

Модовая структура излучения лазеров из наностержней ZnO с одним металлическим зеркалом

© А.Н. Грузинцев[¶], Г.А. Емельченко*, А.Н. Редькин, В.Т. Волков, Е.Е. Якимов, Д. Висимберга (G. Visimberga)⁺

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

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

⁺ Национальный институт им. Тиндала, Университетский колледж Корка, Корк, Ирландия

(Tyndall National Institute, University College Cork, Prospect Row, Cork, Ireland)

(Получена 26 января 2010 г. Принята к печати 5 февраля 2010 г.)

Методами оптической люминесцентной микроскопии исследовано влияние длины наностержней оксида цинка (диаметром 500 нм) на модовую структуру их лазерной генерации в ультрафиолетовой области спектра. Показано, что одиночные наностержни с металлическим зеркалом на одном из торцов имеют всего лишь две–три лазерных моды для малых длин нанорезонаторов (8–20 мкм). Установлена различная величина оптических потерь продольных и поперечных волноводных мод в наностержне, лежащем на стеклянной подложке. Повышение оптической добротности и уменьшение порогов лазерной генерации можно объяснить отражением света от металлического зеркала на торце стержня.

1. Введение

В последнее время экспериментально были реализованы [1–4] полупроводниковые лазеры на основе наностержней GaN, ZnO и CdS. Было показано, что даже единственный 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 каналирование оптических мод и повышает 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].

Эксперимент показывает [1–3], что лазерное излучение наностержней выходит через их торцевые грани. Верхний и нижний торцы выполняют роль двух отражающих зеркал резонатора Фабри–Перо. В работе [6] показано, что из-за дифракции света на торце коэффициент отражения этих зеркал разный для разных волновых мод и варьируется в диапазоне 0.12–0.4 для границы раздела воздух–оксид цинка. Если нижний торец стержня остается прикрепленным к ростовой подложке из сапфира или кремния, то отражение на нем становится еще меньше (0.05–0.25). Конечно, в этом случае говорить о наностержне как об оптимальном лазерном резонаторе

не приходится. Для повышения добротности резонатора интересно было бы нанести на торцы наностержня ZnO настоящие зеркала с более высоким (близким к 1) коэффициентом отражения. В этом случае большая величина обратной связи приводила бы к существенному уменьшению пороговой мощности возникновения лазерной генерации внутри нанорезонатора из оксида цинка.

В настоящей работе исследованы оптические свойства отдельных наностержней оксида цинка с металлическим зеркалом на одном из перпендикулярных торцов. Цель данной работы — методами электронной и оптической микроскопии подробно изучить спектральные характеристики и пространственное распределение лазерной генерации в полупроводниковых наностержнях ZnO с одним зеркалом на торце, а также определить влияние длины наностержней на модовую структуру лазерного излучения при оптической накачке.

2. Эксперимент

Синтез исследованных наностержней проводили в двухзонном кварцевом реакторе проточного типа [7]. В первую зону (испарения) помещали навеску гранулированного высокочистого цинка (99.99%), во вторую зону (синтеза) помещали подложки. В качестве подложек использовали пластины кремния ориентации {100}. Синтез проводили при пониженном давлении в условиях непрерывной откачки. Давление в реакторе поддерживалось на уровне 10^3 Па. Во время синтеза температура зоны испарения составляла 630°C, температура зоны синтеза — 580°C. В ходе процесса в первой зоне происходило испарение цинка, пары которого поступали во вторую зону, где смешивались с кислородо-аргоновой смесью (15% O₂). В результате взаимодействия паров

[¶] E-mail: gran@iptm.ru

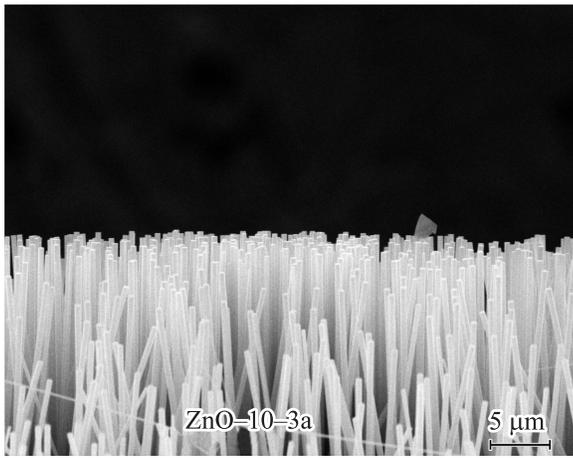


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение ансамбля вертикальных наностержней оксида цинка.



Рис. 2. Изображение в оптическом люминесцентном микроскопе наностержня ZnO (длиной 140 мкм) с зеркалом из алюминия на торце 1 и свободным торцом 2.

цинка с кислородом происходило осаждение нанокристаллов оксида цинка на подложки. Для синтеза использовали газы марки ОСЧ. Газовую смесь подавали в реактор со скоростью бл/ч. Расход цинка составлял 30–32 г/ч. Процесс синтеза продолжался 15–20 мин. Согласно данным электронно-микроскопических исследований [7], синтезированные образцы представляли собой ориентированные перпендикулярно подложке ансамбли четко ограниченных (рис. 1) монокристаллических наностержней оксида цинка (диаметром 500 нм) длиной 10–100 мкм в зависимости от времени роста.

Нанесение зеркал на торцы стержней проводили по следующей схеме. Массив наностержней на подложке кремния был ориентирован почти вертикально. Поэтому электронно-лучевое напыление слоя алюминия толщиной 50 нм давало 100%-е зеркало на верхнем торце стержня. Далее проводилось ультразвуковое стряхивание стержней в воде на подложку из стекла. В результате на подложке получалось множество отдельных стержней различной длины с металлическим зеркалом на одном конце, имеющих перпендикулярный оси стержня второй торец (рис. 2). Из-за различных показателей преломления воздуха и оксида цинка происходит полное или частичное отражение волноводной моды на данном торце наностержня. Таким образом формируется второе полупрозрачное зеркало резонатора Фабри–Перо. В результате имеем стержни из оксида цинка длиной от 8 до 100 мкм и диаметром 0.5 мкм с двумя зеркалами на торцах — из алюминия и материала волновода с большим показателем преломления соответственно (рис. 2). Очевидно, что данного рода нанорезонатор имеет гораздо более высокую добротность по сравнению с простым наностержнем с перпендикулярными торцами [6]. В такого рода резонаторе при излучении полупроводника происходит формирование связанных фотонных мод внутри стержня. Конечно, добротность не будет очень высокой и рано или поздно излучение выходит из полупрозрачного конца наностержня. Для регистрации именно излучательных мод мы использовали метод оптической люминесцентной микроскопии при комнатной температуре.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались при возбуждении третьей гармоникой неодимового лазера с длиной волны 355 нм, длительностью импульса 7 нс и энергией в импульсе 1.4 мДж. Возбуждение носило межзонный характер, а фокусирование лазера в пятно диаметром 500 мкм с набором поглотителей позволяло получать плотность мощности возбуждения от 1 кВт/см² до 5 МВт/см². Люминесценция образца собиралась перпендикулярно поверхности подложки короткофокусным объективом оптического микроскопа и анализировалась с помощью спектрометра и многоканального CCD-детектора. Пространственное разрешение этой системы было не хуже 1 мкм. Измерения спектров проводились при комнатной температуре (300 К). Спектральное разрешение во всех измерениях было не хуже 0.01 нм. Морфология наностержней оксида цинка исследовалось также в сканирующем электронном микроскопе Jeol-2000.

3. Результаты и обсуждение

Прежде всего следует отметить, что ультразвуковое стряхивание стержней из ансамбля приводило к осаждению на стеклянной подложке одиночных наностержней различной длины с алюминиевым зеркалом на торце. Это связано с тем, что перелом стержня может произой-

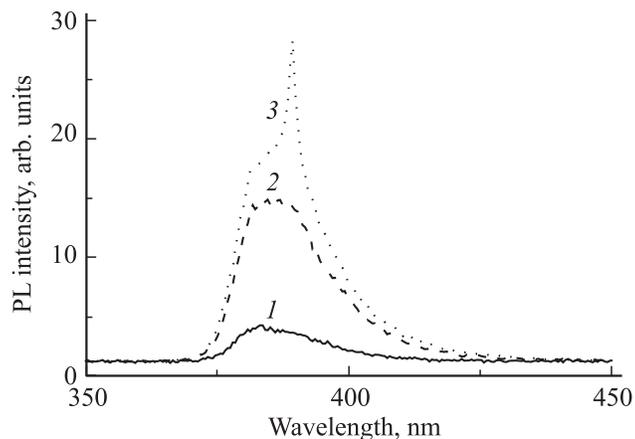


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (PL) с покрытого зеркалом торца наностержня ZnO (длиной 140 нм) при различной интенсивности возбуждающего излучения, кВт/см²: 1 — 10, 2 — 27, 3 — 50.5. Температура измерений 300 К.

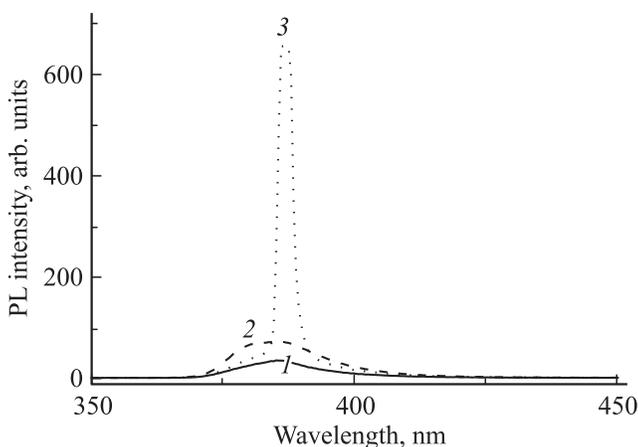


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции (PL) со свободного торца наностержня ZnO (длиной 140 нм) при различной интенсивности возбуждающего излучения, кВт/см²: 1 — 10, 2 — 27, 3 — 50.5. Температура измерений 300 К.

ти в любом месте, и даже не один раз. В результате на подложке могут появляться часть стержней вообще без алюминия на конце. Однако такого рода образцы легко видны и могут быть идентифицированы в люминесцентном микроскопе по интенсивности свечения торцов. Как правило, свободный (без зеркала) торец светит гораздо интенсивнее всего остального объема стержня и покрытого алюминием торца. Для исследования были выбраны различные по длине наностержни. При этом максимальная длина составляла 140 нм, что позволяло через оптический микроскоп возбуждать люминесценцию всего стержня (диаметр пятна 500 мкм), но провести анализ сигнала свечения с каждого из торцов в отдельности (анализируемая область сигнала 30 мкм). Два характерных по форме спектра люминесценции с торцов с зеркалом и без него приведены на рис. 3 и 4 соответственно. Спектры торца 1 (с зеркалом) пред-

ставляют собой довольно широкие полосы спонтанной экситонной люминесценции с максимумом при 383 нм для различных интенсивностей лазерной накачки. Лишь для максимальной интенсивности начинает проявляться вклад стимулированного свечения в виде узкой полосы с максимумом при 390 нм (рис. 3, кривая 3). Вероятно, в данном случае мы наблюдаем свечение боковой поверхности наностержней, а через металлическое зеркало волновые моды не выходят совсем. Торец 2 (без зеркала) с увеличением интенсивности лазерной накачки до 50.5 кВт/см² дает преимущественно стимулированное свечение в виде узкой полосы с максимумом при 388 нм (рис. 4). При этом яркость свечения торца без зеркала более чем в 100 раз превышает яркость свечения покрытого алюминием торца. Таким образом, излучение лазеров из наностержней ZnO с одним металлическим зеркалом происходит с торца, свободного от металла (рис. 2). Переход от спонтанной люминесценции к вынужденному излучению происходит с увеличением мощности оптического возбуждения.

На рис. 5 представлена зависимость суммарной интенсивности свечения наностержня ZnO (длиной 140 нм) от мощности оптической накачки импульсным лазером. Излом на кривой 1 при 32.1 кВт/см² соответствует пороговой мощности включения 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 (около 3 нм) *P*-полосу, максимум которой расположен при 388 нм и практически не сдвигается в длинноволновую сторону с дальнейшим ростом мощности накачки. Дальнейшее увеличение накачки приводит к появлению в этой полосе тонкой структуры, соответствующей различным модам лазерной генерации оптического нанорезонатора. В нашем случае

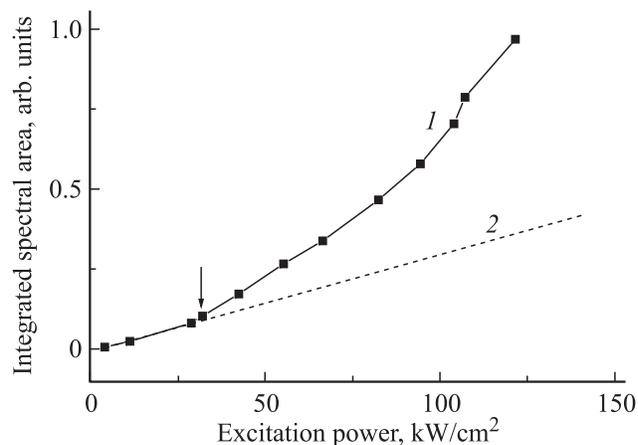


Рис. 5. Зависимость площади под кривой краевого свечения наностержня ZnO (длиной 140 нм) от интенсивности лазерной накачки (1) в сравнении с линейной зависимостью (2). Температура измерений 300 К.

режим лазерной генерации начинается при мощностях накачки ~ 100 кВт/см², что обуславливает второй излом на кривой 1 (рис. 5). В этот момент начинается генерация света для тех волноводных мод резонатора, для которых усиление за один проход превышает выходные потери на торцах наностержня ZnO.

Для подробного изучения зависимости модовой структуры наших лазеров от длины стержней мы поочередно анализировали в оптическом микроскопе люминесценцию различных одиночных стержней при мощности возбуждения 125 кВт/см², заведомо превышающей порог лазерной накачки (рис. 6). При этом, согласно изображению в микроскопе, можно было с точностью до 1 мкм определить длину исследуемого стержня. Хорошо различима для всех образцов тонкая модовая структура спектра с шириной линии ~ 1 нм.

Удивительно, что число этих линий довольно небольшое, и логично предположить, что в данном случае лазерная генерация возникает только на продольных волноводных модах наностержней ZnO с нулевым волновым вектором, перпендикулярным оси стержней. Это легко понять, если учесть более слабую локализацию в стержне излучения поперечных мод. В результате этого часть излучения волноводных мод данного типа проникает в подложку из стекла, которое довольно сильно поглощает ультрафиолетовое краевое свечение оксида цинка. Поэтому усиление на данных модах было слабее, чем на продольных, и лазерной генерации на них не возникло. Зная спектральное положение линий продольных мод, из формулы для резонатора Фабри–Перо можно определить длину оптического резонатора из двух зеркал на торцах стержня:

$$L = \lambda_1 \lambda_2 / [2n(\lambda_2 - \lambda_1)], \quad (1)$$

где L — длина наностержня, $n = 2.05$ — показатель преломления оксида цинка на длине волны краевого свечения, $\lambda_2 = 388.4$ нм и $\lambda_1 = 386.4$ нм — спектральное положение соседних лазерных мод, взятое из кривой 1 (рис. 6) свечения при максимальной мощности лазерной накачки. Для данного случая расчет по формуле (1) дает значение длины нанорезонатора 18.2 мкм, что совпадает (с точностью до 1 мкм) с данными по оптической микроскопии. Аналогичные расчеты были выполнены для остальных кривых на рис. 6. Были получены значения длин 16.4, 11.5, 8.9 и 8.3 мкм соответственно для кривых 2, 3, 4, 5, совпадающие с данными наблюдений люминесцентных изображений в оптическом микроскопе. Видно, что чем длиннее наностержень ZnO, тем ближе в спектре расположены моды лазерной генерации и тем большее их число возникает. Дело в том, что контур оптического усиления в оксиде цинка в краевой области имеет конечную ширину и совпадает с кривой вынужденного излучения. Из множества продольных мод Фабри–Перо стержня лазерная генерация возможна только на тех, которые попадают в данный контур. Из рис. 6 видно, что для более длинных стержней

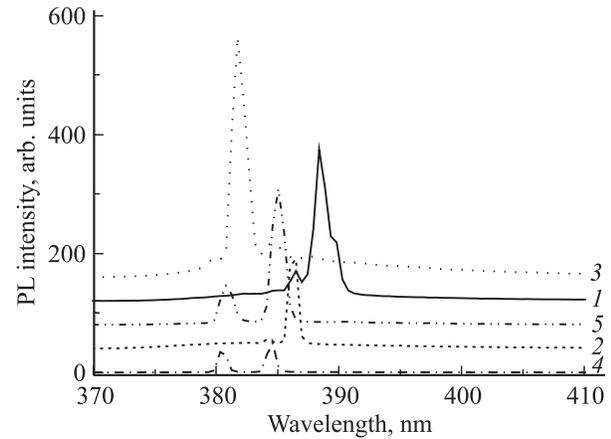


Рис. 6. Спектры лазерной генерации при интенсивности лазерной накачки 125 кВт/см² наностержней ZnO с одним зеркалом различной длины, мкм: 1 — 18.2, 2 — 16.4, 3 — 11.5, 4 — 8.9, 5 — 8.3. Температура измерений 300 К.

возможна генерация трех лазерных мод, а для более коротких — всего лишь двух (кривые 4 и 5). Самый длинный наностержень 140 нм, полученный нами в процессе синтеза и изображенный на рис. 2, имел столько мод, что невозможно было их разрешить в процессе измерений спектра (рис. 4, кривая 3). Очевидно, что для получения одномодового режима лазерной генерации необходимо использование еще более коротких наностержней оксида цинка. Оценки по формуле (1) дают в данном случае значения $L < 6$ мкм для длины нанорезонатора.

В работе [7] нами было исследовано пространственное распределение стимулированного излучения полученных выше нанокристаллов как оптических резонаторов. Приведены результаты измерений угловой зависимости люминесценции для данных наностержней ZnO, практически представляющие собой картину дальнего поля, или модовую структуру стимулированной люминесценции. Хорошо были различимы три максимума, или три моды в угловой зависимости наностержней. Что касается направленности лазерного излучения вдоль оси, то она была довольно слабой (в конусе 60–70°) из-за дифракции света при выходе с торца стержней. Тем не менее практически все выходящее лазерное излучение возможно собрать линзой в параллельный пучок, что важно для практических применений.

Теперь остановимся подробнее на форме и спектральном положении контура усиления или стимулированного свечения нанокристаллов ZnO. Согласно литературным данным [8] и нашим предыдущим исследованиям [4,9], краевая стимулированная люминесценция в оксиде цинка возникает либо при рекомбинации взаимодействующих свободных экситонов, либо при рекомбинации электронно-дырочной плазмы (ЭДП). При этом пороговые мощности накачки первого механизма ниже, чем второго. Теоретические расчеты положения линии стимулированной люминесценции взаимодействующих

экситонов дают для комнатной температуры максимум в диапазоне 384–386 нм, а для ЭДП — в диапазоне 395–397 нм [8]. Сравнение этих значений с нашими экспериментальными данными свидетельствует, что в случае наностержней оксида цинка имеет место лазерная генерация за счет рекомбинации взаимодействующих свободных экситонов. При столкновении и последующей аннигиляции свободных экситонов при комнатной температуре в оксиде цинка возникает так называемая P -линия стимулированного излучения, в пределах которой и возникает лазерная генерация. Конкретное положение и число полос генерации, как мы видели выше, определяются длиной нанорезонатора.

Ширина лазерной линии наностержня ZnO (в нашем случае ~ 1 нм) зависит от добротности (Q) оптического резонатора (рис. 6). Если оценивать добротность стержня большого диаметра по простой модели резонатора Фабри–Перо (без учета дифракции на торце), то для материала с показателем преломления 2.1 без металлических зеркал получаем величину, близкую к единице. Даже с учетом малого диаметра и дифракции света на торце стержня, когда коэффициент отражения для некоторых мод может достигать 40%, согласно работе [10], добротность нанорезонатора будет составлять лишь $Q = 20$. Следовательно, отсутствие специальных зеркал на торцах стержня дает плохую обратную связь в оптическом резонаторе и ухудшает его лазерные характеристики. Использование металлического зеркала в нашем случае позволило увеличить добротность резонатора до 380, что является рекордной величиной для стержней оксида цинка нанометрового размера. Более точное описание процессов лазерной генерации в наностержне требует численного решения уравнений Гельмгольца для ограниченной среды с учетом взаимодействия света с материалом подложки. При этом поперечные волноводные моды больше взаимодействуют с подложкой (стеклом), на которой лежит стержень, и поглощаются в ней. Из-за этого число мод в генерации резко уменьшается и мы наблюдаем лишь продольные оптические моды с волновым вектором, параллельным оси стержня. Очевидно, что это происходит из-за небольшой разницы показателей преломления стекла и оксида цинка. Для наблюдения всех мод возможно использование подложки из пористого стекла с меньшим показателем преломления и меньшим поглощением ультрафиолетового излучения. С другой стороны, усиление поперечных волноводных мод всегда будет меньше, чем продольных, поскольку большая часть их электромагнитного поля находится вне наностержня, т. е. вне усиливающей среды.

4. Заключение

Изучены с помощью оптического микроскопа спектры ФЛ одиночных наностержней оксида цинка различной длины, полученных методом газофазного синтеза, с алю-

миниевым зеркалом на одном из торцов. Сделаны выводы о механизмах возникновения, модовой структуре и пороговых мощностях возбуждения лазерной генерации при оптической накачке импульсами третьей гармоники неодимового лазера. Показано, что наностержни ZnO с металлическим зеркалом имеют преимущества по всем параметрам лазерного излучения по сравнению с наностержнями без зеркал. Обладая более узкими линиями излучения, они дают стимулированную люминесценцию в направлении вдоль продольной оси стержней со стороны открытого торца. Анализ механизмов излучательной рекомбинации в процессах лазерной генерации позволил по длине волны максимумов соответствующих линий определить, что в наностержнях преобладает рекомбинация взаимодействующих свободных экситонов. Измерения интенсивности стимулированной краевой люминесценции образцов разной длины свидетельствуют о влиянии интерференции света на торцах на спектр и число мод лазерной генерации наностержней ZnO. Исследование ФЛ наностержней ZnO малой длины (~ 10 мкм) позволило реализовать двухмодовый режим лазерной генерации по сравнению с многомодовым режимом более длинных стержней. В этом случае становится возможным излучение в одномодовом режиме при дальнейшем уменьшении длины до 6 нм.

Установлено, что формирующиеся в процессе роста наностержней оксида цинка имеют эффективную стимулированную ультрафиолетовую люминесценцию свободных экситонов при комнатной температуре и являются перспективными для создания коротковолновых направленных одномодовых лазерных источников света. Для дальнейшего улучшения параметров генерации возможен синтез по предложенному методу одномодовых резонаторов-наностержней оксида цинка с двумя перпендикулярными торцами, покрытыми металлическими зеркалами, коэффициент отражения которых зависит от толщины металла.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке в рамках гранатов РФФИ (№ 10-02-00035 и 07-02-92176).

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] T. Hirai, Y. Harada, S. Hashimoto, T. Itoh, N. Ohno. *J. Luminesc.*, **112**, 196 (2005).
- [4] A.N. Gruzintsev, V.T. Volkov, C. Barthou, P. Benalloul. *Thin Sol. Films*, **459**, 262 (2004).
- [5] H.C. Hsu, C.Y. Wu, W.F. Hsieh. *J. Appl. Phys.*, **97**, 064 315 (2005).
- [6] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. King. *Science*, **292**, 1897 (2001).

- [7] A.N. Gruzintsev, A.N. Redkin, G.A. Emelchenko, C. Barthou, P. Benalloul. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **8**, S148 (2006).
- [8] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen, T. Goto. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2230 (1997).
- [9] А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, Е.Е. Якимов, С. Barthou, P. Benalloul. *ФТП*, **39**(6), 692 (2005) [*Semiconductors*, **39**, 661 (2005)].
- [10] A.V. Maslov, C.Z. Ning. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1237 (2003).

Редактор Л.В. Шаронова

Radiation modes structure of lasers on the base of ZnO nanorods with one metal mirror

A.N. Gruzintsev, G.A. Emelchenko, A.N. Redkin, W.T. Volkov, E.E. Yakimov, G. Visimberga[†]*

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

* Institute of Solid State Physics,
Russian Academy of Sciences,
143432 Chernogolovka, Russia

[†] Tyndall National Institute, University College Cork,
Prospect Row, Cork, Ireland

Abstract The influence of length of zinc oxide nanorods (with diameters 500 nm) on the modes structure of its lasing in the ultraviolet spectrum region is investigated by the method of optical luminescent microscopy. It was shown, that the single nanorods with a metal mirror on one face had only two or three laser modes for the small nanoresonator length (8–20 μm). The different values of optical losses for the longitudinal and the transversal optical modes in the nanorods on a glass substrate were determined. Increase of the resonator Q -factor and reduction of the laser threshold can be explained by light reflection from the metal mirror on the nanorod face.