

Зависимость порога лазерной генерации наностержней ZnO от их длины

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

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

(Tyndall National Institute, University College Cork, Prospect Row, Cork, Ireland)

(Получена 13 февраля 2010 г. Принята к печати 17 февраля 2010 г.)

Исследовано влияние длины наностержней оксида цинка на модовую структуру и пороги возникновения стимулированной и лазерной люминесценции в ультрафиолетовой области спектра. Показано, что наностержни с металлическим зеркалом на торце имеют минимальный порог мощности оптического возбуждения для больших длин нанорезонаторов. Обнаружен одномодовый режим лазерной генерации для наностержней ZnO малой длины. Изменение порогов лазерной генерации объяснено различием длины усиливающей среды и локальной плотности фотонных состояний в нанокристаллах правильной формы.

1. Введение

Оксид цинка ZnO — широкозонный ($E = 3.37$ эВ) полупроводниковый материал с энергией связи экситона 60 мэВ, большей, чем средняя тепловая энергия (25 мэВ) при комнатной температуре. Благодаря интенсивной излучательной рекомбинации экситона оксид цинка перспективен для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов в ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Большое внимание исследователей привлекают наностержни ZnO как перспективные элементы для создания приборов оптоэлектроники нанометрового масштаба [1–3]. Эффективность свечения этих наноструктур столь высока, что удается получать лазерный эффект при малой интенсивности оптической накачки. Ансамбли наностержней с диаметрами в диапазоне 100–500 нм относительно легко получать по методу газофазного синтеза [4]. Такого рода ансамбли с вертикальной и горизонтальной ориентацией стержней были исследованы с точки зрения их оптических свойств во многих работах. Однако для практического применения важно знать не средние по ансамблю наностержней оптические свойства, а оптические характеристики изолированных отдельных стержней. Далее, не ясно в какой степени усредненные свойства отражают особенности отдельных наностержней. Так, например, усреднение по спектру свечения ансамбля немного разных по геометрии стержней часто размывает тонкую модовую структуру их люминесценции. Между тем именно волноводные моды ответственны за лазерную генерацию одномерных нанокристаллов данного типа.

Хорошая кристаллическая структура материала существенна 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 рассеивание излученного света. Особый интерес представляют исследования монокристаллических наностержней диаметром 0.2–0.5 мкм и длиной 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. Наличие перпендикулярных торцов монокристаллов оксида цинка дает для границы с воздухом естественные зеркала с коэффициентом отражения более 13%, что приводит к возникновению обратной связи и формированию не очень эффективных лазерных нанорезонаторов в процессе роста оксида цинка [6].

В данной работе исследованы излучательные свойства более эффективных резонаторов — изолированных ZnO-наностержней с алюминиевым зеркалом на торце, полученных методом газофазного синтеза из элементов. Цель работы — определение влияния длины нанокристалла на пороговые характеристики возникновения стимулированной и лазерной люминесценции для создания в процессе синтеза лазерных источников УФ света. Во второй части будет проведен анализ экспериментов по влиянию длины наностержней на вид спектров краевой фотолюминесценции (ФЛ) и времени затухания спонтанной экситонной люминесценции оксида цинка.

2. Эксперимент

Наностержни из оксида цинка выращивали на подложке методом газофазного химического синтеза (CVD) при

[¶] E-mail: gran@iptm.ru

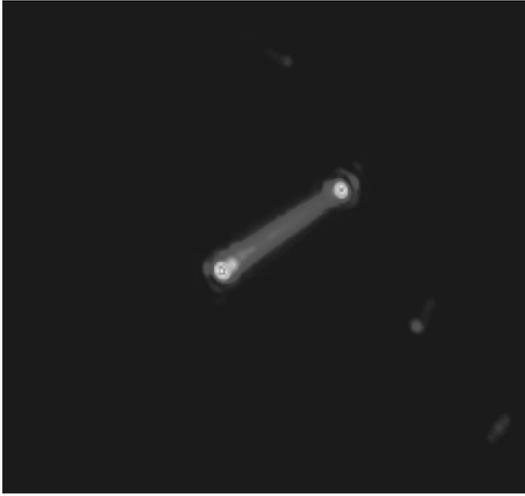


Рис. 1. Люминесцентное изображение в оптическом микроскопе наностержня оксида цинка (длиной 16,4 мкм) с зеркалом из алюминия на торце.

пониженном давлении [7]. В качестве исходных реагентов использовали металлический цинк высокой чистоты (99,999%) и кислородно-аргоновую смесь (15% кислорода). Синтез проводили в двухзонном кварцевом реакторе проточного типа. В первой зоне происходило испарение цинка. Во второй зоне пары цинка взаимодействовали с кислородом. В этой зоне располагались подложки — кремниевые пластины ориентации (100). Температура испарения цинка составляла для нанокристаллов в форме стержней 630°C, температура синтеза (вторая зона) — 580°C. Кислородно-аргоновая смесь поступала в реактор со скоростью 6 л/ч. Расход цинка составлял 30–32 г/ч. Таким образом, в расчете на молярное 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 15–20 мин.

Полученный оксид цинка, согласно данным электронной и оптической микроскопии, (рис. 1) представлял собой слой мелких (все длиной более 10 мкм) призматических (стержни) монокристаллов со средними диаметрами отдельных кристаллитов около 0,5 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.

Нанесение зеркал на торцы стержней проводили по следующей схеме. Массив наностержней на подложке кремния был ориентирован почти вертикально. Поэтому электронно-лучевое напыление алюминия толщиной 50 нм давало 100% зеркало на верхнем торце стержня. Далее проводилось ультразвуковое стряхивание стержней в воде на подложку из стекла. В результате

на подложке получалось множество отдельных стержней различной длины с металлическим зеркалом на одном конце, имеющих перпендикулярный второй торце. Из-за различных показателей преломления воздуха и оксида цинка происходит полное или частичное отражение волноводной моды на данном торце наностержня. Таким образом формируется второе полупрозрачное зеркало резонатора Фабри–Перо. В результате имеем стержни из оксида цинка с разной длиной от 8 до 20 мкм и диаметром 0,5 мкм с двумя зеркалами на торцах из алюминия и волновода с большим показателем преломления соответственно. Очевидно, что данного рода нанорезонатор имеет гораздо более высокую добротность по сравнению с простым наностержнем с перпендикулярными торцами. В такого рода резонаторе при излучении полупроводника происходит формирование связанных фотонных мод внутри стержня. Конечно, добротность будет конечной и излучение выходит из полупрозрачного конца наностержня. Для регистрации именно излучательных мод мы использовали метод оптической люминесцентной микроскопии при комнатной температуре.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались при возбуждении третьей гармоникой неодимового лазера с длиной волны 355 нм, длительностью импульса 7 нс и энергией в импульсе 1,4 мДж. Возбуждение носило межзонный характер, а фокусирование лазера в пятно диаметром 500 мкм с набором поглотителей позволяло получать плотность мощности возбуждения от 1 кВт/см² до 1 МВт/см². Люминесценция образца собиралась перпендикулярно к поверхности подложки короткофокусным объективом оптического микроскопа и анализировалась с помощью спектрометра и многоканального ССД-детектора. Пространственное разрешение этой системы было не хуже 1 мкм. Измерения спектров проводились при комнатной температуре 300 К. Спектральное разрешение во всех измерениях было не хуже 0,01 нм. Морфология наностержней оксида цинка исследовалась также в сканирующем электронном микроскопе Jeol-2000.

3. Результаты и обсуждение

Следует отметить различие длин наностержней ZnO, попадающих в поле зрения оптического микроскопа при одинаковом их диаметре 500 нм. Это связано с тем, что при стряхивании в ультразвуковой ванне происходит перелом стержней в произвольном месте вдоль их длины. В результате на стеклянной подложке имеем для исследования набор отдельных стержней различной длины с металлическим зеркалом на одном из торцов. При этом концентрация стержней на единицу площади была такой, что можно сфокусироваться на отдельном наностержне (рис. 1) и изучать именно его люминесцентные свойства.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ наностержня ZnO длиной 18,2 мкм, измеренные при комнатной температуре для разной интенсивности возбуждения третьей гармоникой неодимового лазера. При малых

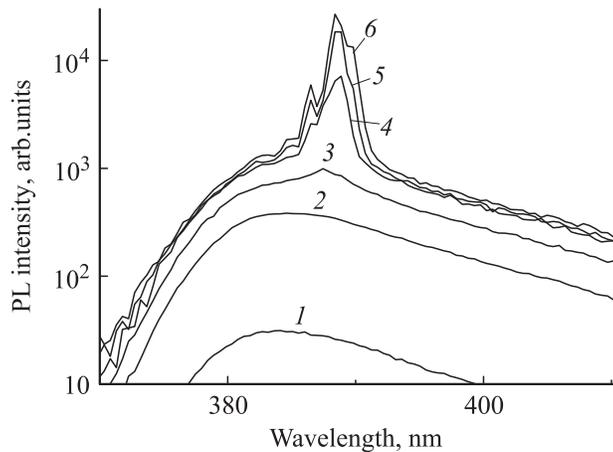


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции наностержня ZnO (длиной 18.2 мкм) при различной плотности энергии в импульсе возбуждающего лазера, мкДж/см²: 1 — 21, 2 — 153, 3 — 225, 4 — 352, 5 — 501 и 6 — 569. Температура измерений 300 К.

интенсивностях возбуждения кривые краевого свечения состоят из широкой (около 20 нм) полосы с максимумом 384 нм (линия рекомбинации свободных экситонов) [1–3]. В этом диапазоне мощностей накачки ее рост ведет к незначительному увеличению интенсивности экситонного свечения без изменения ее полуширины (рис. 2, кривые 1 и 2). Однако, начиная с плотности энергии в импульсе 225 мкДж/см² (кривая 3) происходит качественное изменение спектра ФЛ. Все краевое свечение собирается в одну узкую (ширина на полувысоте около 3–4 нм) *P*-полосу, максимум которой расположен при 388 нм и сдвигается в длинноволновую сторону с дальнейшим ростом мощности накачки (кривые 3–6). При этом в спектрах свечения появляется тонкая структура волноводных мод с полушириной менее 1 нм. Такое поведение говорит о начале лазерной генерации в оптическом резонаторе — наностержне с двумя зеркалами на торце. Пороговое значение оптического усиления среды G_{th} для начала лазерной генерации классического резонатора с двумя зеркалами определяется выражением:

$$G_{th} = \frac{1}{2L} \ln \left(\frac{1}{R_1 R_2} \right), \quad (1)$$

где R_1 и R_2 — коэффициенты отражения зеркал, а L — длина стержня [8]. Применительно к нашему случаю пороговые значения плотности энергии в импульсе для начала лазерной генерации должны быть меньше для более длинных наностержней и для стержней с одним металлическим зеркалом ($R_2 = 1$). Это, кстати, позволяло выбраковывать те из стержней, которые не имели алюминия на торце и не давали лазерной генерации в указанном диапазоне мощностей накачки.

Спектры ФЛ более коротких наностержней ZnO длиной 11.5 мкм (рис. 3) отличаются не только положением максимумов полос лазерной люминесценции, но и более высоким значением пороговой плотности энергии в им-

пульсе накачки 373 мкДж/см² (кривая 4) для возникновения стимулированной люминесценции. Отметим, что в момент возникновения стимулированной люминесценции полупроводниковая среда становится усиливающей для некоторых длин волн в максимуме спонтанной ФЛ. Но для возникновения лазерной генерации надо, чтобы усиление света за один проход превышало потери на выходе из торцов оптического резонатора (1). Обычно это происходит для более высоких интенсивностей оптической накачки. В случае стержня длиной 11.5 мкм (рис. 3) этот процесс начинается с плотности энергии в импульсе накачки 681 мкДж/см². При этом интенсивность одной из лазерных мод с максимумом 382 нм и мак-

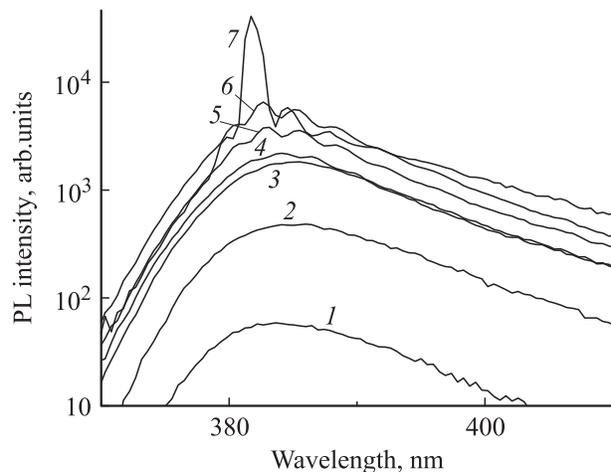


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции наностержня ZnO (длиной 11.5 мкм) при различной плотности энергии в импульсе возбуждающего лазера, мкДж/см²: 1 — 18, 2 — 178, 3 — 279, 4 — 373, 5 — 421, 6 — 569 и 7 — 741. Температура измерений 300 К.

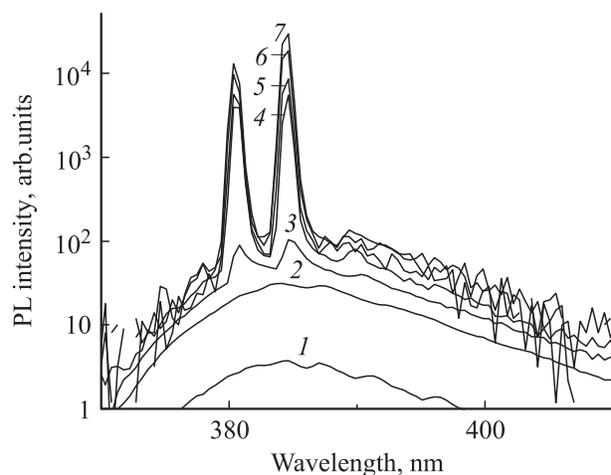


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции наностержня ZnO (длиной 8.3 мкм) при различной плотности энергии в импульсе возбуждающего лазера, мкДж/см²: 1 — 41, 2 — 237, 3 — 425, 4 — 474, 5 — 681, 6 — 812 и 7 — 919. Температура измерений 300 К.

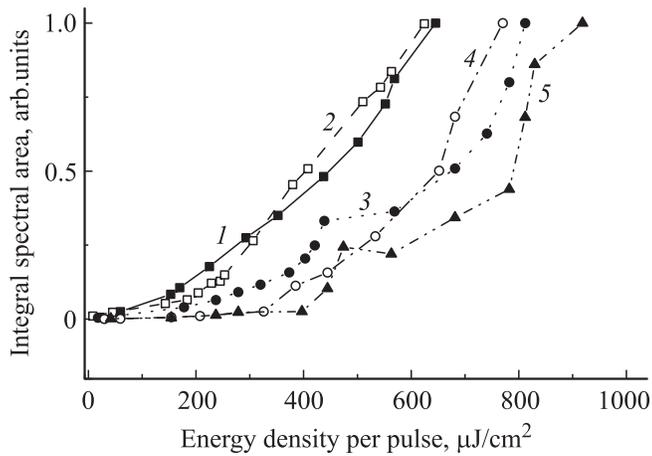


Рис. 5. Зависимость площади под спектральной кривой краевого свечения наностержней ZnO от плотности энергии в импульсе возбуждающего лазера для различной длины стержней, мкм: 1 — 18,2, 2 — 16,4, 3 — 11,5, 4 — 8,9 и 5 — 8,3. Температура измерений 300 К.

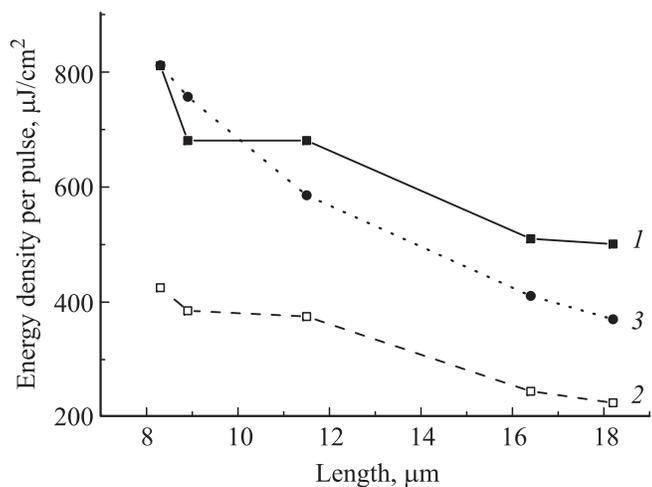


Рис. 6. Зависимость пороговой плотности энергии в импульсе (мкДж/см²) для лазерной генерации (1) и стимулированного излучения (2) от длины наностержней ZnO. Кривая 3 — теоретическая зависимость, полученная по формуле (1) и нормированная на первую точку измерений.

симальной добротностью резко возрастает (кривая 7). Происходит так называемая селекция лазерных мод оптического нанорезонатора и возникновение одномодового режима генерации. Но чаще все лазерные моды имеют близкую добротность и присутствуют в спектре генерации. Другое дело, что мы можем уменьшить число этих мод за счет уменьшения длины нанорезонатора. На рис. 4 представлены спектры ФЛ наностержня ZnO длиной всего лишь 8.3 мкм, измеренные при комнатной температуре для разной интенсивности оптического возбуждения. Здесь в спектрах стимулированной (кривая 3) и лазерной (кривая 7) люминесценции присутствуют всего лишь две узкие линии с максимумами при 380.5

и 384.5 нм. При этом пороговые значения плотности энергии в импульсе накачки для возникновения стимулированного и лазерного излучения составляют 425 и 811 мкДж/см² соответственно.

В общем случае переход от спонтанного излучения наностержней оксида цинка к стимулированному и далее к лазерному сопровождается не только изменением характерного спектра, но увеличением эффективности излучательной рекомбинации. Это приводит к увеличению угла наклона на кривых зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности оптической накачки в точках пороговых значений. Если построить зависимость площади под спектральной кривой краевого свечения исследуемых нанокристаллов ZnO от плотности энергии в импульсе лазерной накачки (рис. 5), то видно, что, как правило, имеется два характерных излома, соответствующих пороговым мощностям возникновения стимулированной и лазерной люминесценции. Причем для стержней меньшей длины эти мощности имеют большие значения по сравнению с более длинными. Для наглядности на рис. 6 построены зависимости данных пороговых плотностей энергии в импульсе от длины исследованных наностержней ZnO. Там же приведена теоретическая зависимость (кривая 3), полученная по формуле (1) и нормированная на первую точку измерений пороговой плотности энергии в импульсе (составляет 811 мкДж/см²) для лазерной генерации стержня длиной 8.3 мкм. Видно, что теоретическая и экспериментальная кривые 3 и 1 соответственно имеют сходное поведение.

Исследование спонтанной, стимулированной и лазерной люминесценции наностержней оксида цинка при межзонном оптическом возбуждении показало зависимость спектра, модовой структуры и порога излучения от длины нанокристаллов. Зависимость модовой структуры излучения от формы нанорезонатора объясняется интерференцией люминесценции на кристаллических гранях материала и подробно объяснена в работах [9,10]. Оценка значения продольного волнового вектора связанных фотонных мод в трехмерных микрорезонаторах Фабри–Перо цилиндрической формы в приближении абсолютно зеркальных торцов дает расстояние между соседними модами:

$$\lambda_2 - \lambda_1 = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2Ln}, \quad (2)$$

где $n = 2.05$ — оптический показатель преломления, λ_2 и λ_1 — максимумы длин волн соседних лазерных мод. Для более коротких наностержней мы имеем большее расстояние между модами, что подтверждается данными наших измерений (рис. 2–4). Формула (2) учитывает лишь продольные моды резонатора Фабри–Перо с нулевым волновым вектором, перпендикулярным оси стержня. Именно эти моды имеют максимальную добротность, так как из-за не полной зеркальности стенок цилиндра для света даже при его полном внутреннем отражении часть энергии поперечной связанной моды проникает

за границу микрорезонатора. Это приводит к росту поглощения их излучения в подложке и к уменьшению их взаимодействия с усиливающей средой стержня, что уменьшает вероятность лазерной генерации поперечных волновых мод наностержня по сравнению с продольными.

Зависимость порога лазерной генерации наностержней ZnO от их длины довольно хорошо описывается классической формулой (1) (рис. 6, кривые 1 и 3). Увеличение длины усиливающей среды в данном случае приводит к понижению пороговой плотности энергии в импульсе. Остановимся подробнее на том, как наличие дискретного спектра значений волнового вектора света в наноструктурах с размерами порядка длины волны влияет на интенсивность спонтанного и стимулированного свечения нанокристаллов ZnO разной длины. Ранее эффект влияния изменения локальной плотности состояний фотонов на времена затухания спонтанной люминесценции экситонов был продемонстрирован на наностержнях ZnO в работе [11]. Для стержней разной длины и одинакового диаметра наблюдалось изменение времени затухания спонтанной ФЛ почти на порядок величины. Более длинные наностержни имели существенно большее время жизни возбужденного состояния. Очевидно, что это должно привести к уменьшению порога возникновения стимулированного свечения для более длинных стержней, обнаруженному выше (рис. 6, кривая 2).

4. Заключение

Анализ спектров ФЛ одиночных наностержней оксида цинка различной длины, полученных методом газофазного синтеза, позволяет сделать выводы о механизмах возникновения, модовой структуре и пороговых мощностях возбуждения их стимулированной и лазерной люминесценции при оптической накачке импульсами третьей гармоники неодимового лазера. Показано, что наностержни ZnO с алюминиевым зеркалом на одном торце имеют преимущества по всем параметрам лазерного излучения по сравнению с наностержнями без металлизации. Обладая более низкими порогами накачки, они дают лазерную люминесценцию в направлении свободного торца вдоль продольной оси стержней. Анализ модовой структуры лазерного излучения позволил по длине волны максимумов соответствующих линий определить, что в наностержнях меньшей длины число мод уменьшается и в генерации участвуют продольные волноводные моды стержней. При этом показана возможность одномодового лазерного режима за счет селекции нескольких продольных мод. Измерения интенсивности стимулированной краевой люминесценции образцов свидетельствуют о влиянии интерференции света не только на спектр, но и на пороговые характеристики свечения наностержней ZnO.

Обнаружено уменьшение пороговой плотности накачки для возникновения стимулированного и лазерного

излучения для более длинных наностержней ZnO. Эти эффекты объяснены увеличением длины усиливающей оптической среды и увеличением времени излучательной рекомбинации свободных экситонов оксида цинка в стержнях большей длины. Поскольку низкотемпературные спектры ФЛ и стехиометрический состав образцов при этом был одинаковым, полученные выше данные были обусловлены модификацией локальной плотности фотонных состояний в наноструктурах правильной геометрической формы.

Установлено, что полученные в процессе роста и напыления зеркала 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 двумя зеркалами на торцах, коэффициент отражения которых зависит от толщины металла.

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

Список литературы

- [1] M.H. Huang, F. Henning, Y. Haoquan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang. *Science*, **292**, 1897 (2001).
- [2] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris. *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 323 (2002).
- [3] G.C. Yi, C. Wang, W.I. Park. *Semicond. Sci. Technol.*, **25**, S22 (2005).
- [4] A.N. Gruzintsev, A.N. Redkin, G.A. Emelchenko, C. Barthou, P. Benalloul. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **8**, S148 (2006).
- [5] H.C. Hsu, C.Y. Wu, W.F. Hsieh. *J. Appl. Phys.*, **97**, 064315 (2005).
- [6] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. King. *Science*, **292**, 1897 (2001).
- [7] А.Н. Редькин, З.И. Маковой, А.Н. Грузинцев, Е.Е. Якимов, О.В. Кононенко, А.А. Фирсов. *Неорг. матер.*, **45**, 1330 (2009).
- [8] A.V. Maslov, C.Z. Ning. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1237 (2003).
- [9] T. Gutbrod, M. Bayer, A. Forhel, J.P. Reithmaier. *Phys. Rev. B*, **57**, 9950 (1998).
- [10] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, С.В. Дубонос, М.А. Князев, Е.Е. Якимов. *ФТП*, **38**, 1473 (2004).
- [11] S. Hong, T. Joo, W.L. Park, Y.H. Jun, G.C. Yi. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4157 (2003).

Редактор Т.А. Полянская

Dependence of lasing threshold of ZnO nanorods on its length

A.N. Gruzintsev, G.A. Emelchenko, A.N. Redkin, W.T. Volkov, E.E. Yakimov, G. Visimberga⁺*

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

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

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

Abstract The influence of length of zinc oxide nanorods on the mode structure and on the stimulated emission and laser thresholds in the UV spectrum region was investigated. The nanorods with one metal mirror at the end face are shown to have a minimal threshold of the optical excitation power for the large nanoresonator length. One mode lasing regime is established for ZnO nanorods of small length. The variation of the laser thresholds can be explained by the variation of the gain media length and by the modifications of the photonic local density of states in the good shape nanocrystals.