

# Лазерная генерация нанокompозитов $Y_2O_3-ZnO$ сферической формы

© А.Н. Грузинцев<sup>¶</sup>, Г.А. Емельченко\*, Н.А. Дулина<sup>+</sup>, Ю.В. Ермолаева<sup>+</sup>, А.В. Толмачев<sup>+</sup>

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

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

<sup>+</sup> Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины,  
61178 Харьков, Украина

(Получена 18 января 2012 г. Принята к печати 27 января 2012 г.)

Исследованы люминесцентные свойства нанокompозитов  $Y_2O_3-ZnO$  сферической формы со средними диаметрами 132 и 179 нм, полученных методом синтеза из раствора с дисперсией размеров около 15%. Обнаружены узкие пики лазерной генерации в ультрафиолетовой области спектра при излучательной рекомбинации экситонов оксида цинка. Показано, что одиночные наносферы композита имеют всего лишь одну лазерную моду для малых диаметров резонаторов 100–200 нм. Установлено возникновение стимулированной люминесценции с максимумом 376 нм на связанной фотонной моде нанорезонаторов диаметром 179 нм при увеличении мощности оптической накачки более 130 КВт/см<sup>2</sup>.

## 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. В последнее время экспериментально были продемонстрированы [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 может легко привести 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 канализирование оптических мод и улучшает 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]. Для понижения порога лазерной генерации желательно изготавливать наностержни  $ZnO$  с зеркалами на торцах, что требует наличия довольно сложной технологии.

Однако существует другой технологический путь изготовления резонаторов высокой добротности для полупроводниковых лазеров, использованный в данной работе. Дело в том, что ввиду малого времени жизни (100 пс) возбужденных экситонных состояний полупроводниковой среды многопроходный режим лазерной генерации

в импульсном режиме может развиваться лишь в резонаторах микронного 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 одно или несколько связанных состояний — мод для излучаемого им света. Время жизни моды определяет добротность микрорезонатора и порог оптической накачки для стимулированного излучения. В этом случае большая величина обратной связи приводила бы к существенному уменьшению пороговой мощности возникновения лазерной генерации внутри резонатора из полупроводника.

В работе [8] исследована излучательная рекомбинация ионов  $Eu^{3+}$  внутри сферических коллоидных частиц люминофора  $Lu_2O_3:Eu$ , которые служат оптическими резонаторами нанометрового (100 нм) размера. Для выделения вклада локальной плотности фотонных состояний в структурах столь малого размера параллельно была изучена люминесценция порошков произвольной формы, но тоже нанометрового размера и с тем же составом [8]. Это позволило сделать вывод, что геометрическая форма люминесцирующего материала сильно влияет как на вероятность излучательной рекомбинации центров свечения, так и на времена затухания спонтанной люминесценции. В данной случае внутри нанокристалла правильной формы может происходить размерное квантование фотонных состояний, приводящее не только к интерференции его люминесценции, но и к изменению ее времени затухания. В результате эффекта Парселла внутри наносферы возможно получение режима низкого порога лазерной генерации. Существующие на сегодняшний день трудности получения наночастиц некоторых оксидов, в частности оксида цинка заданной сферической формы, размера, с малой дисперсией по размерам, не позволяют получить наноструктурированные лазерные материалы на их основе с необходимыми

<sup>¶</sup> E-mail: gran@iptm.ru

параметрами. Формирование тонких нанослоев люминесцентного материала на монодисперсных сферах  $SiO_2$ , калиброванного размера, т.е. получение гетерочастицы ядро–оболочка, открывает возможности синтеза на их основе активных лазерных резонаторов с эффектом оптического усиления люминесценции в поверхностном слое. Ранее были получены гетерочастицы с ядром из сфер  $SiO_2$  и внешней оболочкой  $Lu_2O_3:Eu$  и  $ZnO$  [9,10], показана перспективность подобных наноструктур как эффективных люминофоров с регулируемым временем послесвечения. Однако эффекта лазерной генерации получить не удалось из-за поглощения материалом ядра —  $SiO_2$  излучения внешней оболочки. Другой причиной может быть внедрение примеси кремния в люминесцирующий материал при отжиге в процессе синтеза наноструктур. Выходом может быть использование в качестве ядра другого более прозрачного и стойкого оксида (например, оксида иттрия).

В настоящей работе впервые получены сферические монодисперсные наночастицы композита состава  $Y_2O_3-ZnO$ , показана их структура и морфология. Исследовано влияние формы и размера наночастиц на оптические свойства люминофора. Особое внимание уделено излучению спектров фотолюминесценции (ФЛ) наносфер в сравнении со спектрами порошков  $ZnO$  произвольной формы. Исследовано влияние интенсивности оптического возбуждения на люминесцентные свойства данного нанокмполита. Особое внимание уделено изучению спектров стимулированного излучения в ультрафиолетовой области рекомбинации свободных экситонов оксида цинка.

## 2. Эксперимент

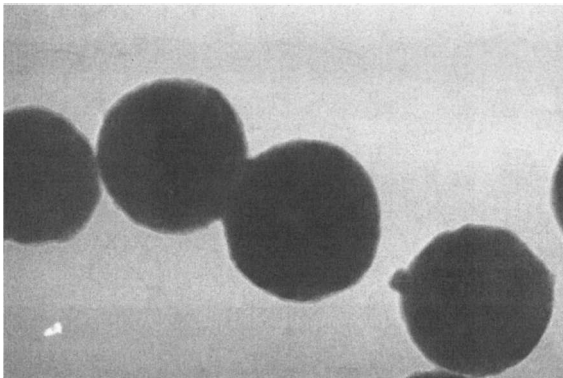
Сферические мезопористые слабо агломерированные монодисперсные частицы  $Y_2O_3$  со средним диаметром 132 и 179 нм и дисперсией по размерам  $\leq 15\%$  были получены методом гомогенного осаждения с последующим прокаливанием аморфного прекурсора для перевода его в кристаллическую фазу, подробно описанном в [11,12]. Рабочие концентрации для синтеза частиц — 1 моль/л  $(NH_4)_2CO$  и 0.5 моль/л ионов  $Y^{3+}$ . Заполнение пустот сферических частиц осуществляли методом инфильтрации раствором  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  с концентрацией 0.05 моль/л. Инфильтрацию проводили при  $50^\circ C$ , поскольку подвижность ионов в растворе при такой температуре больше, чем при комнатной. Длительность процесса инфильтрации составляла 9 ч при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. После инфильтрации образцы промывали на центрифуге деионизованной водой и абсолютным этиловым спиртом, а затем высушивали на воздухе при  $25^\circ C$  в течение 48 ч. Для разложения нитрата до оксида цинка образцы подвергали термообработке на воздухе при  $600^\circ C$  в течение 2 ч. Образцы проходили один цикл инфильтрации, поскольку даже при частичном заполнении входного канала размер пустоты становится

значительно меньше и проникновение комплексов цинка в дальнейшем затруднено.

Морфология сферических частиц  $Y_2O_3$  до и после инфильтрации  $ZnO$  была охарактеризована при помощи просвечивающего электронного микроскопа EM-125 (Selmi, Ukraine). Определение элементного состава образцов проводили методом электронно-зондового микроанализа на электронном микроскопе Jeol JSM-820 с системой рентгеновского микроанализа LINK IN 10 000. Рентгеновские исследования проводились с помощью метода порошка на дифрактометре SIEMENS D-500 (Германия) с использованием геометрии Брэгга–Брентано и монохроматического медного излучения. Удельную поверхность порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции поверхностью порошков. После стадий инфильтрации и прокаливания полученной двухкомпонентной структуры наличие оксида цинка в образце  $Y_2O_3-ZnO$  было подтверждено методом рентгенофазового анализа (РФА). По данным РФА и методом электронно-зондового микроанализа установлен химический состав и содержание оксида цинка в образцах. Согласно экспериментальным данным, содержание  $ZnO$  в образце составляет  $\sim 5\%$ , оксида иттрия —  $\sim 95\%$ .

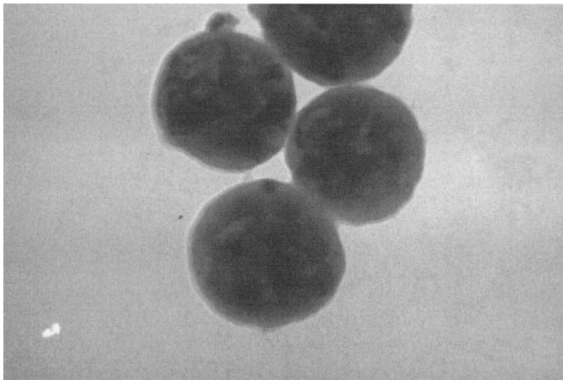
На рис. 1 и 2 приведены снимки, сделанные при помощи метода просвечивающей электронной микроскопии, исходных мезопористых сферических частиц  $Y_2O_3$  со средним диаметром 179 нм (рис. 1), а также частиц после стадии инфильтрации раствора цинка (рис. 2). Микроснимки свидетельствуют о том, что на поверхности сферических частиц в процессе синтеза не образуется покрытия кристаллического  $ZnO$ . Исходя из этого можно предположить, что оксид цинка находится в пустотах сферических частиц. На процесс заполнения пустот сферических частиц раствором цинка оказывают влияние несколько факторов, однако наиболее существенными, по нашему мнению, являются капиллярные силы. Кроме этого, поверхностные дефекты частицы (поры) являются поверхностно активными центрами при адсорбции, что позволяет комплексам цинка прежде всего локализоваться непосредственно в пустотах мезопористой структуры. В результате измерения величины удельной поверхности исходных наносфер оксида иттрия и наносфер после инфильтрации оксида цинка было установлено, что процесс сопровождается снижением удельной поверхности с 10.80 до 9.85 м<sup>2</sup>/г. Данный результат можно связать с заполнением пустот сферических частиц и получением в результате инфильтрации структуры с менее развитой поверхностью, чем в исходном материале.

Эксперименты по фотолюминесценции (ФЛ) с мощной оптической накачкой были выполнены с использованием импульсного азотного лазера ЛГИ-503 с длиной волны излучения 337.1 нм, длительностью импульса 9 нс и выходной пиковой мощностью 1.5 кВт. Лазерный луч фокусировался на образец в круглое пятно диаметром 0.5 мм, что позволяло достигать плотности мощности накачки до 400 кВт/см<sup>2</sup>. Однако ввиду малой



— 50 nm

**Рис. 1.** Изображение просвечивающей электронной микроскопии исходных мезопористых сферических частиц  $Y_2O_3$  со средним диаметром 179 нм.



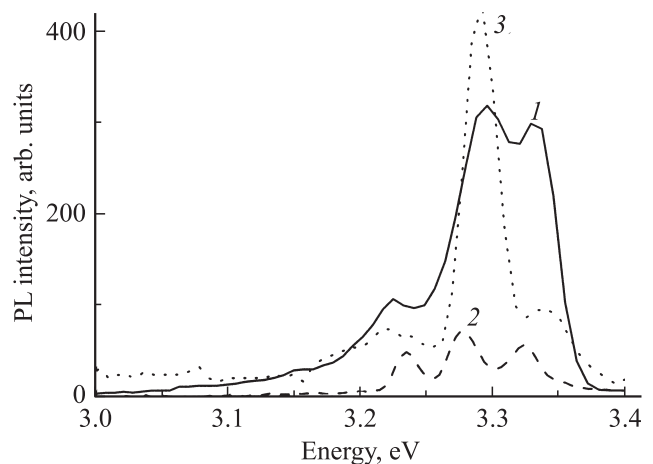
— 50 nm

**Рис. 2.** Изображение просвечивающей электронной микроскопии сферических частиц нанокompозита со средним диаметром 179 нм после стадии инфильтрации нитрата цинка.

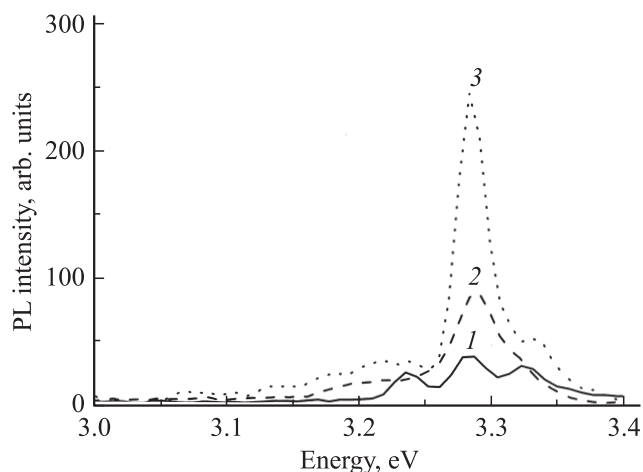
длительности импульса и частоты следования импульсов разогрева или разрушения образцов при этом не происходило. Спектры ФЛ сферических нанокompозитов  $Y_2O_3-ZnO$  различного диаметра и порошков  $ZnO$  измерялись при температуре жидкого азота 80 К для различных мощностей накачки. Для этого между образцом и лазером помещался поглотитель света с заданным коэффициентом пропускания. Порошки оксида цинка с зернами микронного размера произвольной формы получались стандартным методом разложения нитрида до оксида цинка при термообработке на воздухе при  $600^\circ C$  в течение 2 ч и использовались для сравнения их спектров ФЛ со спектрами нанокompозитов. Регистрация спектров люминесценции осуществлялась двойным монохроматором МДР-6, фотоумножителем ФЭУ-106, сопряженным с усилителем переменных сигналов „Unipan-237“ и компьютером. Спектральное разрешение во всех экспериментах было не хуже 0.1 нм.

### 3. Результаты и обсуждение

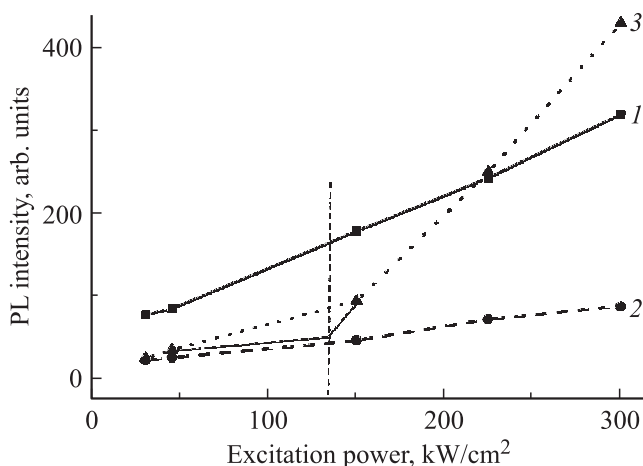
На рис. 3 приведены спектры фотолюминесценции микрокристаллических порошков  $ZnO$  (кривая 1) и композитов  $Y_2O_3-ZnO$  с диаметром наносфер 132 и 179 нм (кривые 2 и 3), отожженных при температуре  $600^\circ C$ , для мощности возбуждающего лазера  $300 \text{ КВт/см}^2$ . Можно отметить отсутствие на всех образцах при температуре жидкого азота собственно дефектных полос свечения в зеленой или красной областях спектра. Все излучение происходит в краевой области оксида цинка, и оксид иттрия не дает вклада в спектр люминесценции. На кривых ФЛ явным образом просматриваются три основных пика с максимумами 3.22 эВ (ЕА–ЛО фонная реплика переходов электронов из зоны проводимости на акцепторные центры), 3.29 эВ (ЕА — переходы электронов из зоны проводимости на акцепторные центры) и 3.34 эВ (АХ — рекомбинация связанных экситонов). Природа этих линий довольно подробно исследована в работе [13] на порошках оксида цинка. На рис. 3 видно качественное отличие спектров ФЛ нанокompозитов с диаметром сфер 179 нм (кривая 3). Здесь превалирует в свечении одна узкая *P*-полоса с максимумом 3.28 эВ, характерная для стимулированного излучения оксида цинка и связанная с излучательной рекомбинацией одного из двух сталкивающихся экситонов [13]. Для доказательства именно лазерного характера данной люминесценции, а не ее связи, например, с квантовыми точками —  $ZnO$ , в порах  $Y_2O_3$  рассмотрим зависимость формы кривой ФЛ от интенсивности оптической накачки (рис. 4). Видно, что при малой мощности возбуждения ( $45 \text{ КВт/см}^2$ ) спектр свечения состоит из трех полос, близких по интенсивности (кривая 1). С увеличением интенсивности лазерной накачки до  $150 \text{ КВт/см}^2$  в спектре начинает преобладать стимулированное свечение в виде узкой полосы с максимумом 3.29 эВ (рис. 4, кривая 2). При этом яркость этой полосы резко увеличивается почти в 10 раз при дальнейшем увеличении



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции отожженных при  $600^\circ C$  порошков  $ZnO$  (1) и композитов  $Y_2O_3-ZnO$  с диаметром наносфер 132 (2) и 179 нм (3) при интенсивности возбуждающего лазера  $300 \text{ КВт/см}^2$ . Температура измерений 80 К.



**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции композитов  $Y_2O_3-ZnO$  с диаметром наносфер 179 нм при различной интенсивности ( $кВт/см^2$ ) возбуждающего лазера: 1 — 45, 2 — 150 и 3 — 225  $кВт/см^2$ . Температура измерений 80 К.



**Рис. 5.** Зависимости интенсивности максимального пика краевого свечения порошков  $ZnO$  (1) и композитов  $Y_2O_3-ZnO$  с диаметром наносфер 132 (2) и 179 нм (3) от интенсивности лазерной накачки. Температура измерений 80 К.

мощности возбуждающего азотного лазера до 225  $кВт/см^2$  (кривая 3). Можно заметить также небольшое длинноволновое смещение максимума стимулированного излучения в область 3.28 эВ с ростом интенсивности накачки. Такой сдвиг объясняется увеличением энергии одного (оставшегося) из двух сталкивающихся экситонов, участвующих в излучательной рекомбинации в  $ZnO$ . Переход от спонтанной люминесценции к вынужденному излучению происходит с увеличением мощности оптического возбуждения.

На рис. 5 представлена зависимость интенсивности свечения максимальной по яркости полосы 3.29 эВ в краевой области спектра порошков  $ZnO$  и нанокompозитов  $Y_2O_3-ZnO$  с различным диаметром наносфер 132 и 179 нм от мощности оптической накачки импульсным лазером. Видно, что для данного диапазона мощностей

зависимости для порошка и наносфер диаметром 132 нм являются почти линейными (кривые 1 и 2). Для нанокompозитов со средним диаметром 179 нм (кривая 3) имеется явно нелинейный рост интенсивности свечения, говорящий о возникновении стимулированной люминесценции. Излом на кривой 3 при 130  $кВт/см^2$  соответствует пороговой мощности начала вынужденного механизма излучения нанолазера. Полупроводниковая среда становится усиливающей и начинается нелинейный рост сигнала люминесценции. При этом происходит качественное изменение спектра ФЛ. Все краевое свечение собирается в одну узкую (ширина на полувысоте около 3 нм)  $P$ -полосу, максимум которой расположен при 3.29 эВ и слегка сдвигается в длинноволновую сторону с дальнейшим ростом мощности накачки. Нанокompозиты с другим средним диаметром 132 нм вообще не дают стимулированного свечения при росте интенсивности накачки. На порошках оксида цинка ранее мы наблюдали появление лазерного эффекта для мощностей накачки более 1820  $кВт/см^2$  при температурах жидкого азота [13]. Таким образом, пороги возникновения лазерного эффекта в них гораздо выше, хотя эффективность краевой ФЛ (определяемая по наклону кривых на рис. 5) в области слабых возбуждений — больше. Очевидно, что в микрокристаллических порошках кристалличность и примесный состав  $ZnO$  лучше, чем в нанокompозитах, где фаза оксида цинка взаимодействует с матрицей оксида иттрия при отжиге. В данном случае определяющим фактором возникновения лазерной генерации нанокompозитов является их сферическая геометрия.

Размерное квантование фотонов в сферических наночастицах должно приводить к уменьшению эффективности и увеличению времени затухания свечения люминофора в сферах за счет уменьшения локальной плотности фотонных состояний (LDOS). В работе [8] приведены кривые затухания максимально интенсивной линии свечения 611 нм ионов европия для наносфер и порошков люминофора  $Lu_2O_3:Eu$  при резонансном возбуждении импульсами лазера на красителе с длиной волны 530 нм. Закономерным является более длительное послесвечение сферических наночастиц  $Lu_2O_3:Eu$  (постоянная времени затухания 1.53 мс) по сравнению с порошками (постоянная времени затухания 1.1 мс). Уменьшение локальной плотности фотонных состояний (LDOS) в наносферах должно приводить к уменьшению вероятности излучательной рекомбинации и увеличению времени жизни  $t$  возбужденного состояния излучающих центров, которое определяется следующим выражением:

$$1/t = 1/t_r + 1/t_{nr}, \quad (1)$$

где  $t_r$  и  $t_{nr}$  — постоянные времена излучательной и безызлучательной рекомбинации. Если квантовая эффективность краевой люминесценции во всех наших образцах превышает 50%, то в сумме (1) для скорости затухания люминесценции  $P = 1/t$  определяющим является именно первое слагаемое как для порошков, так и для наносфер. Однако излучательная рекомбинация зависит от оптического окружения излучателя.

Если излучающие центры находятся внутри частицы люминофора правильной формы и малого размера, то необходимо учесть квантование электромагнитного поля. В результате спонтанную люминесценцию обуславливают электромагнитные флуктуации не в виде плоских волн различной энергии (как в объемной среде), а лишь ограниченный набор собственных сферических волновых функций — решений уравнения Максвелла для сферической среды с границами раздела.

Остановимся подробнее на том, как наличие дискретного спектра значений волнового вектора света в наноструктурах с размерами порядка длины волны влияет на интенсивность спонтанного свечения наноконструктов  $Y_2O_3-ZnO$ . Дело в том, что вероятность спонтанной люминесценции  $P_r$  (или радиационное время жизни  $t_r$ ) диполя  $\mathbf{D}$  при переходе из начального  $\psi_i$  в конечное  $\psi_f$  состояние определяется суммой квадратов матричных элементов по всем возможным волновым векторам  $\mathbf{k}$  и поляризациям  $\mathbf{e}$  электромагнитных флуктуаций  $\mathbf{E}$ :

$$P_r \propto 1/t_r \propto \sum_k \sum_e \langle \psi_i | \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} / \psi_f \rangle^2. \quad (2)$$

Однако последние из-за интерференции на поверхности наноструктур квантуются и имеют узлы и пучности, аналогичные интерференции реального светового поля на данной длине волны. Таким образом, когда диполь находится в сфере оксида иттрия, он может излучить лишь в разрешенные локальные моды (сферические волны) определяемые геометрией кристалла. Число возможных волновых векторов в сумме (2) и вероятность спонтанной люминесценции уменьшается, а излучательное время затухания свечения должно возрасти. Наоборот, для излучения в порошке произвольной формы интерференция отсутствует, все фотонные моды (плоские волны) разрешены и возбужденные электроны с большой вероятностью (2) рекомбинируют излучательно и времена затухания ФЛ должны уменьшаться. В результате интенсивность спонтанного свечения наноконструктов должна быть меньше, чем порошков (рис. 5).

Дело в том, что для сферических частиц с размером порядка длины волны света происходит изменение локальной плотности фотонных состояний и времени излучательной рекомбинации. Появляются, кроме излучательных мод, еще дискретные фотонные моды шепчущей галереи. В результате локальная плотность фотонных состояний для излучения уменьшается, что приводит к дополнительному уменьшению вероятности излучательной рекомбинации экситонов или увеличению времени затухания люминесценции для сферических наночастиц  $Y_2O_3-ZnO$ . Этот чисто квантовый эффект обуславливает преимущества наноструктур для получения низкопороговой лазерной генерации, так как они по своей геометрии являются оптическими резонаторами с высокой добротностью. При этом вероятность излучательной рекомбинации может быть и больше вероятности излучения этого же центра в объемном материале при совпадении максимума свечения центра с одной из локальных мод сферы (эффект Парселла). В нашем

случае максимум  $P$ -полосы  $ZnO$  должен совпадать с энергией одной из мод шепчущей галереи наноструктуры композита для получения режима низкопороговой лазерной генерации на этой фотонной моде. Для сферической геометрии возможно точное решение уравнения Максвелла для фотонных волновых функций  $\mathbf{E}$ , имеющих вид [14]

$$E = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3)$$

где  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  — сферические функции; а для радиальной функции  $R(r)$  получаем уравнение

$$1/r^2 d(r^2 dR/dr)/dr - l(l+1)R/r^2 + \xi \omega^2/c^2 R = 0, \quad (4)$$

каждое решение которого  $(2l+1)$  — кратно вырождено по направлению орбитального момента  $-1$ ,  $\xi = n^2$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость среды и  $\omega$  — частота фотонной моды. После подстановки в уравнение (4)  $R(r) + X(r)/r$  имеем

$$d^2X/dr^2 + [\xi(r)\omega^2/c^2 - l(l+1)r^2]X = 0. \quad (5)$$

Для значений  $l=0$  внутри сферической частицы радиуса  $a$  с диэлектрической проницаемостью  $\xi = n^2$  уравнение Максвелла (5) принимает вид

$$d^2X/dr^2 + n^2\omega^2/c^2 X = 0 \quad (6)$$

и имеет решение, конечное в нулевой точке  $X_1(r) = \sin(n\omega r/c)$ . Для решения вне сферы при  $r \geq a$  решение будет  $X_2(r) = \sin(\omega r/c)$ , т.е. мы имеем дело с несвязанными излучающими модами, испытывающими отражение на поверхности сферы. Гораздо более интересен для лазерной генерации вариант локализованных внутри сферы фотонных мод с ненулевым орбитальным моментом  $l \neq 0$ . Смотрим решение уравнения (5) в различных областях пространства. Там, где сумма в квадратных скобках (или эффективная потенциальная энергия)  $U(r) + [\xi(r)\omega^2/c^2 - l(l+1)/r^2]$  будет положительной, имеем незатухающую световую волну, а где отрицательной — затухающую (рис. 6). Полностью локализованное состояние будет внутри сферы, когда на ее поверхности  $r = a$  происходит скачок значений  $U(r)$  из положительной области в отрицательную. Таким образом, условием существования моды шепчущей галереи будут два неравенства:

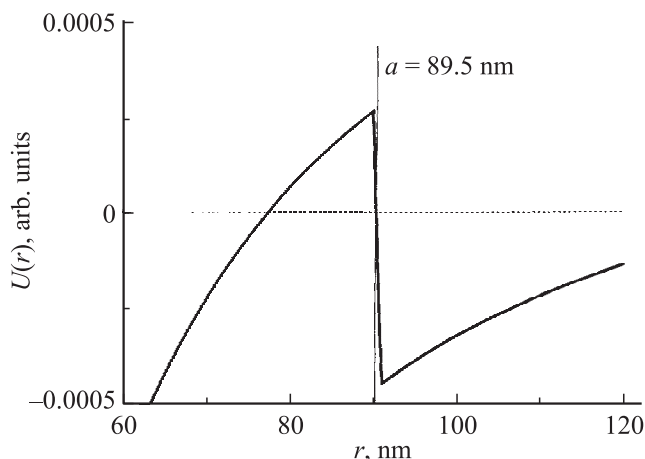
$$\xi\omega^2/c^2 - l(l+1)/a^2 \geq 0 \quad \text{и} \quad \omega^2/c^2 - l(l+1)/a^2 \leq 0.$$

Для радиуса сферы:

$$l(l+1)c^2/(\xi\omega^2) \leq a^2 \leq l(l+1)c^2/(\omega^2). \quad (7)$$

Подставив экспериментальные значения стимулированного свечения наноконструктов  $Y_2O_3-ZnO$  с длиной волны 376 нм и показателем преломления  $n = 1.9$ , получим условия существования локализованных мод с орбитальным моментом  $l = 1$  — 44 нм  $\leq a \leq$  84 нм, а для  $l = 2$  — 77 нм  $\leq a \leq$  146 нм. Следовательно, исследованные нами наноконструкты с диаметром наноструктур 132 нм





**Рис. 6.** Зависимость эффективной потенциальной энергии  $U(r)$  в уравнении Максвелла (5) от расстояния  $r$  до центра наносферы диаметром 179 нм (радиус  $a = 89.5$  нм), рассчитанная для длины волны света 376 нм, орбитального момента  $l = 2$  фотонной моды и показателя преломления материала сферы  $n = 1.9$ .

могут иметь локализованную фотонную моду с орбитальным моментом  $l = 1$ , а с диаметром 179 нм — с орбитальным моментом  $l = 2$ . Точное определение частоты лазерной генерации наносфер по их геометрии требует использования численных методов, но использование соотношения (7) может дать информацию о модовой структуре. При этом для диаметра наносфер 179 нм фотонная мода локализована внутри, в приповерхностном тонком слое радиусом от 76 нм до 89.5 нм (рис. 6). Ширина (в нашем случае около 3 нм) лазерной линии наночастиц  $Y_2O_3-ZnO$  зависит от добротности  $Q$  сферического оптического резонатора, которая в случае мод шепчущей галереи должна быть очень высокой (рис. 6). Если же оценивать добротность по нашим спектрам (рис. 3 и 4), то она равна всего лишь 100. Здесь надо отметить, что наши наносферы имеют разброс диаметров около 15% согласно используемой методике синтеза и данным просвечивающей микроскопии (рис. 1 и 2). Каждая сфера обладает своей узкой линией генерации, а мы меряем суперпозицию линий для сфер немного разного диаметра и получаем более широкую неоднородно уширенную линию ФЛ. Связанная мода имеет конечную добротность из-за рассеяния на дефектах или нелинейных эффектов в процессе генерации, поэтому часть излучения выходит из наносфер и регистрируется в эксперименте.

#### 4. Заключение

Методом синтеза сферических коллоидных частиц оксида иттрия с дисперсией размеров около 15% путем со-осаждения на них оксида цинка получены монодисперсные наночастицы состава  $Y_2O_3-ZnO$ . Изучены структура и фотолюминесценция сферических наноча-

стиц, а также получена лазерная генерация в фиолетовой области спектра 3.29 эВ. Обнаружено появление стимулированного излучения для сфер со средним диаметром 179 нм и мощностей оптической накачки более  $130 \text{ кВт/см}^2$ . Проведено сравнение спектров свечения наносфер композита различного диаметра и порошков люминофора  $ZnO$ , приготовленных и обработанных в аналогичных температурных условиях, что и наносферы. При этом изменения формы спектров люминесценции и нелинейного роста ее интенсивности на других образцах обнаружено не было (рис. 5). Основной вклад в лазерную генерацию композитов дает размерное квантование света внутри наносферы, которое вызывает появление связанных фотонных состояний и приводит к увеличению вероятности излучательной рекомбинации экситонов в эти моды (эффект Парсела).

Показано, что структуры на основе наносфер оксида иттрия с оксидом цинка могут сильно изменять излучательные характеристики последнего. Это дает возможность получать в будущем люминофоры нового типа с регулируемыми за счет размерного квантования фотонов спектральными характеристиками свечения. Формирующиеся в процессе роста наносферы  $Y_2O_3-ZnO$  могут иметь эффективную стимулированную люминесценцию экситонов оксида цинка при наличии в краевой области спектра сферических мод шепчущей галереи с высокой оптической добротностью и являются перспективными для создания лазерных люминофоров. Для улучшения параметров лазерной генерации возможен синтез по предложенному методу одномодовых резонаторов-наносфер оксида иттрия с металлическими зеркалами на поверхности, коэффициент отражения которых зависит от толщины металла и параметров окружающей среды. Анализ механизмов излучательной рекомбинации в процессах лазерной генерации позволил по длине волны максимумов соответствующих линий определить, что в наносферах преобладает рекомбинация взаимодействующих свободных экситонов оксида цинка. Измерения интенсивности стимулированной краевой люминесценции образцов разного диаметра свидетельствуют о влиянии интерференции света на спектр и число мод лазерной генерации наносфер  $Y_2O_3-ZnO$ . Установлено, что формирующиеся в процессе роста наносферы композита имеют эффективную стимулированную УФ люминесценцию свободных экситонов оксида цинка при азотной температуре и являются перспективными для создания коротковолновых ненаправленных одномодовых лазерных источников света.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 12-02-0002 и 11-02-90430-Укр).

#### 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] A.N. Gruzintsev, A.N. Redkin, G.A. Emelchenko, C. Barthou, P. Benalloul. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **8**, S148 (2006).
- [4] A.N. Gruzintsev, V.T. Volkov, C. Barthou, P. Benalloul. *Thin Sol. Films*, **459**, 262 (2004).
- [5] H.S. Hsu, C.Y. Wu, W.F. Hsieh. *J. Appl. Phys.*, **97**, 064315 (2005).
- [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] А.Н. Грузинцев, Г.А. Емельченко, Ю.В. Ермолаева, В.М. Масалов, А.В. Толмачев, С. Barthou. *ФТТ*, **53** (9), 1795 (2011).
- [9] А.Н. Грузинцев, Г.А. Емельченко, Ю.В. Ермолаева, В.М. Масалов, И.И. Зверькова, А.В. Толмачев, С. Barthou, P. Benalloul. *ФТТ*, **52** (11), 2232 (2010).
- [10] Yu.V. Yermolayeva, Yu.N. Savina, A.V. Tolmachev. *Sol. St. Phenomena*, **151**, 264 (2009).
- [11] N.A. Dulina, Yu.V. Yermolayeva, A.V. Tolmachev, Z.P. Sergienko, O.M. Vovk, E.A. Vovk, N.A. Matveevskaya, P.V. Mateychenko. *J. European Ceramic Soc.*, **30**, 1717 (2010).
- [12] Yu. Yermolayeva, A. Tolmachev, V. Tkachenko, N. Danylenko, R. Fedaruk. *J. Cryst. Growth*, 2011.
- [13] А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, Е.Е. Якимов, С. Бартоу, P. Benalloul. *ФТП*, **39** (6), 692 (2005).
- [14] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика* (М., Наука, 1974) гл. 5, с. 131.

Редактор Л.В. Беляков

## Lasing of the $Y_2O_3$ –ZnO nanocomposite with the spherical shape

A.N. Gruzintsev, G.A. Emelchenko\*, N.A. Dulina<sup>+</sup>,  
Yu.V. Yermolayeva<sup>+</sup>, A.V. Tolmachev<sup>+</sup>

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

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

<sup>+</sup> Institute for Single Crystals,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
61178 Kharkov, Ukraine

**Abstract** The luminescent properties of the  $Y_2O_3$ –ZnO nanocomposite with the spherical shape and with mean diameters of 132 nm and of 179 nm, obtained by the solution synthesis method with a size dispersion in the range 15%, have been studied. Narrow lasing peaks in the ultraviolet spectrum region of the zinc oxide excitations radiation recombination have been detected. It was shown, that the single composite nanospheres have only one laser mode for the small resonator diameter 100–200 nm. The stimulated emission with maximum 376 nm, related to the photon binding mode of the nanoresonators with diameter 179 nm, has been observed as a result of increasing the optical pumped power more than 130 kW/cm<sup>2</sup>.