н. Грузинцев, Е.Е. Якимов, С.В. Дубонос. *Неорг. матер.*, **43** (3), 301 (2007).
- [8] S.A. Studenikin, M. Cocivera, W. Kellner, H. Pascher. *J. Luminesc.*, **91**, 223 (2000).
- [9] M. Megens, J.E.G.J. Wijnhoven, A. Lagendijk, W.L. Vos. *Phys. Rev. A*, **59**, 4727 (1999).
- [10] T. Baer. *Opt. Lett.*, **12**, 392 (1987).
- [11] P.V. Hoi, C.T. Ha, H.Q. Hung. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 161 110 (2005).

Редактор Л.В. Шаронова

Visualization of the photon bound modes of the ZnO nanorods using the scanning cathodoluminescence

A.N. Gruzintsev, G.A. Emelchenko*, A.N. Redkin,
W.T. Volkov, E.E. Yakimov, G. Visimberga⁺,
S.G. Romanov^{+•}

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

* Institute of Solid State Physics,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

⁺ Tyndall National Institute,
University College Cork, Prospect Row,
Cork, Ireland

[•] Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Investigations of spectra and images at the scanning cathodoluminescence of the ZnO nanorod with two mirrors on the ends, were carried out at temperature 10 K. The emission peaks, related to the recombination of the bound excitons and of the band-edge emission in violet spectral region, have been detected. The space picture of the local photon modes intensity of the nanorod has been determined for different wavelengths. The new method of visualization of bound optical modes in the laser nano- and microresonators was proposed.