

# Случайная лазерная генерация вертикальных наностержней ZnO

© А.Н. Грузинцев<sup>¶</sup>, А.Н. Редькин, З.И. Маковой, Е.Е. Якимов, К. Бартхоу (С. Barthou)\*

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

\* Institut des NanoSciences,  
75252 Paris, Cedex 05, France

(Получена 1 ноября 2006 г. Принята к печати 13 ноября 2006 г.)

Получена случайная лазерная генерация с когерентной обратной связью ансамбля вертикальных наностержней ZnO, синтезированных на подложке Si (100). При мощной оптической накачке с длиной волны 337.1 нм и комнатной температуре в области длин волн вблизи 392 нм наблюдалось несколько узких лазерных пиков с шириной 0.1 нм, излучаемых в направлении, перпендикулярном оси наностержней. Исследование зависимости лазерного спектра от площади возбуждения показало хорошее согласие с теорией случайных лазеров. Механизмом лазерного свечения является образование замкнутых траекторий света при многократном когерентном рассеянии на вертикально ориентированных наностержнях ZnO.

PACS: 78.45.+h, 78.66.Hf, 78.67.Lt

## 1. Введение

Современное состояние оптоэлектроники требует поиска лазерных материалов с излучением в синем и ультрафиолетовом (УФ) спектральных диапазонах [1]. Оксид цинка — прямозонный материал, гексагональная модификация которого имеет при комнатной температуре ширину запрещенной зоны 3.37 эВ. Ультрафиолетовое свечение может быть обусловлено рекомбинацией свободных экситонов гексагональной фазы. Согласно литературным данным [2] энергия связи электрона и дырки в экситоне ZnO составляет 60 мэВ. Поэтому экситоны в оксиде цинка термически стабильны при комнатной температуре и возможно получение лазерного эффекта при рекомбинации экситонов. Экситонный механизм лазерной генерации довольно эффективен, что позволяет получать низкие пороговые мощности оптической накачки наностержней ZnO, от 25 кВт/см<sup>2</sup> и выше [3]. В данном случае оптическая обратная связь возникала при отражении света от нижней и верхней перпендикулярных граней стержня. С другой стороны, плотный массив наностержней оксида цинка может давать случайную лазерную генерацию, когда при рассеянии света в массиве случайным образом формируются замкнутые траектории света (андерсоновская локализация). Необходимым условием формирования случайной лазерной генерации является определенное превышение суммы длин светового пути в усиливающей среде над суммой длин в неусиливающей среде замкнутой траектории света [4]. Наиболее просто получить данного типа лазерную генерацию при оптической накачке порошка ZnO с микрометровыми размерами зерна. В этом случае [5,6] лазерное излучение не имеет выделенного направления и состоит из множества узких линий (с полушириной около 0.1 нм), число которых увеличивается с ростом пространственной области оптического возбуждения по-

рошка, ведущим к увеличению многообразия возможных замкнутых траекторий света. Аналогичного типа механизм лазерной генерации наблюдался авторами [7] на массиве произвольно ориентированных наностержней ZnO.

Тем не менее изучение механизмов случайной лазерной генерации в оксиде цинка представляет большой интерес для создания полупроводниковых лазеров большой мощности, поскольку при существенном превышении пороговых режимов оптической или электрической накачки экситонный механизм лазерной генерации уступает место механизму рекомбинации электронно-дырочной плазмы. Это делает оксид цинка перспективным для создания мощных полупроводниковых лазерных источников света в УФ спектральном диапазоне с малым порогом накачки. Однако при произвольной ориентации замкнутых траекторий света в рассеивающей среде исходящее лазерное излучение не имеет выделенного направления. Вместе с тем в работе [8] была теоретически и экспериментально показана возможность случайной лазерной генерации в возбужденной полупроводниковой пленке оксида цинка. На поликристаллических пленках ZnO при комнатной температуре и при накачке азотным лазером авторы обнаружили случайное стимулированное излучение, каналированное внутри пленки. Исследованы зависимости угловой направленности и процессов рассеяния лазерного пучка в пленке от состава верхнего покровного слоя. Предложено объяснение эффекта: формирование плоских замкнутых резонаторных траекторий света внутри пленки оксида цинка.

Интересно исследовать эффект случайной лазерной генерации при интенсивном оптическом возбуждении в анизотропных средах другого типа — ориентированных в одном направлении наностержнях ZnO. В этом случае также логично предположить анизотропию процессов рассеяния света и формирование определенным образом преимущественно ориентированных замкнутых траекторий света. Следовательно, случайная лазерная генерация

<sup>¶</sup> E-mail: gran@ipmt-hpm.ac.ru  
Fax: (495) 9628047

также будет анизотропной в пространстве. Цель данной работы — исследование эффектов случайной лазерной генерации на экситонах и на электронно-дырочной плазме в сильно возбужденном ультрафиолетовым излучением азотного лазера ансамбле вертикальных наностержней оксида цинка.

## 2. Эксперимент

Наностержни из оксида цинка выращивали на подложке Si (100) методом газофазного химического синтеза (CVD) при пониженном давлении. В качестве исходных реагентов использовали металлический цинк высокой чистоты (99.999%) и кислородно-аргоновую смесь (20% 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 670°C, температура синтеза (вторая зона) — 650°C. Кислородно-аргоновая смесь поступала в реактор со скоростью 1 л/ч. Расход цинка составлял 20–28 г/ч. Таким образом, в расчете на молярное соотношение синтез проводился в среднем примерно при 30-кратном избытке паров цинка по отношению к кислороду. При этом избыток паров цинка увеличивался от начала к концу реактора. Давление в реакторе поддерживали на уровне 5 Торр. Синтез проводили в течение 30 мин на подложках, расположенных в реакторе на разном расстоянии от источника цинка.

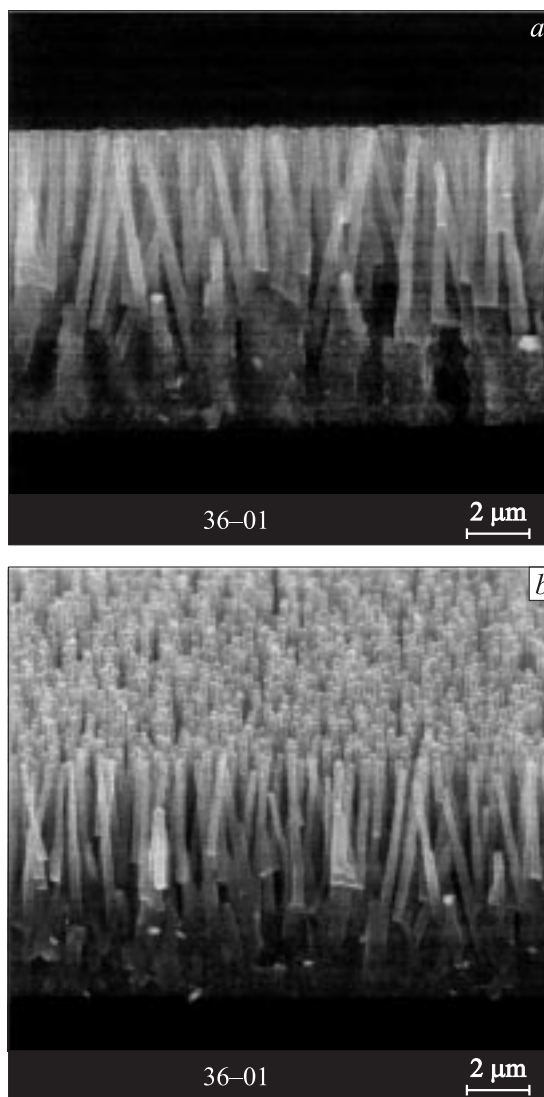
Полученный оксид цинка согласно данным электронной микроскопии (рис. 1) представляет ансамбль почти вертикально стоящих наностержней одинаковой длины 10 мкм со средними диаметрами отдельных кристаллитов  $\sim 0.3$  мкм и хорошо выраженной кристаллической гексагональной огранкой. Они обладали электронным типом проводимости с довольно низким удельным сопротивлением,  $\sim 10$  Ом · см. Правильная гексагональная форма нанокристаллов говорит о преобладании гексагональной модификации ZnO, что было подтверждено методом рентгеновской дифрактометрии.

Спектры люминесценции регистрировались при возбуждении излучением азотного лазера с длиной волны 337.1 нм (Photonics LN 1000, длительность импульса 0.6 нс, энергия в импульсе 1.4 мДж). Возбуждающий луч падал перпендикулярно поверхности подложки Si (100), а использование азотного лазера с набором поглотителей позволяло получать плотность мощности возбуждения от 50 кВт/см<sup>2</sup> до 70 МВт/см<sup>2</sup>. Люминесценция образца собиралась оптическим волноводом, расположенным на расстоянии 100 мм от подложки, и анализировалась с помощью спектрометра (Jobin-Yvon Spectrometer HR460) и многоканального детектора (PM Hamamatsu R5600U). Измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) слоев ZnO проводились под разными

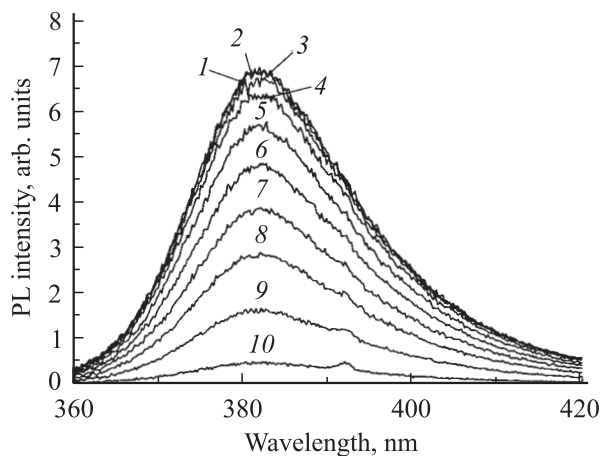
углами  $\theta$  по отношению к падающему перпендикулярно поверхности образца пучку азотного лазера при комнатной температуре. Спектральное разрешение во всех экспериментах было не хуже 0.01 нм. Морфология нанокристаллов оксида цинка исследовалась в сканирующем электронном микроскопе Jeol-2000.

## 3. Результаты и их обсуждение

Прежде всего следует отметить неоднородную толщину наностержней ZnO по высоте (рис. 1): наблюдается незначительное уменьшение их диаметра к концу стержня. При этом нижняя часть нанокристаллов оксида цинка на подложке кремния практически срастается в сплошной поликристаллический слой. Это связано с тем,



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические изображения образцов нанокристаллов оксида цинка на подложке Si (100). Температура испарения Zn — 670°C, температура в зоне роста — 650°C. *a* — вид с торца сколотого образца; *b* — вид скола под углом 45°.



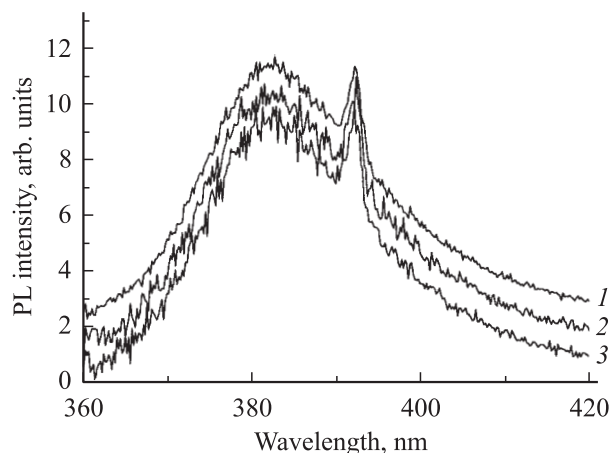
**Рис. 2.** Спектры фотолуминесценции наностержней ZnO при интенсивности возбуждающего излучения азотного лазера  $70 \text{ МВт/см}^2$  и разных углах регистрации  $\theta$ : 1 —  $0^\circ$ , 2 —  $10^\circ$ , 3 —  $20^\circ$ , 4 —  $30^\circ$ , 5 —  $40^\circ$ , 6 —  $50^\circ$ , 7 —  $60^\circ$ , 8 —  $70^\circ$ , 9 —  $80^\circ$ , 10 —  $90^\circ$ . Температура измерений 300 К.

что в начале процесса синтеза идет интенсивное зарождение множества поликристаллов ZnO на поверхности кремния. Лишь в дальнейшем некоторые из них дают начало росту вертикальных наностержней, диаметр и плотность которых на подложке определяется плотностью потоков паров цинка и кислорода. Для исследования были выбраны вертикально ориентированные наностержни, имеющие следующие характерные размеры: длина  $\sim 10 \text{ мкм}$  и диаметр 250 нм в самой тонкой части (рис. 1, б). Эти нанокристаллы ZnO имеют тонкую и более толстые части, а также массивный постамент, из которого происходит рост стержня.

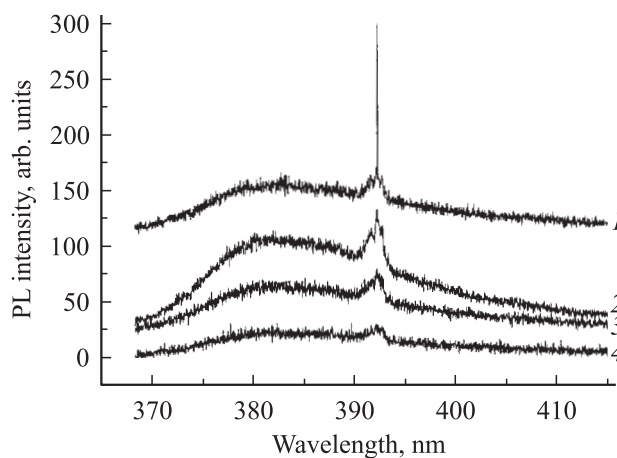
На рис. 2 представлены спектры ФЛ образцов вертикальных наностержней ZnO, измеренные при комнатной температуре для разных углов регистрации и интенсивности возбуждения излучением азотного лазера  $70 \text{ МВт/см}^2$ . При малых углах регистрации кривые краевого свечения состоят из широкой полосы с максимумом при 382 нм (линия рекомбинации свободных экситонов) [1–3]. В этом диапазоне мощностей накачки увеличение угла регистрации люминесценции ведет к значительному уменьшению интенсивности экситонного свечения без изменения ее полуширины (14–15 нм). Однако начиная с углов  $70^\circ$  относительно нормали к поверхности образца (или к оси наностержней) одновременно с уменьшением интенсивности широкой полосы 382 нм появляется узкий пик свечения с максимумом при 392.3 нм (рис. 2, кривая 8). Интенсивность этой узкой *P*-полосы ФЛ, ширина на полувысоте которой составляет 2–3 нм, достигает максимальной величины для углов регистрации  $\theta = 90^\circ$ . Для наностержней ZnO (рис. 2) широкая полоса 382 нм является спонтанной экситонной люминесценцией, а узкая полоса с максимумом при 392.3 нм является стимулированной ФЛ, начинающейся с мощностей накачки  $\sim 70 \text{ МВт/см}^2$ . Узкая

полоса лазерной генерации возникает в этом случае при излучательной рекомбинации электронно-дырочной плазмы (ЭДП) в оксиде цинка.

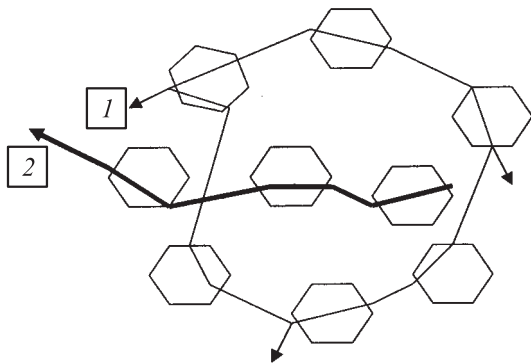
Более детально спектр люминесценции вертикальных наностержней ZnO при регистрации в скользящем режиме в различных местах образца показан на рис. 3. При размере пятна возбуждения  $1 \times 3 \text{ мм}^2$  спектр вынужденной люминесценции практически не зависит от исследуемого места. В этом случае на столь большой исследуемой площади имеется множество разнообразных замкнутых траекторий света или резонаторов случайного типа с различной резонансной длиной лазерной генерации. Усреднение дает в результате кривую усиления в оптически возбужденной среде оксида цинка в виде узкого пика с максимумом при 392.3 нм и шири-



**Рис. 3.** Спектры фотолуминесценции наностержней ZnO при интенсивности  $70 \text{ МВт/см}^2$  и размере  $1 \times 3 \text{ мм}^2$  пятна возбуждающего излучения азотного лазера в различных местах (1–3) исследуемого образца при угле регистрации  $\theta = 90^\circ$ . Температура измерений 300 К.



**Рис. 4.** Спектры фотолуминесценции наностержней ZnO при интенсивности  $70 \text{ МВт/см}^2$  и диаметре 100 мкм пятна возбуждающего излучения азотного лазера в различных местах (1–4) исследуемого образца при угле регистрации  $\theta = 90^\circ$ . Температура измерений 300 К.



**Рис. 5.** Схематическая диаграмма формирования случайных лазерных резонаторов — замкнутых траекторий (1) и незамкнутых траекторий (2) усиления света в сильно рассеивающей среде вертикальных наностержней ZnO с гексагональной огранкой.

ной на полувысоте 3 нм. Чтобы увидеть узкие линии лазерной генерации отдельных резонаторов — замкнутых траекторий света в ансамбле наностержней ZnO, необходимо уменьшать пятно возбуждения на образце. На рис. 4 показаны спектры люминесценции разных мест образца при уменьшении пятна возбуждения до 100 мкм в диаметре. Это осуществлялось за счет использования маски из алюминиевой фольги с круглым отверстием, помещенной на пути возбуждающего пучка света. На кривых 1 и 2 хорошо видно появление узких пиков стимулированного свечения с шириной линии 0.1–0.2 нм. Именно наличие замкнутых резонаторных траекторий излучения люминесценции в сильно рассеивающей среде вертикальных наностержней обуславливает данный эффект.

При этом рассеянный свет не полностью движется по замкнутой кривой, а часть его рассеивается в окружающее пространство (рис. 5, кривая 1). Чем меньше таких потерь в замкнутом контуре, тем выше добротность случайного резонатора и уже линия лазерной генерации. Поэтому в зависимости от детектируемого места на образце мы регистрируем один (рис. 4, кривая 1) или несколько (рис. 4, кривая 2) контуров различной добротности в пятне оптического возбуждения. Добротность резонатора, случайным образом сформировавшегося в первом месте, очень высокая, и лазерная линия имеет малую ширину и высокую интенсивность. Во втором месте на фоне широкого пика при 392.3 нм стимулированной люминесценции различимы по меньшей мере две линии лазерной генерации при 392 и 392.5 нм с гораздо меньшей интенсивностью и большой шириной 0.3 нм, что свидетельствует о меньшей добротности замкнутого резонатора. В третьем и четвертом местах образца вертикальных наностержней ZnO (рис. 4, кривые 3 и 4) узкие линии лазерной генерации вообще отсутствуют. Имеется лишь широкий пик стимулированной безрезонаторной люминесценции при 392.3 нм электронно-дырочной плазмы в совсем широкий пик

при 382 нм спонтанной экситонной люминесценции. Очевидно, в данных местах вообще не формируется замкнутых резонаторных контуров света, а происходит только свечение сильно возбужденных верхних концов наностержней оксида цинка по незамкнутой траектории (рис. 5, кривая 2).

Учитывая межзонный характер оптического возбуждения стержней оксида цинка азотным лазером, можно считать, что неравновесные носители генерируются только в очень тонком (0.1 мкм) верхнем слое на их поверхности. Следовательно, области оптического усиления на вершинах стержней имеют толщину 0.1 мкм при среднем латеральном размере 0.3 мкм (диаметр стержней). Поэтому область оптической генерации в нашем случае можно представить набором гексагональных дисков, хаотически расположенных в плоскости вершин вертикальных наностержней ZnO (рис. 5). Любое отклонение света из этой плоскости снижает суммарный коэффициент усиления стимулированной люминесценции как для замкнутых, так и для открытых траекторий света. Благодаря этому мы регистрируем пик стимулированной ФЛ при 392.3 нм только для больших углов наблюдения,  $\theta = 70\text{--}90^\circ$  (рис. 2). Спонтанное же свечение экситонов 382 нм, напротив, спадает по закону Ламберта  $\propto \cos^2 \theta$ , справедливому для плоских люминесцирующих поверхностей гексагональных дисков. Вообще для усиливающей среды в виде набора дисков, расположенных в одной плоскости, логично предположить превалирование [9] процессов рассеяния света и формирования лазерных замкнутых траекторий света, ориентированных также преимущественно в этой плоскости. Если для больших площадей возбуждающего пятна  $1 \times 3 \text{ мм}^2$  на поверхности образца возможно образование множества резонаторов такого рода, то с уменьшением пятна число траекторий–резонаторов уменьшается. В принципе существует минимальный критический размер пятна возбуждения, меньше которого не удастся наблюдать случайную генерацию. Он зависит от диаметра и плотности наностержней ZnO на подложке кремния и в нашем случае составляет как раз 100 мкм, поскольку в этом случае лазерная генерация проявляется уже не для всех мест образца (рис. 4).

## 4. Заключение

Таким образом, обнаруженную нами лазерную генерацию света вертикальных наностержней ZnO на подложке кремния (100) при больших мощностях вертикальной ультрафиолетовой импульсной накачки можно объяснить процессами формирования замкнутых траекторий света при рассеянии его на вершинах стержней, названными в литературе случайной лазерной генерацией. Механизмом генерации в данном случае, судя по спектральному положению линий, является излучательная рекомбинация электронно-дырочной плазмы в оксиде цинка. При этом с уменьшением пятна оптического

возбуждения на поверхности образца возможно наблюдение отдельных узких линий с шириной на полувысоте  $\sim 0.1$  нм, соответствующих отдельным замкнутым контурам излучения люминесценции ЭДП. Данное лазерное свечение, как и стимулированное безрезонаторное свечение ЭДП, имеет преимущественное направление в плоскости, формируемой плоскими верхними торцами исследованных наностержней. При этом интенсивность лазерного света возрастает при регистрации вдоль этой плоскости, в то время как интенсивность спонтанной люминесценции свободных экситонов уменьшается. Случайную генерацию на ансамбле наностержней удалось наблюдать благодаря их высокой плотности, вертикальности и практически одинаковой длине по всей подложке кремния.

Обратная связь стимулированного излучения формируется в данном случае случайным образом за счет сильного рассеяния света в ансамбле вертикальных наностержней ZnO (рис. 5). Для получения такого рода лазерной генерации не требуется использования зеркальных сколов или распределенной обратной связи, применяемых в традиционных тонкопленочных полупроводниковых лазерах. Перспективным является использование такого рода структур, дающих, несмотря на случайный характер процесса рассеяния света, лазерное ультрафиолетовое свечение вдоль поверхности полупроводниковой подложки кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы РАН „Квантовые вычисления“ и грантов РФФИ (проекты № 04-02-16437 и 05-02-39010).

## Список литературы

- [1] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh. Jap. J. Appl. Phys., **30**, L1998 (1991).
- [2] M.H. Huang, S. Mao, H. Feiick, H. Yan, Y. Wu, H. King, E. Waber. Science, **292**, 1897 (2001).
- [3] P. Zu, Z.K. Tang, G.K. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koiuma, Y. Segawa. Sol. St. Commun., **103**, 459 (1997).
- [4] H. Cao, J.Y. Xu, Y. Ling, A.L. Burin, E.W. Seeling, X. Liu, R.P. Chang. IEEE J. Select. Topics Quant. Electron., **9**, 111 (2003).
- [5] H. Cao, J.Y. Xu, E.W. Seeling, X. Liu, R.P. Chang. Appl. Phys. Lett., **76**, 2997 (2000).
- [6] А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, Е.Е. Якимов, К. Барту, П. Беналул. ФТП, **39**, 692 (2005).
- [7] H.C. Hsu, C.Y. Wu, W.F. Hsieh. J. Appl. Phys., **97**, 064 315 (2005).
- [8] C. Yuen, S.F. Yu, S.P. Leong, H.Y. Yang, S.P. Lau, N.S. Chen. Appl. Phys. Lett., **86**, 031 112 (2005).
- [9] S.F. Yu, C. Yuen, S.P. Lau, W.I. Park, G.C. Yi. Appl. Phys. Lett., **84**, 3241 (2004).

Редактор Л.В. Шаронова

## Random laser action of the vertical ZnO nanorods

A.N. Gruzintsev, A.N. Redkin, Z.I. Makovej, E.E. Yakimov, C. Barthou\*

Institute of Microelectronics Technology Problems,  
Russian Academy of Sciences,  
142432 Chernogolovka, Russia  
\* Institut des NanoSciences,  
75252 Paris Cedex 05, France

**Abstract** Random ultraviolet laser action with coherent feedback has been observed in ZnO vertical nanorod arrays obtained on Si(100) substrate. Under 337.1 nm high pumping optical excitation at room temperature, several sharp lasing peaks at around 392 nm with a linewidth 0.1 nm has been observed in direction normal to the nanorod axis. In addition, the dependence of the lasing spectrum of the excitation ares is shown in good agreement with the random laser theory. The mechanism of laser emission is attributed to light cavities formation by the coherent multiple scattering among the vertical oriented ZnO nanorods.