Письма в ЖЭТФ, том 110, вып. 11, с. 750 – 754

Анализ лазерной генерации тетраподов ZnO, полученных методом карботермического синтеза

А. П. Тарасов[+1)], *Ч. М. Брискина*[+], *В. М. Маркушев*[+], *Л. А. Задорожная*[*], *А. С. Лавриков*[*], *В. М. Каневский*[*]

[+]*Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия*

[*]*Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 17 октября 2019 г.
После переработки 17 октября 2019 г.
Принята к публикации 24 октября 2019 г.

Изучалась лазерная генерация тетраподов ZnO, изготовленных методом пиролитического карботермического синтеза. Поскольку тетрапод может содержать несколько оптических резонаторов, что усложняет анализ, предложено анализировать излучение отдельных ног тетраподов. Обнаружено, что лазерные линии формируются в оптических резонаторах различных типов. Предположено, что низкопороговая генерация обусловлена модами шепчущей галереи, возбуждаемыми в кончиках ног тетраподов.

DOI: 10.1134/S0370274X19230073

Введение. ZnO – широкозонный полупроводник, находящий все большее применение во многих областях промышленности и технологий, включая оптоэлектронику [1, 2]. Среди прочих, определенным преимуществом этого материала является способность формировать структуры с различными морфологиями, вплоть до самых экзотичных: наноцветы, situated наногвозди, наногребни и пр. [3–5]. Одна из таких уникальных структур – тетраподы. Считается, что тетраподы ZnO могут быть полезны в производстве солнечных элементов, биофильтров, различных сенсоров и др. [6]. Интерес также представляют оптические и, в частности, лазерные свойства тетраподов. Хотя работы, изучающие лазерную генерацию (ЛГ) тетраподов ZnO представлены в литературе [7–9], не всегда бывает ясно происхождение лазерных мод в каждом конкретном случае. Это связано, не в последнюю очередь, с возможным присутствием в одном тетраподе нескольких различных оптических резонаторов, что усложняет анализ. Для упрощения задачи анализа в данной работе предложено исследовать спектры ЛГ отдельных ног тетраподов.

В нашей работе [10] были проведены предварительные исследования краевого излучения тетраподов ZnO, полученных методом пиролитического карботермического синтеза. В работе [10] и представляемой работе регистрировалась ЛГ образцов с порогами в широком диапазоне от рекордно низких (0.1–0.2 мДж/см^2) до довольно высоких (4–5 мДж/см^2) значений при наносекундной накачке.

Цель данной работы – анализ ЛГ синтезированных тетраподов ZnO, в частности, определение типа лазерных мод, ответственных за низко- и высокопороговую ЛГ, и локализация соответствующих оптических резонаторов, используя спектры отдельных ног тетраподов.

Эксперимент. Описание метода роста тетраподов ZnO без примесей и допированных алюминием приведено в работе [10]. В настоящей работе все исследования проводились с недопированными образцами. Накачка осуществлялась 3-й гармоникой импульсного Nd : YAG лазера (длина волны – 355 нм). Длительность импульса и частота повторений ~ 10 нс и 15 Гц. Размер пятна накачки на образце ~ 180 мкм. Краевое излучение образцов регистрировалось с помощью ПЗС камеры и монохроматора. Для получения стабильного качественного сигнала использовалось накопление (50–200 импульсов).

Результаты и обсуждение. Изображения, полученные с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), представлены на рис. 1. Типичный

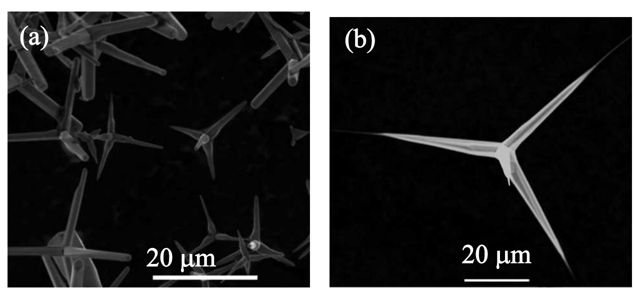

Рис. 1. РЭМ-изображения тетраподов ZnO

[1)]e-mail: tarandrew17@gmail.com

спектр краевого излучения исследуемых тетраподов состоит из люминесцентного пьедестала и области лазерной генерации в его центре (рис. 2).

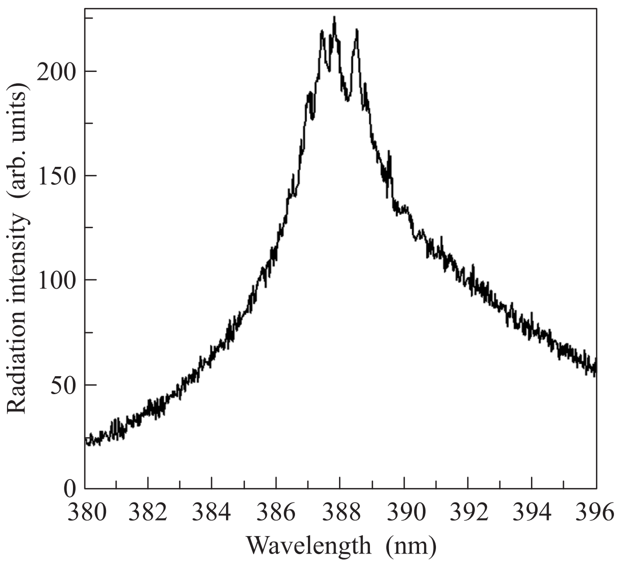

Рис. 2. Типичный спектр тетрапода ZnO

Поскольку анализ ЛГ такой структуры как тетрапод (не говоря уже о нескольких тетраподах) затруднен наличием в ней нескольких оптических резонаторов, каждый из которых может давать вклад в излучение, мы предлагаем исследовать спектры ЛГ отдельных ног тетраподов. В данном эксперименте выбранные ноги помещались отдельно от других ног и тетраподов на стеклянные или кремниевые подложки.

Одна из ног (L1), размещенная на стеклянной подложке, показана на рис. 3. Длина L1 составляет ~ 21 мкм. Тетраподы с подобными ногами присутствуют на рис. 1а. Лазерный спектр L1, представленный на рис. 4, состоит из нескольких линий.

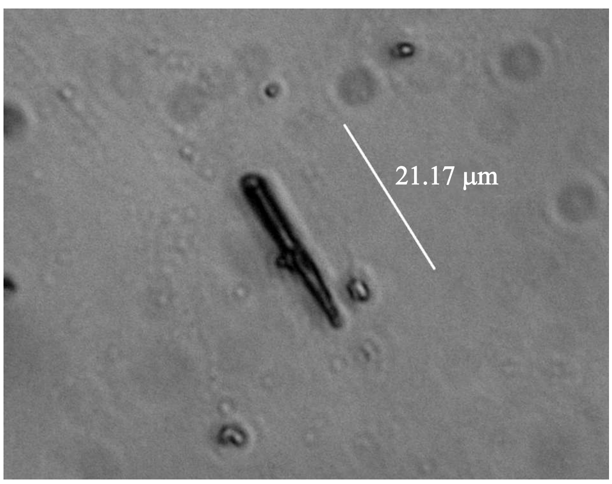

Рис. 3. Изображение L1, полученное с помощью оптического микроскопа

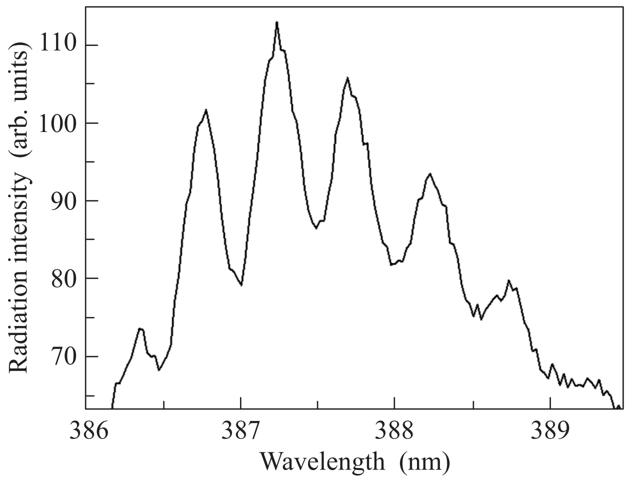

Рис. 4. Спектр ЛГ L1

В данном случае лазерные линии соответствуют модам Фабри–Перо (ФП), реализующимся вдоль ноги. Для оценки спектрального расстояния между модами ФП удобно использовать выражение:

$$\Delta\lambda_{\mathrm{FP}} = \frac{\lambda^2}{2L(n(\lambda) - \lambda dn/d\lambda)}, \qquad (1)$$

где $n(\lambda)$ – показатель преломления материала резонатора, L – его длина [11]. Взяв $n = 2.4$ и $dn/d\lambda$ – -0.012 при $\lambda = 387$ нм [11], получаем при $L = 21$ мкм $\Delta\lambda_{\mathrm{FP}} = 0.51$ нм. Такой результат близок к экспериментальному.

Дисперсия $n(\lambda)$ может отличаться для образцов, имеющих разную морфологию, толщину (в случае пленок) и изготовленных разными методами [4, 12, 13]. В литературе можно встретить большое количество заметно отличающихся друг от друга данных о $n(\lambda)$ для ZnO, и отсутствие точных сведений именно для исследуемых образцов может представлять определенную сложность в анализе их ЛГ. Используя спектр ЛГ, можно оценить или скорректировать зависимость $n(\lambda)$ в области ЛГ. Например, в работе [4] авторам удалось оценить $n(\lambda)$ из спектров ЛГ наногвоздей ZnO с гексагональными шляпками, в которых возбуждались моды шепчущей галереи (МШГ). Авторы аппроксимировали полученные зависимости формулой Селмейера.

Используя спектр ЛГ по типу ФП и выражение для резонансных длин волн $\lambda_{\mathrm{FP}} = 2nL/N$, где N –

номер моды, также можно оценить ход зависимости $n(\lambda)$ с помощью итерационной формулы

$$n_{i+1} = \frac{\lambda_{i+1}(N_1 - i)}{2L}, \; i = 1, 2, ..., M-1, \qquad (2)$$

где M – число наблюдаемых лазерных линий, λ_i – длина волны i-й линии, $N_1 = 2n_1L/\lambda_1$ – номер моды, соответствующей 1-й линии. Для использования (2) необходимо задать такое начальное значение n_1, чтобы N_1 оказалось целым.

Применив этот подход к случаю L1, задавшись при этом $n_1 = 2.401$, получим $n(\lambda)$, показанную на рис. 5 (точки). На рисунке 5 также показана кривая, полученная с помощью аппроксимации $n(\lambda)$ формулой Селмейера (линия).

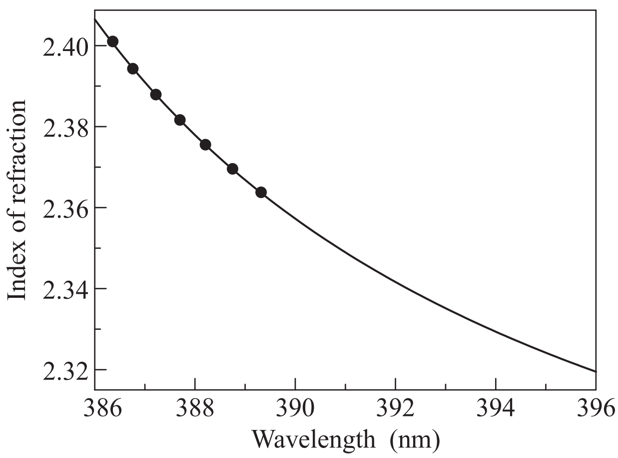

Рис. 5. Зависимость показателя преломления L1 от длины волны, оцененная по (2) (точки), а также аппроксимация формулой Селмейера (линия)

Полученный вид зависимости показателя преломления от длины волны был использован для анализа ЛГ исследуемых тетраподов ZnO. В частности, подтверждено, что ЛГ в ногах длиной 10–30 мкм со спектрами, подобными спектру L1, возбуждается на модах ФП. Пороги ЛГ в этом случае лежали в широком диапазоне 0.5–5 мДж/см^2. Можно предположить, что в тетраподах с такими ногами резонаторами служат пары ног [8].

В качестве интересного примера, рассмотрим случай обломка ноги тетрапода (нога L2), расположенной на стеклянной подложке, с двумя меньшими приставшими к ней ногами, примерно одной длины (рис. 6). Спектр L2 показан на рис. 7.

Ясно, что вся нога L2 не может выступать резонатором ФП, как можно было ошибочно предположить поначалу. Используя рассчитанный $n(\lambda)$, при длине $L \approx 77$ мкм и $\lambda = 392$ нм получаем, что $\Delta\lambda$

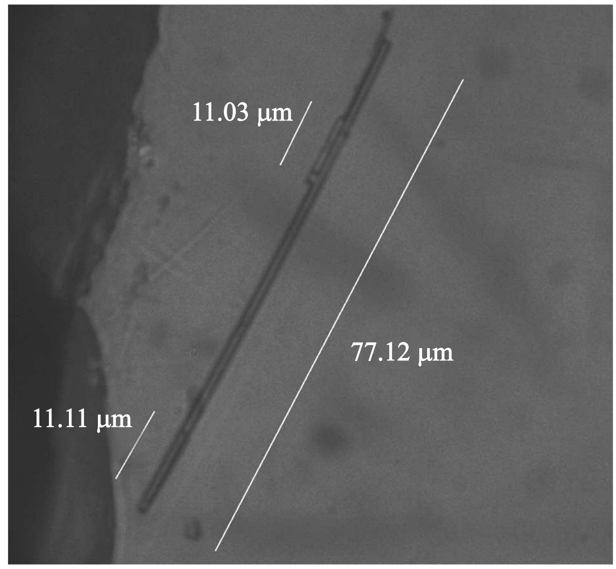

Рис. 6. Изображение L2, полученное с оптического микроскопа

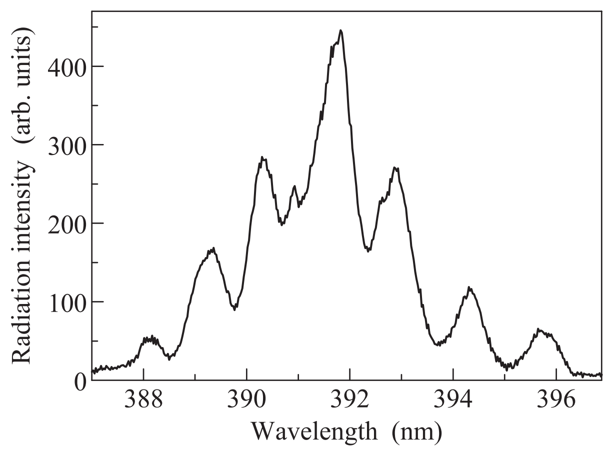

Рис. 7. Лазерный спектр L2

должно составлять 0.2 нм, что не соответствует эксперименту. В данном случае основным резонатором выступает одна из двух меньших ног с $L \approx 11$ мкм.

Однако наиболее низкий порог ЛГ наблюдался в ногах типа представленной на рис. 8 (нога L3, размещенная на Si-подложке). L3 обладает гексагональным сечением в основании и кончике, ее длина составляет ~ 90 мкм. Спектр ЛГ L3 показан на рис. 9а. Порог ЛГ в этом случае довольно низок (0.2 мДж/см^2 или ~ 0.02 мВт/см^2) и сравним с низкими порогами, наблюдавшимися в работе [10] (~ 0.1 мДж/см^2).

Расстояние между соседними лазерными линиями на рис. 9а меняется от 0.6 до 1.5 нм, из чего следует, что эти линии не соответствуют модам ФП, воз-

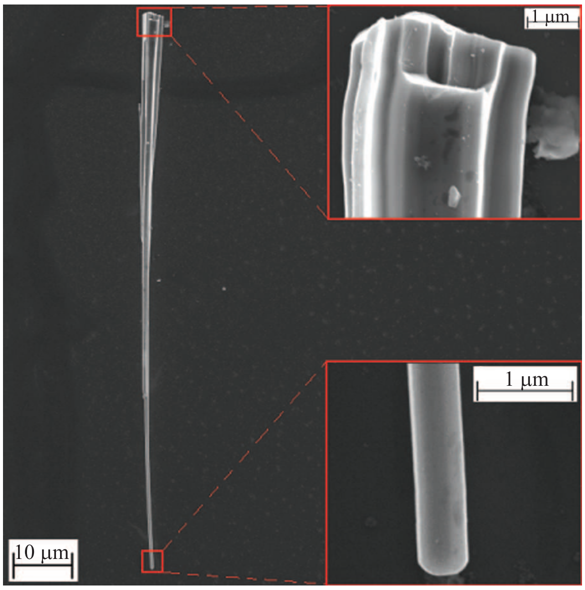

Рис. 8. (Цветной онлайн) РЭМ-изображение L3. На вставках справа – увеличенные изображения основания (вверху) и кончика (внизу)

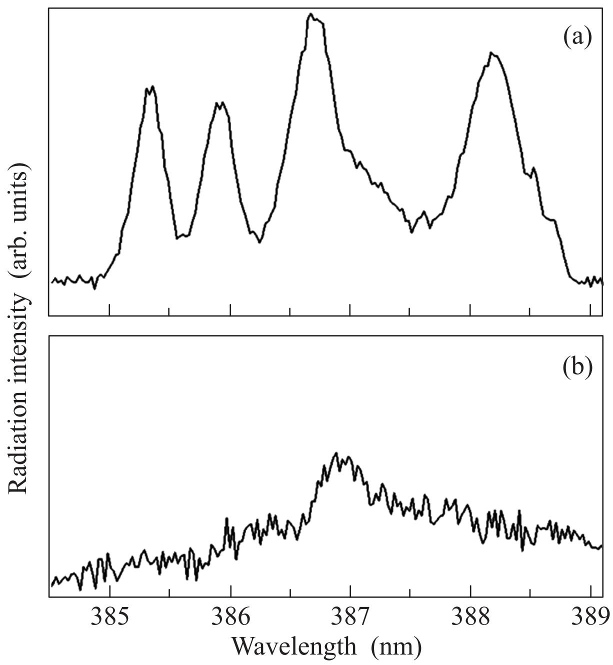

Рис. 9. (a) – Спектральная область ЛГ ноги L3. (b) – Спектр излучения ноги L3 после отламывания тонкой части (см. в тексте)

буждаемым вдоль ноги (расстояние между такими модами должно было бы составлять ~ 0.1 нм).

В работе [10] мы предполагали, что низкопороговыми резонаторами служат гексагональные основания ног тетраподов, в которых могут реализовываться МШГ. В случае L3, однако, видно, что основание оказывается полым (см. вставку справа вверху рис. 8). Наличие полости в основании, по-видимому, свойственно исследуемым тетраподам (см. также рис. 10 и работу [10]) и может быть обусловлено быст-

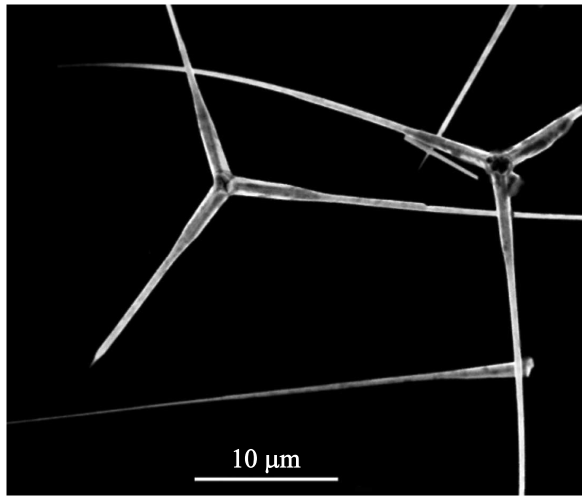

Рис. 10. Тетраподы ZnO : Al, демонстрировавшие низкий порог ЛГ в работе [10]

рыми кристаллизацией и ростом при высокой температуре. Это, вероятно, является препятствием для возникновения ЛГ в основании ног. Отсутствие резонатора в основании подтверждается тем, что после отламывания кончика ноги (~ 30 мкм) в спектре оставшейся более толстой части отсутствуют описываемые линии ЛГ (рис. 9b) – остается только одна низкодобротная линия (на 386.9 нм), которая заметна и в спектре ЛГ при наличии кончика. Это позволяет предположить, что источником низкопороговой ЛГ является именно кончик ноги L3. Мы полагаем что за ЛГ в этом случаем отвечают МШГ и квази-МШГ в гексагональном сечении более толстой части кончика с диаметром ~ 680 нм. Длины волн МШГ и квази-МШГ описываются выражениями:

$$\lambda_{\mathrm{WGM}} = \frac{3\sqrt{3}nR}{N + \frac{6}{\pi}\tan^{-1}(\beta\sqrt{3n^2-4})};$$
$$\lambda_{\mathrm{QWGM}} = \frac{9nR}{2N + \frac{6}{\pi}\tan^{-1}\left(\beta\sqrt{\frac{n^2-4}{3}}\right)}, \qquad (3)$$

где N – номер моды, R – длина стороны гексагонального резонатора, $\beta = n_\perp$ и $n_\parallel^{-1}$ для TE и TM поляризаций [14, 15]. В качестве $n_\perp(\lambda)$ возьмем найденную ранее зависимость $n(\lambda)$. $n_\parallel(\lambda)$ определим из выражения $n_\parallel(\lambda) = n_\perp(\lambda) + \Delta n$, использовав данные для Δn из литературы [16]. Оценка по (3) подтверждает правомочность сделанного предположения: при

$D = 2R \approx 650$ нм в области ЛГ лежат МШГ (и квази-МШГ) с $N = 8$ и $N = 9$ с ТЕ и ТМ поляризациями, соответственно.

В работе [10] был поставлен вопрос о влиянии допирования алюминием на ЛГ тетраподов ZnO, поскольку наиболее низкий порог наблюдался именно в допированных алюминием образцах (на рис. 10 изображены тетраподы ZnO : Al, обладающие низким порогом ЛГ). Результаты, приведенные в настоящей работе, демонстрируют, что существенным фактором в возбуждении низкопороговой ЛГ является наличие у тетраподов тонких гексагональных частей (диаметром менее ~ 1 мкм), в которых могут возбуждаться МШГ. Такие тетраподы могут быть выращены и без допирования алюминием.

Заключение. Изучалась ЛГ тетраподов ZnO, полученных методом пиролитического карботермического синтеза и предварительно исследованных в работе [10]. Поскольку тетрапод – сложная структура, в которой может присутствовать одновременно несколько оптических резонаторов, было предложено анализировать спектры излучения отдельных ног тетраподов.

В ходе анализа была использована оцененная нами на основе спектра ЛГ по типу ФП зависимость $n(\lambda)$ для ноги тетрапода. В результате, сделан вывод о возбуждении лазерных мод двух типов: мод ФП вдоль ног и МШГ (и квази-МШГ) в гексагональном поперечном сечении ног. Показано, что за низкопороговую ЛГ отвечают тонкие хорошо ограненные гексагональные кончики ног, в которых реализуются МШГ и квази-МШГ. При отсутствии таких кончиков ЛГ может быть обусловлена модами ФП с относительно высокими порогами. Возбуждение ЛГ в основании ног, как предполагалось в работе [10], маловероятно из-за наличия полостей.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" в части получения пленок и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 16-29-11763 офи-м) в части исследования оптических свойств пленок с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035).

1. C. Klingshirn, Phys. Stat. Sol. (b) **244**, 3027 (2007).
2. A. B. Djurisic, A. M. C. Ng, and X. Y. Chen, Prog. Quant. Electron. **34**, 191 (2010).
3. A. Umar and Y. B. Hahn, Nanotechnology **17**, 2174 (2006).
4. J. Liu, S. Lee, Y. Ahn, J. Y. Park, K. H. Koh, and K. H. Park, Appl. Phys. Lett. **92**, 263102 (2008).
5. Y. E. Xu, M. Luo, K. Yu, P. Zhou, and W. Zhang, JETP Lett. **108**, 106 (2018).
6. Y. K. Mishra and R. Adelung, Mater. Today **21**, 631 (2018).
7. J. M. Szarko, J. K. Song, C. W. Blackledge, I. Swart, S. R. Leone, S. Li, and Y. Zhao, Chem. Phys. Lett. **404**, 171 (2005).
8. L. E. Li and L. N. Demianets, Opt. Mater. **30**, 1074 (2008).
9. J. P. Mondia, R. Shärma, J. Schafer, W. Smith, Y. P. Zhao, Z. H. Lu, and L. J. Wang, Appl. Phys. Lett. **93**, 121102 (2008).
10. A. P. Tarasov, C. M. Briskina, V. M. Markushev, A. M. Opolchentsev, and A. S. Lavrikov, J. Phys. Conf. Ser. **1092**, 012149 (2018).
11. M. A. Zimmler, J. Bao, F. Capasso, S. Müller, and C. Ronning, Appl. Phys. Lett. **93**, 051101 (2008).
12. S. Sharma, C. Periasamy, and P. Chakrabarti, Electron. Mater. Lett. **11**, 1093 (2015).
13. A. S. Gadallah and M. M. El-Nahass, Adv. Cond. Matter. Phys. **2013**, 234546 (2013).
14. L. Sun, H. Dong, W. Xie, Z. An, X. Shen, and Z. Chen, Opt. Express **18**, 15371 (2010).
15. V. M. Markushev, M. V. Ryzhkov, C. M. Briskina, A. A. Borodkin, S. I. Rumyantsev, W. Z. Shen, D. H. Xu, and V. L. Lyaskovskii, J. Russ. Laser Res. **33**, 122 (2012).
16. Y. S. Park and J. R. Schneider, J. Appl. Phys. **39**, 3049 (1968).