

Спонтанное и вынужденное излучение тонкопленочных нанорезонаторов ZnO–SiO₂–Si, полученных методом магнетронного напыления

© А.Н. Грузинцев[†], В.Т. Волков, К. Бартхоу*, П. Беналул*

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

* Университет им. П. и М. Кюри,
75252 Париж, Франция

(Получена 28 ноября 2001 г. Принята к печати 4 декабря 2001 г.)

Проведены исследования спектров спонтанного и вынужденного излучения в нанослоях оксида цинка на окисленном кремнии при оптической накачке. Наблюдался режим одномодовой лазерной генерации ультрафиолетового излучения с длиной волны 397 нм на связанной продольной моде пленки ZnO при комнатной температуре. Найдены оптимальные параметры тонкопленочных нанорезонаторов типа ZnO–SiO₂–Si для понижения порога и реализации одномодового режима лазерной генерации.

1. Введение

Получение высококачественных пленок ZnO с преобладающим свечением в ультрафиолетовой области спектра необходимо для создания мощных полупроводниковых источников света в этом диапазоне. Полупроводниковый материал ZnO характеризуется широкой запрещенной зоной (3.37 эВ [1]), прямыми межзонными переходами и низким удельным сопротивлением, что позволяет использовать его для изготовления полупроводниковых светодиодов [2], прозрачных контактов и окон солнечных элементов [3]. В зависимости от кристаллической структуры и дефектного состава пленок ZnO могут быть получены структуры с интенсивной полосой свечения на длине волны $\lambda = 375$ нм в области экситонной рекомбинации. Высокая энергия связи экситона в оксиде цинка, 60 мэВ, дает соответствующую линию люминесценции даже при комнатной температуре и выше вплоть до $T = 550$ К [4,5]. На пленках, полученных на сапфире методом молекулярно-лучевой эпитаксии, авторам упомянутых работ удалось наблюдать лазерную генерацию при оптической накачке третьей гармоникой Nd:YAG-лазера (355 нм).

Впервые вынужденное излучение на эпитаксиальных пленках ZnO было получено в работе [6] при рекомбинации электронно-дырочной плазмы (ЭДП). Механизм вынужденного излучения требует эффективной излучательной межзонной рекомбинации оптически возбужденных электронов и дырок в оксиде цинка. Это возможно лишь при высоком кристаллическом совершенстве слоев ZnO и их стехиометрическом составе. Любые кристаллические нарушения, точечные собственные и примесные дефекты являются конкурирующими центрами излучательной и безызлучательной рекомбинации для возбужденных носителей, приводящими к потере

инверсной населенности в слое. Поэтому почти все указанные выше результаты получены на эпитаксиальных пленках ZnO, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кристаллических подложках сапфира ориентации (0001). Имеется также одна работа [7] по наблюдению вынужденного излучения на эпитаксиальных пленках, выращенных на сапфире методом импульсного лазерного напыления. Оба упомянутых метода дают почти монокристаллические пленки ZnO с гладкой поверхностью, что существенно облегчает получение на них режима лазерной генерации. Однако использование сапфировых подложек совершенно закрывает возможность получения на структурах данного типа лазеров с электрической накачкой. Следует также отметить произвольный выбор толщины пленок от 70 до 1000 нм в указанных выше работах, что приводило либо к отсутствию продольных мод лазерной генерации, либо к многомодовому режиму. При этом наличие в полосе генерации узких (0.5 нм) пиков [5,7] говорит о развитии режима вынужденного излучения лишь в пределах одного монокристаллического зерна (размером 50–70 нм) пленки ZnO с интерференцией Фабри–Перо на его границах.

Цель данной работы заключается в исследовании возможности получения вынужденного излучения при оптической накачке на поликристаллических слоях ZnO, полученных на аморфных подложках методом обычного магнетронного напыления. Использование слоев заведомо худшего качества потребовало для уменьшения оптических потерь создания нанорезонаторов типа ZnO–SiO₂–Si с определенными оптимальными толщинами различных слоев, позволившими повысить добротность более чем на порядок. Поскольку для практического применения поликристаллические пленки ZnO на аморфной подложке с преобладающими зона-зонными излучательными переходами более перспективны, ставилась задача поиска соответствующих условий роста. Для этого требовалось не только малое содержание при-

[†] E-mail: gran@ipmt-hpm.ac.ru
Fax: (095)9628047

месных элементов, но и рекристаллизация при отжиге пленок после напыления. Дело в том, что магнетронное напыление обеспечивает хорошую стехиометрию материала слоев при их почти аморфной структуре. В аморфном оксиде цинка полностью отсутствует электронно-дырочная излучательная рекомбинация. После отжига на воздухе при 800°C пленки становятся поликристаллическими с размером зерна 50–60 нм, гладкой поверхностью и эффективной люминесценцией в экситонной ультрафиолетовой (УФ) области спектра.

2. Методика эксперимента

Пленки ZnO толщиной 250 и 400 нм осаждались при 350°C методом магнетронного напыления на установке Z-400 из таблеток ZnO. В качестве мишени использовался прессованный порошок окиси цинка, и скорость осаждения пленок составляла 1,5–2 Å/с. В качестве подложек использовались полированные пластины из монокристаллического термически окисленного кремния Si ориентации (111). Толщина аморфного окисла кремния составляла 500 нм. Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась импульсами излучения азотного лазера ($\lambda = 337.1$ нм, длительность импульса 600 пс, пиковая мощность $I_0 = 0.23$ МВт) в световом пятне прямоугольной формы 1×3 мм² и регистрировалась при комнатной температуре. Спектры анализировались при разных мощностях накачки. Регистрация осуществлялась пучком световолокон с угловой апертурой 0.1 под разными углами θ к поверхности пленки с помощью двойного монохроматора МДР-6, управляемого компьютером, что давало при используемых щелях спектральное разрешение не хуже 1 мЭВ. При исследованиях кристаллической структуры и морфологии поверхности пленок использовался электронный просвечивающий микроскоп Джеол-2000. Рентгенографические исследования полученных пленок проводились на дифрактометре ДРОН-2 с использованием излучения Cr.

3. Теория трехслойного резонатора

На рис. 1 представлена используемая нами для получения лазерной генерации при оптической накачке структура. Поскольку предполагалось усиление на связанной в слое ZnO (показатель преломления $n_3 = 2$) продольной моде, то необходимо наличие диэлектрических (непоглощающих) слоев с обеих сторон пленки. В данном случае это были окись кремния (показатель

Минимальные толщины слоя ZnO, необходимые для существования связанных мод типа III

Число мод типа III N	1	2	3	4
d_3 , мкм	0.16	0.31	0.47	0.63

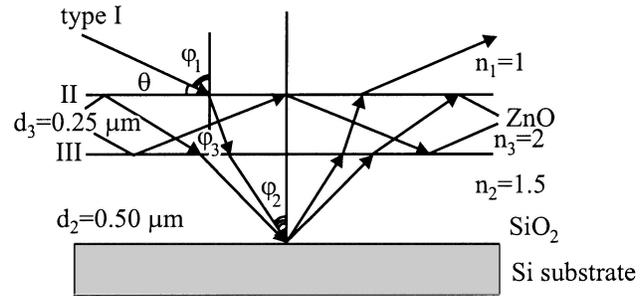


Рис. 1. Схема наноструктуры, использованной для лазерной генерации при оптической накачке. n_1, n_2, n_3 — показатели преломления слоев; d_2, d_3 — толщины слоев.

преломления $n_2 = 1.5$) и воздух (показатель преломления $n_1 = 1$). Кроме того, для облегчения режима генерации желательно наличие в пленке окиси цинка лишь одной связанной моды (типа III), а связанные в двух слоях моды (типа II) и излучательные моды (типа I) необходимо уменьшить в интенсивности за счет интерференции Фабри–Перо в трехслойной структуре воздух–ZnO–SiO₂. Существенная разница в показателях преломления слоев (в отличие от случая напыления на сапфир) предполагает сильное отражение на границах раздела и интерференцию излученного в ZnO света.

Подробнее рассмотрим условие существования одной связанной моды (типа III) в генерирующем слое. В этом случае набег фазы за один проход в отраженном луче должен быть равен целому числу π ,

$$N\pi = (2\pi/\lambda) n_3 d_3 \cos \varphi_3 + \chi_{31} + \chi_{32}, \quad (1)$$

где d_3 — толщина слоя окиси цинка, а сдвиги фаз χ_{31} и χ_{32} из-за полного внутреннего отражения на границах раздела пленки зависят от показателей преломления и угла падения φ_3 [8]. В то же время условие полного внутреннего отражения дает ограничение на минимально возможный угол падения φ_3^0 для данной длины волны света λ , и предельный угол полного внутреннего отражения на границе раздела ZnO–SiO₂ определяется из условия $\sin \varphi_3^0 = n_2/n_3 = 3/4$. Расчеты для длины волны генерации $\lambda = 400$ нм дают минимальные толщины слоя ZnO для существования определенного числа связанных мод типа III, приведенные в таблице. Отметим, что аналогичные расчеты для границы раздела воздух–(оксид цинка) показывают уже наличие двух связанных мод при толщинах ZnO более 0.24 мкм. В нашем случае вторая связанная мода (типа II) проникает в слой окиси кремния (рис. 1). Однако из-за отсутствия резонансных условий для перпендикулярной проекции волнового вектора одновременно в двух слоях окислов кремния и цинка интенсивность данной моды существенно ниже интенсивности первой моды (типа III), распространяющейся лишь в слое ZnO.

Гашение интенсивности излучательных мод (типа I) может быть достигнуто из расчета минимума интерференции света с длиной волны 400 нм (энергия кванта $h\nu = 3.12$ эВ), распространяющегося перпендикулярно границам раздела, т.е. вдоль оси Z . В этом случае удвоенная сумма оптических длин слоев окиси кремния и цинка равняется нечетному числу полувольт:

$$n_2d_2 + n_1d_1 = (2N + 1)\lambda/2. \quad (2)$$

Для проверки правильности вычислений по гашению излучательных мод структуры проводились исследования спектров отражения света лампы накаливания под различными углами падения.

4. Результаты эксперимента

На рис. 2 приведены спектры отражения структуры ZnO-SiO₂-Si с толщиной слоя окиси цинка 0.25 мкм, измеренные для различных углов падения света φ от 10 до 90°. Поскольку мы ожидаем лазерной генерации на линии излучательной рекомбинации электронно-дырочной плазмы $\lambda = 397$ нм ($h\nu = 3.12$ эВ), будем интересоваться интерференцией света в этом диапазоне спектра. Хорошо видна интерференция, которая происходит в многослойной структуре. Нам важно отметить, что для углов падения 60, 70, 80 и 90°, т.е. вблизи нормального падения, имеется минимум интерференции излучения с энергией $h\nu = 3.12$ эВ. Это означает

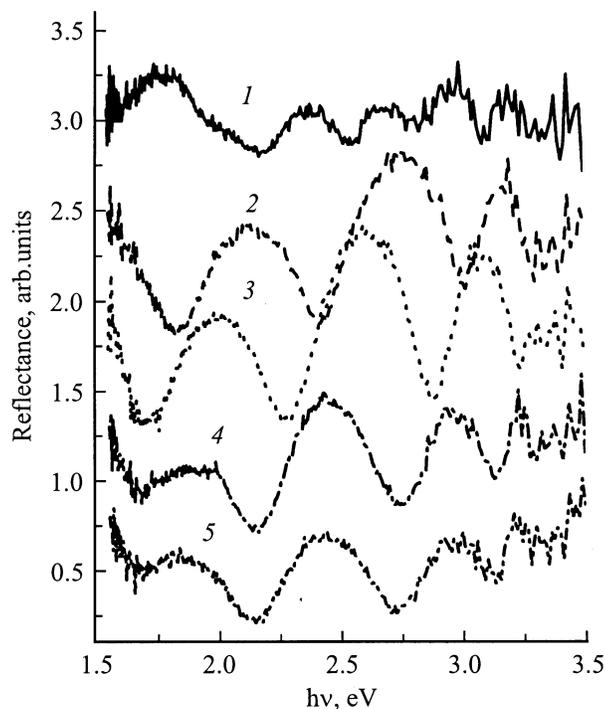


Рис. 2. Спектры отражения структуры ZnO-SiO₂-Si с толщиной слоя окиси цинка 0.25 мкм для различных углов падения света φ на поверхность пленки: 1 — 10°, 2 — 30°, 3 — 50°, 4 — 70°, 5 — 90°. $T = 300$ К.

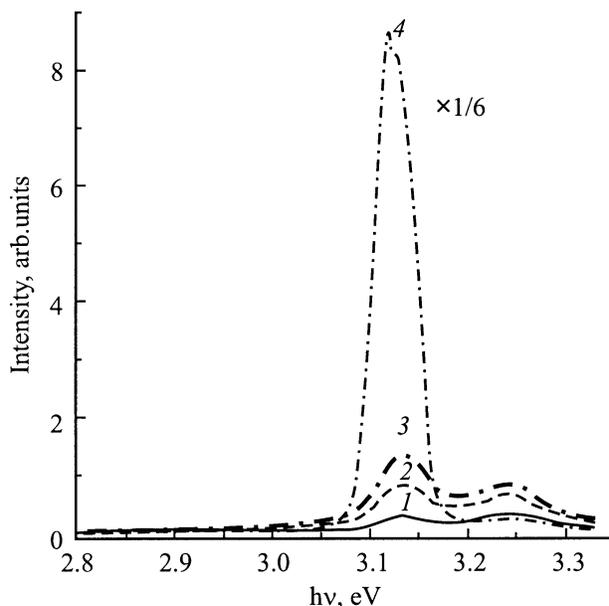


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции структуры при регистрации под углом $\theta = 0^\circ$ к поверхности для разной мощности накачки: 1 — $0.4I_0$, 2 — $0.6I_0$, 3 — $0.71I_0$, 4 — I_0 . $T = 300$ К.

сложение отраженного и прошедшего сигналов в противофазе. Точно так же в противофазе будут складываться прошедшая и отраженная части излучательной моды (типа I), т.е. будет выполняться условие ее гашения (2). Из таблицы видно наличие лишь одной связанной моды типа III в слое ZnO толщиной 0.25 мкм.

Для возбуждения лазерной генерации при оптической накачке излучение азотного лазера (337.1 нм) направлялось перпендикулярно поверхности структуры, а регистрировалось под углом $\theta = 0^\circ$ к поверхности (рис. 3). Хорошо виден резкий рост интенсивности линии электронно-дырочной плазмы с максимумом при энергии 3.12 эВ при увеличении мощности лазерной накачки. Можно отметить наличие также линии экситонной люминесценции в области 3.25 эВ при комнатной температуре. Интересно, что спектральное положение вынужденной люминесценции ЭДП остается практически неизменным для разных углов регистрации θ , в то время как положение экситонного пика спонтанной ФЛ зависит от угла наблюдения (рис. 4, а). При этом сдвиг максимума экситонного свечения в коротковолновую область с увеличением угла регистрации хорошо коррелирует с аналогичным сдвигом в коротковолновую область спектра максимумов полос интерференции Фабри-Перо в спектре отражения (рис. 2). Зависимости интенсивностей полос люминесценции экситонов и ЭДП от мощности оптической накачки также имеют разный характер (рис. 4, б). Если для экситонной полосы с максимумом при $h\nu = 3.25$ эВ (кривая 1) отклонение от линейной зависимости незначительно и может быть объяснено влиянием интерференции, то для линии ЭДП в ZnO с максимумом при $h\nu = 3.12$ эВ (кривая 2) характерен яв-

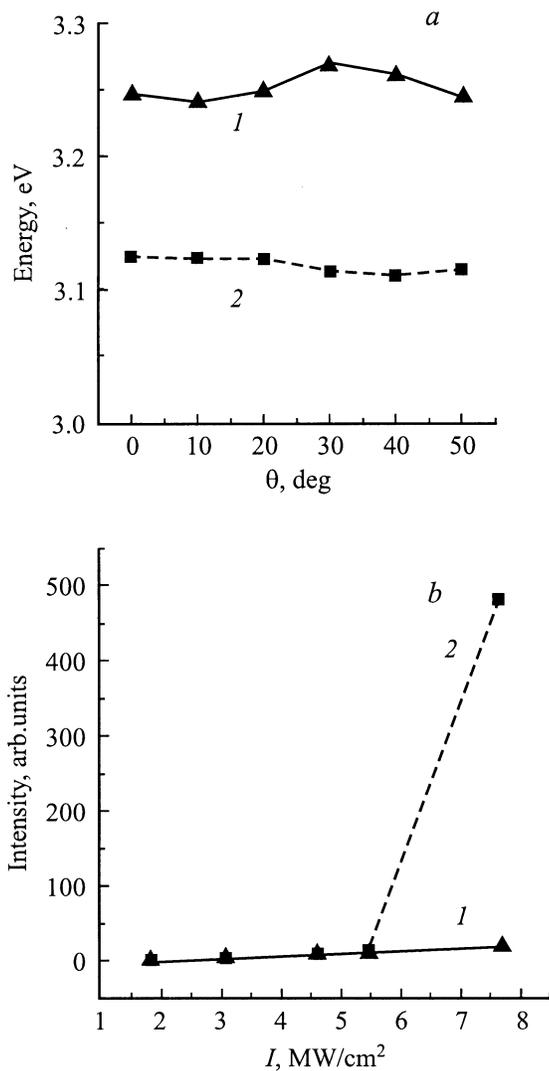


Рис. 4. *a* — зависимости спектрального положения линий экситонной люминесценции (1) и люминесценции ЭДП (2) от угла регистрации сигнала θ . *b* — зависимости интенсивности линий экситонной люминесценции (1) и люминесценции ЭДП (2) от средней мощности накачки (I) азотным лазером. $T = 300$ К.

но нелинейный рост для мощностей более 5.5 МВт/см². Возрастание интенсивности линии электронно-дырочной плазмы почти на 2 порядка свидетельствует о возникновении вынужденной люминесценции и оптического усиления света при $\lambda = 397$ нм ($h\nu = 3.12$ эВ).

5. Обсуждение результатов

Приведенные выше экспериментальные данные говорят о возникновении в структуре ZnO–SiO₂–Si лазерной генерации с максимумом при 3.12 эВ и полушириной линии 45 мэВ для мощностей оптической накачки более 5.5 МВт/см². Ввиду малой толщины пленки оксида цинка (0.25 мкм) в данном случае существует лишь одна

связанная мода (типа III). Именно на ней развивается усиление света. Возможность однопроходного усиления на границах структуры в интерферометре Фабри–Перо следует отвергнуть, так как в этом случае в спектре отражения (рис. 2) должен быть не минимум, а максимум в области $h\nu = 3.12$ эВ при нормальном падении. Более того, для аналогичной структуры с толщиной слоя ZnO 0.4 мкм, имеющей как раз максимум интерференции Фабри–Перо для линии ЭДП, лазерной генерации не наблюдалось. Дело в том, что здесь не происходило подавления излучательных мод типа I, увеличивающих оптические потери в структуре. Увеличение толщины слоя приводило также к появлению второй связанной моды типа III (см. таблицу), что увеличивало порог генерации. Возможность наблюдения вынужденной люминесценции под разными углами к пленке можно объяснить как сильным рассеянием света на поликристаллах в пленке оксида цинка, так и большим углом дифракции ($\lambda/d_s = 1.6$ радиан или 100°) выходящего света на торцах структуры. Исследования кристаллической структуры пленок методами просвечивающей микроскопии и рентгеновской дифракции показали наличие поликристаллов со средним размером 100–150 нм. При этом границы раздела разных слоев были оптически гладкими с шероховатостью менее 10 нм.

В нашем случае малая толщина пленки ZnO облегчает получение лазерного эффекта из-за наличия лишь одной связанной моды и отсутствия разбегания возбужденных носителей из области поглощения оптической накачки (0.1–0.2 мкм). При этом использование обкладок (воздуха и окиси кремния) с малыми показателями преломления позволило не только уменьшить толщину генерирующего слоя, но и существенно уменьшить угол полного внутреннего отражения, уменьшив тем самым телесный угол выхода излучательных мод структуры и соответствующие оптические потери. Более того, большое различие в показателях преломления генерирующего и облегающих слоев существенно увеличивает интерференцию излучательных мод (рис. 2), давая возможность подбором толщины слоев в структуре еще более уменьшить интенсивность. В результате большая часть излучения ЭДП вынуждена войти в единственную связанную моду ZnO, что приводит к эффекту оптического усиления.

6. Заключение

Впервые удалось получить лазерную генерацию при оптической накачке в неэпитаксиальных слоях ZnO, полученных методом магнетронного напыления на аморфную подложку. Невысокое кристаллическое качество использованного люминесцирующего слоя удалось компенсировать подбором параметров трехслойного нанорезонатора ZnO–SiO₂–Si. Показано, что использование слоев с сильно различающимися показателями преломления может существенно упростить получение инверс-

ной населенности и оптического усиления в такого рода структурах. Данные структуры по своим оптическим свойствам принципиально отличаются от традиционных гетероструктур на твердых растворах с близкими оптическими свойствами, используемых в полупроводниковых лазерах.

Список литературы

- [1] Y. Chen, D.M. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K.J. Park. *J. Cryst. Growth*, **181**, 165 (1997).
- [2] Y.R. Ray, W.J. Kim, H.W. White. *J. Cryst. Growth*, **219**, 419 (2000).
- [3] J.R. Tuttle, M.A. Contreras, T.J. Gillespie, R.K. Garbor, R. Noufi. *Progr. Photovoltaics Research and Application*, **3**, 235 (1995).
- [4] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1038 (1998).
- [5] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, M.Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, T. Yao. *J. Cryst. Growth*, **184/185**, 605 (1998).
- [6] P. Zu, G.K. Tang, K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo. *Sol. St. Commun.*, **103**, 459 (1997).
- [7] P. Yu, K. Tang, K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohmoto, H. Koinuma. *J. Cryst. Growth*, **184/185**, 601 (1998).
- [8] *Integrated optics*, ed. by T. Tamir (Springer, 1975) p. 344.

Редактор Л.В. Шаронова

Spontaneous and stimulated emission from ZnO–SiO₂–Si thin film nano-cavities, obtained by magnetron-sputtering method

A.N. Gruzintsev, V.T. Volkov, C. Barthou, P. Benalloul**

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

* Universite P. et M. Curie,
75252 Paris, France

Abstract The investigations were carried out of both spontaneous and stimulated emission spectra in the ZnO nanolayers on the silica oxide by the optical pumping technique. The single mode lasing action of the ultra violet (UV) 397 nm emission was observed at room temperature. Optimal parameters of the ZnO–SiO₂–Si type thin film nano-cavities were found for both the decreasing of the pumping threshold intensity and the single mode lasing action.