

03,09,12

## Проявление упорядоченной генерации в разупорядоченной среде вискероv ZnO

© М.Э. Лабзовская<sup>1</sup>, Б.В. Новиков<sup>1</sup>, А.Ю. Серов<sup>1</sup>, С.В. Микушев<sup>1</sup>, С.А. Кадинская<sup>2,3</sup>,  
В.М. Кондратьев<sup>2,3</sup>, А.Д. Большаков<sup>1,2,3,4</sup>, Н.В. Сибирев<sup>1</sup>, И.В. Штром<sup>1,2,5</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Алферовский университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Московский физико-технический институт,  
Долгопрудный, Россия

<sup>4</sup> Ереванский государственный университет,  
Ереван, Армения

<sup>5</sup> Институт аналитического приборостроения РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: xrul@mail.ru

Поступила в Редакцию 24 мая 2024 г.

В окончательной редакции 24 мая 2024 г.

Принята к публикации 27 мая 2024 г.

Исследуется лазерная генерация в неупорядоченных системах на основе массивов нанокристаллитов ZnO различной морфологии, полученных оригинальным гидротермальным методом. Обнаружено, что в визуально разупорядоченной системе нанокристаллитов возможно существование ограниченного количества агломератов, играющих роль оптических резонаторов. Резонаторы можно рассматривать, как замкнутую структуру, генерирующую излучение с определенными повторяющимися параметрами. Обсуждаются параметры и морфология таких резонаторов, а также природа генерируемого ими лазерного излучения.

**Ключевые слова:** оксид цинка, гидротермальный синтез, нанокристаллы, упорядоченная и неупорядоченная генерация, резонаторы.

DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58391.136

### 1. Введение

Оксид цинка, ввиду своих уникальных электронных и оптических свойств (запрещенная зона в УФ-диапазоне и большая энергия связи экситонов) давно вызывает интерес у исследователей. Различные наноструктуры на основе ZnO (нановискеры, наностержни, тонкие пленки и т.д.) можно считать многообещающими кандидатами для создания лазерных устройств микрометрового размера. Особенно актуальными становятся исследования оптических резонаторов, в частности, образованных самоорганизующимися микро- и наноструктурами (массивами нанокристаллов, нанокристаллитов, нановискероv, нанотрубок и т.д.). В таких резонаторах одновременно реализуются преимущества, как излучательной рекомбинации в материале, как внутреннем источнике света, так и резонатора, образованного самой структурой. Исследования лазерной генерации (ЛГ) в подобных структурах поднимают вопрос, является ли стимулированное излучение такого ансамбля лишь суммой вкладов единичных наностержней или оно кооперативно в смысле случайной генерации [1].

В литературе описываются исследования случайной (спонтанной) ЛГ, наблюдаемой в различных, в основном,

неупорядоченных системах ZnO, таких, как наностержни, порошки, нанотрубки и т.д. [2–8].

Во всех описанных случаях резонатором, очевидно, является случайная группа одиночных вискероv или нанокристаллитов, выступающих в роли рассеивающих центров, что приводит к генерации оптического излучения на произвольных траекториях. В большинстве описанных случаев проявление случайной ЛГ сводится к наблюдению в излучении образцов узких всплесков, соответствующих лазерным модам, образующимся в случайной среде. Излучение в большинстве случаев не имеет выделенного направления. Пространственная картина излучения колеблется от кадра к кадру при номинально равных условиях, из-за чего возникает неопределенность в расчете точных параметрах резонатора.

С другой стороны, активно исследуется упорядоченная генерация, наблюдаемая чаще всего на единичных наностержнях, нанонитях или вискерах ZnO [9–12]. В этом случае вискер, имеющий определенную геометрию, сам может выступать в качестве резонатора. Фотоны в такой системе ограничены полным внутренним отражением на границе ZnO-воздух, что существенно повышает добротность генератора. Излучение такой системы демонстрирует наличие хорошо развитой модовой структуры.

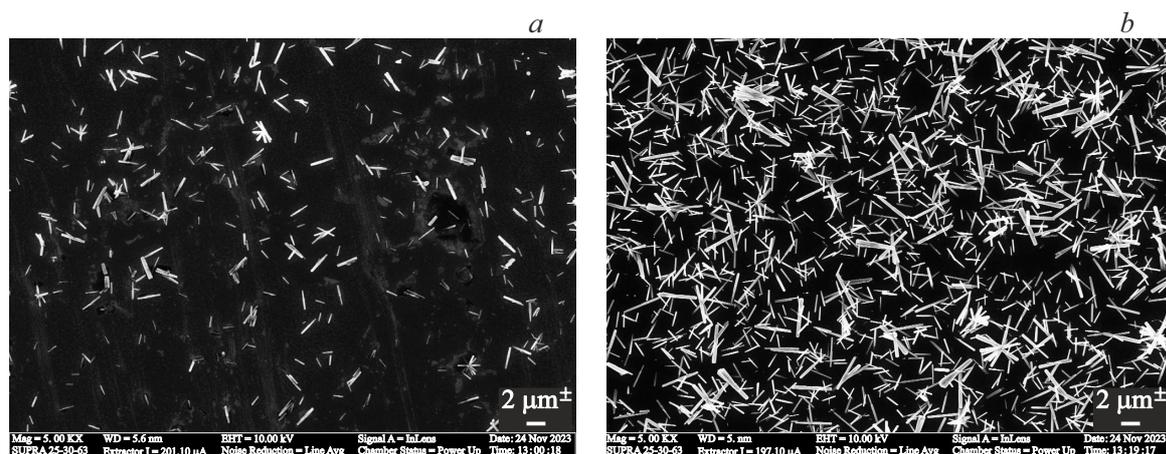


Рис. 1. РЭМ-изображение двух точек поверхности исследуемого образца ZnO.

В настоящей работе исследуется лазерная генерация в неупорядоченных системах на основе массивов нанокристаллитов (вискеров) ZnO, полученных оригинальным гидротермальным методом [13]. Обсуждаются параметры и природа, как самого лазерного излучения, так и являющихся его причиной оптических резонаторов.

## 2. Образцы и экспериментальная техника

Исследования фотолюминесценции (ФЛ) проводились в гелиевом криостате замкнутого цикла фирмы Janis Research Company в интервале температур 5–300 К. Использовался двойной монохроматор МДР-204-2 (ЛОМО-Фотоника, Санкт-Петербург) с дисперсией 25 Å/mm. Возбуждение спектров ФЛ осуществлялось ультрафиолетовым твердотельным лазером LCM-DTL-374QT ( $\lambda = 355$  nm). Мощность излучения  $W$  варьировалась в интервале от 1 до 600 kW/cm<sup>2</sup>. Исследования проводились в прямой геометрии.

Оригинальный гидротермальный метод получения образцов ZnO на кремниевой подложке подробно описан в [13]. Изображения были получены с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Supra 25 Zeiss.

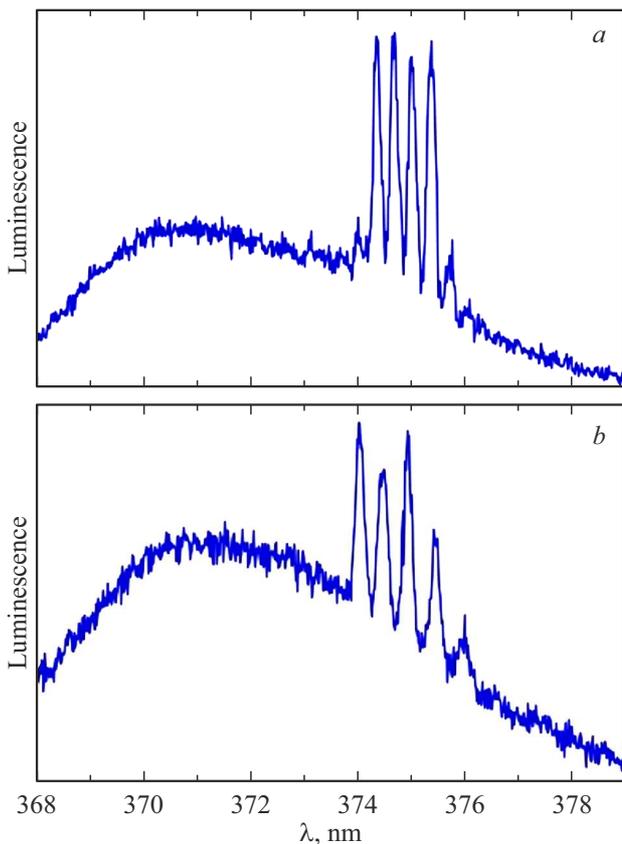
В настоящей работе исследуется один из таких образцов. Поверхность образца составляют наностержни (нанокристаллиты), с различной ориентацией на поверхности кремниевой подложки и средними размерами  $l \sim 1\text{--}2$  мкм и  $d \sim 100$  nm (рис. 1). Нанокристаллиты разбросаны по образцу неоднородным образом. От точки к точке различается не только плотность заполнения поверхности наностержнями, но и размеры и тип структурированных образований. В некоторых случаях они формируют визуально случайные или структурированные скопления.

## 3. Результаты и их обсуждение

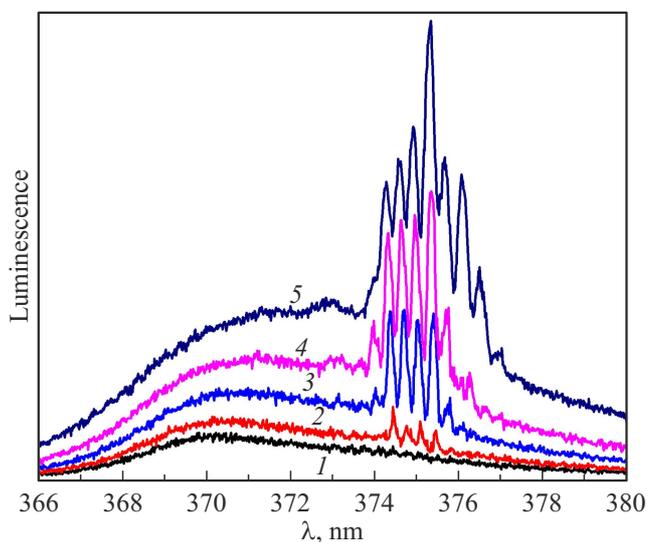
Была проведена серия измерений спектров ФЛ различных точек на поверхности описанного выше образца ZnO при низкой температуре ( $T = 5$  K) и высокой (до  $\sim 600$  kW/cm<sup>2</sup>) мощности возбуждающего лазера. Было обнаружено, что на большей части поверхности спектры ФЛ достаточно однообразны и соответствуют обычному излучению ZnO при сильной накачке. В излучении наблюдается широкая гладкая полоса с максимумом  $\lambda \sim 371$  nm [14]. Однако, в некоторых выделенных точках образца картина излучения резко меняется. На длинноволновом крае полосы 371 nm в области, начиная от 374 nm, в некоторых точках от 372 nm, и далее, возникают узкие (1.6–1.9 meV), практически эквидистантные пики (рис. 2, 3). В разных точках образца количество, интенсивность и спектральный состав пиков различаются, но спектральная область излучения и общий характер спектров остаются практически неизменными. Расстояние между пиками в среднем составляет 0.3–0.5 nm.

Хорошо развитая модовая структура спектров свидетельствует о возникновении в конкретных выделенных точках образца стимулированной лазерной генерации с достаточно низким ( $\sim 55$  kW/cm<sup>2</sup>) (рис. 3) порогом возбуждения. На рис. 3 показано излучение одной из таких точек ниже (кривая 1) и выше (кривые 2–5) порога генерации.

Как известно [14], с ростом интенсивности возбуждения в спектре ФЛ ZnO возникает излучение экситонных молекул, полосы экситон-экситонного взаимодействия (Р-процесс), а при максимальной интенсивности возникает излучение электронно-дырочной плазмы. Спектр ФЛ кардинально изменяется. Экситонное излучение исчезает из-за экранирования экситонов и в спектре ФЛ ZnO возникает полоса с максимумом около 374 nm. Именно с этой полосой в наших образцах, очевидно, и связана лазерная генерация.



**Рис. 2.** Спектры ФЛ двух различных выделенных точек на поверхности образца ZnO.



**Рис. 3.** Спектры фотолуминесценции выделенной точки образца ZnO при разных мощностях накачки  $W$ . 1 —  $W = 45.5$ ; 2 — 68; 3 — 93; 4 — 146; 5 —  $311 \text{ kW/cm}^2$  и  $T = 5 \text{ K}$ .

Вид спектров и низкий порог возбуждения с большой вероятностью свидетельствуют об упорядоченной генерации с образованием в данной точке образца либо упорядоченной структуры вискеро́в (нанокристаллитов),

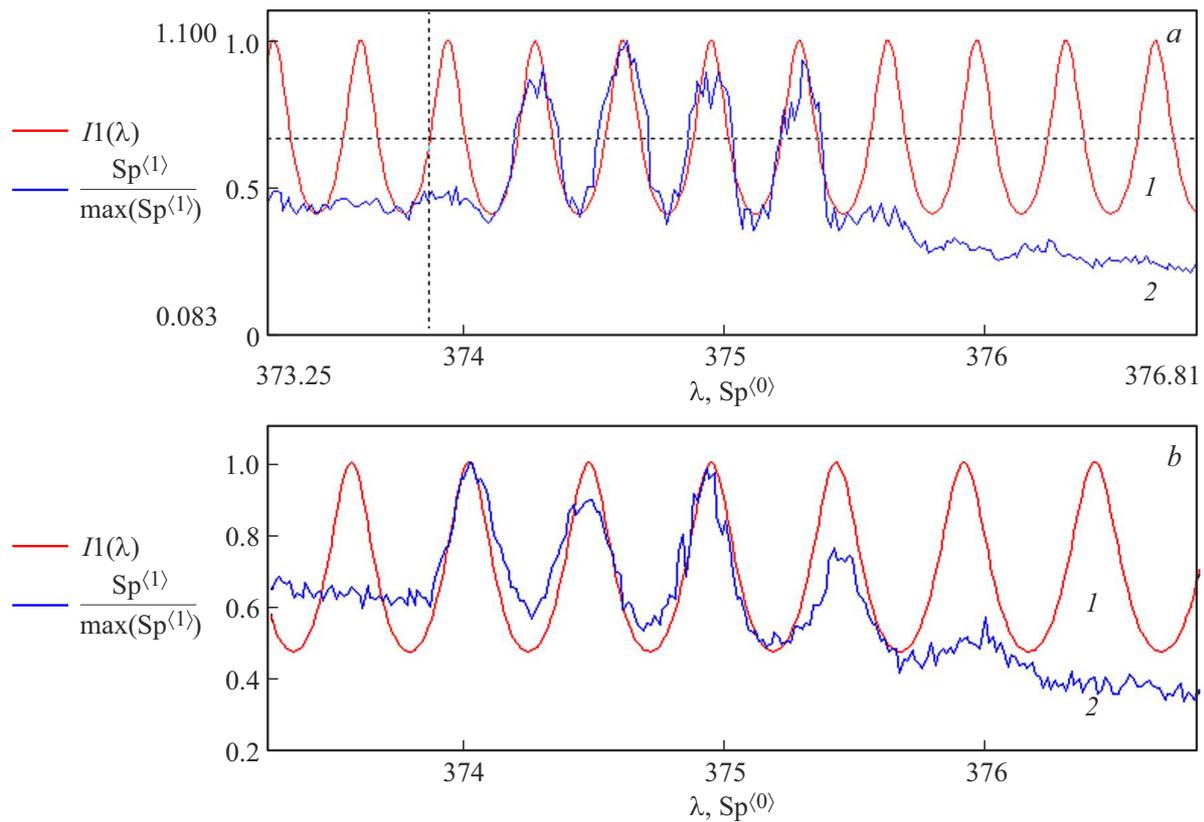
образующих замкнутый резонатор, либо о существовании единичного вискера, как резонатора. С другой стороны, фотографии поверхности образца, демонстрирующие хаотичное расположение вискеро́в ZnO, предполагают скорее неупорядоченный резонатор, с генерацией оптического излучения на траекториях, похожих на случайные.

Для уточнения параметров структуры были проведены дополнительные эксперименты. Было обнаружено, что все выделенные точки поверхности образца, демонстрирующие наличие ЛГ, аналогичной представленной на рис. 2 и 3 стабильны и спектры их ФЛ возможно повторить в ходе нового независимого эксперимента при условии фотофиксации положения точки на поверхности образца в ходе первичного исследования. Сравнение спектров ФЛ показало, что спектральный состав излучения, полученного в разное время от одной и той же точки практически точно совпадает, что дает возможность утверждать о повторяемости эксперимента, т.е. о фиксированном (неслучайном) положении резонатора на поверхности и его стабильных параметрах, что невозможно для случайной генерации.

Таким образом, можно с большим основанием говорить о возникновении в отдельных точках образца стабильного замкнутого резонатора, в котором может формироваться резонансная стоячая оптическая волна и который можно описать моделью резонатора Фабри Перо. Дальнейшие рассуждения сводятся к построению модели такого резонатора, основываясь на его параметрах, вычисленных из экспериментальных результатов.

Итак, параметры модовой структуры наших спектров схожи с ЛГ на единичных стержнях ZnO [9–12]. Расчет параметров резонатора на основании модели Фабри Перо при межмодовом расстоянии  $\Delta\lambda \sim 0.3\text{--}0.45 \text{ nm}$  и с учетом коэффициента преломления ZnO в этой спектральной области ( $n \sim 2.59$  для  $\lambda = 373.5 \text{ nm}$  и  $2.513$  для  $\lambda = 375.65 \text{ nm}$ ) [15], дает в нашем случае размер резонатора не меньше  $\sim 60\text{--}100 \text{ mkm}$ , что не противоречит экспериментальным данным, полученным на единичных вискеро́в ZnO ранее [9,10]. Однако РЭМ-изображения поверхности нашего образца (рис. 1) показывают отсутствие такого размера образований, как единичных, так и структурированных. С другой стороны, малые размеры ( $l \sim 2 \text{ mkm}$  и  $d \sim 100 \text{ nm}$ ) делают практически невозможной ЛГ на единичных стержнях ZnO из-за высоких зеркальных потерь при многократных отражениях на границе раздела ZnO/вакуум [12].

Можно предположить в нашем случае существование некоторого промежуточного варианта, очевидно, внешнего резонатора, в котором источником ЛГ служит ансамбль вискеро́в, скорее всего, разнесенных в пространстве. В этом случае ограничения ЛГ на минимальные размеры вискера должны сниматься, так как большая часть длины резонатора находится в вакууме и зеркальные потери в этой части резонатора существенно



**Рис. 4.** Результаты расчетов параметров резонатора, проведенные для точки **a** (*a*) и точки **b** (*b*) из рис. 2; 1 — расчетная кривая, 2 — экспериментальный спектр ФЛ выделенной точки.

меньше из-за малого количества границ раздела на единицу длины резонатора. Таким образом, для исследуемого нами случая можно предложить модель резонатора Фабри Перо, в котором активная среда занимает только часть общей длины резонатора. На основании этой модели были проведены предварительные расчеты, в которых путем подгонки параметров к значениям наших экспериментальных спектров были получены возможные варианты резонаторов на нашем образце [16]. На рис. 4 представлены результаты расчетов. Видно, что спектр ФЛ одной из выделенных точек образца (в частности точки **a** на рис. 2, кривая 2 на рис. 4, *a*) практически совпадает с расчетными значениями (кривая 1). Резонатор, соответствующий этому расчету имеет общую длину  $L = 200 \text{ мкм}$ , с длиной активной части ZnO  $L_{\text{ZnO}} = 0.8 \text{ мкм}$ .

Для другой точки (точки **b** на рис. 2) (рис. 4, *b*) резонатор имеет общую длину  $L = 190 \text{ мкм}$ , с длиной активной части ZnO  $L_{\text{ZnO}} = 5.8 \text{ мкм}$ . Следует отметить, что данные значения получены для поляризации  $E \perp c$ , расчет для поляризации  $E \parallel c$  даст значения длиной активной части примерно в трие больше. Такие резонаторы могут состоять, например, из некоторого количества вискеро, расположенных на значительном (десятки микрон) расстоянии друг от друга.

#### 4. Заключение

Исследована лазерная генерация в неупорядоченных системах на основе массивов нанокристаллитов ZnO, полученных оригинальным гидротермальным методом. Обнаружено, что в отдельных точках визуально разупорядоченной системы нанокристаллитов возможно возникновение упорядоченной лазерной генерации. Предположено наличие в этих точках агломератов, играющих роль оптических резонаторов и представляющих собой упорядоченную, скорее всего замкнутую структуру нанокристаллитов, генерирующую излучение с определенными повторяющимися параметрами. Для описания исследуемого случая была использована модель резонатора Фабри Перо, в котором активная среда занимает только часть общей длины резонатора. На основании модели были рассчитаны возможные варианты параметров резонаторов.

#### Благодарности

С.А.К. выражает благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение 075-03-2023-106 от 13.01.2023, проект FSMG-2021-0005) за финансовую поддержку синтеза наноструктур. А.Д.Б. выражает благодарность Российскому научному

фонду (проект 24-12-00225) за поддержку работ по микроскопии.

### Финансирование работы

Исследования оптических свойств выполнены при финансовой поддержке гранта СПбГУ № 95440344.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] C. Klingshirn. *Semiconductor Optics*. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (2012). 849 p.
- [2] S.F. Yu, C. Yuen, S.P. Lau, W.I. Park, Gyu-Chul Yi. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 17 (2004).
- [3] M.V. Markushev, M.V. Ryzhkov, C.M. Briskina. *Appl. Phys. B* **84**, 333 (2006).
- [4] Л.Е. Ли, А.С. Лавриков. *Кристаллография* **58**, 6, 901 (2013).
- [5] S.F. Yu, Clement Yuen, S.P. Lau, W.I. Park, Gyu-Chul Yi. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 17 (2004).
- [6] N. Vasilyev, E.N. Borisov, B.V. Novikov, I.Kh. Akopyan, M.E. Labzovskaya. *J. Luminescence* **215**, 116668 (2019).
- [7] И.Х. Акопян, Б.В. Новиков, А.Ю. Серов. *ФТТ* **63**, 12, 2157 (2021).
- [8] N. Vasilyev, B.V. Novikov, I.Kh. Akopyan, M.E. Labzovskaya. *J. Luminescence* **182**, 45 (2017).
- [9] J.C. Johnson, H. Yan, H.-J. Choi, K.P. Knutsen, P.B. Petersena, M. Law, P. Yang, R.J. Saykally. *Proc. SPIE. V. 5223. Phys. Chem. Interfaces Nanomaterials II*, 187 (2003). DOI: 10.1117/12.508385.
- [10] А.Н. Грузинцев, Г.А. Емельченко, А.Н. Редькин, В.Т. Волков, Е.Е. Якимов, Д. Висимберга. *ФТП* **44**, 9 (2010).
- [11] C. Klingshirn, J. Fallert, O. Gogolin, M. Wissinger, R. Hauschild, M. Hauser, H. Kalt, H. Zhou. *J. Luminescence* **128**, 792 (2008).
- [12] C. Czekalla, T. Nobis, A. Rahm, B. Cao, J. Zuniga-Perez, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, M. Lorenz1, M. Grundmann. *Phys. Status Solidi B* **247**, 6, 1282 (2010).
- [13] S. Kadinskaya, V. Kondratev, I. Kindyushov, O. Koval, D. Yakubovsky, A. Kusnetsov, A. Lihachev, A. Nashchekin, A. Serov, S. Mikushev, B. Novikov, I. Shtrom, A. Bolshakov. *Nanomaterials* **13**, 1, 58 (2023).
- [14] М.Э. Лабзовская, Б.В. Новиков, А.Ю. Серов, С.В. Микушев, С.А. Кадинская, В.М. Кондратьев, А.Д. Большаков, А.И. Лихачев, А.В. Нащекин, Ю.Б. Самсоненко, И.В. Штром. *ФТТ* **66**, 1, 17 (2024).
- [15] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc. *J. Appl. Phys.* **98**, 04130 (2005).
- [16] О. Звелто *Принципы лазеров* / Пер. с англ. 3-е изд. Мир, М. (1990). 560 с.

Редактор К.В. Емцев