

Люминесценция наностержней оксида цинка

© Г.А. Емельченко[¶], А.Н. Грузинцев*, А.Б. Кулаков, Э.Н. Самаров, И.А. Карпов,
А.Н. Редькин*, Е.Е. Якимов*, С. Barthou⁺

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

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

⁺ Université P. et M. Curie, Case 80, 4 Place Jussieu,
75252 PARIS CEDEX 05, France

(Получена 17 мая 2006 г. Принята к печати 31 мая 2006 г.)

Исследованы спектры спонтанного и стимулированного излучения наностержней ZnO, выращенных двумя низкотемпературными методами. Стимулированное излучение при 385 нм наблюдали при комнатной температуре для нанокристаллов ZnO, выращенных методом CVD, при накачке азотным лазером с длиной волны 337 нм. Пороговая плотность мощности накачки для лазерного процесса рекомбинации экситонов составила ~ 600 кВт/см².

PACS: 78.45.+h, 78.55.Cr, 78.67.Bf

1. Введение

В последние годы была показана возможность применения наностержней ZnO в качестве коротковолновых нанолазеров [1–3]. Наибольший интерес наностержни ZnO представляют для высокоэффективных коротковолновых оптоэлектронных наноприборов благодаря большой энергии связи экситона, 60 мэВ, и высокой механической и термической стабильности. Наиболее распространенный метод синтеза стержней ZnO включает механизм роста пар–жидкость–кристалл с использованием золота в качестве катализатора [4,5]. В некоторых из этих образцов было показано наличие стимулированного излучения при оптической накачке [6,7]. Однако в таких условиях роста неизбежно включение материала катализатора в кристаллы и рост проводится при относительно высоких температурах.

В данной работе мы сообщаем результаты по выращиванию наностержней ZnO двумя низкотемпературными методами без применения катализаторов и анализу их эмиссионных свойств. На таких наностержнях ZnO получено ультрафиолетовое стимулированное излучение в области экситонной рекомбинации.

2. Экспериментальная часть

Нанокристаллы ZnO выращивали двумя способами: кристаллизацией из водного раствора при низкой температуре и химическим осаждением из паровой фазы при низком давлении (CVD). Низкотемпературный синтез оксида цинка проводили путем термического разложения аминоккомплексов Zn^{+2} [8]. Кварцевый сосуд заполняли эквимолярным водным раствором нитрата цинка, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, и метинамина, $C_6H_{12}N_4$, устанавливали в нем подложки из кремния (001) и плавленного

кварца и нагревали при температуре 95°C в течение 2–10 ч. Затем полученные тонкие пленки отмывали в дистиллированной воде для удаления остаточного раствора и сушили на воздухе при комнатной температуре. Кристаллы ZnO имели форму удлиненных гексагональных призм с преимущественным направлением, близким к нормали к поверхности подложки (рис. 1, а).

При выращивании оксида цинка методом газозонового химического синтеза (CVD) при пониженном давлении в качестве исходных реагентов использовали металлический цинк высокой чистоты (99.999%) и кислородно-азотную смесь (20% O₂). 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. В качестве подложек использовали кремниевые пластины ориентации (111). Температура испарения цинка составляла 940–910 К, температура синтеза (вторая зона) — 890 К. Расход кислородно-азотной смеси составлял 1 л/ч. Давление в реакторе поддерживали на уровне 5 Торр. Синтез, как правило, проводили в течение 30 мин. Полученный оксид цинка, согласно данным электронной микроскопии (рис. 1, б), представлял собой слой мелких (все длиной менее 10 мкм) монокристаллов со средними диаметрами отдельных кристаллов $\sim (0.1–1)$ мкм и хорошо выраженной кристаллической огранкой. Они обладали электронным типом проводимости с довольно низким удельным сопротивлением, ~ 10 Ом · см.

Спектры люминесценции регистрировались при возбуждении излучением азотного лазера с длиной волны 337.1 нм (Photonics LN 1000, с длительностью импульса 0.6 нс и энергией в импульсе 1.4 мДж). Возбуждение носило межзонный характер, а использование азотного лазера с набором поглотителей позволяло получать плотность мощности возбуждения от 50 кВт/см² до 70 МВт/см². Люминесценция образца собиралась перпендикулярно к поверхности оптическим

[¶] E-mail: emelch@issp.ac.ru
Fax: (096) 5224693

волноводом, расположенным на расстоянии 100 мм, анализировалась с помощью спектрометра (Jobin-Yvon Spectrometer HR460) и многоканального детектора (PM Hamamatsu R5600U). Измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) слоев ZnO проводились под разными углами по отношению к падающему пучку азотного лазера при комнатной температуре. Спектральное разрешение во всех экспериментах было не хуже 0.01 нм. Морфология нанокристаллов оксида цинка исследовалась в сканирующем электронном микроскопе Jeol-2000. Рентгенофазовый анализ образцов выполняли на дифрактометре Siemens-D500 с Fe K_{α} -излучением.

3. Результаты

На рис. 1 показана типичная морфология нанокристаллов (НК) ZnO, выращенных из водного раствора путем термического разложения аминок комплексов Zn^{+2} (а)

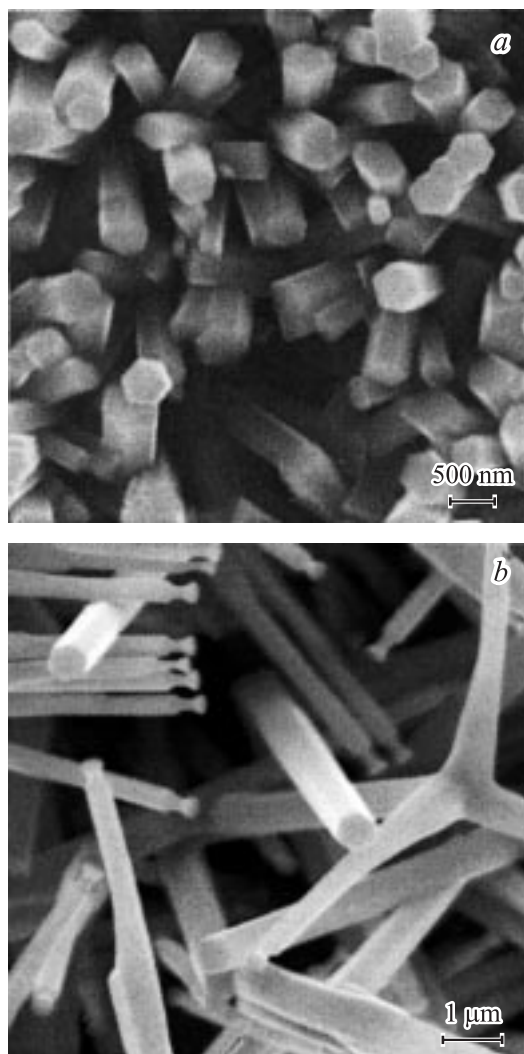


Рис. 1. Общий вид наностержней ZnO, выращенных из водного раствора путем термического разложения аминок комплексов Zn^{+2} (а) и химическим осаждением из паровой фазы (б).

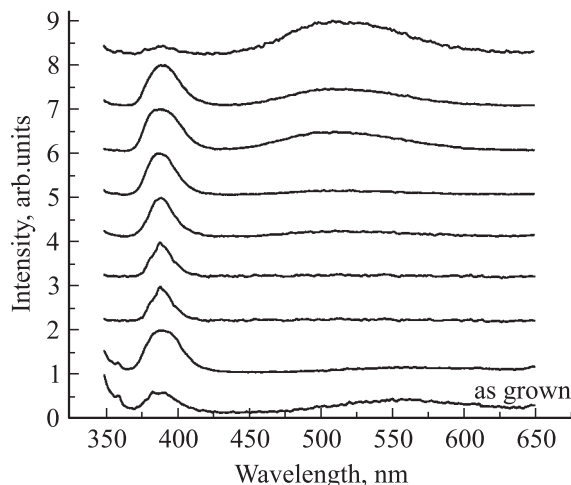


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции наностержней ZnO непосредственно после выращивания и после отжига при температурах 473, 573, 673, 773, 873, 973, 1073 и 1173 К (снизу вверх). Температура измерения 300 К.

и химическим осаждением из паровой фазы (б). Кристаллы ZnO имели форму удлиненных гексагональных призм (наностержней) с преимущественным направлением, близким к нормали к поверхности подложки, в первом методе выращивания и без явно выделенного направления роста для второго метода. Нанокристаллы, выращенные из паровой фазы, имеют отличительную форму верхней части наностержня (участок сужения с „шапочкой“); форма зависела от режима роста. Это позволяет предположить, что нанокристаллы растут по механизму пар–жидкость–кристалл. Рентгенофазовый анализ показал, что оба типа нанокристаллов принадлежит к структуре вюртцита. При этом полуширина дифракционных пиков для газофазных кристаллов составила 0.2° , а для кристаллов, полученных из водного раствора, 0.4° . Эти данные указывают, если учесть одинаковый типичный размер кристаллов, на более совершенную кристаллическую структуру кристаллов, полученных газофазным методом.

Спектры спонтанного излучения нанокристаллов ZnO сразу после выращивания содержали узкую полосу в ультрафиолетовой (УФ) области спектра, обусловленную рекомбинацией свободных экситонов (385 нм), и широкую зеленую полосу, связанную с донорно-акцепторной рекомбинацией (рис. 2). На рис. 2 показана эволюция спектра фотолюминесценции (ФЛ) нанокристаллов оксида цинка в результате их отжига в интервале температур 473–1173 К (отжиг в течение 1 ч на воздухе). Из анализа спектров видно, что при отжиге нанокристаллов в интервале температур 673–873 К наблюдается одна УФ полоса. При температуре отжига выше 900 К интенсивность экситонной ФЛ резко снижается и в спектрах появляется широкая зеленая полоса донорно-акцепторной рекомбинации, которая становится доминирующей при температуре 1173 К.

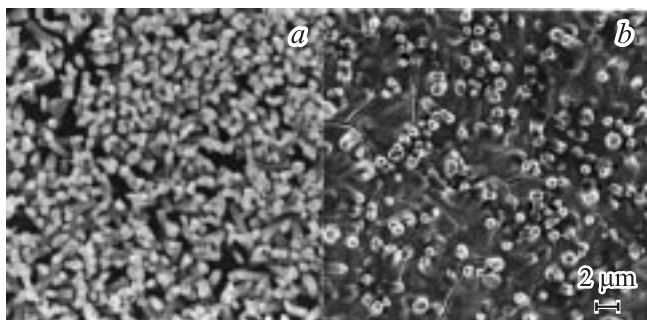


Рис. 3. СМЭ-изображения массивов НК ZnO: *a* — пустой массив НК ZnO, *b* — массив НК ZnO, заполненный диоксидом кремния.

Чтобы повысить термическую стабильность и эффективность оптического возбуждения УФ фотолюминесценции оксида цинка, массив НК ZnO был заполнен аморфными частицами диоксида кремния. Предполагалось, что заполнение пространства между наностержнями ZnO предотвратит испарение кислорода из решетки кристаллов оксида цинка при нагреве, а диффузное рассеяние возбуждающего света в наполнителе повысит эффективность накачки.

Пленку диоксида кремния получали методом электролиза/электрофореза из водного раствора силиката натрия Na_2SiO_3 с концентрацией 2% по объему. Покрываемую структуру включали в цепь как анод. В качестве катода использовали палладиевую пластину размером 10×20 мм. Осаждение пленки проводили в три этапа с промежуточными сушками между этапами при комнатной температуре на воздухе. Напряжение, прикладываемое к электродам, увеличивали от 2 В на первом этапе осаждения до 10 В на третьем этапе осаждения. Процесс осаждения проводили при токах от 2 до 120 мА. Размер частиц SiO_2 , заполняющих пространство между НК ZnO, изменялся от 50 до 200 нм по измерениям методом просвечивающей электронной микроскопии.

На рис. 3 представлены изображения массивов НК ZnO, полученные в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). На рис. 3, *a* приведено изображение пустого массива НК ZnO, на рис. 3, *b* — массива, заполненного диоксидом кремния. Видно, что часть кристаллов ZnO покрыта пленкой полностью, другая часть кристаллов своими вершинами возвышается над пленкой.

Спектры ФЛ пустого (без SiO_2) и заполненного (с SiO_2) массивов НК ZnO, измеренные в одинаковых условиях возбуждения, представлены на рис. 4. В обоих случаях наблюдается только экситонная люминесценция при 385 нм. Интенсивность ФЛ заполненного массива НК ZnO (композиата ZnO– SiO_2) на 10% выше, чем интенсивность ФЛ пустого массива, что указывает на повышение эффективности возбуждения в композите.

Значительный эффект был получен при исследовании термостабильности экситонной ФЛ. На рис. 5 приведены спектры ФЛ тех же образцов, что и на рис. 4, но после

высокотемпературной обработки (973 К, 1 ч на воздухе). Интенсивность экситонной ФЛ пустого массива (кривая 1) НК ZnO значительно ниже по сравнению с интенсивностью экситонной ФЛ заполненного массива (кривая 2). Кроме того, в спектре ФЛ пустого массива ZnO появилась зеленая полоса донорно-акцепторной рекомбинации, вредная для УФ источников света. Интенсивность УФ излучения заполненного массива НК ZnO практически не снижается при высокотемпературном отжиге (973 К). Таким образом, заполнение массива НК ZnO диоксидом кремния повышает как эффективность возбуждения, так и термостабильность экситонной ФЛ.

Оба типа НК ZnO, выращенных методом CVD и из водного раствора, были испытаны с целью получения стимулированного излучения в УФ области спектра. Спектры ФЛ были измерены при температуре 300 К в условиях различного уровня возбуждения азотным

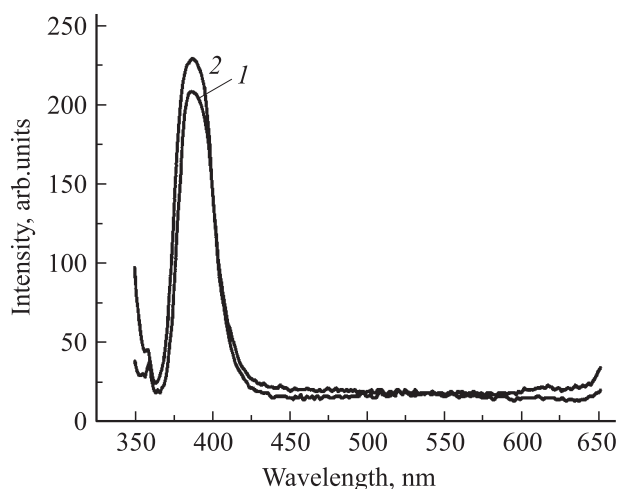


Рис. 4. Спектры ФЛ пустого (1) и заполненного (2) массивов НК ZnO, измеренные в одинаковых условиях возбуждения. Температура измерения 300 К.

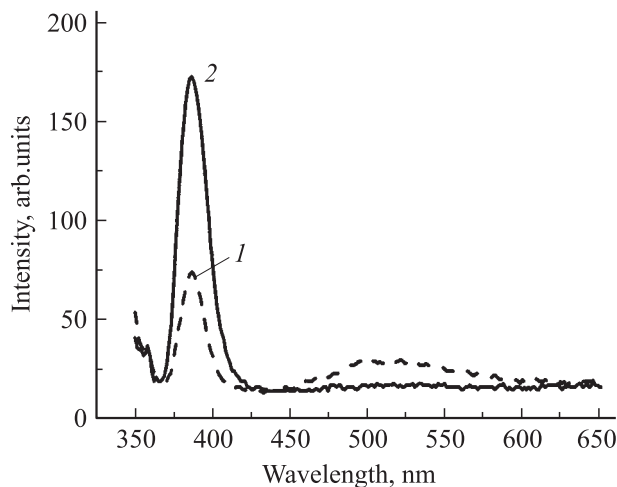


Рис. 5. Спектры ФЛ тех же образцов, что и на рис. 4, после высокотемпературного отжига (973 К, 1 ч, воздух). Температура измерения 300 К.

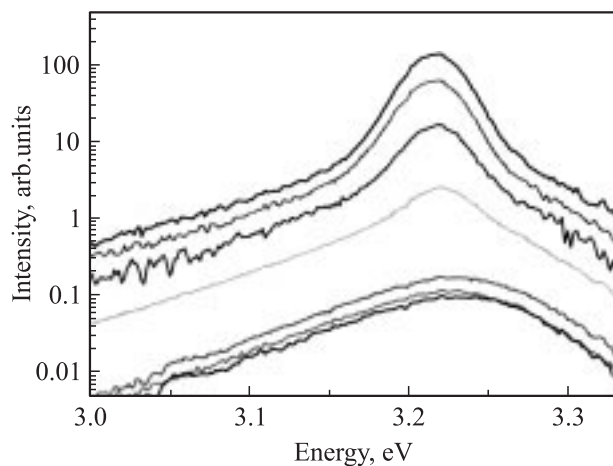


Рис. 6. Спектры ФЛ наностержней ZnO, выращенных методом CVD. Интенсивность возбуждения (снизу вверх) 70, 180, 600, 2500, 8000, 33 000 и 70 000 кВт/см². Температура измерения 300 К.

лазером с длиной волны излучения 337.1 нм вплоть до 70 МВт/см². На рис. 6 представлены спектры ФЛ НК ZnO, полученных газофазным методом, при разных плотностях мощности накачки. При интенсивности возбуждения более 600 кВт/см² наблюдается резкое сужение линии экситонной люминесценции, интенсивность которой растет нелинейно при дальнейшем повышении мощности накачки. Такая зависимость интенсивности ФЛ от плотности мощности накачки указывает на переход от спонтанного к стимулированному механизму УФ излучения в НК ZnO. Измерения спектров ФЛ массива НК ZnO, выращенных из водного раствора методом термического разложения аминоксидов Zn⁺², не выявили перехода к стимулированному излучению во всем диапазоне мощностей накачки. Причиной такого различия в ФЛ двух типов нанокристаллов может быть более дефектная структура кристаллов, выращенных из водного раствора, на что указывают данные рентгенодифракционных измерений.

4. Заключение

Синтезированы нанокристаллы ZnO в форме гексагональных стержней (диаметр 150–500 нм, длина 1–10 мкм) двумя различными способами: кристаллизацией из водного раствора путем термического разложения аминоксидов Zn⁺² и химическим осаждением из паровой фазы при низком давлении (CVD) без использования катализатора.

Исследована термостабильность ФЛ НК ZnO в диапазоне 300–1200 К. Показано, что при температуре отжига выше 900 К интенсивность экситонной ФЛ резко снижается и в спектрах появляется широкая зеленая полоса донорно-акцепторной рекомбинации.

При заполнении массива НК ZnO диоксидом кремния интенсивность экситонной ФЛ повышается на 10% и

практически не снижается при высокотемпературном отжиге (973 К). Таким образом, заполнение массива НК ZnO диоксидом кремния повышает как эффективность возбуждения, так и термостабильность экситонной ФЛ.

Наблюдается переход от спонтанной к стимулированной УФ ФЛ при интенсивности накачки 600 кВт/см² в НК ZnO, полученных методом CVD.

Авторы благодарят И.И. Зверькову и С.В. Дубоноса за помощь в рентгеновской и электронно-микроскопической характеристике образцов.

Работа выполнена при финансовой помощи IST-2-511616-NoE (PHOREMOST), INTAS (проект № 2002-0796), РФФИ (проекты № 04-02-97263, № 04-02-16437) и CNRS (французско-российский проект № 7781).

Список литературы

- [1] M.H. Huang, S. Mao, H. Fieck, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang. *Science*, **292**, 1897 (2001).
- [2] Y.-K. Tseng, H.-S. Hsu, W.-F. Hsieh, K.-S. Kiu, I.-C. Cheng. *J. Mater. Res.*, **18**, 2837 (2003).
- [3] H. Cao. *Optics Photonics News* (January 2005) p. 24.
- [4] H.T. Ng, B. Chen, J. Li, J. Han, M. Meyyappan, J. Wu, S.X. Li, E.E. Haller. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2023 (2003).
- [5] C.X. Xu, X.W. Sun, C. Yuen, B.J. Chen, S.F. Yu, Z.L. Dong. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 11 118 (2005).
- [6] B.P. Zhang, N.T. Binh, Y. Segawa, K. Wakatsuki, N. Usami. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1635 (2003).
- [7] G.Z. Wang, N.G. Ma, C.J. Deng, P. Yu, C.Y. To, N.C. Hung, M. Aravind, D.H.L. Ng. *Mater. Lett.*, **58**, 2195 (2004).
- [8] L. Vayssieres, K. Keis, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3350 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

Luminescence of the zinc oxide nanorods

G.A. Emelchenko, A.N. Gruzintsev*, A.B. Kulakov, E.N. Samarov, I.A. Karpov, A.N. Red'kin*, E.E. Yakimov*, C. Barthou⁺

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

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

⁺ Université P. et M. Curie, Case 80, 4 Place Jussieu,
75252 PARIS CEDEX 05, France

Abstract Spontaneous and stimulated emission spectra of ZnO nanorods grown by two methods were investigated. The stimulated emission pumped under ultraviolet 337 nm N₂ laser excitation was observed at 385 nm at room temperature from the ZnO nanorods grown by low-pressure CVD. The threshold pumped power for the exciton recombination laser process is of the order of 600 kW/cm².